

Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Б.В. Успенский

СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И БИТУМОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Мы созданы, чтобы энергию природных ресурсов обратить во благо человека.

Миссия компании «Лукойл»

Республика Татарстан располагает существенными запасами тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, в том числе, и в районах добычи нефти. Однако, несмотря на то, что в распределенном фонде недр Татарстана числятся крупные месторождения высоковязких нефтей, их промышленное освоение идет медленными темпами, а месторождения природных битумов находятся в стадии исследования. По данным специалистов одна из основных причин – низкая рентабельность их освоения, что обусловлено особенностями их состава и свойств. Тяжелые нефти и природные битумы отличаются от обычных нефтей повышенной вязкостью в пластовых условиях и на поверхности, а также составом, в котором кроме углеводородов содержится много высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в составе которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье, причем, в кондиционных концентрациях. С одной стороны, это дает возможность многоцелевого использования данного вида углеводородного сырья с производством синтетической нефти и продуктов нефтепереработки, таких как металлический кокс, металлопорфирины и металлы (ванадий, никель), сера и строительные материалы. С другой стороны, себестоимость добычи, транспортировки и переработки тяжелой нефти и природных битумов, по сравнению с обычной нефтью, выше, а качество товарной нефти и продукции ее переработки – ниже. Снижение эксплуатационных затрат и повышение конкурентоспособности их добычи и переработки может быть достигнуто только за счет применения эффективных технологий, принципиально нового оборудования, мер экономического стимулирования.

В настоящее время зарубежные компании для увеличения нефтеотдачи продуктивных пластов с тяжелой нефтью широко используют тепловые методы. В последние годы Россия также начала использовать новые методы добычи тяжелой нефти. В частности, в Татарстане на Ашальчинском месторождении применена модификация метода парового дренажа Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD). Однако значительная часть ме-

сторождений на данной территории, включая тяжелые нефти даже подготовленные к опытно-промышленному освоению, требует применения специальных технологий их добычи. По мнению специалистов добывающих компаний, самый оптимальный способ использования тяжелой нефти – это переработка в нефтепродукты вблизи места добычи и даже в пластовых условиях, поскольку закачка тяжелых углеводородов в трубопровод портит общее качество нефти, которая по нему транспортируется. Именно благодаря попадающей в экспортную трубу тяжелой нефти Татарстана российский экспортный микс Urals торгуется с дисконтом по сравнению с биржевым эталоном Brent. Россия весьма богата запасами тяжелой нефти, но при этом не имеет достаточных мощностей для ее переработки. Более того, тяжелые высоковязкие нефти из пермских отложений Татарстана являются некондиционным углеводородным сырьем, так как по своим физическим и химическим характеристикам оно крайне неоднородно. Поэтому в зависимости от их химической природы и особенностей состава и свойств, надо выбирать соответствующий комплекс технологических процессов и химических приемов, обеспечивающих максимальное извлечение углеводородов из недр и использование их ценных качеств. Однако до настоящего времени такое практически важное направление, как изучение возможностей использования тяжелых нефтей и природных битумов в качестве многоцелевого углеводородного сырья для целого ряда производств, разработано недостаточно. В этом плане исследования, направленные на углубленное изучение состава и свойств тяжелых нефтей и природных битумов и разработку научных основ прогнозной оценки их технологических качеств, в природных и техногенных процессах представляются важным и актуальным направлением в плане их комплексного освоения.

Монография состоит из пяти глав. В *первой главе* обобщены данные о геолого-геохимических условиях залегания месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов в основных нефте- битуминозных комплексах пермской системы Республики Татарстан, а также о составе и свойствах находящихся в них флюидах. Дан анализ факторов, контролирующих формирование и пространственное размещение их месторождений и залежей. На примере 50 месторождений тяжелых нефтей, подготовленных к опытно-промышленному освоению (ОАО «Татнефть»), выявлен ряд закономерностей в изменении их технологических свойств (плотности, содержания серы и парафина) с глубиной залегания месторождений, площадью их нефтеносности и эффективной нефтенасыщенностью продуктивных отложений, а также с их фильтрационно-емкостными свойствами (проницаемостью, пористостью и коэффициентом песчаности). Рассмотрено влияние условий седиментации на эти свойства. Показано, что в ряде случаев связь состава флюидов с геолого-геохимическими условиями залегания залежей отсутствует. Специфика

состава и свойств тяжелых нефтей и природных битумов, определяется, в основном, положением их залежей относительно современных базисов эрозии, что проявляется в различном характере молекулярно-массового распределения алканов нормального и изопреноидного строения, отражающих различную степень их природной биохимической преобразованности. Предложена дифференциация углеводородов пермских отложений на тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы на основании их физико-химических свойств и отличительных особенностей углеводородного состава.

Вторая глава посвящена геохимическим аспектам формирования залежей природных битумов в пермских отложениях сравнительным исследованиям геохимии тяжелых нефтей разных химических типов и природных асфальтитов из поверхностных отложений осадочной толщи. На примере состава и геохимии трех сверхтяжелых нефтей разных типов и двух природных асфальтитов из поверхностных отложений нефтегазоносных территорий: Республики Татарстан и Тринидад и Тобаго, выявлены отличия их компонентного, структурно-группового и углеводородного состава, а также отличительные особенности фракционного и структурного состава их асфальтенов. Показано, что в структурном межслоевом пространстве асфальтенов сохраняется часть дисперсионной среды, состав которой характерен для парафинистых нефтей глубинного генезиса, что подтверждает связь пермских флюидов с нефтями продуктивных нижележащих толщ. Это дает основание полагать, что отличительные их генетические особенности, отраженные в характере распределения углеводородов – биомаркеров (стеранов и тритерпанов) обусловлены специфичностью бактериального материала, внесшего определенный вклад в формирование их состава, как в глубинных, так и в поверхностных толщах. Показано, что асфальтены, как и нефти, неоднородны по своему составу и отличаются содержанием отдельных фракций, их элементным и молекулярным составом, а также концентрацией свободных радикалов, увеличивающейся по мере карбонизации их структуры. Присутствие в структуре асфальтенов, ассоциированной с ними углеводородной фракции, включающей высокомолекулярные n-алканы, а также органоминеральной фракции, содержащей породообразующие минералы, может существенно влиять на формирование их надмолекулярных структур и ассоциативных агрегатов, что необходимо учитывать в процессах добычи и переработки дисперсных нефте-битумных систем.

В третьей главе представлены результаты лабораторных модельных экспериментов по гидротермальным превращениям высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей и органического вещества нефте- и битум содержащих пород. Показано, что гидротермальное воздействие в проточной системе в восстановительной среде приводит к снижению растворимого и нерастворимого органического вещества в породах и

улучшению качеств извлекаемых углеводородных флюидов, в которых закономерно снижается содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличивается доля более легких углеводородов, снижается также количество общей серы, ванадилпорфириновых комплексов и микроэлементов. Рассмотрены особенности изменения структурного состава и свойств асфальтенов в данных процессах. Результаты исследований дают основание полагать, что остаточный нефтяной потенциал нефте- и битумсодержащих пород из разновозрастных отложений с различным содержанием органического вещества и типом нефтяных флюидов может быть успешно реализован путем извлечения дополнительного количества нефтяных углеводородов с применением гидротермальных методов.

В четвертой главе представлены результаты лабораторных модельных экспериментов по гидротермально-каталитическим превращениям тяжелых нефтей и твердого битума – асфальтита применительно к процессам внутрипластового облагораживания. Рассмотрено влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти. Показаны основные направления преобразования конверсии высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в гидротермально-каталитической системе в присутствии природного катализатора – гематита, содержащего оксид железа и других промышленных катализаторов, а также влияние температуры и содержания водной фазы на качественный состав новообразованных углеводородных фракций и коксообразных продуктов. Выявлена роль асфальтенов в изменении структурного состава нефтяных дисперсных систем, в связи с их структурными переходами в класс нерастворимых углистых веществ типа карбено-карбоидов и кокса. Показана роль донора водорода в этих процессах. Процессы конверсии в каталитических системах способны улучшить качество тяжелой нефти в процессах добычи и переработки путем снижения ее вязкости и облагораживания состава

В пятой главе рассмотрены методологические подходы к прогнозной оценке технологических качеств тяжелых нефтей разных типов в процессах добычи и при использовании их в качестве альтернативного углеводородного сырья. Показано, что характер изменения реологических свойств тяжелых нефтей разных химических типов от напряжения сдвига или градиента давления при различных температурах, определяется содержанием в их составе n-алкановых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, обусловленным различной степенью их природной преобразованности, также коллоидно-химическими изменениями свойств нефтяной системы на уровне межмолекулярных взаимодействий. Показана принципиальная возможность пригодности данного сырья для производства высоко индексных, низко застывающих индустриальных и моторных масел, а также белых масел с применением гидрогенезационных процессов, и для производства смазочных консервационных материалов

и вязущих битумных материалов с использованием в качестве твердых дисперсных наполнителей асфальтенов.

Таким образом, показано, что процесс образования тяжелых нефтей и природных битумов в пермских отложениях на территории Татарстана – область сложных явлений, происходящих под влиянием трудно контролируемых факторов, что приводит к отличительным особенностям их углеводородного состава и технологических свойств. В связи с комплексным освоением данного вида углеводородного сырья, возникает необходимость разработки прогнозных критериев оценки этих свойств с целью научно-обоснованного выбора и адаптации новых технологий поиска, добычи и переработки к конкретным месторождениям и залежам.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по теме: «Исследование изменения состава и свойств нефти в связи с ее преобразованием в природных и техногенных условиях и создание веществ, регулирующих образование, разрушение и осаждение нефтяных дисперсных систем» Использованы результаты работ, выполненные в рамках проекта с Академией наук РТ по теме: «Изыскание путей реализации нефтегенерационного потенциала битуминозных пород и улучшение качества тяжелой нефти при взаимодействии с гидротермальными флюидами» и проекта, поддержанного грантом Фонда содействия отечественной науке по программе «Лучшие аспиранты РАН» за 2007–2008 гг. по теме: «Исследование влияния гидротепловых воздействий на эффективность извлечения тяжелых углеводородов из битуминозных пород», а также гранта РФФИ № 12-05-97027/2013-р-поволжье-а «Прогнозирование и анализ технологических свойств тяжелых нефтей и природных битумов пермских отложений территории Татарстана с использованием комплекса геолого-геохимических показателей»

Авторы благодарны коллегам по работе, принимавших участие в выполнении поставленных задач: А.М. Киямовой, И.М. Абдрафиковой, А.И. Рамазановой, И.И. Вандюковой, В.П. Морозову, Ю.М. Ганеевой, Ш.М. Рахманкулову, Э.А. Каралину, И.П. Косачеву, А.Т. Губайдуллину, В.М. Бабаеву, А.Б. Добрынину, Р.З. Мусину. Особую благодарность выражаем научному сотруднику РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина Петрухиной Н.Н. и заведующему лабораторией химии и геохимии нефти института органической и физической химии РАН доктору химических наук, профессору Романову Г.В. за поддержку проводимых исследований и обсуждение полученных результатов.

Глава 1

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С НЕФТЕГЕНЕРАЦИОННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ НЕФТЕВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД И ИХ ФИЛЬТРАЦИОННО-ЕМКОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Нет прикладных наук, есть только приложения науки.

Луи Пастер

1.1. Анализ факторов, контролирующих формирование и пространственное распределение нефте- и битумных залежей в пермских отложениях на территории Татарстана

Тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы, несмотря на длительную историю их изучения, в настоящее время относятся к нетрадиционным источникам углеводородного сырья, освоение которого представляется весьма важной и актуальной задачей [1–44]. Основная масса залежей на территории Татарстана тяжелых нефтей и природных битумов связана с тремя битуминозными комплексами: уфимским, нижне- и верхнеказанским. Ретроспектива подсчета запасов и оценки ресурсов СВН и ПБ Республики Татарстан из работы [24] приведена в табл. 1.1.

Исследования показали, что распределение залежей тяжелых нефтей и битумов в пермской толще подчинено тем же законам, что и распределение нефти в нижележащих горизонтах. Массовые битумопроявления приурочены к коллекторам, экранированным в кровле глинистыми, глинисто-карбонатными или сульфатными покрывками разной (от 2 до 60 м) мощности, причем масштабы их распространения по площади находятся в тесной связи с выдержанностью покрывки. Залежи битумов контролируются ловушками сводового типа, которые образуются либо поднятиями третьего и второго порядков современного структурного плана пермских отложений, либо положительными структурными формами седиментационной природы. Наблюдаются поверхности раздела между битумной залежью и водоносной частью резервуара, аналогичные водо-нефтяным контактам. В верхнем интервале битумонасыщенность, как

правило, выше 50% к объему пор. Нижний интервал отличается резким спадом битумонасыщенности – до 20–30% и ниже, хотя и здесь прослоями отмечается высокая битумонасыщенность пород, до 80%.

Таблица 1.1. Ретроспектива подсчета запасов и оценки ресурсов СВН и ПБ в Татарстане

Организация (автор), год оценки ресурсов и запасов	Ресурсы и запасы (млн т) нефтеносных комплексов			
	казанского	уфимского	нижнепермского	пермской системы в целом
КГУ (Тропольский В.И., 1961)	-	-	-	8700
ТатНИПИнефть (Акишев И.М., 1972)	-	-	-	7700
Оперативная оценка специалистов ПО «Татнефть», 1974	-	-	-	1500–2000
ТатНИПИнефть (Акишев И.М., 1976)	-	-	-	7128 (более 5% масс. – 1508,4)
ТатНИПИнефть (Акишев И.М., 1983)	-	-	-	39800 (более 5% масс. – 12700)
«Татнефть» (Петров Г.А., 1987)	2098,9	-	-	-
Экспертная оценка (Войтович Е.Д. и др., 1988)	-	-	-	2184
«Татнефть» (Петров Г.А., 1990)	4697 (более 4% масс. – 1200)		-	-
«Татнефть» (Петров Г.А., 1991)	335,802 (реальные для разработки с экологической точки зрения) –			-
КГУ, ИГИРГИ (Смелков В.М., Юдин Г.Т., 1992)	-	-	-	4000–7000 (на землях 1 и 2 очередки)
РНТЦ ВНИИ-нефть (Акишев И.М., 1993)	-	-	-	21002,8
ТГРУ ОАО «Татнефть» (Войтович Е.Д., Арефьев Ю.М., 1994)	856,4	375,46	183,7	1415,46 (более 4% масс.)
«Татнефть» (Петров Г.А., 1998)	-	-	175,779 (юго-восток РТ) -	
ТГРУ ОАО «Татнефть» (Ларочкина И.А., Сухов К.А., 2008)	-	-	Геологические текущие сум- марные ресурсы – 1948,2	

Нижнепермский карбонатный битуминозный комплекс. Верхняя часть осадочной толщи, начиная с верхнего карбона по верхнеказанские отложения включительно, содержит массовые скопления природных битумов (ПБ), которые представляют собой сильно окисленные, сверхвязкие (600–1 000 000 мПа·с) нефти с высоким содержанием смол (18–26%), асфальтенов (4,6–75%), серы (3,7–7,2%), практически не содержащие легких фракций.

В ассельском ярусе нижней перми битумы развиты более широко, чем в верхнем карбоне. Территориально они приурочены к отдельным участкам Южно-Татарского свода (ЮТС) (западный и юго-восточный склоны) и восточного борта Мелекесской впадины. Выявлено около 30 залежей битумов, приуроченных к верхней и средней частям яруса. Залежи в основном пластового сводового и массивного типов, контролируются локальными поднятиями небольших размеров. Мощность битуминозных пластов изменяется от 2 до 63 м, в среднем по залежам – от 2 до 23,6 м. Битумонасыщенность коллекторов в пределах залежи в среднем составляет 66% к объему пор. Визуально битумы ассельского яруса гудроновидные. Притоки жидкой нефти получены лишь на Николашкинском месторождении (рис. 1.1).

Исследования последних лет (Масагутов, 1987–2003; Ларочкина и др., 1999; Хисамов и др., 2002; Петров и др., 2002; Успенский, 2005) свидетельствуют о высоких перспективах нижнепермских отложений юго-восточного склона ЮТС. Нижний из них, сакмарский ярус развит на всех площадях ЮТС, восточном борту Мелекесской впадины и южной части Казанско-Кировского авлакогена. С востока на запад последовательно перекрывается сульфатами артинского и кунгурского ярусов, плотными карбонатами соликамского горизонта, глинистой пачкой верхнеуфимского подъяруса, лингуловыми глинами казанского яруса. Коллекторами служат кавернозные, пористые и трещиновато-пористые разности известняков и доломитов, образующие массивный многоплановый резервуар. Пористость пород изменяется в пределах от 5 до 25–28%, проницаемость от 0,01 до 1 и более мкм², битумонасыщенность до 10% массы породы.

Сакмарский ярус является менее изученным, по сравнению с другими вышелегающими комплексами. Наиболее насыщенными являются карбонаты его кровельной части. Битум, как правило, вязкий, гудроновидный, заполняющий в основном трещины и каверны. Повидимому, большая часть скоплений связана с карстовыми полостями. Основная часть объема резервуара ловушек имеет битумонасыщенность 4–11% (масс). Глубины залегания 28–500 м чаще 200–300 м. В сакмарских отложениях выявлено 130 залежей природных битумов. Они залегают в верхних и нижних частях яруса, представляют скопления пластового сводового и массивного типов, в большинстве случаев контролируются локальными поднятиями. В пределах Нурлатско-Аксубаевской, Уруста-

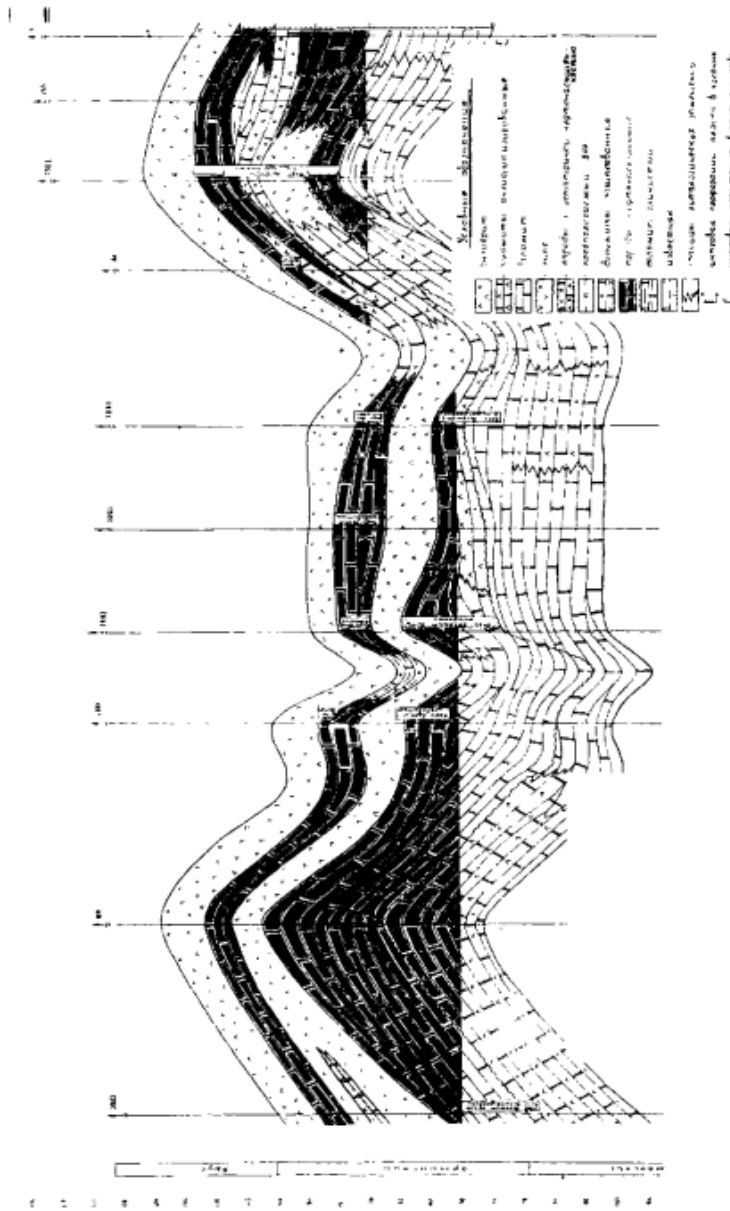


Рис. 1.1. Николашкинское месторождение. Геологический профиль по линии скважин 3003, 189, 991 ... 4 (Ларочкина, Гилязова и др., 1996)

макской и других структурных зон залежи ПБ контролируются группой локальных поднятий, входящие в состав структур второго порядка. В отдельных случаях залежи ассельского и сакмарского ярусов составляют единое целое. В ряде случаев тесную связь с залежами сакмарского яруса имеют скопления ПБ в песчаниках глинистой пачки шешминского горизонта. Залежи ПБ сакмарского яруса в присводовой части ЮТС имеют горизонтальные поверхности водобитумных контактов, на склонах свода и восточном борту Мелекесской впадины наклонены с востока на запад в направлении потока подземных вод. Мощность битумосодержащих пластов изменяется от 0,2 до 80 м, средняя битумонасыщенная мощность по залежкам колеблется в пределах 1,2–34 м. Плотность битумов сакмарского яруса по большинству определений составляет 1,017–1,027 г/см³, вязкость в пластовых условиях 60–100 тыс. и более мПа·с, на отдельных участках они более легкие. Это Карасинская площадь – 0,985 г/см³, Коробковская площадь – 0,977 г/см³, Николашкинское месторождение – 0,896 г/см³. По консистенции они полужидкие, в 40% случаев описаны как нефти, в 49% – как битумы и гудроны. Полусухие и твердые разности встречаются в 5% случаев. ПБ содержат от 66 до 88% масел, от 8,7 до 19,5% смол, от 3,3 до 14,1% асфальтенов.

Уфимский битуминозный комплекс. Основная часть разведанных запасов Татарстана приходится на казанский и уфимский ярусы пермской системы (97,8%), к ним же приурочены и значительные прогнозные ресурсы (84,2%) [8]. В настоящее время в промышленной разработке находятся залежи высоковязких нефтей шешминского горизонта Мордово-Кармалынского и Ашальчинского поднятий (рис. 1.2). Комплекс связан с песчаной пачкой шешминского горизонта уфимского яруса (песчаная пачка уфимского яруса, «гудронные песчаники»), который преимущественное развитие получил в бассейне р. Шешмы и к линии Тюлячи – Алексеевское – Аксубаево выклинивается. В нем установлено 58 месторождений ПБ, 45 из которых разведаны с разной степенью детальности. Площадь распространения их ограничивается юго-восточной частью Татарстана. Большинство известных залежей ПБ пластовые сводовые и связаны с присводовой частью и западным склоном ЮТС и с восточным бортом Мелекесской впадины. В отдельных случаях намечается приуроченность их к группе локальных поднятий.

На восточном и юго-восточном склонах ЮТС пока выделены единичные залежи. Разрез сложен мелкозернистыми песками и песчаниками с пористостью от 10 до 40%, проницаемостью до 1 мкм² и более, битумонасыщенностью до 15–17% масс. Региональной покровкой залежей ПБ песчаной пачки являются «лингуловые глины», мощностью до 20 м и более, причем с увеличением мощности песчаной пачки, мощность «лингуловых глин» уменьшается. Месторождения природных битумов Черемшано-Ямашинской зоны залегают на глубинах 60–100 м. В присво-

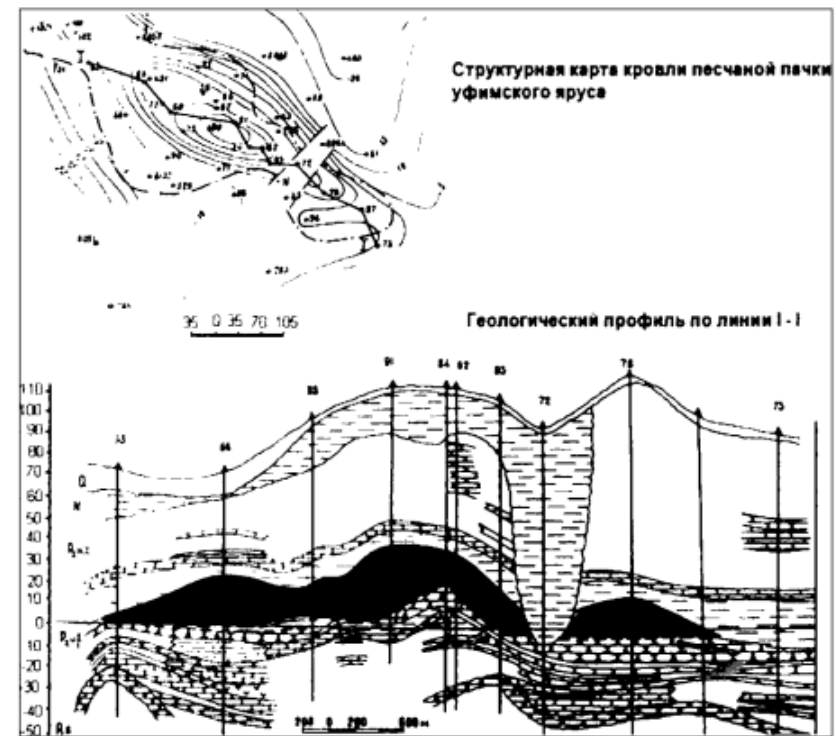


Рис. 1.2. Структурная карта кровли песчаной пачки уфимского яруса. Геологический профиль по линии 1-1 Ашальчинского месторождения тяжелой нефти [12]

довой части ЮТС диапазон глубин залегания увеличивается – от 0–20 до 300 м. На большинстве площадей коллекторами являются высокочемки песчаники толщиной от 10 до 20–30 м, слабосцементированные, в средней части пласта интенсивно и равномерно насыщенные битумом. Залежи менее затронуты процессами окисления, чем в других комплексах.

По материалам детально разведанных залежей битумов шешминского горизонта отчетливо прослеживается сходство их строения с нефтяными залежами. В их разрезах, как и в разрезах нефтяных залежей, по керну и геофизике достаточно четко выделяются битуминозные, водобитумные и водоносные части резервуаров. В пределах первой, верхней части битуминозного пласта около трети образцов имеют битумонасыщенность более 80% к объему пор (7–12% и более к весу породы). Около трети образцов из нижней половины битумоносного пласта имеют битумонасыщенность 50–80% (4–7% к весу породы). Битумонасыщенность ниже

максской и других структурных зон залежи ПБ контролируются группой локальных поднятий, входящие в состав структур второго порядка. В отдельных случаях залежи ассельского и сакмарского ярусов составляют единое целое. В ряде случаев тесную связь с залежами сакмарского яруса имеют скопления ПБ в песчаниках глинистой пачки шешминского горизонта. Залежи ПБ сакмарского яруса в присводовой части ЮТС имеют горизонтальные поверхности водобитумных контактов, на склонах свода и восточном борту Мелекесской впадины наклонены с востока на запад в направлении потока подземных вод. Мощность битумосодержащих пластов изменяется от 0,2 до 80 м, средняя битумонасыщенная мощность по залежам колеблется в пределах 1,2–34 м. Плотность битумов сакмарского яруса по большинству определений составляет 1,017–1,027 г/см³, вязкость в пластовых условиях 60–100 тыс. и более мПа·с, на отдельных участках они более легкие. Это Карасинская площадь – 0,985 г/см³, Коробковская площадь – 0,977 г/см³, Николашкинское месторождение – 0,896 г/см³. По консистенции они полужидкие, в 40% случаев описаны как нефти, в 49% – как битумы и гудроны. Полусухие и твердые разности встречены в 5% случаев. ПБ содержат от 66 до 88% масел, от 8,7 до 19,5% смол, от 3,3 до 14,1% асфальтенов.

Уфимский битуминозный комплекс. Основная часть разведанных запасов Татарстана приходится на казанский и уфимский ярусы пермской системы (97,8%), к ним же приурочены и значительные прогнозные ресурсы (84,2%) [8]. В настоящее время в промышленной разработке находятся залежи высоковязких нефтей шешминского горизонта Мордово-Кармалынского и Ашальчинского поднятий (рис. 1.2). Комплекс связан с песчаной пачкой шешминского горизонта уфимского яруса (песчаная пачка уфимского яруса, «гудронные песчаники»), который преимущественное развитие получил в бассейне р. Шешмы и к линии Тюлячи – Алексеевское – Аксубаево выклинивается. В нем установлено 58 месторождений ПБ, 45 из которых разведаны с разной степенью детальности. Площадь распространения их ограничивается юго-восточной частью Татарстана. Большинство известных залежей ПБ пластовые сводовые и связаны с присводовой частью и западным склоном ЮТС и с восточным бортом Мелекесской впадины. В отдельных случаях намечается приуроченность их к группе локальных поднятий.

На восточном и юго-восточном склонах ЮТС пока выделены единичные залежи. Разрез сложен мелкозернистыми песками и песчаниками с пористостью от 10 до 40%, проницаемостью до 1 мкм² и более, битумонасыщенностью до 15–17% масс. Региональной покровкой залежей ПБ песчаной пачки являются «лингуловые глины», мощностью до 20 м и более, причем с увеличением мощности песчаной пачки, мощность «лингуловых глин» уменьшается. Месторождения природных битумов Черемшано-Ямашинской зоны залегают на глубинах 60–100 м. В присво-

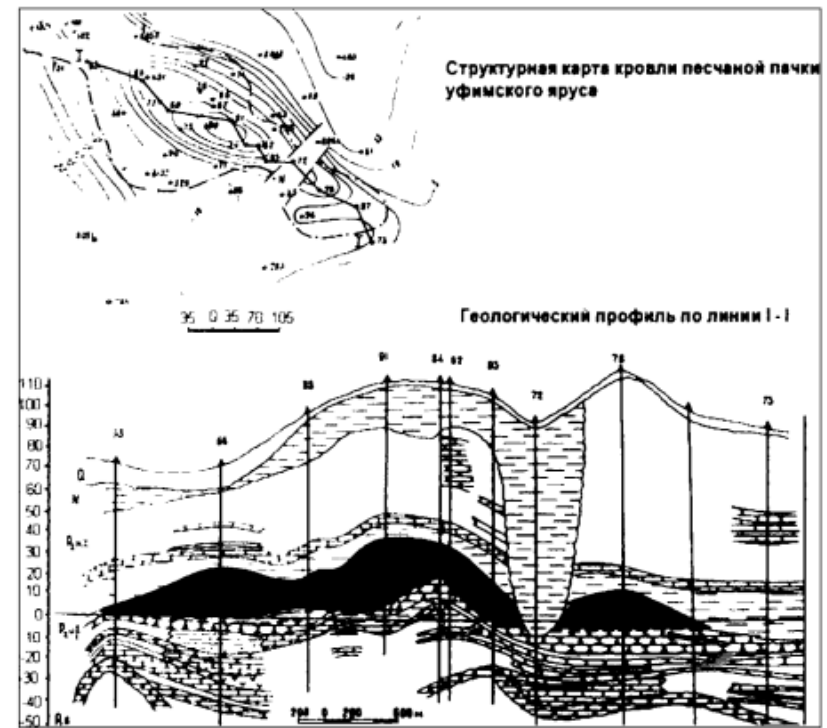


Рис. 1.2. Структурная карта кровли песчаной пачки уфимского яруса. Геологический профиль по линии I-I Ашальчинского месторождения тяжелой нефти [12]

довой части ЮТС диапазон глубин залегания увеличивается – от 0–20 до 300 м. На большинстве площадей коллекторами являются высокочемкие песчаники толщиной от 10 до 20–30 м, слабосцементированные, в средней части пласта интенсивно и равномерно насыщенные битумом. Залежи менее затронуты процессами окисления, чем в других комплексах.

По материалам детально разведанных залежей битумов шешминского горизонта отчетливо прослеживается сходство их строения с нефтяными залежами. В их разрезах, как и в разрезах нефтяных залежей, по керну и геофизике достаточно четко выделяются битуминозные, водобитумные и водоносные части резервуаров. В пределах первой, верхней части битуминозного пласта около трети образцов имеют битумонасыщенность более 80% к объему пор (7–12% и более к весу породы). Около трети образцов из нижней половины битумоносного пласта имеют битумонасыщенность 50–80% (4–7% к весу породы). Битумонасыщенность ниже

нефтями и мальтами, в которых часто присутствует растворенный газ, а в ряде случаев – газовые шапки.

Казанский терригенно-карбонатный битуминозный комплекс. Этот комплекс представлен совокупностью карбонатных и терригенных пластов – коллекторов, переслаивающихся с глинистыми и сульфатными породами. Основные скопления природных битумов приурочены к камышлинским слоям, сложенным органогенно-обломочными породами и песчаным породам «катергинской» свиты (С.С. Эллерн, 1987), которые наиболее продуктивны на землях восточного борта Мелекесской впадины и западного склона ЮТС. Здесь развиты высокоёмкие органогенно-обломочные породы с поровым и каверновым типом коллектора со средней толщиной 2–6 м. Отмечается неоднородность продуктивных пластов, приуроченность многих залежей к локальным структурам. Большинство известных скоплений имеют ограниченные размеры и сложное строение. Исключение – Горское месторождение (рис. 1.4), на котором выявлена наиболее крупная залежь природных битумов в оолитовых доломитах камышлинского горизонта. Коллекторы высокоёмкие, толщиной до 14 м и битумонасыщенностью от 6 до 11% масс.

Битум отличается высокой плотностью и вязкостью (30–100 тыс. мПа·с). В других районах битуминозность камышлинского горизонта практически остается не изученной.

Среди карбонатов коллекторами являются пористые, кавернозные, органогенно-обломочные, оолитовые и отрицательно оолитовые рзности, среди терригенных пород – мелко- и среднезернистые песчаники. Пористость пород изменяется от 7 до 35–40%, битумосодержание от 1 до 14% масс.

Анализ условий залегания тяжелых нефтей и природных битумов позволил авторам работы [41] выделить ряд факторов, контролировавших формирование и пространственное распределение различных скоплений углеводородов на территории Татарстана.

Решающая роль принадлежит *генетическому фактору*, значение которого заключается в прогнозе источников углеводородов для пермских битумов и установлении границ ареалов их распространенности. Характер пространственной связи между залеганием битумов и глубокопогруженных нефтегазоносных комплексов палеозоя однозначно указывает, что битуминозность пермских отложений обеспечивалась за счет вертикальной миграции нефти из карбоновых пород. Основным поставщиком углеводородов в верхние горизонты служила регионально развитая продуктивная толща раннекаменноугольного возраста, о чем свидетельствуют совпадения пермских битуминозных ареалов в плане с площадями распространения залежей нефти в карбоне. Эта закономерность прослеживается во многих регионах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Внутри ареалов пространственное распределение битумов отличается неравномерностью.

Палеотектонический фактор в решающей степени контролировал дифференцированный характер битумораспределения и масштабы концентрации битумов и объясняет особенности неравномерного их пространственного распределения наличием палеоловушек в питающем комплексе нижнего карбона. Большая часть разведанных ресурсов битумов сконцентрирована на восточном борту Мелекесской впадины и западном склоне ЮТС, но максимум их приходится на районы, где в каменноугольный период активно формировались многочисленные рифогенные поднятия, что создавало оптимальные условия для миграции и аккумуляции углеводородов в каменноугольных отложениях. Основная масса нефти и газа в древних структурных ловушках накопилась, вероятно, еще в домезозойское или докайнозойское время. Тектонические подвижки кайнозойской эры, по-видимому, нарушили герметичность многих палеозалежей и нефть частично переместилась в верхние горизонты разреза, включая пермские отложения. Этот процесс подтверждается наличием признаков тектонической трещиноватости в разрезе и многочисленными следами нефти, оставшимися на путях вертикальной миграции.

Структурный фактор проявляется на всех площадях распространения битумов, оказывая большое влияние на их пространственное распределение и условия формирования залежей. На фоне рассеянных битуминозных ареалов заметное повышение битумонасыщенности пород присуще многим крупным пермским структурам (валам, валлообразным и террасовидным зонам). Однако промышленные скопления с содержанием битума в породах $\geq 4\%$ связаны обычно с ограниченными участками, контролируемые локальными поднятиями или близкими к ним формами (выпуклые песчаные тела, эрозионные останцы и др.).

Литофациальный фактор оказывает большое влияние на распределение битумов. Сложная обстановка осадконакопления в пермский период предопределила значительные изменения объема и состава битумовмещающих комплексов, экранирующих толщ и коллекторских свойств пород. Благоприятными для аккумуляции битумов оказались дельтовые образования уфимского и мелководно-морские терригенно-карбонатные и карбонатно-терригенные осадки казанского комплексов. Среди пород этого возраста выделяются более узкие литофации, где отмечается сочетание коллекторов и покрышек. К ним и приурочены основные зоны повышенной концентрации битумов в уфимских и казанских отложениях (западный склон Южно-Татарского свода, восточный борт Мелекесской впадины). Менее определено выражены литофациальные условия на западе региона в типично морских карбонатных осадках, особенно в зонах, охваченных предтатарским и преднеогеновым размывами, в связи с «выпадением» из разреза значительной части пород-коллекторов казанского возраста.

В пермском разрезе встречаются разнообразные типы битуминозных коллекторов, но наиболее распространены поровый и порово-кавернозно-

трещиноватый. Значительные скопления битумов связаны с песчаниками, а также с органогенно-обломочными и оолитовыми разностями карбонатных пород. Пористость высокочемких коллекторов составляет более 20–25%, а коллекторов с низкими емкостными свойствами – 5–10%.

Гидрогеологический фактор включает ряд показателей, которые фиксируют присутствие в разрезе битуминозных пород. Установлено, что на таких площадях в составе пермских вод увеличивается содержание сероводорода, аммония и органических веществ. На территории распространения пресных подземных вод значительных битумопроявлений не наблюдается. Выделенный на этом основании набор критериев позволяет отнести территории Северо-Татарского свода и Казанско-Кировского прогиба к категории малоперспективных и бесперспективных земель.

Геохимический фактор отражает характер изменения состояния битумов и степень их преобразованности по площади и разрезу. Основные залежи битумов, как упоминалось, сосредоточены над областями развития нефтяных месторождений в каменноугольных отложениях. Поэтому состав битумов подвержен влиянию исходной материнской нефти из карбона. На восточном борту Мелекесской впадины и в сопредельной части ЮТС отмечаются признаки «омоложения» пермских битумов, что связано, по-видимому, с подтоком нефти и газа в четвертичный период. На территории западного борта Мелекесской впадины «омоложения» битумов не наблюдается. Эти особенности формирования битумных залежей, по мнению авторов работы [41] может свидетельствовать или об истощении каменноугольных залежей, или об ограниченных масштабах вертикального перераспределения углеводородов. В соответствии с условиями формирования залежей и влиянием агентов верхней зоны гипергенеза, состав природных битумов изменяется: от наиболее облагороженных на востоке, до тяжелых окисленных битумов – западных районов Мелекесской впадины.

Таким образом, залежи битумов на территории Татарстана представляют собой разрушенные нефтяные. Процесс нефте-битумообразования в пермских отложениях на территории Татарстана – область сложных явлений, происходящих под влиянием трудно контролируемых факторов. Это приводит к образованию углеводородных скоплений, различных по консистенции, включая: жидкие высоковязкие нефти, полужидкие мальты и твердые и гудроновидные асфальты и асфальтиты, плотность которых изменяется от 0,941 до 1,048 г/см³, вязкость – от 300 до 63000 мПа·с.

Гудроновидные и твердые разности природных битумов имеют ограниченное распространение. Мощность пластов изменяется от 2–10 до 14–20 м.

Условия залегания месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов во многом определяют их состав и характер насыщения породы битумом; а в конечном итоге от этого зависит выбор направлений геологоразведочных работ (ГРП) и способов освоения (разработки)

данных нетрадиционных источников углеводородного сырья. Методы их добычи связаны с двумя проблемами: 1) неблагоприятные коллекторские свойства – низкая теплопроводность, малая проницаемость, отсутствие пластовой энергии; 2) углеводородная составляющая битуминозных пластов находится в малоподвижном состоянии. Наиболее широко применяемыми методами добычи тяжелых нефтей и природных битумов являются паротепловые обработки призабойных зон скважин и закачка в пласт теплоносителей [16]. Увеличение нефтеотдачи пласта при закачке теплоносителя достигается за счет снижения вязкости нефти под воздействием тепла, что способствует улучшению охвата пласта и повышает коэффициент нефтевытеснения.

Анализ состояния и возможностей освоения запасов СВН и ПБ показал, что темпы и масштабы их комплексного освоения зависят от следующих основных показателей:

- эффективности методики поисков и разведки;
- эффективности технологий и технических средств извлечения углеводородов;
- эффективности методов и средств оперативного контроля над разработкой;
- экологической чистоты процессов;
- экономической рентабельности, определяемой себестоимостью продукции и конъюнктурой рынка.

1.2. Технологические свойства тяжелых нефтей различных кондиций в зависимости от нефтегенерационного потенциала вмещающих пород и их литолого-фациального состава

Основными первоочередными направлениями геологоразведочных работ на период до 2030 г. [24] являются терригенные отложения шешминского горизонта уфимского яруса и терригенная часть (в основном катергинская свита) казанского яруса центральной части Закамья РТ. На дальнейшем этапе предполагаются работы по прогнозу и оценке новых объектов, как на западном склоне ЮТС, так и в направлении его сводовой части (рис. 1.5).

Важным этапом направления ГРП являются нижнепермские отложения юго-востока Татарстана, где выявлено и поставлено на баланс Николашкинское месторождение, на котором получены промышленные притоки нефти относительно невысокой вязкости. Глубина залегания продуктивных пород сравнительно небольшая – от 250 до 500 м. К первоочередным направлениям поисково-разведочных работ (до 2030 г.) можно отнести земли восточного борта Мелекесской впадины и западного склона ЮТС,

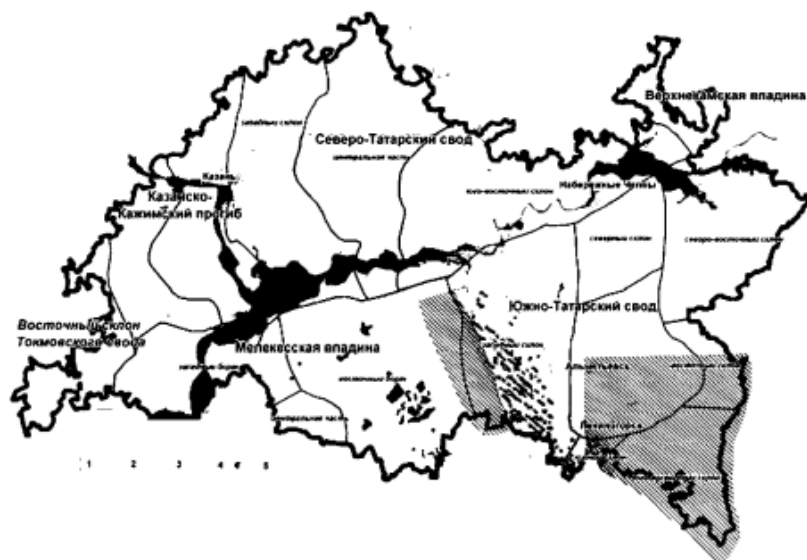


Рис. 1.5. Республика Татарстан. Основные направления геологоразведочных работ по природным битумам и тяжелым нефтям до 2030 года (по Р.С. Хисамову и др., 2007).

С очередность проведения геологоразведочных работ: 1 – уфимский терригенный комплекс (западный склон ЮТС); 2 – нижнепермский карбонатный комплекс (юго-восточный склон ЮТС; восточный борт Мелекесской впадины, западный склон ЮТС); 3 – казанский терригенно-карбонатный комплекс (восточный борт Мелекесской впадины); 4 – уфимский и казанский терригенный комплексы (сводовая часть СТС); казанский карбонатный комплекс (Казанско-Кажимский прогиб, восточный склон Токмовского свода); 5 – залежи природных битумов и тяжелых нефтей

где необходимо проведение работ по доразведке выделенных объектов и поиску новых. Резервом наращивания ресурсов (запасов) углеводородов верхнепермского терригенно-карбонатного комплекса в дальнейшей перспективе являются территории Северо-Татарского свода, южной оконечности Казанско-Кировского прогиба, западного борта Мелекесской впадины, восточного борта Токмовского свода. Предлагается проведение небольшого объема ГРП для прогнозной оценки на природные битумы путем обобщения и анализа всех имеющихся здесь геолого-геофизических материалов.

По состоянию на 01.01.2012 г. по данным ОАО «Татнефть» на Госбаланс запасов тяжелой нефти числится 92 залежи шешминского горизонта, одно нижнепермское (Николашкинское) и одно казанское (Горское) месторождения с общими извлекаемыми запасами более 90 млн т [24]. В 2012 году будут поставлены на баланс еще 20 выявленных залежей

шешминского горизонта. Все залежи шешминского горизонта уфимского яруса и нижнепермского отдела, а также 26 залежей казанского яруса находятся на лицензионных землях ОАО «Татнефть». На примере 50 месторождений сверхвязких нефтей, подготовленных ОАО «Татнефть» к промышленному освоению (табл. 1.2), проведены исследования по выявлению взаимосвязей между параметрами, характеризующими технологические свойства нефтей (плотность, содержание серы, парафина) и фильтрационно-емкостные свойства продуктивных пород (коэффициент песчаности, проницаемость, пористость) и их нефтегенерационный потенциал (площадь нефтеносности, эффективная средняя нефтенасыщенная толщина). Исследуемые зависимости представлены на рис. 6–16. Анализ показал, что в рассматриваемом интервале глубин от 44 до 225 м с увеличением глубины залегания пластов, начиная с 100 м, площадь нефтеносности месторождений в основном возрастает, за исключением, Ашальчинского месторождения (рис. 1.6), находящегося в настоящее время в опытно-промышленной разработке. При этом эффективная средняя нефтенасыщенная толщина пластов и площадь нефтеносности по своим максимальным и минимальным значениям для большинства месторождений не совпадают. Так, самые большие площади нефтеносности, более 6000 тыс. м², на Ашальчинском, Архангельском, Минсалиховском, Морозовском, Верхне-Кармальском, Восточно-Чумачинском, Юлтимировском, Ойкино-Алтуниновском месторождениях. В то время как, самая большая средняя нефтенасыщенная толщина продуктивной толщи, более 10 м, характерна для: других месторождений: Нижне-Кармальского, Кармалинского, Ашальчинского, Южно-Ашальчинского, Северо-Ашальчинского, Аверьяновского, Южно-Катериновского, Подлеского, Больше-Каменского, Ново-Чегодайского месторождений. Совпадают по данным максимальным параметрам только три месторождения: Ашальчинское, Нижне-Кармальское и Аверьяновское, что подтверждает их сравнительно высокий нефтегенерационный потенциал.

Из приведенных данных на рис. 1.7 следует, чем меньше глубина залегания залежей, тем проницаемость битумовмещающих пород больше. На площадях большинства месторождений наблюдается низкая проницаемость продуктивных пород и высокая их пористость. На Ашальчинском месторождении, в отличие от других, высокая проницаемость сочетается с высокой пористостью пород коллектора. Чуть ниже значения этих параметров на Мордово-Кармальском месторождении, что указывает на отличительные особенности фильтрационно-емкостных свойств этих двух самых известных месторождений тяжелых нефтей на территории Татарстана. Для основной части исследованных месторождений пористость продуктивных пластов не зависит от глубины их залегания, что подтверждает неоднородность фильтрационно-емкостных свойств продуктивных пластов а пермских отложениях.

Таблица 1.2. Геолого-физические характеристики продуктивных пластов залежей и месторождений природных битумов

Параметры	Подлесное	Утямышское	Нижне-Кармальское	Южно-Ашальчинское	Каменское	Студенско-Ключевское	Олимпиадновое	Краснополяновское	Аверьяновское	Грядинское	Ашальчинское	Мордовско-Кармальское
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Средняя глубина залегания, м	158,1	194,9	126,2	102,6	110,6	163,3	188,2	179,2	141,5	136,4	81,2	88,5
Тип залежи	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив	массив
Тип коллектора	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый
Площадь нефтеносности, тыс./м ²	3336,6	2005	12238	1847	2992,5	4000	2504	471	4716,6	3314	6196,65	2061,38
Средняя общая толщина, м	24,7	27,7	21,3	25,3	26,6	23,2	15,3	23,8	20,2	20,9	20,2	26,5
Средняя эффективная нефтенас. толщина, м	12,1	7,2	11,8	11,3	8,7	9,6	5,1	5,9	11,0	8,3	15,8	9,3
Средняя эффективная водонас. толщина, м	11,9	20,1	9,1	12,6	16,3	13,00	8,1	17,5	14,3	12,4	5,4	7,4
Пористость, %	29	33	33	31	33	33	31	17	33	31	32	31
Весовая нефтенасыщенность, % масс.	8,5	8,8	8,7	8,6	8,6	9,6	7,7	8,0	9,3	9,7	9,3	10,7
Проницаемость, *10 ³ , мкм ²	365	50	225	323	56	-	447	119	23	535	2660	1060
Коэффициент песчаности, доли ед.	0,923	0,933	0,898	0,831	0,805	0,919	0,719	0,871	0,878	0,944	0,93	0,97
Расчлененность, доли ед.	1,65	2,00	1,97	2,9	2,9	1,73	2,39	2,1	1,59	1,96	1,025	1,49
Начальная пластовая температура, °С	8,0	-	-	-	8,1	8,0	10,0	10,0	8,5-9,6	-	8	8
Начальное пластовое давление, МПа	0,49	-	-	-	0,9	0,8	0,8	0,8	0,95	-	0,44	0,45
Вязкость нефти в пл. усл., мПа·с	1591,0	1591	2543,4	1447,5	6324,7	1432,5	1100,0	25696,2	1298,3	1298,5	1220,6	6825,5
Плотность нефти в пластовых условиях, г/см ³	-	0,961	0,960	0,965	0,965	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,965
Плотность нефти в поверхностных условиях, г/см ³	0,954	0,924	0,951	0,961	0,962	0,936	0,935	0,962	0,948	0,934	0,956	0,961
Объемный коэффициент нефти, доли ед.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы в нефти, доли ед.	0,032	0,027	0,036	0,039	0,038	0,028	0,021	0,034	0,037	0,024	0,039	0,047
Содержание парафина в нефти, % масс.	0,07	1,5	1,2	0,9	0,6	1,6	22,15	29,6	2,4	3,0	0,288	1,6
Содержание сероводорода, г/л	0,3198	-	-	-	0,11603	0,26002	-	-	-	-	-	-
Плотность воды в поверхностных условиях, кг/м ³	1002,6	-	1002,7	102,4	1002,2	1002,1	1003,2	1002,0	1004,0	-	-	-

Продолжение таблицы 1.2

Параметры	Архангельское	Кармалинское	Северо-Кармалинское	Большо-Каменское	Минская ховская	Ново-Чегодайское	Южно-Екатерин.	Туйметинское	Северо-Ашальчинское
1	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Средняя глубина залегания, м	185,0	66,0	131,2	183,7	190,1	194,0	138,4	120,54	84,9
Тип залежи	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.	структурно литологич.
Тип коллектора	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый	поровый
Площадь нефтеносности, тыс./м ²	9130	4131,39	3419,23	3912,69	6390,88	5719,6	2684,89	1632,56	2993,51
Средняя общая толщина, м	19,2	18,3	19,7	15,2	9,4	17,7	20,6	22,1	26,4
Средняя эффективная нефтенас. толщина, м	7,3	13,3	7,4	11,7	4,5	10,2	10,8	9,1	12,1
Средняя эффективная водонас. толщина, м	5,1	1,8	6,6	1,4	4,5	7,5	9,2	8,7	3,3
Коэффициент пористости, доли ед.	0,31	0,30	0,34	0,36	0,30	0,34	0,31	0,34	0,24
Нефтенасыщенность к объему пор, %	61,2	63,5	48,7	54,2	60,6	47,1	72,6	41,0	71,2
Проницаемость, мкм ²	0,1174	0,4824	0,8096	0,241	0,1371	0,2039	0,229	0,3364	0,3604
Коэффициент песчаности, доли ед.	0,38	0,478	0,375	0,655	0,426	0,475	0,485	0,496	0,4255
Расчлененность, доли ед.	2,5	6,7	2,6	1,4	2,5	3,0	2,8	4,5	2,4
Начальная пластовая температура, °С	8,0	9,8-10	9,8-10	8,3	9,8-10,0	9,0-11,0	9,3	8,5	9,3
Начальное пластовое давление, МПа	0,44	0,44	-	0,78	0,44	0,49	-	0,85	-
Вязкость нефти в минематич. в пл. условиях, 10 ⁴ мПа·с	2329,1	1568,3	1568,3	282,4	215,4	215,4	2930,3	995,2	2930,3
Плотность нефти в пластовых условиях, г/см ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Плотность нефти в поверхностных условиях, г/см ³	0,935	0,948	0,948	0,913	0,942	0,928	0,972	0,961	0,972
Содержание серы в нефти, %	1,9	3,5	3,5	3,1	3,5	3,3	3,9	3,7	3,9
Содержание парафина в нефти, %	-	2,8	2,8	3,1	0,72	2,5	1,4	2,05	1,4
Содержание сероводорода, г/л	-	-	0,2967	-	-	-	0,8540	-	-
Плотность воды в поверхностных условиях, кг/м ³	1004,0	1001,5	1001,8	1,000	-	-	1003,1	1000,0	1002,0

Продолжение таблицы 1.2

Параметры	Морозное	Вернее Кармал.	Восточ-но-Чуч-мач.	Мель-ничное	Мичу-рин-ское	Юли-миров-ское	Восточ-но-Шеш-м.	Софья-ев-ское	Весен-нее	Олки-но-Ап-тунин	Сире-нев-ское	Зап. Шегурч	Дальне-ианов	Солдат-ское	Сараби-купов-ское
1	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Средняя глубина залегания, м	140	225	125	155	82	168	65	80	87	н.д.	152	120	117	84	44
Тип коллектора	Поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый
Площадь нефтеносности, тыс./м ²	6318,5	9443,1	6716,3	3481,4	2966,7	7066,7	2050,0	3924	2350,9	10722,2	3021,1	3840	2327	2235	2547
Средняя нефтенасыщ. толщина, м	5,4	5,9	5,4	7,8	6,4	5,0	6,6	4,4	7,8	9,7	4,9	5,1	3,9	6,9	4,8
Козфф. пористости, д.ед.	0,23	0,246	0,26	0,314	0,266	0,318	0,286	0,211	0,300	-	0,32	0,23	0,31	0,248	0,235
Нефтенасыщенность весовая, %	0,107	0,083	0,07	0,091	0,081	0,047	0,081	0,061	0,078	-	0,087	0,081	0,077	0,061	0,075
Проницаемость, мкм ²	-	-	-	0,3588	-	-	-	-	-	-	0,1426	-	-	-	-
Начальная пластовая температура, °С	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10
Вязкость нефти динамич. в пластовых условиях, мПа·с	-	-	1567-2655	1833	-	-	-	-	-	-	920,1-1431,3	-	-	-	-
Плотность нефти, г/см ³	-	-	0,950	0,958	-	0,917	0,959	-	0,939	-	0,964	-	-	-	0,962
Содержание серы в нефти, %	-	-	-	3,2	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-	3,1
Содержание парафина в нефти, %	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-
Плотность воды в поверх. условиях, кг/м ³	-	-	1004,3	1004,8	-	-	-	-	-	-	1004,1	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1.2

Параметры	Вер-нее	Урмыш-лин-ское	Шеш-минское	Лаво-береж-ное	Ягод-ное	Нижнее	Саха-ров-ское	Дьямное	Поимен-ное	Урда-лин-ское	Лебе-динское	Южно-Шегурч	Самар-ское	Лагер-ное
1	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
Средняя глубина залегания, м	190	187	60	65	58	146	182	200	108	50	187	190	139	121
Тип коллектора	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый	поро-вый
Площадь нефтеносности, тыс./м ²	1699,3	3825	1555,6	1951	1800	1931	2342,9	3772,7	2642,5	3167,5	1428,3	1637	1953,3	1984
Средняя нефтенасыщ. толщина, м	5,8	4,0	7,3	6,0	6,2	5,7	4,1	6,1	3,6	4,1	6,7	8,5	5,3	5,5
Козфф. пористости, д.ед.	0,300	0,211	0,210	0,327	0,228	0,330	0,220	0,274	0,308	-	0,320	0,323	0,2	0,25
Нефтенасыщенность весовая, %	0,100	0,061	0,067	0,09	0,075	0,091	0,075	0,080	0,108	-	0,091	0,072	0,081	0,075
Проницаемость, мкм ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3786	-	-
Начальная пластовая температура, °С	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10
Начальное пластовое давление, Мпа	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9
Вязкость нефти динамич. в пластовых условиях, мПа·с	-	-	-	2365	-	900-1260	-	-	56,9-1632	-	1823	-	-	-
Плотность нефти, г/см ³	-	-	-	0,955	0,9548	0,9380	-	-	1,0008	-	0,933	-	-	-
Содержание серы в нефти, %	-	-	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Содержание парафина в нефти, %	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Плотность воды в поверх. условиях, кг/м ³	-	-	1003,2	-	-	-	-	-	1003,5	-	-	-	-	-

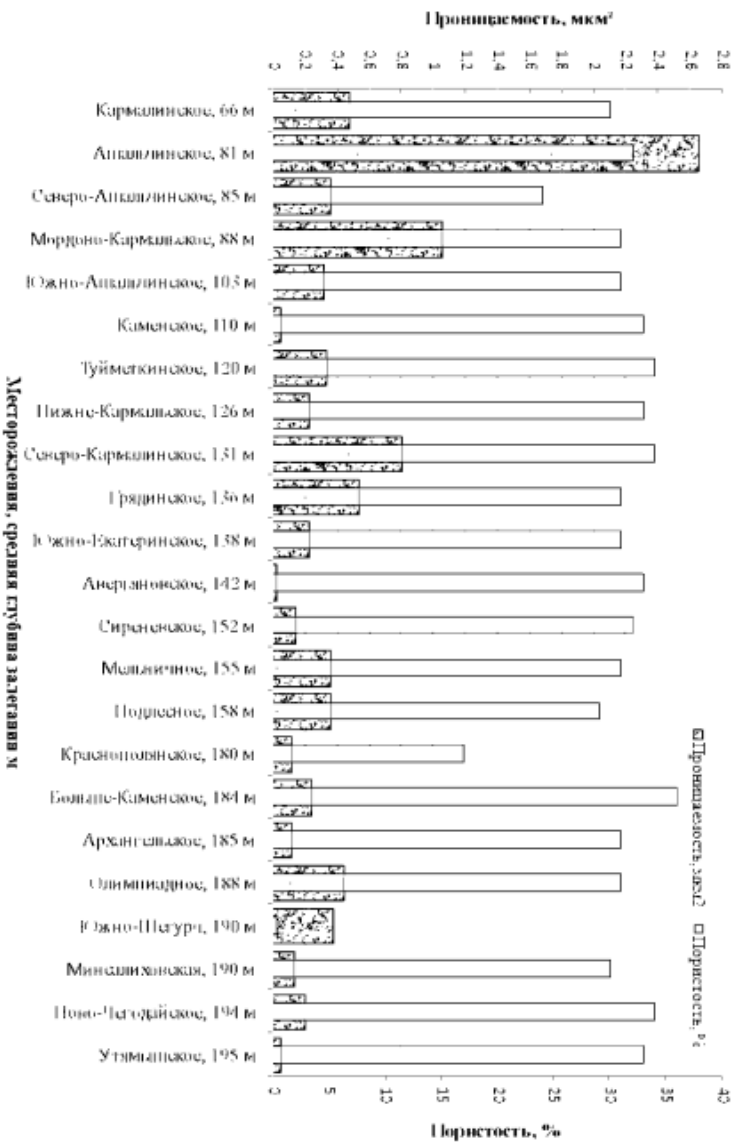


Рис. 1.7. Зависимость проницаемости и пористости от средней глубины залегания. Месторождения ранжированы по глубине залегания от 66 до 195 м



Рис. 1.6. Зависимость эффективной средней нефтенасыщенной толщины и площади нефтеносности от глубины залегания. Месторождения ранжированы по глубине залегания от 44 до 225 м

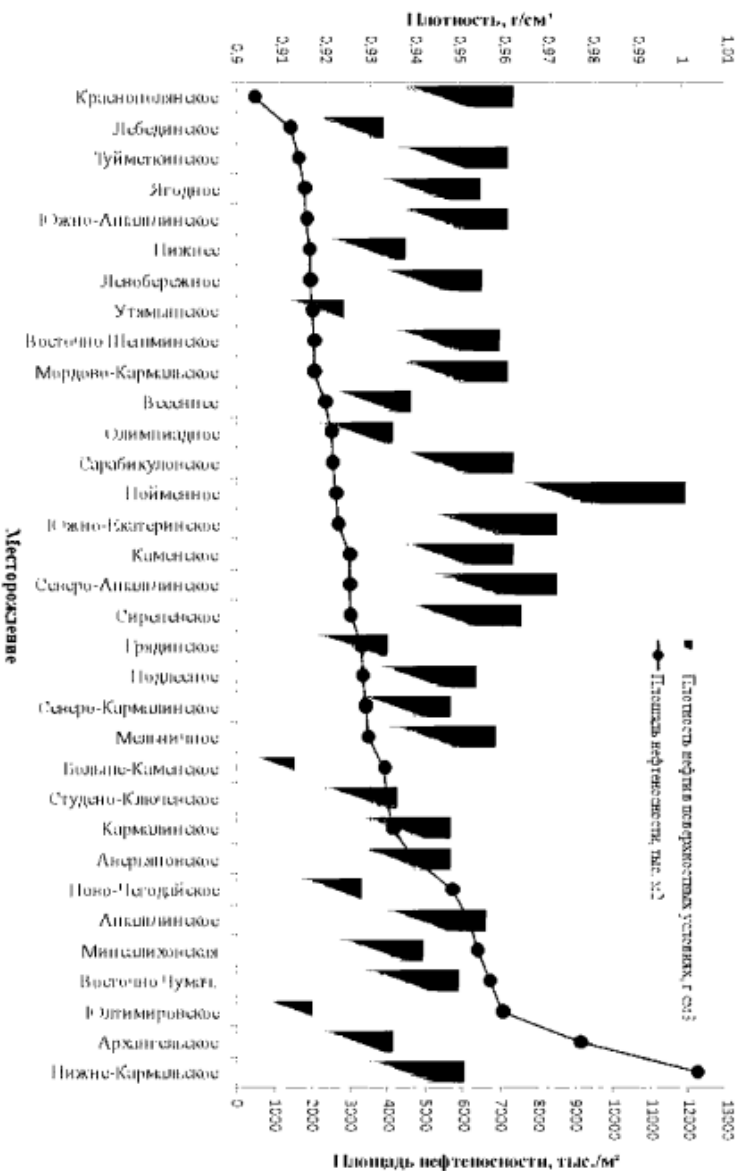


Рис. 1.9. Зависимость плотности нефти от площади нефтеносности. Месторождения ранжированы по площади нефтеносности

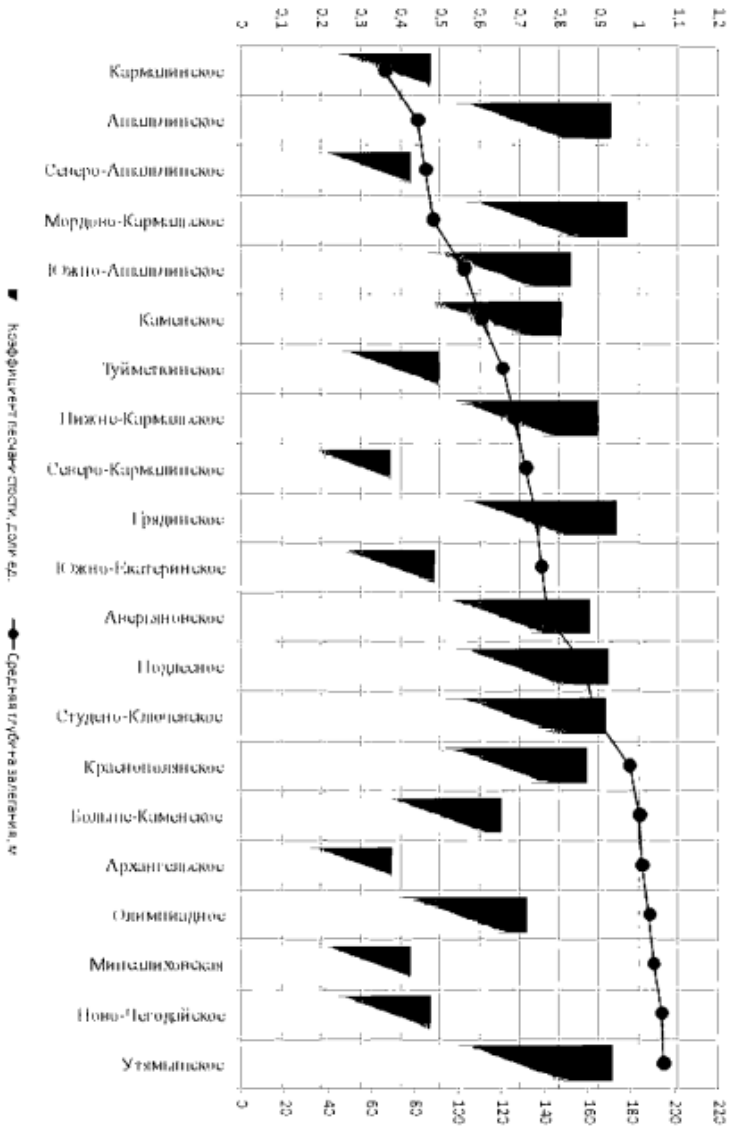


Рис. 1.8. Зависимость коэффициента песчаности от средней глубины залегания. Месторождения ранжированы по глубине залегания от 60 до 220 м



Рис. 1.12. Зависимость содержания серы в нефти от средней глубины залегания. Месторождения ранжированы по средней глубине залегания



Рис. 1.13. Содержание парафина в нефти от глубины залегания месторождений

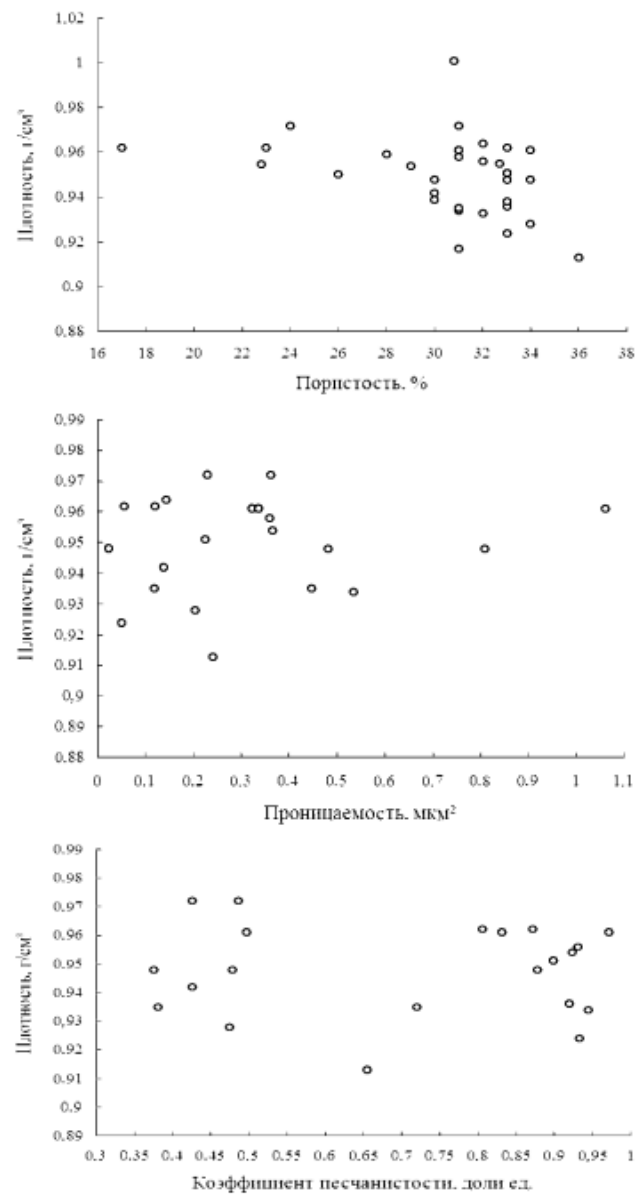


Рис. 1.14. Зависимости плотности нефти от фильтрационно-емкостных свойств пород: а) пористости, б) проницаемости, в) коэффициента песчаности

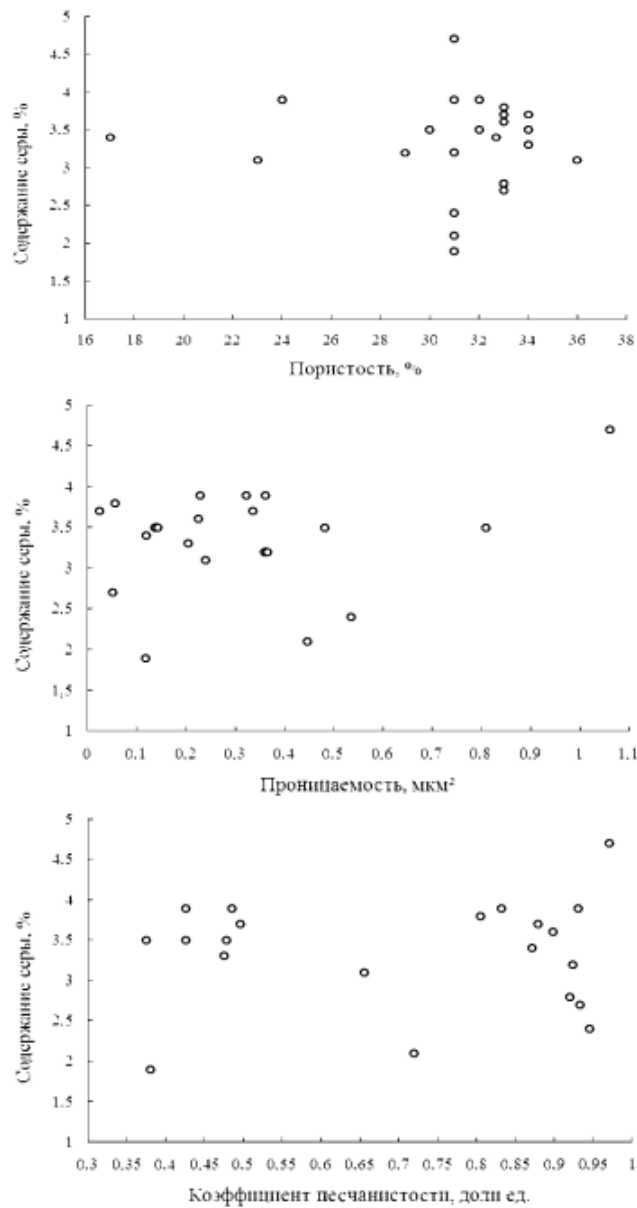


Рис. 1.15. Зависимости содержания серы в нефти от фильтрационно-емкостных свойств пород: а) пористости, б) проницаемости, в) коэффициента песчаности

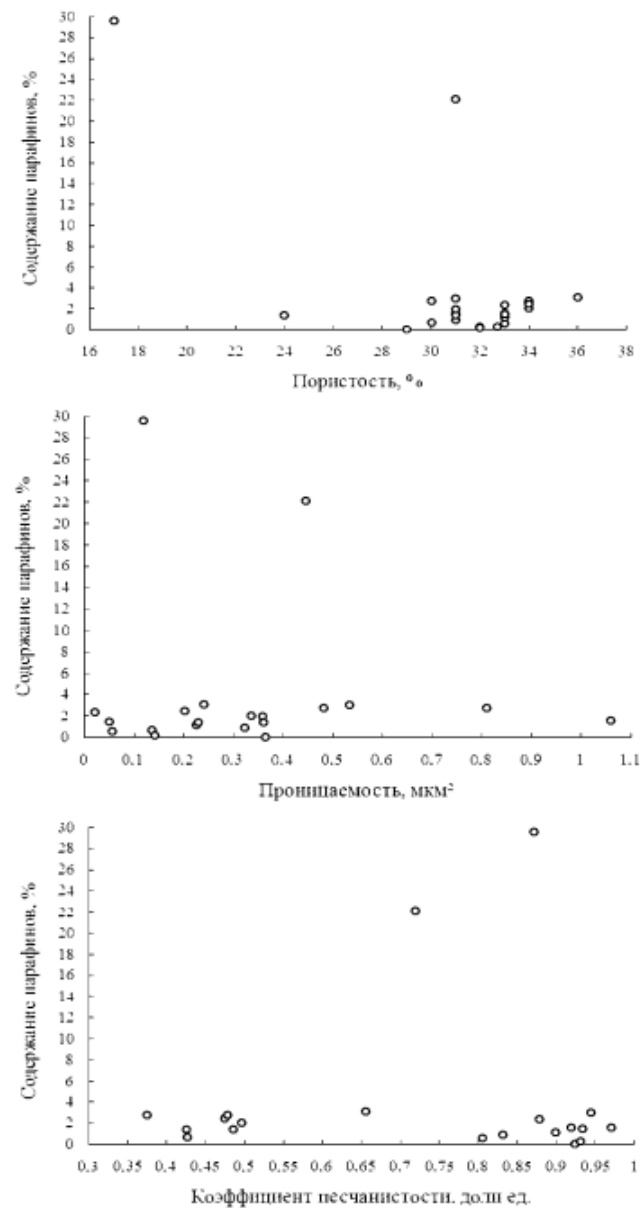


Рис. 1.16. Зависимости содержания парафина в нефти от фильтрационно-емкостных свойств пород: а) пористости, б) проницаемости, в) коэффициента песчаности

относительно низкими значениями данного параметра (0,3–0,5 доли ед.), другая группа группируется в области высоких значений (больше 0,75 доли ед.). Прослеживается наличие двух типов коллекторов, различающихся по литологическому составу. Но, не зависимо от типа коллектора и фильтрационно-емкостных свойств пород, в тех и других сконцентрированы залежи углеводородов с близкими значениями технологических показателей, а именно, с плотностью 0,92–0,97 г/см³, содержанием серы 2,5–4,0% и содержанием парафина до 4%.

1.3. Влияние условий седиментации на строение и коллекторские свойства нефте- и битумовмещающих пород и состав флюидов

Изучение процессов образования и закономерностей распространения природных резервуаров и приуроченных к ним ловушек углеводородов нефте- и битумовмещающих пород традиционно связывается с прогнозом и поисками нефтяных и газовых месторождений. В данном разделе основной акцент сделан на выявление влияния условий седиментации на строение и коллекторские свойства, вмещающих битумы (нефть) отложений, а также на свойства находящиеся в них флюидов. Простирание зоны распространения пород, где выявлены скопления углеводородов не менее 200 км. Условия их формирования – полифациальные, но разными исследователями (Форш Н.Н., Миропольский Л.М., Эллерн С.С., Шалин П.А., Успенский Б.В., Петров Г.А. и др.) этот вопрос трактуется неоднозначно. Это связано с тем, что здесь присутствуют русловые, дельтовые (дистальные и проксимальные части) и баровые фации, как правило, без уточнения границ взаимных переходов одной фациальной зоны в другую. Большинство авторов выделяет какой-нибудь один фациальный тип. Но каждому типу соответствуют конкретные, свойственные только ему размеры ловушек, толщина вмещающих залежи углеводородов отложений, гранулометрический состав и свойства коллекторов, изменяющиеся как по простиранию, так и по разрезу пород, об этом свидетельствует, например, литологический профиль по разрезу скважин Ашальчинского месторождения, который представлен породами различного литолого-фациального состава (рис. 1.17). В этом плане знание детального геологического строения природных резервуаров конкретных месторождений, их принадлежность к определенным фациальным зонам чрезвычайно важно при разработке прогнозных критериев поиска углеводородов, а также при выборе способов увеличения нефтеотдачи пластов с применением вторичных и третичных методов.

Анализ применяемых российских и мировых технологий добычи тяжелых нефтей и природных битумов показал, что четких критериев их

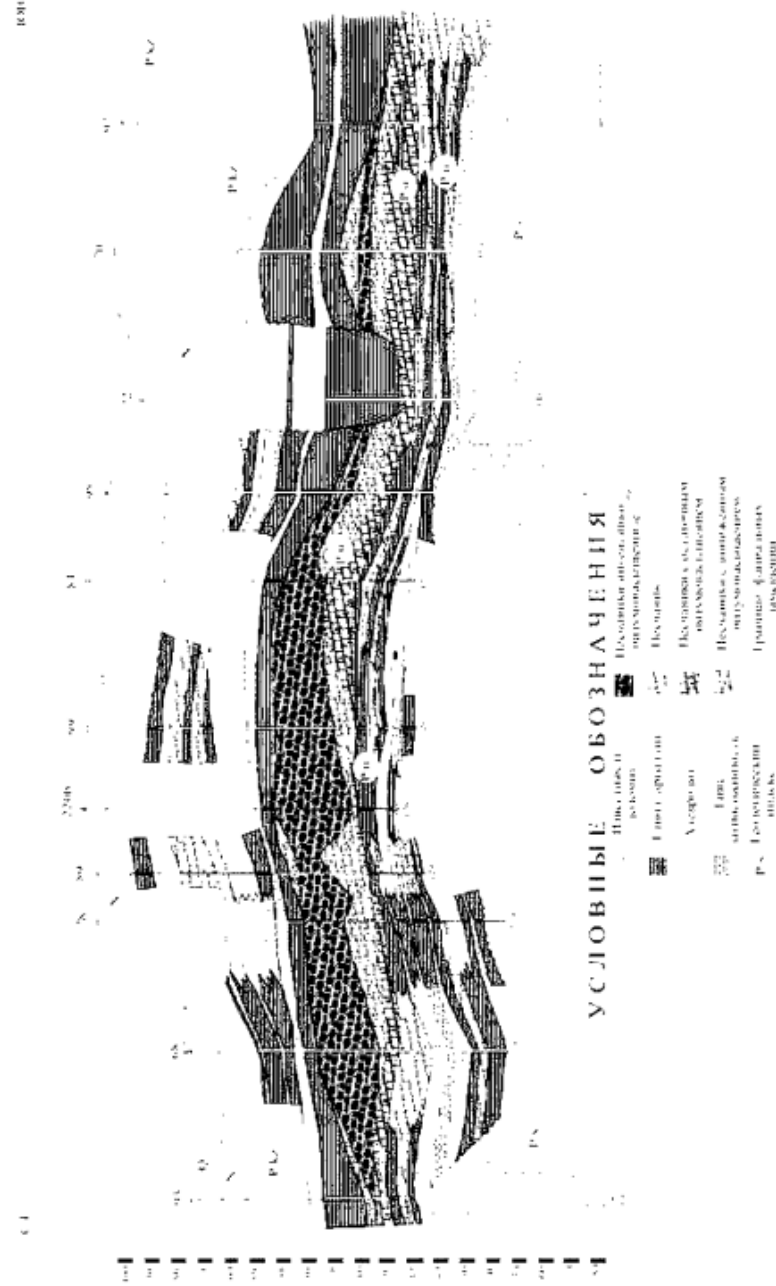


Рис. 1.17. Литологический профиль по линии скважин Ашальчинского месторождения. Успенский Б.В. 2007 г. [12]

применимости к конкретным месторождениям не существует. Каждую технологию необходимо адаптировать к отдельным месторождениям с учетом геолого-геохимических условий формирования природных резервуаров и залежей в них природных битумов. Примеры рекомендуемых критериев применимости технологий добычи сверхвязких нефтей и природных битумов, в зависимости от их физико-химических свойств и геологических характеристик залежей из работы [24] приведены в табл. 1.3 и 1.4. Из приведенных данных следует, что большинство рекомендуемых параметров (мощность пласта, пористость пород, проницаемость, битумонасыщенность, вязкость и плотность битума) для выбора критериев разработки указанными методами зависят от условий формирования природных резервуаров и залежей в них углеводородов.

Таблица 1.3. Критерии выбора объектов для разработки методом внутрипластового горения

Параметры	Рекомендуемые значения
Глубина залегания, м	<2100
Мощность пласта, м	>3
Пористость, % для терригенных пород для карбонатных пород	>18 >12
Нефтенасыщенность к началу процесса, %	>40
Проницаемость, мкм ²	>0,1
Вязкость пластовой нефти, мПа·с	>10
Плотность пластовой нефти, г/см ³	>0,870

Таблица 1.4. Критерии выбора объектов для разработки методом закачки пара

Параметры	Значение
Глубина залегания, м	до 1200
Мощность пласта, м	>6
Пористость для терригенных пород, %	>18
Проницаемость, мкм ²	>0,1
Вязкость битума, мПа·с	>1000
Плотность битума, кг/м ³	>900
Битумонасыщенность, об. %	>40
Диаметр скважины на горизонтальном участке продуктивного пласта, мм	>100
Длина горизонтального участка, м	>200
Расстояние между параллельными по напластованию скважинами, м	>6

Для управления разработкой, строительства горизонтальных скважин, использования методов увеличения нефтеотдачи пластов, кроме перечисленных критериев важно знать морфологию и размеры ловушек, направленность изменения коллекторских свойств по резервуару, что также является следствием процессов седиментации.

С целью разработки методологии и совершенствовании технологических основ поиска, добычи и переработки, высоковязких нефтей и природных битумов, в данном разделе обобщены и интерпретированы результаты фактических геолого-геофизических и промысловых материалов, данных лабораторных петрофизических, геохимических, геофизических исследований, выполненных на кафедре геологии нефти и горючих ископаемых Казанского (Приволжского) федерального университета. Базируясь на фундаментальных исследованиях геологического строения природных резервуаров и условий их формирования, по мнению одного из авторов [1,2], на данной территории существует четыре фациальных зоны: русловая, дельтовая, авандельтовая, баровая.

Объектом исследований, как и в предыдущем разделе (1.2) служила песчаная пачка шешминского горизонта уфимского яруса и связанные с ней ловушки сверхвязких нефтей и природных битумов. В отличие от вышерассмотренного материала по 50 месторождениям, подготовленным ОАО «Татнефть» к промышленному освоению, анализируемый керновый материал в данном разделе характеризует отдельные месторождения высоковязких нефтей и природных битумов, приуроченных к трем основным группам: северной, центральной и южной Черемшано-Бастрыкской зоны [21, 24], расположенной на западном склоне Южно-Татарского свода. Залежи основных месторождений высоковязких нефтей (табл. 1.2) ОАО «Татнефть» разделены на три группы для определения очередности их освоения (рис. 1.18).

В Северную группу включены залежи сверхвязких нефтей, расположенные между Ашальчинской и Архангельской залежами. В Центральную группу объединены залежи нефтей, расположенные между Верхне-Кармальной и Южно-Ашальчинской залежами. В Южную группу вошли залежи тяжелых нефтей, расположенные между Ойкино-Алтуниной и Софьевской залежами. При таком распределении залежей извлекаемые запасы сверхвязких нефтей по северной группе составят около 22 млн т, по центральной группе – около 20 млн т, по южной группе – около 17 млн т.

Коллекторские свойства и битумонасыщенность пород в пределах выделенных зон изменяются в широких пределах. Так, по месторождениям Северной группы открытая пористость пород изменяется от 3,3 до 33,9% (в среднем 13,8%), карбонатность – от 0 до 33% (в среднем 16,5%), плотность минералогическая – от 2,5 до 3,6 г/см³ (в среднем 2,7 г/см³), плотность объемная – от 1,7 до 3,3 г/см³ (в среднем 2,3 г/см³), битумонасыщен-

ность весовая – от 0,1 до 16,3% (в среднем 5,5%), битумонасыщенность объемная – от 4,4 до 88,6% (в среднем 41%).

На площадях месторождений, входящих в Центральную группу открытая пористость пород изменяется от 2,4 до 44,5% (в среднем 23%), карбонатность – от 0,6 до 46,2% (в среднем 15,9%), плотность минералогическая – от 2,3 до 3,3 г/см³ (в среднем 2,7 г/см³), плотность объемная – от 1,4 до 3,0 г/см³ (в среднем 2,2 г/см³), битумонасыщенность весовая – от 0,1 до 14,9% (в среднем 5,0%), битумонасыщенность объемная – от 2,5 до 96,8% (в среднем 39,2%).

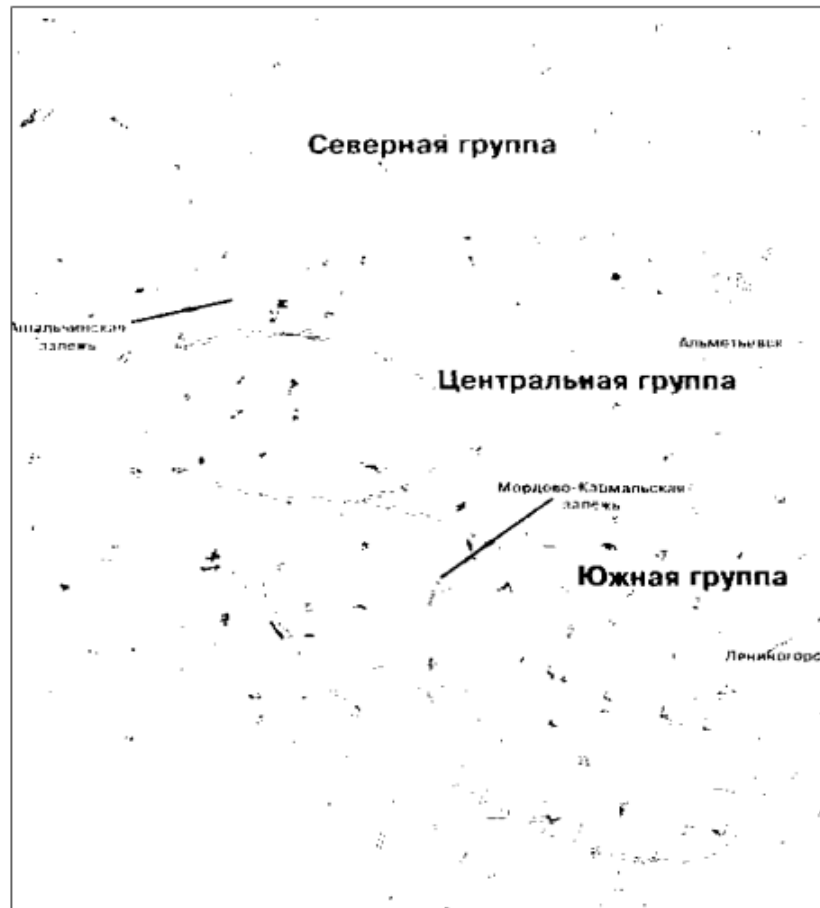


Рис. 1.18. Карта расположения СВН и ПБ Черемшано-Бастрыкской зоны с их дифференциацией по трем группам из работы [21]

По своим коллекторским свойствам и битумонасыщенности породы из продуктивных отложений месторождений Южной группы близки к породам месторождений Северной группы. Открытая пористость пород изменяется от 0,9 до 38,7% (в среднем 17,4%), карбонатность – от 0,0 до 46,5% (в среднем 16,7%), плотность минералогическая – от 2,2 до 3,5 г/см³ (в среднем 2,7 г/см³), плотность объемная – от 1,6 до 3,4 г/см³ (в среднем 2,3 г/см³), битумонасыщенность весовая – от 0 до 15,5% (в среднем 4,5%), битумонасыщенность объемная – от 0 до 97,9% (в среднем 40%).

Для более глубокого изучения коллекторских свойств шешминских отложений были исследованы зависимости между различными параметрами коллекторов песчаной пачки месторождений из всех трех выделенных групп. При этом были исследованы следующие зависимости: открытая пористость – битумонасыщенность (весовая и объемная), открытая пористость – карбонатность, открытая пористость – объемная плотность, карбонатность – объемная плотность, битумонасыщенность (весовая и объемная) – карбонатность.

Северная группа представлена Олимпиадовским месторождением, Центральная группа – Мельниковским месторождением, а Южная группа Верхне-Кармальским месторождением. Коллекторские свойства Олимпиадовского месторождения представлены в табл. 1.5.

В тектоническом плане Олимпиадовское месторождение приурочено к гряде песчаных тел северо-западного простирания и контролируется Олимпиадовским седиментационным поднятием по кровле уфимского яруса. Поднятие образовано песками и песчаниками песчаной пачки шешминского горизонта, в купольной части толщина которых достигает 21,5 м. Оно осложнено двумя куполами и в контуре шестиметровой изогипсы имеет размеры 1,2×1,8 км с амплитудой 18,5 м. Структура имеет ассиметричное строение – западное крыло крутое, восточное – пологое. Залежь тяжелой нефти Олимпиадовского месторождения приурочена к сводовой и присводовой частям месторождения и относится по типу к пластовой сводовой.

Битумонасыщенными коллекторами являются средне- и мелкозернистые полимиктовые песчаники с редкими прослойками алевролитов. По степени битумонасыщенности выделяются несколько зон. Верхнюю зону образуют песчаники кровельной части песчаной пачки. Песчаники представлены от слабо сцементированных до известковистых плотных, средней крепости. По лабораторным исследованиям (табл. 1.3) битумонасыщенность верхней зоны неравномерная и изменяется от 1,9 до 10,7% мас. При этом пористость высокая – до 30%. Толщина верхней зоны битумонасыщения изменяется от 2 до 4,1 м. Ниже залегает зона рыхлых интенсивно битумонасыщенных песчаников, практически песков (основная зона). Эта зона приурочена к присводовым частям Олимпиадовско-

Таблица 1.5. Коллекторские свойства пород Олимпиадовского месторождения тяжелой нефти (Северная группа)

Объекты исследований	Пористость, %			Битумонасыщенность по массе, %			Битумонасыщенность к б/емю, %			Карбонатность, %			Плотность минер. ая, г/см ³			Плотность объемная, г/см ³							
	min	max	x	min	max	x	min	max	x	min	max	x	min	max	x	min	max	x					
246	4.90	25.79	10.48	5.42	8.57	2.55	2.38	26.95	72.04	40.66	12.57	2.84	22.71	14.53	7.43	2.57	3.56	2.71	1.94	3.29	2.38	0.25	
248	7.86	22.13	12.42	4.47	3.24	2.03	0.64	25.24	66.24	42.48	11.25	9.20	33.02	19.72	8.53	2.52	2.84	2.64	2.03	2.58	2.30	0.13	
251	4.07	23.77	15.36	5.17	8.52	3.16	2.45	6.61	74.24	39.63	24.94	2.99	20.00	12.60	6.34	2.64	2.93	2.69	2.01	2.80	2.27	0.17	
247	4.28	23.17	11.19	4.19	7.53	3.68	2.19	12.51	83.50	47.84	15.62	3.03	30.56	14.27	8.62	2.61	2.77	2.64	2.03	2.49	2.35	0.11	
256	3.32	20.51	11.35	5.21	10.49	5.22	2.58	29.36	97.57	67.80	17.04	3.87	24.53	15.65	6.44	2.58	2.71	2.66	2.04	2.06	2.52	2.34	0.13
748	4.92	26	12.9	4.93	11.6	3.79	2.93	9.03	69.3	44.3	12.9	6.35	32.4	23	8.63	2.55	2.79	2.62	0.04	1.93	2.57	2.28	0.14
790	6.95	24	15.9	4.95	9.33	3.29	1.95	7.7	68.1	42.5	15.6	23.6	30	26.7	1.76	2.49	2.71	2.6	0.05	1.9	2.48	2.2	0.15
258	5.13	32.64	13.81	6.78	16.32	6.80	4.82	4.10	93.01	43.14	26.80	0.00	26.04	9.94	9.00	2.61	2.83	2.69	0.04	1.76	2.61	2.32	0.18
Тотца в целом	3.3	32.6	12.9	5.6	16.3	4.6	3.6	4.1	97.6	46.5	19.7	0.0	33.0	18.1	9.6	2.5	3.6	2.7	0.1	1.8	3.3	2.3	0.2

Примечание: min, max, x – соответственно минимальное, максимальное и среднее значение параметра, S – стандартное отклонение.

го месторождения. Битумонасыщенность высокеемких рассыпающихся песков и песчаников сплошная, интенсивная – от 7,5 до 16,3%. Толщина основной зоны битумонасыщения изменяется от 0,7 до 10 м. Пористость песчаников основной зоны очень высокая (более 35%) и эффективная. Основная битумонасыщенная зона коллекторов по разрезу продуктивных толщ сменяется переходной зоной с пониженной битумонасыщенностью. Пористость коллекторов переходной зоны развитых в центральной части месторождения до 35%, но средние значения пористости в восточной периклинальной части уменьшаются до 21,2%. Средние значения битумонасыщенности песчаников переходной зоны изменяется от 5,1 до 7,6%.

Исследования состава природных битумов Олимпиадовского месторождения проведены по пробам, отобраным из скв. 260 при испытаниях и пробной эксплуатации, как на естественном режиме, так и после паротеплового воздействия (ПТВ). Образцы проб битума Олимпиадовской залежи характеризуются относительно пониженными значениями плотности (930,4–947,0 кг/м³) и вязкости (1074,9–11651 мПа·с). Содержание смол в них не превышает 24,93%, снижаясь в отдельных пробах до 10–12%; парафино-пафтенных кислот – от 21,6 до 32,7%, асфальтенов – от 4,3 до 7,5%, в них относительно невысокое содержание серы (от 1,9 до 2,77%). Самое интересное, в битуме весьма высокое содержание парафина 22, 17% (табл. 1.2), что не характерно для тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана.

Гидрогеологические условия месторождения изучались при проведении структурного бурения и поисково-разведочных работ. Притоки воды из продуктивного пласта были получены при опробовании битумонасыщенных и водоносных пластов в скв. 788, 247, 253, 256, 258 и 260. Химический анализ отобранных проб показывает, что по составу воды относится к сульфатно-натриевому типу.

Анализ степени разведанности данного месторождения позволяет отнести его к детально разведанному объекту. К настоящему времени материалы по подсчету запасов месторождения получили экспертную оценку. Прогнозируемый прирост запасов тяжелой нефти по категории C₁ + C₂ составляет 2916 тыс. т. – геологических, из них балансовых – 2737 тыс. т., забалансовых в краевой части залежи при битумонасыщенной толщине менее 3 м и в северо-западной зоне и восточно-западной – 179 тыс. т. В настоящее время Олимпиадовское месторождение идентифицируется как Олимпиадовская + Казимировская залежь сверхтяжелой нефти.

Корреляционные зависимости между параметрами, характеризующими коллекторские свойства нефте- битумовмещающих пород Олимпиадовского месторождения (Северная группа) приведены на рис. 1.19. Для месторождений Мельниковского и Верхне-Кармальского и других, относящихся к Центральной и Южной группам – на рис. 1.20–1.23.

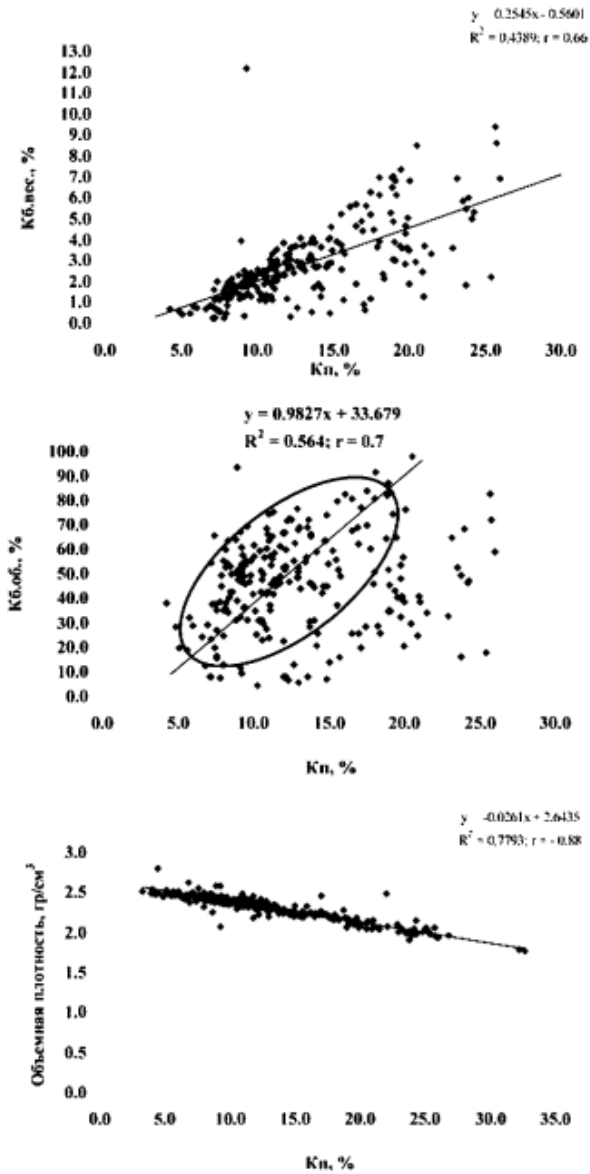


Рис. 1.19. Олимпиадовское месторождение (Северная группа). Корреляционные зависимости между параметрами коллекторских свойств: а) открытая пористость – битумонасыщенность (весовая); б) открытая пористость – битумонасыщенность (объемная); в) открытая пористость – объемная плотность

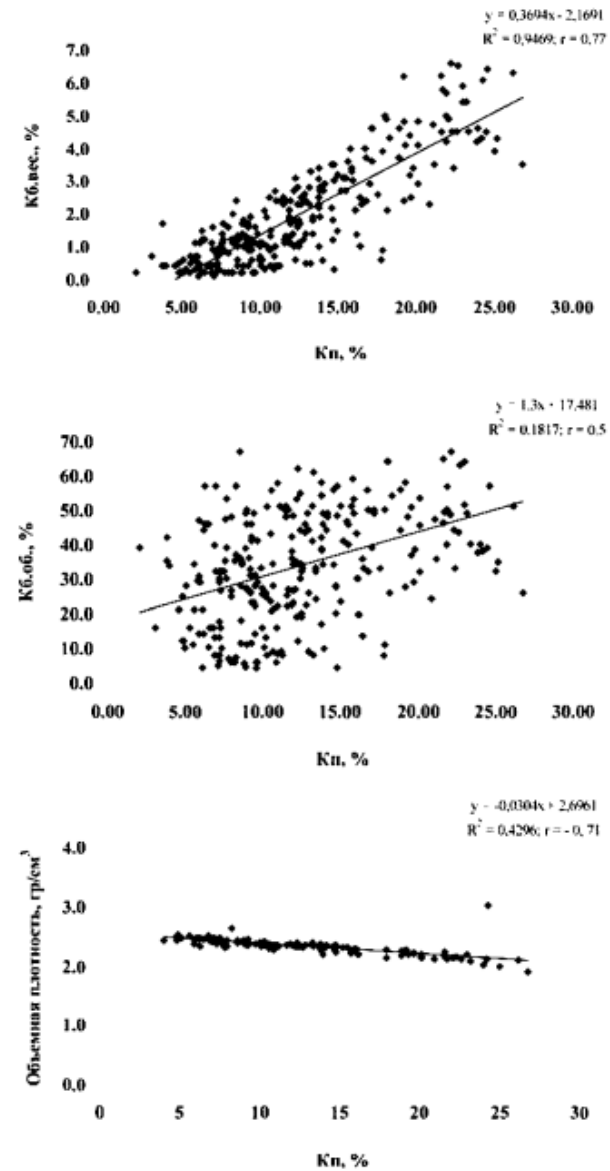


Рис. 1.20. Мельниковское месторождение (Центральная группа). Корреляционные зависимости между параметрами коллекторских свойств: а) открытая пористость – битумонасыщенность (весовая); б) открытая пористость – битумонасыщенность (объемная); в) открытая пористость – объемная плотность

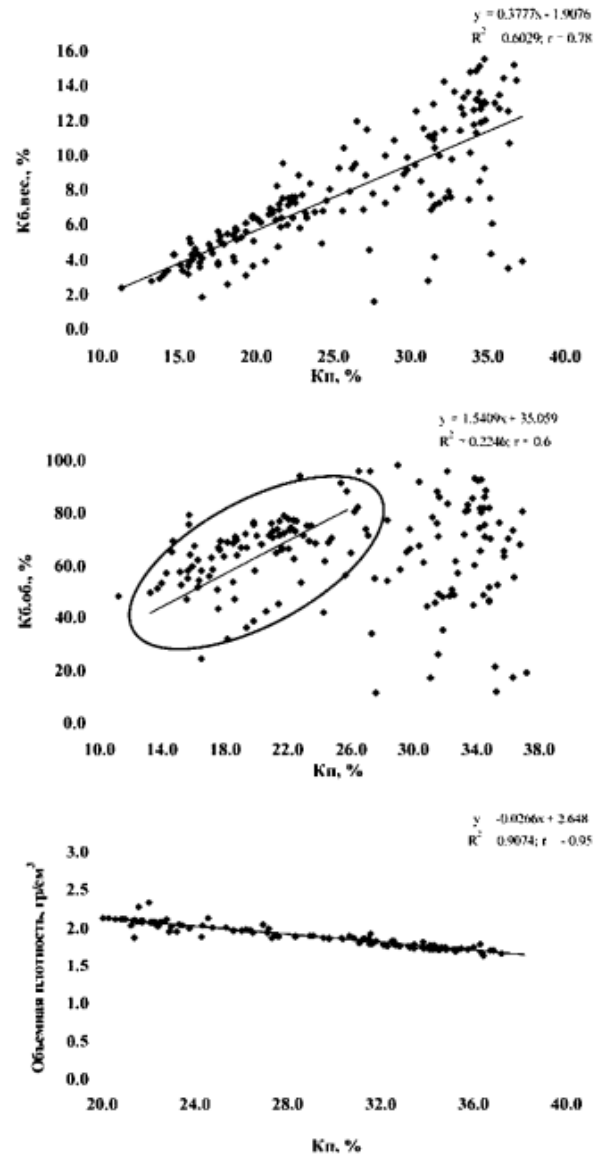


Рис. 1.21. Верхне-Кармальское (Южная группа). Корреляционные зависимости между параметрами коллекторских свойств: а) открытая пористость – битумонасыщенность (весовая); б) открытая пористость – битумонасыщенность (объемная); в) открытая пористость – объемная плотность

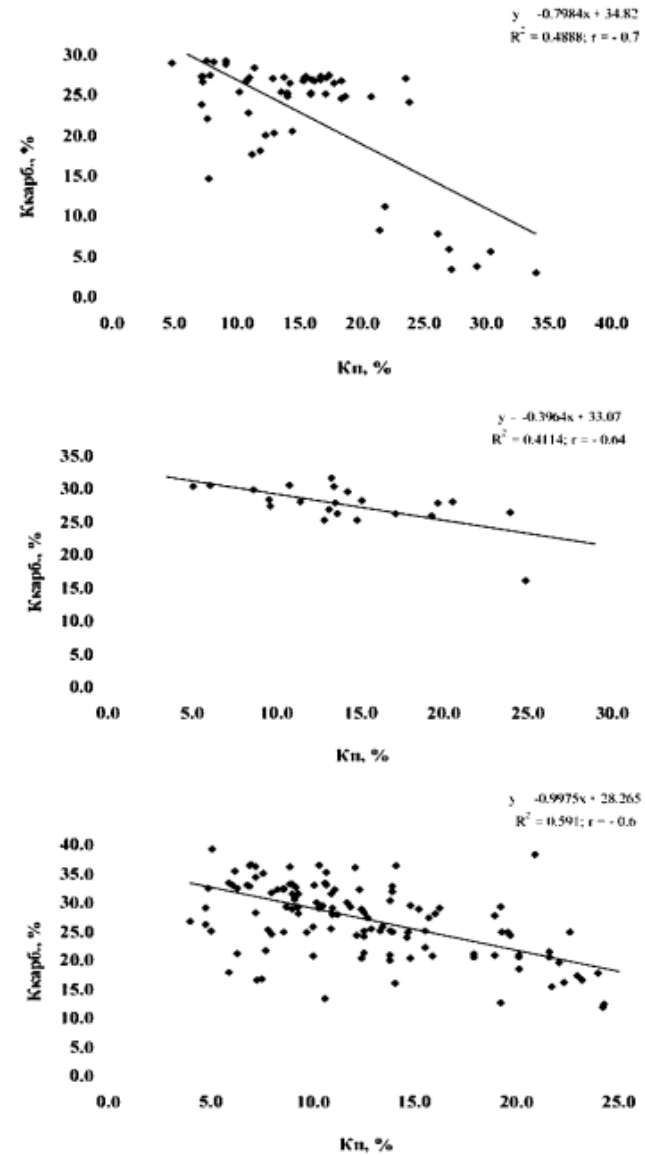


Рис. 1.22. Корреляционные зависимости между параметрами коллекторских свойств пород – открытой пористостью и карбонатностью: а) Студенно-Ключевское месторождение (Северная группа); б) Туманское месторождение (Центральная группа); в) Верхне-Кармальское месторождение (Южная группа)

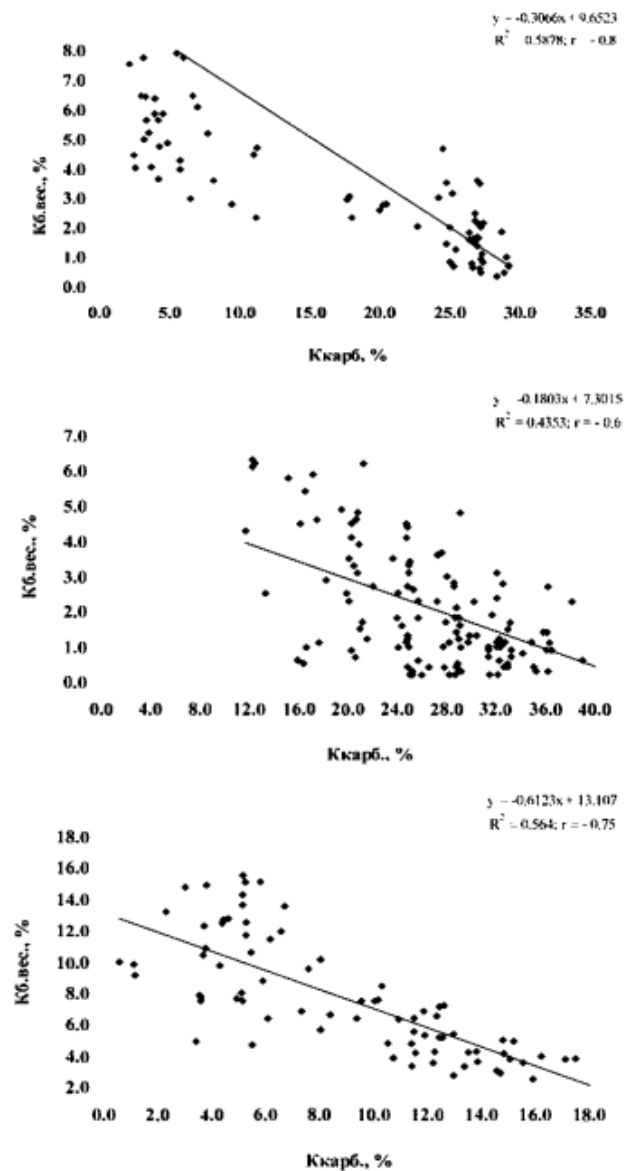


Рис. 1.23. Корреляционные зависимости между параметрами коллекторских свойств пород – карбонатностью и битумонасыщенностью (весовой): а) Студенно-Ключевское месторождение (Северная группа); б) Мельниковское месторождение (Центральная группа); в) Верхне-Кармальское месторождение (Южная группа)

Анализ коллекторских свойств по разрезу скважин отдельных месторождений показал хорошую прямую корреляционную зависимость между подателями: пористостью и битумонасыщенностью (весовой и объемной) с коэффициентом корреляции от 0,5 до 0,78. Четкая обратная зависимость проявляется между пористостью и объемной плотностью также с достаточно высоким коэффициентом корреляции от минус 0,71 до минус 0,95. Хорошая обратная корреляционная зависимость в паре: открытая пористость-карбонатность (коэффициент корреляции изменяется от минус 0,6 до минус 0,7) Так же наблюдается обратная корреляционная зависимость между карбонатностью и битумонасыщенностью (весовой и объемной) с коэффициент корреляции от минус 0,55 до минус 0,8. В целом полученные корреляционные зависимости свидетельствует о приуроченности концентраций углеводородов в пермских отложениях к высокопористым коллекторам, характеризующихся достаточно высокой битумонасыщенностью и низкой карбонатностью.

Вертикальный разрез песчаной пачки уфимского яруса характеризуется ясно выраженной закономерностью изменения коллекторских свойств пород с глубиной (рис. 1.24 и 1.25).

С увеличением глубины залегания песчаной пачки снижается величина открытой пористости, а также битумонасыщенность пород, как весовая, так и объемная. Нижние части разреза месторождений обычно сложены крепко и средне сцементированными слабо пористыми (5–12%) песчаниками. В верхней части пачки развиты слабо и средне сцементированные пористые (пористость от 25 до 42%) породы. Это обуславливает более высокую степень их нефтенасыщенности. Средняя часть пласта представлена уплотненными известковистыми песчаниками с пористостью 12–24. В этой части разреза изменения открытой пористости и с глубиной залегания пород не носят резкого характера, хотя тенденция к снижению ее значений сохраняется, в то время как битумонасыщенность пород аналогично верхней и нижней частям пласта с глубиной снижается.

Выявленные закономерности изменения коллекторских свойств пород и битумонасыщенности по разрезу песчаниковой пачки могут быть следствием не только изменяющихся условий формирования осадков, но и результатом влияния, возможно, даже в большей мере, постседиментационных процессов, в результате кальцитизации или перераспределения карбонатного цемента в породе под воздействием агрессивных продуктов разрушения (окисления, биодегградации) нефтяных залежей.

В плане формирования, разработки и совершенствования методологии технологических основ поиска, добычи и переработки высоковязких нефтей и природных битумов, представляется важным изучить на примере наиболее разведанных месторождений, в частности, месторождений, приуроченных к трем основным группам: Северной, Центральной и

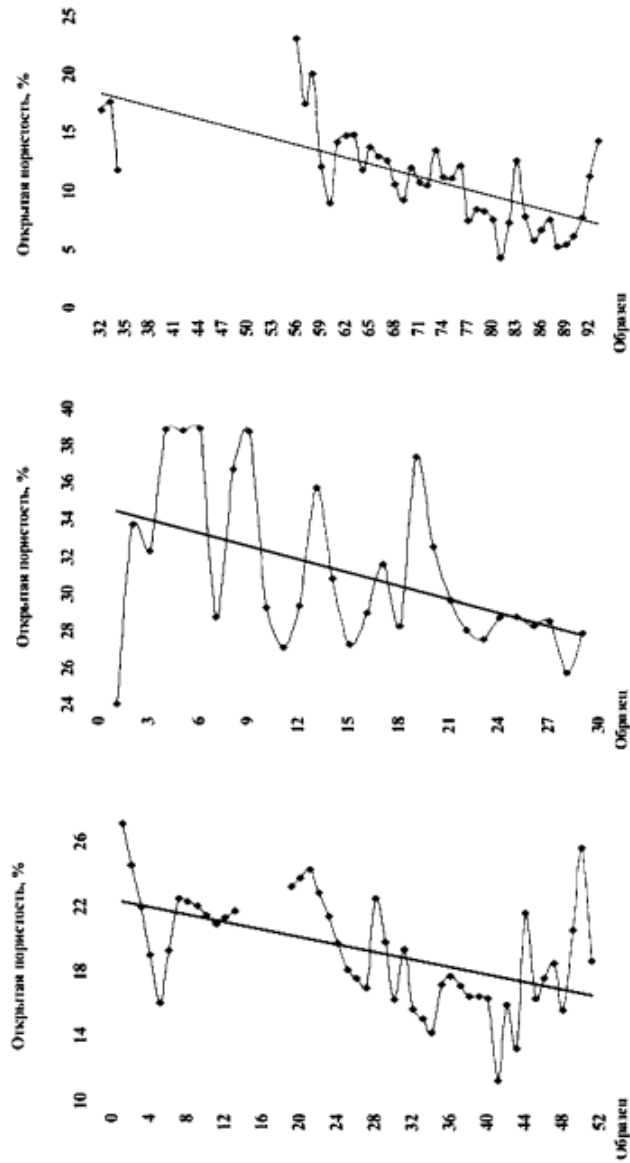


Рис. 1.24. Диаграммы изменения открытой пористости с глубиной по разрезу песчаной пачки уфимского яруса: а) Олимпиадовское месторождение (Северная группа); б) Больше-Каменское месторождение (Центральная группа); в) Верхне-Кармальское месторождение (Южная группа)

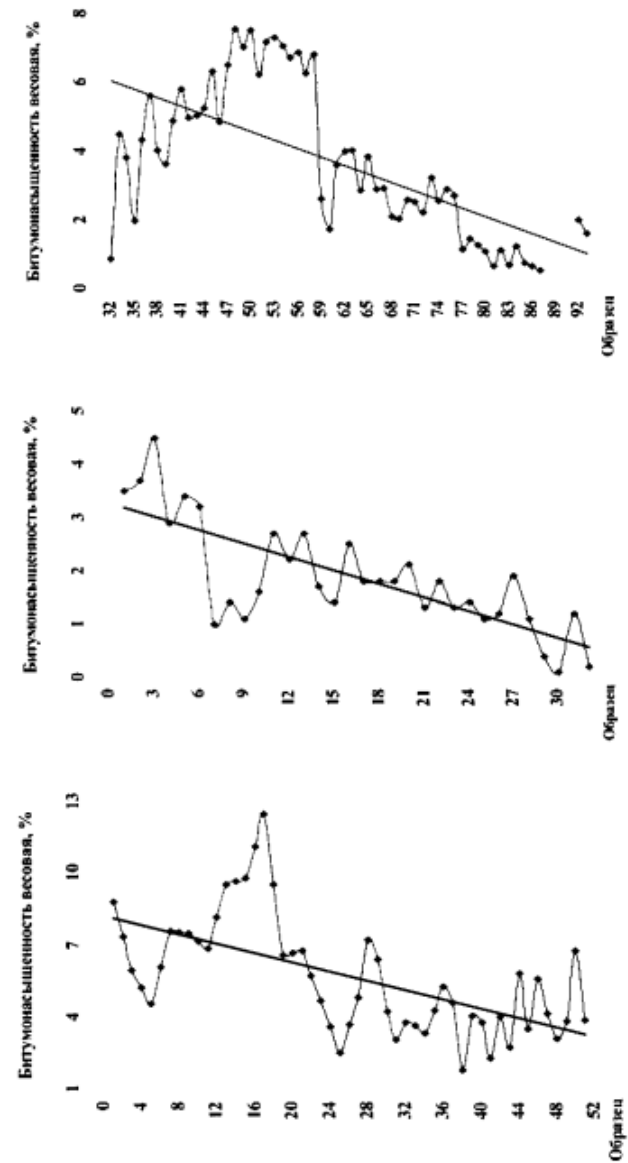


Рис. 1.25. Диаграммы изменения битумонасыщенности (весовой) с глубиной по разрезу песчаной пачки уфимского яруса: а) Олимпиадовское месторождение (Северная группа); б) Мельниковское месторождение (Центральная группа); в) Верхне-Кармальское месторождение (Южная группа)

Южной Черемшано-Бастрыкской зоны (рис. 1.18), не только изменения коллекторских свойств пород в соответствии с приуроченностью их к различным фаціальным зонам, но и изменения свойств, находящихся в них флюидов по разрезу и простиранию ловушек.

Основной целью было обосновать разделение основных месторождений на три группы с геологических позиций их формирования, в частности, по их принадлежности к различным фаціальным зонам. Кроме того, представлялось важным уточнить границы литолого-фаціальных зон отложений шешминского горизонта уфимского яруса по значениям основных геохимических показателей элементного, группового и углеводородного состава выделенных из образцов пород экстракцией хлороформом битумоидов (ХБА).

Всего проанализировано 50 образцов пород уфимских песчаников из скважин, месторождений, приуроченных к трем основным группам: Северной, Центральной и Южной.

Северная группа месторождений представлена образцами пород из скважин Ашальчинской, Северо-Ашальчинской и Шегурчинской площадей (8 образцов);

Центральная группа – образцами пород с Кармалинской, Северо-Кармальской и Туйметкинской площадей (13 образцов);

Южная группа – образцами пород из скважин Мордово-Кармальской, Подлесной, Сарабикуловской, Сугушлинской и Шугуровской площадей (39 образцов).

При изучении углеводородного состава битумоидов были использованы современные методы химических и физико-химических исследований, применяемые в геохимии [65]. Комплекс методов исследований органического вещества пород включал следующие аналитические определения: извлечение растворимых в органических растворителях битуминозных компонентов и весовое определение их количества, определение содержания органического углерода в породе, определение элементного и группового состава хлороформенных битумоидов и углеводородного состава масел и индивидуального состава насыщенной фракции масел.

Битумоиды извлекали из пород экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета с последующим определением их выхода на вес взятой породы. Преимущество такого метода заключается в том, что, помимо установления содержания битумоида в породе, он дает возможность получить продукт для дальнейшего изучения его состава.

В элементном составе ХБА определялись содержание углерода (С), водорода (Н), и гетероэлементов (S, O, N) методом сжигания в микрочапе. Различные соотношения основных элементов состава ХБА: отношение C/H , $C + H/(S + N + O)$, $(см + асф)/S$, $H/C_{ин}$ используются в качестве показателей генетического типа ОВ и степени его катагенетического преобразования.

Метод определения группового состава предусматривает выделение групп компонентов, входящих в состав битумоидов. Выделяемые группы являются аналитическими и могут в разных образцах иметь неодинаковый состав. Схема определения предусматривает разделение битумоида на группы, объединяющие близкие по химическим и физическим свойствам соединения: асфальтены и мальтены (масла + смолы) с последующим выделением более узких фракций – асфальтогеновых кислот, масел, бензольных и спиртобензольных смол.

Фракция масел разделялась далее методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК на метано-нафтеносы (МН), нафтенос-ароматических (НА) углеводороды и петролейно-эфирные смолы (ПЭС). Нафтенос-ароматические углеводороды разделяли в свою очередь на моно-(М-Ар), би-(Б-Ар) и полиароматические (П-Ар) углеводороды. Соотношения между разными группами углеводородов (МН/НА, М-Ар/Б-Ар, М-Ар/П-Ар) входят в качестве основных классификационных показателей в большинство химических классификаций нефти.

Метано-нафтеносы фракции исследуемых битумоидов разделяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Хром-5» на молекулярные составляющие для последующих расчетов геохимических коэффициентов, характеризующих те или иные процессы образования и условия существования органического вещества в пределах изучаемой территории. На основании относительного содержания в них n-алканов $C_{10}-C_{34}$ и изопреноидных углеводородов, в частности пристана (C_{19}) и фитана (C_{20}) проведен расчет следующих коэффициентов: $HЧ/Ч_1 = \Sigma n-(C_{14}-C_{34})/\Sigma n-(C_{15}-C_{35})$, $HЧ/Ч_2 = 2n-C_{29}/n-C_{28} + n-C_{30}$, $П/Ф$ – отношение пристана (П) к фитану (Ф), $K_1 = П + Ф/n-C_{17} + n-C_{18}$, $K_{ВН} = \Sigma n-(C_{27}-C_{31})/\Sigma n-(C_{15}-C_{19})$, $n-C_{27}/n-C_{17}$, $П/n-C_{17}$, $Ф/n-C_{18}$, которые дают возможность определить первичный генетический тип, природу исходного ОВ, условия его формирования. Величины коэффициентов определяются характером исходной органики, долей в ней наземного или морского материала, а также характеризуют физико-геологические условия катагенеза рассеянного органического вещества пород РОВ.

Исследованные образцы пород характеризуются высокими значениями битумоидного коэффициента, которые выше 0,99, что вполне закономерно для эпигенетических (миграционных) битумоидов пермских песчаников [12, 13]. Данные элементного состава также указывают на миграционный тип углеводородов в данных отложениях, поскольку в них велика роль углерода, средние значения которого по группам колеблются в очень узких пределах 79,6–81,8%, очень близкие значения содержания водорода и серы. Таким образом, в элементном составе каких-либо заметных различий между битумоидами из скважин месторождений условно разделенных групп не наблюдается.

Высокое содержание масел – около 50% в групповом углеводородном составе битумоидов, что также характерно для эпибитумоидов. Наблюдаются близкие значения усредненных значений по зонам суммы смол и асфальтенов (30,7–35,8%). Во всех исследованных образцах смолы бензолные преобладают, как и в обычных нефтях, над смолами спирто-бензолными, отношение которых колеблется от 1,2 до 1,9. Отношение суммы смол к сумме асфальтенов изменяется от 2,0 до 2,5 и содержание асфальтенов преобладает над содержанием асфальтогенных кислот. Эти особенности изменения группового состава битумоидов не позволяют выделить или объединить исследованные месторождения в отдельные группы внутри Черемшано-Бастрыкской зоны.

Битумоиды из пород месторождений Северной, Центральной и Южной групп существенно не отличаются и по углеводородному составу масел. Для них характерны близкие и высокие значения содержания метано-нафтеновой фракции (41,8; 36,0 и 41,7%), близкое содержание нафтено-ароматических углеводородов (18,6; 15,5 и 21,0) и петролейно-эфирных смол (26,0; 15,0 и 18,1%, соответственно). Значения отношений, характеризующих содержание углеводородов отдельных фракций масел: МН/НА, М-Ар/Б-ар и М-Ар/П-Ар также имеют близкие значения. Но здесь наблюдается определенная тенденция изменения углеводородного состава масляной фракции ХБА от положения скважин в рассмотренных зонах, из которых отобран керн. Битумоиды, извлеченные из песчаных пород скважин, приуроченных к месторождениям Средней группы, несколько отличны от таковых Северной и Южной групп.

Специфической характеристикой распределения *n*-алканов, широко используемой в органической геохимии, являются коэффициенты нечетности, представленные как отношение суммы *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода, которые были рассчитаны в двух вариантах. Для исследованных образцов битумоидов они имеют довольно близкие значения и какой-либо тенденции изменения их значений в зависимости от приуроченности к выделенным группам не наблюдается. Однако, имея в виду неравноценное количество исследованных образцов битумоидов по группам, сопоставление их индивидуальных углеводородных составов проводили только для месторождений из Северной и Южной групп. Рост значений показателя $K_{\text{вн}}$, представляющего собой отношение суммы высокомолекулярных *n*-алканов состава $C_{27}-C_{31}$ к сумме низкомолекулярных *n*-алканов состава $C_{15}-C_{19}$, отражает увеличение доли высшей наземной растительности в исходном органическом материале и усиление процессов биодеградациии, так как низкомолекулярная часть *n*-алканов легче усваивается микроорганизмами, чем высокомолекулярная. Коэффициент $K_{\text{вн}}$ колеблется в широких пределах значений для образцов Северной и Южной зон – 0,81 и 4,80, соответственно. По-видимому, согласно принятой нами концепции о различных фаци-

альных условиях осадконакопления, нефти Южной группы находятся ближе к русловым фациям, а нефти из Северной группы – к баровым (морским) фациям. Это находится в согласии с направлением простиранения речных систем с юго-востока на северо-запад. Поэтому в битумоидах из пород месторождений Южной группы больше доля высшей (наземной) растительности, а в битумоидах месторождений из Северной группы – низшей, (сапропелевой) морской фауны. На это же указывает и значение другого показателя – $n-C_{27}/n-C_{17}$: в образцах Южной группы оно составляет 5,75, а Северной – 0,96, различия весьма существенные. В определенной мере, наблюдаемые различия в углеводородном составе битумоидов подтверждается и отношением пристана к фитану. Пристан (C_{19}) и фитан (C_{20}) относятся к числу наиболее распространенных изопреноидных углеводородов, обнаруженных в нефтях и битумоидах из пород. Отношение П/Ф многими специалистами рассматривается как один из основных генетических показателей, несущих информацию об особенностях химического состава исходного живого вещества и о фациальной обстановке его преобразования [45, 65, 66]. Так, значения данного отношения менее 1 характерны для нефтей и битумоидов, генетически связанных с органическим веществом, обогащенным фитопланктоном, а значения более 1 свидетельствуют о существенной примеси к исходному органическому веществу зоопланктонного материала. Для всех исследованных образцов отношение П/Ф меньше единицы, но для битумоидов из пород месторождений Южной группы оно крайне низкое – 0,32, а Северной группы, наоборот, достаточно высокое – 0,95.

Для оценки степени катагенетической превращенности органического вещества наиболее информативным является коэффициент изопреноидности $K_i = (P + \Phi)/(n-C_{17} + n-C_{18})$, характеризующий изменение концентрации основных изопреноидных алканов пристана и фитана, выкипающих в той же области температур, что и алканы состава $n-C_{17}$ и $n-C_{18}$. С химической точки зрения информативность данного показателя базируется на известных закономерностях в скоростях распада алканов нормального и изопреноидного строения, в результате чего численные значения указанного соотношения с увеличением степени катагенеза уменьшаются [15]. Для образцов битумоидов из пород месторождений, относящихся к Северной и Южной группам, наблюдаются расхождения в значениях данного показателя почти в два раза: 1,53 и 2,95, соответственно. Такие же существенны расхождения в значениях показателя $\Phi/n-C_{18}$ – 1,05 и 6,67, соответственно, для Северной и Южной групп. Значения отношения $P/n-C_{17}$ отличаются не столь существенно – 1,09 и 1,26.

По всем полученным параметрам и вычисленным коэффициентам, построены звездные диаграммы, представленные на рис. 1.26–1.30, наглядно показывающие различия исследуемых битумоидов по значениям показателей их элементного, группового и углеводородного составов.

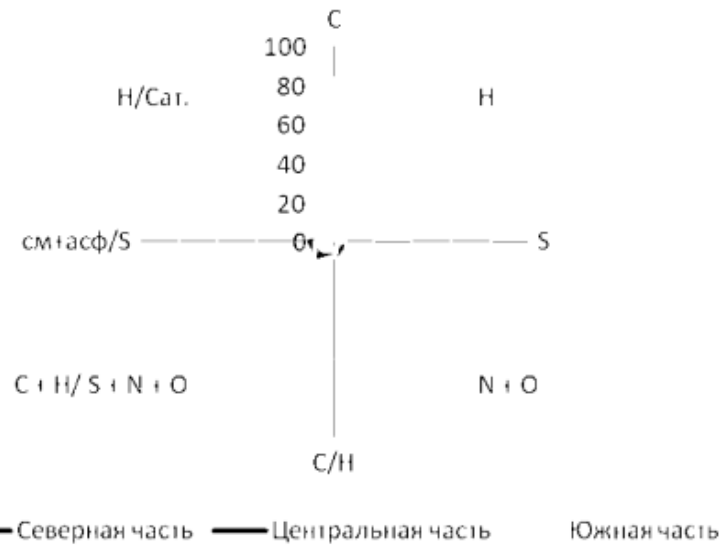


Рис. 1.26. Диаграмма средних значений элементного состава ХБА по месторождениям высоковязких нефтей и природных битумов Черемшано-Бастрыкской зоны



Рис. 1.28. Диаграмма средних значений углеводородного состава масляной фракции ХБА по месторождениям высоковязких нефтей и природных битумов Черемшано-Бастрыкской зоны

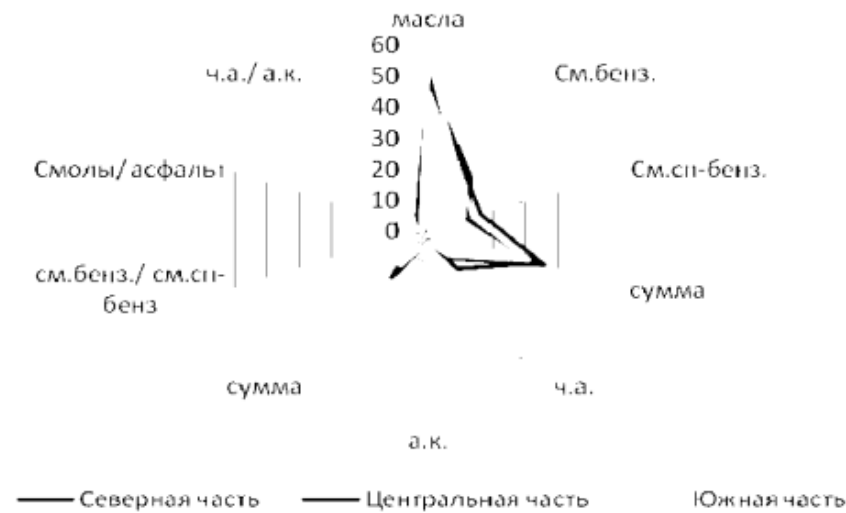


Рис. 1.27. Диаграмма средних значений группового состава ХБА по месторождениям высоковязких нефтей и природных битумов Черемшано-Бастрыкской зоны

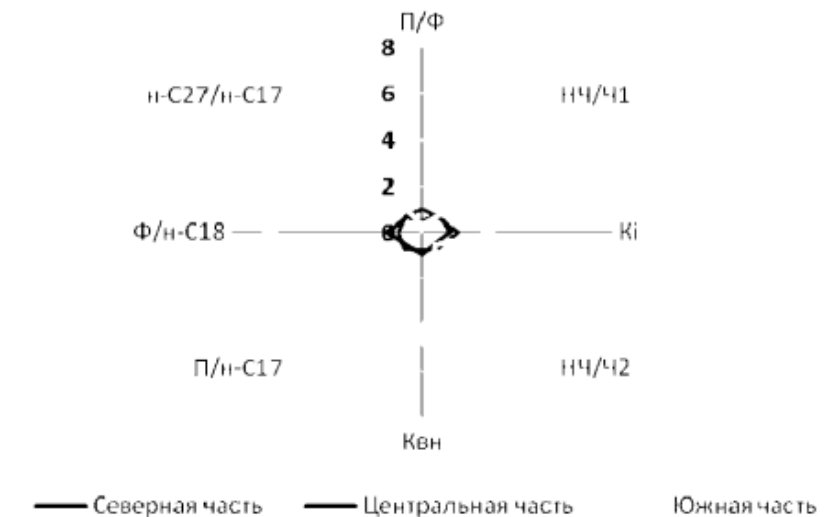


Рис. 1.29. Диаграмма средних значений показателей углеводородного состава метано-нафтеновой фракции ХБА по месторождениям высоковязких нефтей и природных битумов Черемшано-Бастрыкской зоны

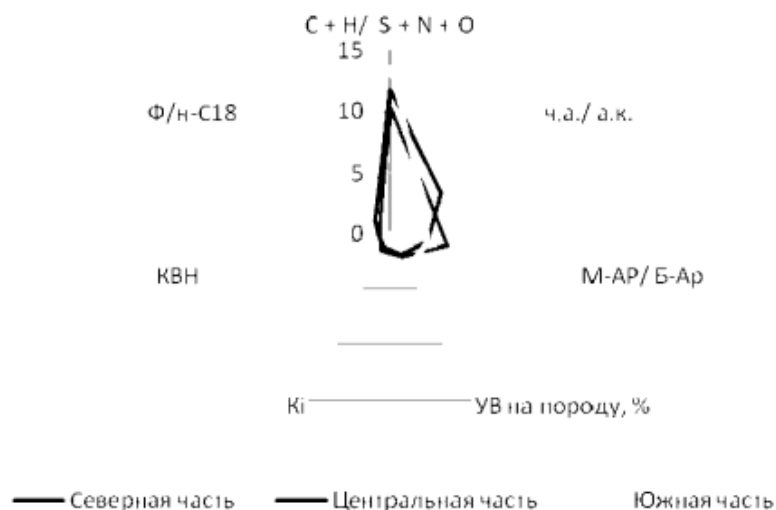


Рис. 1.30. Диаграмма значений отношений показателей состава ХБА по месторождениям высоковязких нефтей и природных битумов Черемшано-Бастрыкской зоны

Результаты проведенных геохимических исследований показали, что в элементном, групповом и углеводородном составе битумоидов, извлеченных из пород месторождений, относящихся к Северной, Центральной и Южной группам Черемшано-Бастрыкской зоны, по усредненным данным, различия не значительны. Некоторые расхождения отдельных показателей наблюдаются лишь при глубоком изучении углеводородного состава насыщенных фракций битумоидов из пород Северной и Южной групп, что позволяет связывать их с различиями фациальных зон и условий осадконакопления в них.

Таким образом, на примере основных месторождений тяжелых нефтей пермских отложений подготовленных к опытно-промышленному освоению, выявлен ряд закономерностей в изменении технологических параметров их состава с глубиной залегания и эффективной нефтенасыщенностью продуктивных отложений, площадью их нефтеносности и фильтрационно-емкостными характеристиками (проницаемостью, пористостью и коэффициентом песчаности, карбонатности) пород продуктивных отложений. Показано, что процесс нефте-битумообразования – это область сложных явлений, происходящих под влиянием трудно контролируемых факторов, что приводит к нарушению закономерных связей между углеводородным составом флюидов и геолого-геохимическими и геофизическими характеристиками продуктивных пластов. Контрастная дифференциация физико-химических свойств тяжелых нефтей и природ-

ных битумов в пределах даже одних и тех же продуктивных комплексов, а также неоднородность нефтегенерационных и фильтрационно-емкостных характеристик продуктивных пластов показывает необходимость адаптации новых технологий их добычи и переработки к условиям формирования конкретных месторождений и особенностям состава находящихся в них флюидов.

1.4. Дифференциация углеводородов пермских отложений на высоковязкие нефти и природные битумы на основании их физико-химических свойств и отличительных особенностей углеводородного состава

Существует много различных классификаций нефтей и природных битумов [9, 24]. В таблице 1.6 представлены классификационные параметры нефтей и их типы в соответствии с рекомендациями XII Нефтяного мирового конгресса (Хьюстон, 1987 г.) и ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия».

Таблица 1.6. Классификация нефтей

XII Нефтяного мирового конгресса (Хьюстон, 1987 г.)			ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия»		
кг/м ³	Тип нефти	°API	кг/м ³	Тип нефти	°API
870	Легкая	31,1	834,5	Особо легкая	38,1
			854,4	Легкая	34,1
920	Средняя	22,3	874,4	Средняя	30,3
1000	Тяжелая (>100 мПа·с)	10	899,3	Тяжелая	25,8
>1000	Сверхтяжелая (<10000 мПа·с) Битум (>10000 мПа·с)	<10	>899,3	Битуминозная	<25,8

Плотность нефти, начиная с 01.01.2004, определяется при 15 °С. Переход на определение плотности при 15 °С – обоснование для сопоставления плотности российских нефтей с зарубежными нефтями, плотность которых определяется в единицах API при 60 F, что соответствует 15 °С.

По классификации API на основании плотности и вязкости углеводороды пермских отложений Татарстана относятся к тяжелым и сверхтяжелым нефтям и битумам. По ГОСТ Р 51858-2002 выделяется отдельный вид – битуминозная нефть, плотность которой при температуре 15 °С превышает 0,8993 г/см³, а при при 20 °С – более 0,895 г/см³.

В работе [24] с целью определения возможностей применения современных вторичных и третичных, а в перспективе, и четвертичных методов увеличения нефтеотдачи, предложено разделить залежи углеводородов на содержащие:

- маловязкие нефти (легкие) с вязкостью до 10 мПа·с;
- вязкие нефти с вязкостью более 10 мПа·с и до 200 мПа·с;
- высоковязкие нефти (ВВН) с вязкостью от 200 до 1000 мПа·с;
- сверхвязкие тяжелые нефти (СВН) с вязкостью от 1000 до 10000 мПа·с;
- природные битумы (ПБ), вязкостью более 10 000 мПа·с.

Одним из главных факторов, определяющих классы и свойства битумов, является групповой химический состав (табл. 1.7). По физико-технологическим показателям и групповому составу, зависящим от состава исходных нефтей и условий их преобразования, битумы условно подразделяются на несколько классов: мальты, асфальты, асфальтиты, кериты и антракосолиты, озокериты (Москва, ГКЗ при СМ СССР, 1985 г.).

Таблица 1.7. Основные свойства классов природных битумов

Класс	Консистенция	Плотность, 10 кг/м ³	Температура плавления, °С	Растворимость в хлороформе	Содержание масел
Мальты	от вязкой до твердой	965–1000	35–40	Полная	40–65
Асфальты	вязкая, полутвердая, твердая	1050–1200	от 20–30 до 80–100	–»–	25–40
Асфальтиты	твердая	1300–2000	180–300	–»–	25
Кериты	–»–	1000–1250	не плавится	Частичная	–
Антракосолиты	очень твердая	1300–2000	–»–	нерастворимые	–
Озокериты	от вязкой до твердой	850–970	50–85	Полная	20–85

В ТГРУ ОАО «Татнефть» в последние годы проведена дифференциация тяжелого углеводородного сырья пермской системы с учетом его качественных важнейших характеристик [24]. С учетом всех регламентирующих документов, международной практики и опыта разработки, тяжелых сверхвязких нефтей в Республике Татарстан И.Е. Шаргородским [43] предложен вариант дифференциации тяжелого углеводородного сырья по плотности и вязкости, представленный в табл. 1.8. По данной классификации выделяемый ранее, согласно «Временной инструкции...», класс битумов – «мальта», относится к тяжелым сверхвязким нефтям.

Анализ, проведенный в работе [43] показал, что подавляющее большинство битумов залежей казанского и уфимского ярусов пермской системы (табл. 1.9) представлено тяжелой сверхвязкой нефтью. Значительно

реже, в основном, в казанском комплексе, встречаются природные битумы – малоподвижные и твердые асфальты и асфальтиты.

Таблица 1.8. Дифференциация тяжелого углеводородного сырья в зависимости от значений его плотности и вязкости (И.Е. Шаргородский, 2011 г.)

Наименование сырья	Плотность и вязкость сырья
Тяжелая нефть нормальной вязкости	более 900 кг/м ³ , менее 30 мПа·с
Тяжелая высоковязкая нефть	более 900 кг/м ³ , 30–200 мПа·с
Тяжелая и сверхтяжелая сверхвязкая нефть	более 900 кг/м ³ , 200–50000 мПа·с
Природный битум	более 1000 кг/м ³ , более 50000 мПа·с

Таблица 1.9. Состав и свойства битумов уфимского и казанского ярусов

Физико-химические свойства и состав	Нефть	
	песчаной пачки уфимского яруса	Казанского яруса
Плотность, кг/м ³	910–990 средн. 950	932–1100 средн. 970
Вязкость при 8°С, мПа·с	212–36610 средн. 15000	2350–633726 средн. 117800
Масла, % масс.	45–75 средн. 68	25–56 средн. 62
Смолы, % масс.	12–34 средн. 23	15–40 средн. 24
Асфальтены, % масс.	3–10 средн. 7	8,0–25,0 средн. 12
Сера, % масс.	2,5–4,9	3,1–6,0
V, % масс.	0,011–0,050	0,018–0,090
Ni, % масс.	0,0048–0,025	0,008–0,028

В табл. 1.10 дана характеристика пластовых высоковязких нефтей Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений, добываемых скважинным методом с глубин порядка 75–80 м из отложений уфимского яруса, и битумов, экстрагируемых из битуминозных песчаников пермских отложений Сугушлинского, Шугуровского и Спиридоновского месторождений, имеющих выход на дневную поверхность [42]. Для сравнения приведены данные по вещественному составу битуминозных песчаников и составу битумов из пород известного месторождения Атабаска, находящегося в Канаде и некоторых месторождений, расположенных на тер-

Таблица 1.10. Характеристика битуминозных песчаников и битумов из пород различных месторождений

Параметры	Китай	Канада	Татарстан	Шугуровское	Спиритовское	Ашальчинское, 82*	Ашальчинское, 195*	М.-Кармальское, 80*		
	Кагаму	Erlian 2	Athabaska						Сугушлинское	
Битуминозные песчаники										
Состав, мас. %										
Битум	8,32	8,69	9,90	10,36	5,5	4,7	6,1	98,6	96,9	87,4
Вода	0,57	0,96	1,41	3,50	–	–	11,8	1,3	2,6	12,3
Минеральная часть	91,51	90,37	89,32	86,31	94,5	95,3	82,1	0,1	0,5	0,3
Битум из пород										
Элементный состав, мас. %										
Углерод	86,05	84,54	80,8	83,1	82,7	79,5	79,2	81,9	80,8	83,2
Водород	11,21	10,0	9,76	10,06	10,2	8,6	9,5	11,2	10,5	11,0
Сера	0,45	2,64	4,23	4,8	4,7	4,5	6,1	3,2	4,6	4,7
Азот	<0,30	<0,30	<0,3	0,4	0,4	0,6	0,2	0,4	0,5	0,3
Кислород	1,99	2,34	4,91	1,1	2,0	6,8	5,0	3,3	3,6	0,8
Атомное отношение Н/С _{ат}	1,56	1,42	1,45	1,52	1,48	1,30	1,44	1,66	1,55	1,48
Компонентный состав, мас. %										
Углеводороды (масла), в том числе:	56,69	39,59	21,71	54,0	48,0	31,3	8,0	65,4	57,3	67,1
насыщенные	41,98	22,48	13,94	33,0	19,7	14,1	4,8	36,0	28,0	37,4
ароматические	14,71	17,11	7,77	21,0	28,3	17,2	3,2	29,4	29,3	29,7
Смолы	37,19	49,61	54,39	39,0	40,5	55,2	40,0	27,9	36,9	26,9
Асфальтены	6,12	10,81	23,9	18,0	11,5	13,5	52,0	6,7	5,8	6,0

* Тяжелая нефть, добываемая скважинным методом с глубин 75–81 м.

ритории Китая, которые в настоящее время находятся в промышленной разработке.

По компонентному составу тяжелые высоковязкие нефти основных подготовленных к разработке месторождений: Ашальчинского и Мордово-Кармальского, подобны битуму месторождения Кагаму, а битумы из песчаников уфимского яруса Сугушлинского и Шугуровского месторождений близки по компонентному составу и содержанию серы к битумам из месторождений Erlian 1 и Erlian 2 территории Китая. Битумы Athabaska (Канада), в отличие от тяжелых нефтей Татарстана, характеризуются более высоким содержанием асфальтенов, по содержанию серы и другим составляющим элементного состава они достаточно близки. Отличается от всех битумов по своему составу асфальтит Спиридоновского месторождения, приуроченный к песчаной пачке пермской системы. Основную часть его состава (80%) составляют смолито-асфальтеновые компоненты, среди которых большая часть приходится на асфальтены.

Как было рассмотрено выше, условия залегания месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов во многом определяют их состав и характер насыщения породы углеводородами. Особенности их составов во многом определяются влиянием локальных факторов [12, 13, 41]. Находясь даже в одном и том же стратиграфическом горизонте, залежи битумов оказываются в различных геохимических условиях, обусловленных гипсометрическим положением их залегания относительно уровней воды в долинах рек – базисов эрозии. От этих условий в значительной степени зависит гидрогеологический режим залежей и интенсивность воздействующих на углеводороды химических и биохимических процессов, приводящих к их разрушению. Однако даже в относительно благоприятных условиях для сохранения залежей процессы деградации углеводородов могут идти достаточно интенсивно на участках прохождения преднеогеновых врезов – русел палеорек, как это имеет место на Ашальчинском месторождении (см. рис. 1.3). Проведенные нами исследования показали [13, 42], что биохимические процессы, протекающие в пластах, находят свое отражение в неоднородности компонентного состава тяжелых нефтей и битумов, а также в характере распределения алканов нормального и изопреноидного строения. На этом основании нами предложена в работе [13], дифференциация флюидов пермских отложений методом газовой хроматографии, по методике Ал.А. Петрова [45], по химическим типам, отражающим по сути дела различную степень их микробной деградации, на основании относительного распределения алканов нормального и изопреноидного строения в исследуемых объектах.

ГЖХ анализ выполнен на хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer с использованием пламенно-ионизационного детектора (FID) и высокоэффективной кварцевой капиллярной колонки с 20 мм слоем фазы SE

30 (длина 25 м, внутренний диаметр 0,2 мм). Температурная программа: изотермический режим 1 мин при начальной температуре 60 °С, линейное программирование 10 °С/мин до температуры 280 °С, изотермический режим 10 мин. Молекулярный состав алканов определяли методом внутренней нормализации. Полученные данные обрабатывались в программе TotalChrom Navigator фирмы Perkin Elmer.

Так, тяжелая нефть типа А² (скв. 82) из сводовой части Ашальчинского месторождения, содержащая алканы нормального (nC₁₀–nC₃₀) и изопреноидного строения состава (iC₁₄–iC₂₁), относится к нефтям слабо биодegradированным (рис. 1.31 б). В нефтях данного типа n-алканы частично затронуты процессами микробной деструкции, вследствие чего их относительное содержание становится несколько меньше содержания изопреноидных алканов, более устойчивых к данным процессам, что находит свое отражение в значениях показателя $K_i = \frac{\text{П} + \text{Ф}}{\text{n-C}_{17} - \text{n-C}_{18}} (>1)$. Нефть типа Б² (скв. 195) также Ашальчинского месторождения относится к нефтям, подвергшимся в значительной степени процессам биодegradации, поскольку в ней n-алканы практически отсутствуют и в преобладают алканы изопреноидного строения.

Хроматограмма битума Сугушлинского месторождения типа Б¹ (рис. 1.32 а) представляет собой высокий нефтяной фон, на котором в области элюирования высокомолекулярных углеводородов видны четкие пики, принадлежащие наиболее устойчивым биомаркерным углеводородам – пентациклическим терпанам, среди которых в наибольших концентрациях содержатся адриантан С₂₉ и гопан С₃₀. Залежь данного битума залегает выше уреза воды р. Шешмы в зоне активного водообмена, где интенсивно протекают процессы химического и биохимического окисления углеводородов, вследствие чего в данном битуме алканы нормального и изопреноидного строения средних фракций практически деградированы полностью.

Несколько иной вид имеет хроматограмма битума Спиридоновского месторождения (рис. 1.32 а), битуминозные породы которого имеют выход на дневную поверхность. На хроматограмме данного битума в высокомолекулярной области на нефтяном фоне видны пики, принадлежащие полициклическим углеводородам – стеранам и гопанам [13, 45]. Однако в области элюирования более низкокипящих углеводородов присутствуют высокие четкие пики n-алканов с максимальными концентрациями при n-C₁₅ и n-C₁₆. Относительное распределение алканов нормального и изопреноидного строения в спиридоновском битуме подобно легким нефтям глубинных горизонтов девона и карбона, о чем свидетельствует значение показателя $K_i = \frac{\text{П} + \text{Ф}}{\text{n-C}_{17} - \text{n-C}_{18}} (<1)$, дало нам основание полагать: либо о более позднем подтоке легких углеводородов в данную битумную залежь, либо о консервации легких углеводородов в уже сформировавшейся битумной залежи.

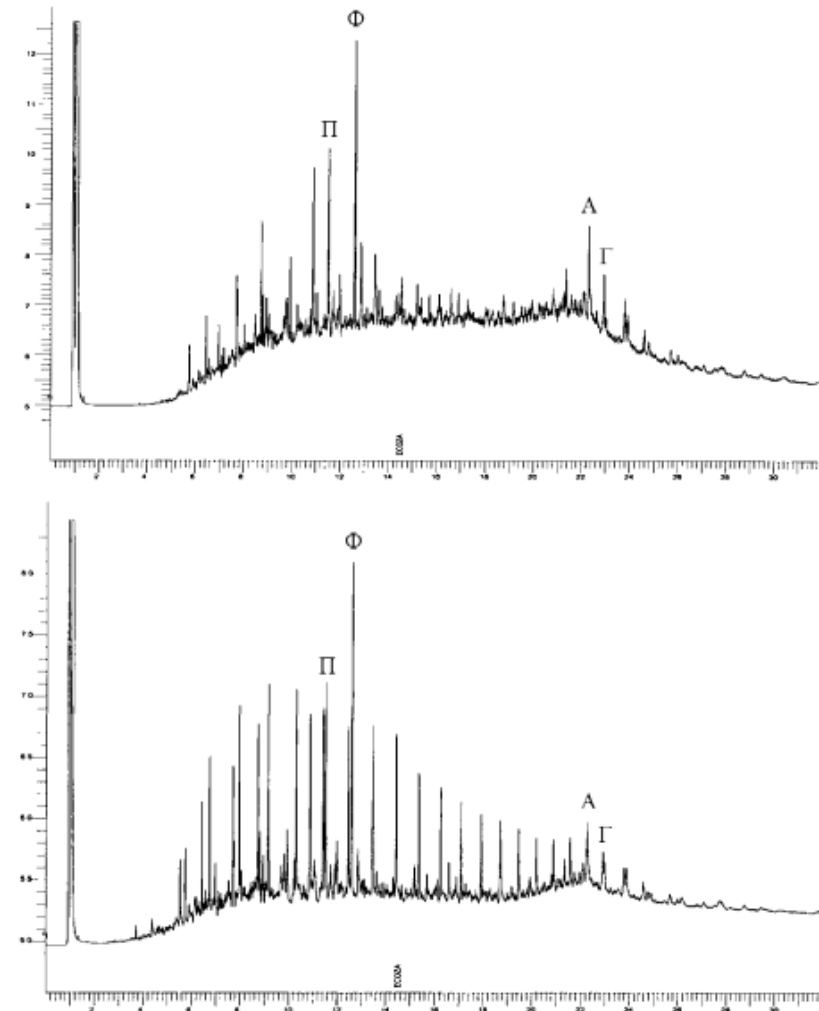


Рис. 1.31. Хроматограммы различных типов природных битумов из песчаников уфимского яруса Ашальчинского месторождения: а) скв. 195, глубина 72–80 м (тип Б¹); б) скв. 82, глубина 77,0–97,6 м (тип А²). П – пристан С₁₉; Ф – фитан С₂₀; А – адриантан С₂₉; Г – гопан С₃₀.

На территории республики Татарстан не только в песчаниках, но и в карбонатах встречаются как достаточно легкие битумы, которые могут быть отнесены к типу А¹ на основании относительного распределения в

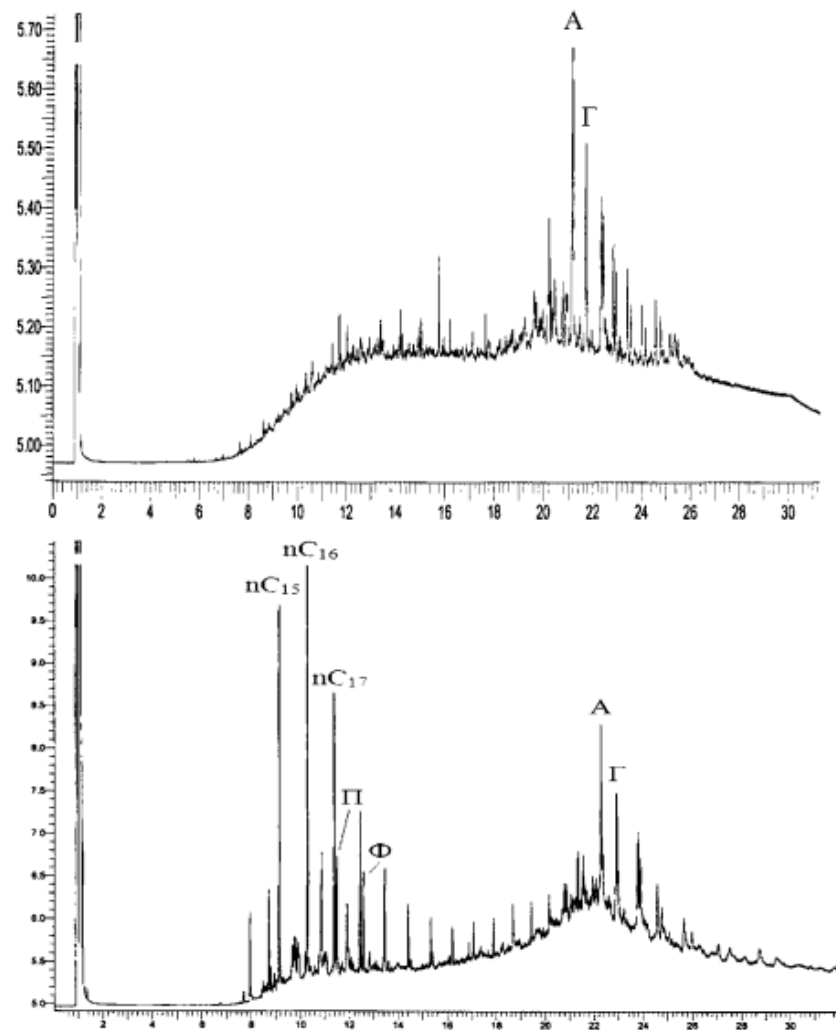


Рис. 1.32. Хроматограммы природных битумов из песчаников пермских отложений а) Сугушлинское месторождение, уфимский ярус, (тип Б¹); б) Спиридоновское месторождение, нижнеказанский подъярус, глубина 7,4–8,2 м, (смешанный тип А¹ и Б¹). П – пристан C₁₉; Ф – фитан C₂₀; А – адиянтан C₂₉; Г – голан C₃₀

их составе нормальных и изопреноидных алканов ($K_i < 1$), так и сверхтяжелые нефти типа Б¹ (рис. 1.33). Примером парафинистого битума А¹ может служить битум из образца доломита артинского яруса Совхозной

площади (скв. 123200), отобранного из интервала глубин 273–281,3 м нижнепермских отложений юго-востока Татарстана, где выявлено и поставлено на баланс Николашкинское месторождение, (рис. 1.33 а). Выход битума из битуминозной породы составляет 2,4%. Несмотря на отсутствие легких фракций и высокое содержание серы (6,05%), 63,1% его

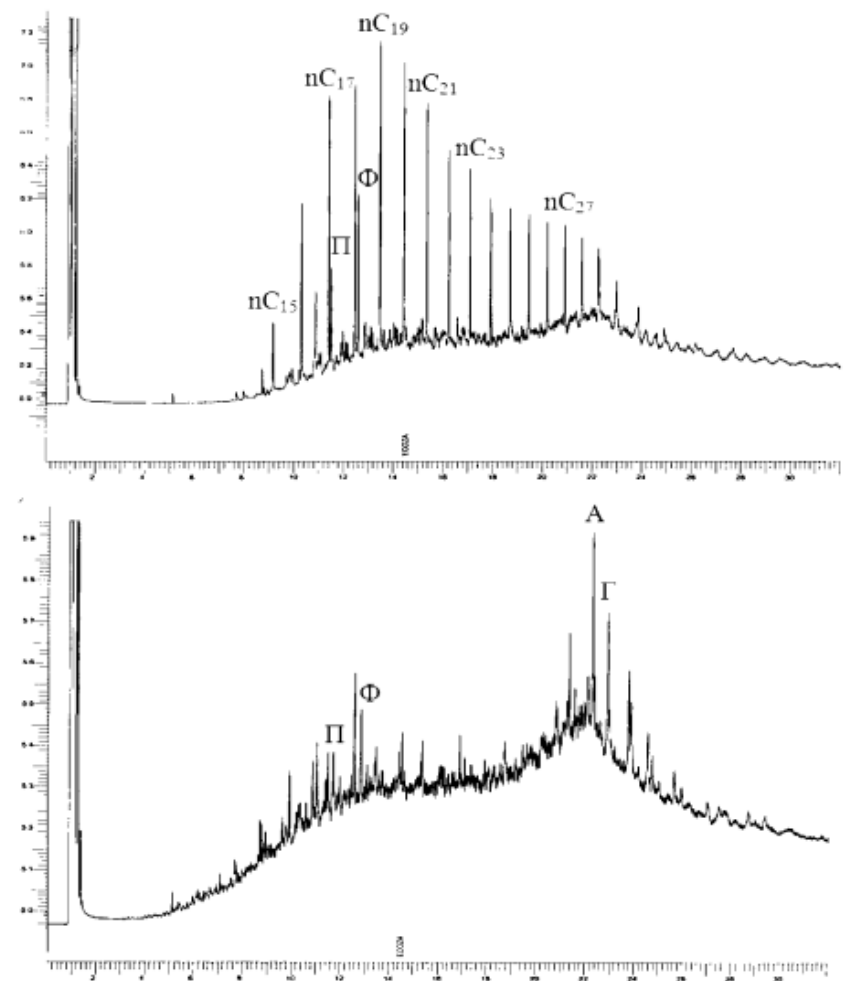


Рис. 1.33. Хроматограммы природных битумов из карбонатных пород пермских отложений: а) Совхозное месторождение, скв. 123200, артинский ярус, глубина 273,0–281,3 м (тип А¹); б) Екатериновское месторождение, скв. 6072, сакмарский ярус, глубина 315,0–325,0 м (тип Б¹). П – пристан C₁₉; Ф – фитан C₂₀; А – адиянтан C₂₉; Г – голан C₃₀

состава приходится на углеводороды (масла), 31,4% – на смолы и всего 5,5% – на асфальтены. Сохранности n-алканов в битуме этого типа, по-видимому, способствовали особые условия его залегания, препятствующие жизнедеятельности бактерий. Возможно, этому способствовало наличие в битуме твердых n-алканов выше C_{16} , способных запечатывать поровое пространство продуктивных пластов при низких температурах.

В карбонатах нижнепермского сакмарского яруса на Екатеринбургском месторождении (скв. 6072) в интервале глубин 315–325 м расположена залежь сверхтяжелой нефти типа Б¹, практически не содержащей в своем составе алканов нормального и изопреноидного строения (рис. 1.33 б). Содержание масел в нефти составляет 42%, содержания смол 47%, содержание асфальтенов – 11%.

Исследование тяжелых нефтей и битумов из пермских отложений территории Татарстана показало [13], что процессы деградации битумных залежей усиливаются в западной части территории Татарстана, особенно в карбонатных коллекторах казанского яруса. Здесь они проявляются настолько сильно, что привели к появлению элементной серы в промышленных количествах на Сюкеевском месторождении и к превращению углеводородных скоплений в мальту (тип Б²), а на Улеминском месторождении – в асфальтит (тип Б¹). Эти изменения в их составе находят свое отражение в геохимическом облике битумов, оцененных методом газовой хроматографии

Таким образом, специфика состава и свойств битумов и сверхтяжелых нефтей конкретных месторождений наиболее ярко проявляется в характере молекулярно-массового распределения алканов нормального и изопреноидного строения, что позволяет, наряду с известными классификациями, использовать при дифференциации пермских флюидов химическую типизацию по степени их биохимической преобразованности. К типам А¹ и А² относятся в основном тяжелые высоковязкие нефти, содержащие алканы нормального и изопреноидного строения состава C_{10} – C_{22} , к типу Б² – содержащие в основном изопреноидные алканы и к типу Б¹ – сверхтяжелые нефти и твердые битумы (асфальты и асфальтиты), в которых n-алканы и изопреноиды практически отсутствуют. Содержание или отсутствие в тяжелых нефтях и природных битумах парафиновых углеводородов является важным технологическим показателем для выбора правильных технологий в области их добычи и переработки.

Глава 2

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА

Три стадии признания научной истины: первая – это абсурд», вторая «в этом что-то есть», третья – «это общеизвестно».

Эрнест Резерфорд

В пермских отложениях на территории Татарстана, наряду с месторождениями тяжелых высоковязких нефтей, широко развиты залежи битуминозных пород, в отдельных районах, имеющие выход на дневную поверхность, содержащие вязкие, полувязкие и твердые битумы – асфальты и асфальтиты [7, 12, 42]. В районах выходов битуминозных пород на поверхность или вблизи их был открыт ряд промышленных залежей и месторождений нефтей в нижележащих каменноугольных и девонских отложениях. По мнению многих специалистов, залежи битумов на данной территории представляют собой разрушенные нефтяные и процессы их образования связывают с генерацией нефтей в более древних толщах палеозоя [12]. Разломные зоны пород фундамента и осадочного чехла служили путями миграции углеводородных флюидов из глубоких горизонтов палеозоя, где они находились под большим давлением, в поверхностные отложения осадочной толщи. В процессе геологической истории под воздействием вторичных процессов залежи нефти разрушались с образованием битумов различных по составу и фазовому состоянию, что затуманивало их генетическую связь с первичными источниками генерации и дает основание в ряде случаев полагать об их первичном залегании в тех или иных отложениях. Поэтому выяснение природных факторов и процессов, приводящих к формированию битумных скоплений в поверхностных отложениях осадочной толщи на территории Татарстана, представляется важной и актуальной фундаментальной задачей, от решения которой зависит оценка перспектив нефтеносности осадочных и глубинных толщ данной территории. Кроме того, снижение прироста запасов легкой нефти во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и

в России, вызывает необходимость вовлечения в промышленный оборот альтернативных источников углеводородного сырья, к которым, в первую очередь, относят тяжелые нефти и природные битумы [2, 4].

2.1. Углеводородный состав тяжелых нефтей и отличительные особенности структурного и фракционного состава их асфальтенов как отражение геохимических процессов, протекающих в поверхностных отложениях осадочной толщи

Основными объектами геохимических глубоких исследований служили: образцы тяжелых сверхвязких нефтей из резервуарных поровых коллекторов Екатериновского, Ашальчинского и Олимпиадовского месторождений Татарстана (рис. 2.1), а также два образца твердых битумов – асфальтитов из поверхностных отложений осадочной толщи Спиридоновского месторождения (Татарстан) и битумного озера Пич-Лейк (Тринидад Табаго). Исследованные флюиды отличаются геолого-геохимическими условиями залегания, физико-химическими свойствами, компонентным составом и химическим типом. Месторождения трех исследованных тяжелых нефтей в геологическом плане являются детально изученными и входят в перечень месторождений, подготовленных ОАО «Татнефть» к опытно-промышленной разработке [24]. Месторождения асфальтитов находятся еще на стадии изучения.

Ашальчинское нефтяное месторождение в административном отношении находится на землях Альметьевского района республики Татарстан Российской Федерации, с развитой инфраструктурой, обеспеченного энергетическими мощностями. Месторождение было открыто в 1960 году. В настоящее время на месторождении ведется опытно-промышленная добыча тяжелой сверхвязкой нефти, и месторождение становится всероссийским полигоном для отработки технологий ее добычи.

В геологическом отношении месторождение относится к Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. На месторождении установлены нефтебитумопроявления в широком стратиграфическом диапазоне – от казанского яруса верхней перми до кыновского горизонта верхнего девона в интервале глубин от 73 до 1854 м. По разрезу месторождения семь продуктивных горизонтов, которые в свою очередь подразделяются на пласты и пропластки. Продуктивными отложениями являются терригенные пласты-коллекторы девона, нижнего карбона, а также карбонатные породы девона и среднего карбона. На месторождении выявлено 23 залежей нефти, практически совпадающих в плане по продуктивному горизонту и контролируемых небольшими куполовидными поднятиями, в ряде случаев объединяющихся единой стратоизогипсой. Терригенные коллекто-

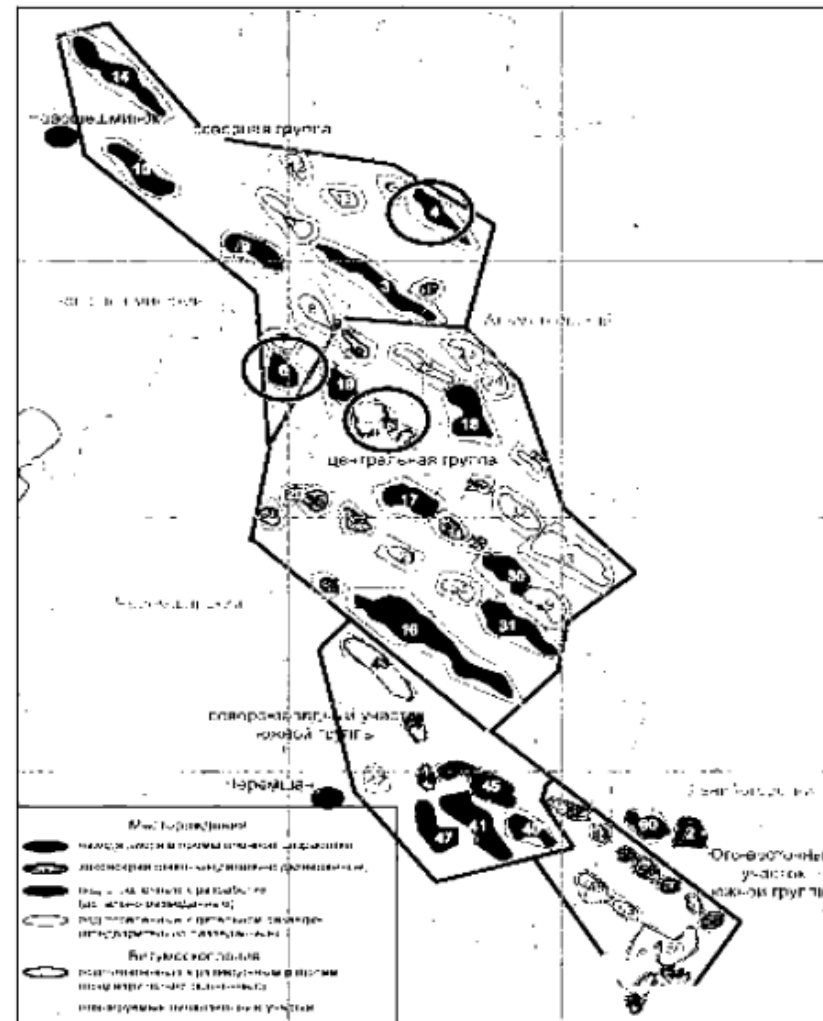


Рис. 2.1. Схема расположения месторождения тяжелых высоковязких нефтей на территории Татарстана, подготовленные к опытно-промышленной эксплуатации (западный склон Южно-Татарского свода, шешминский горизонт, уфимский ярус) [24]. Объекты исследования: 1 – Ашальчинское, 4 – Олимпиадовское, 6 – Екатериновское

ры, сложенные песчаниками и алевролитами, относятся по В.Н. Дахнову к типу поровых, средне- и высокочемких, низко- и высокопроницаемых. Карбонатные коллекторы, сложенные известняками различных структурных разностей, относятся к типу трещинно-поровых, низко- и среднеем-

ких, среднепроницаемых. Режим залежей упруго-водонапорный. Воды представляют высокоминерализованные рассолы хлоркальциевого типа. Нефти девонских отложений относятся к типу сернистых, парафинистых, смолистых. Нефти каменноугольных и турнейских отложений близкие по составу и относятся к типу тяжелых, высокосернистых, парафинистых, высокосмолистых. На Ашальчинском месторождении ОАО «Татнефть» с начала разработки добыто 326 тыс. т сверхвязкой нефти. В 2013 году добыто 145 тыс. т. Объектом промышленного освоения тяжелых нефтей является шешминский горизонт уфимского яруса Черемшано-Бастрыкской зоны.

В работе [13] нами показана неоднородность состава углеводородных скоплений по разрезу осадочных толщ разновозрастных отложений Ашальчинского месторождения: от уфимского яруса верхней перми до франкского яруса верхнего девона, включая углистые сланцы радаевско-бобриковского возраста и отложения доманиковой формации. Однако, несмотря на ряд характерных отличительных особенностей в свойствах и составе флюидах, извлекаемых из отдельных комплексов и в пределах каждого из них, по значениям ряда генетических показателей они принадлежат к одному генотипу. Об этом свидетельствует соотношение пристан/фитан и однотипное концентрационное распределение полициклических биомаркеров – стеранов и терпанов [45, 65, 66]. Распределение биомаркеров характерно для нефтей морского генезиса и подтверждает генетическое единство углеводородов пермского, каменноугольного и девонского возраста по разрезу данного месторождения. Исследованные образцы близки и по степени катагенетической зрелости (K_1 изменяется в пределах 0,46–0,55, а K_2 – 4,0–5,1), что является показателем также единой их геотермической истории. В связи с этим сделан вывод, что различия в физико-химических свойствах и составе флюидов по разрезу Ашальчинского месторождения обусловлены влиянием различных геологических и геохимических факторов. Так, строение осадочной толщи на территории месторождения (наличие грабенообразных прогибов – Амировского и Кузайкинского, разлома по данным сейсморазведки МОГТ, зон разуплотнения пород, с которыми связаны верейские и нижнекаменноугольные эрозионные врезы), способствовало вертикально-ступенчатой миграции нефти в зоны активного гипергенеза в поверхностных отложениях. В зависимости от расположения нефтевмещающих пород относительно современных и древних базисов эрозии и, в частности, относительно эрозионных врезов, способствующих активному водообмену в пределах залежи, происходило их разрушение, вследствие процессов вымывания углеводородов, химического окисления и биодegradации.

Олимпиадовское месторождение сверхтяжелой нефти и природных битумов (Олимпиадовская + Казмировская залежь), которое рассматривалось выше (раздел 1.3), расположено также как и Ашальчинское, на территории Альметьевского района Республики Татарстан вблизи дере-

вень Олимпиадовка, Борискино, Красная Поляна, в 45 км к северо-западу от г. Альметьевска. Месторождение выявлено в 1975 г. при вскрытии в шешминском горизонте песчаной пачки толщиной 17 м интенсивно пропитанной битумомом, в интервале 170–179 м. Проведенными работами установлено, что Олимпиадовская и Краснополянская залежи природных битумов контролируются самостоятельными одноименными поднятиями, разделенными между собой отрицательной структурой (прогибом). Испытания на приток пластовых флюидов на естественном режиме и с паротепловой обработкой пласта проведены в трех скважинах (скв. 247, 253, 260), пройденных в различных частях залежи. Всего в контуре Олимпиадовского месторождения пробурена 21 скважина – 3 поисково-разведочных на нефть, 8 структурных и 10 поисково-разведочных и разведочных на природный битум.

В тектоническом плане месторождение приурочено к гряде песчаных тел северо-западного простирания и контролируется Олимпиадовским седиментационным поднятием по кровле уфимского яруса. Поднятие образовано песками и песчаниками песчаной пачки шешминского горизонта, в купольной части поднятия, толщина которых достигает 21,5 м. Структура имеет ассиметричное строение. Основная продуктивная зона приурочена к присводовым частям месторождения, которая представлена рыхлыми интенсивно битумонасыщенными песчаниками, практически песком. Нефть Олимпиадовского месторождения характеризуется относительно невысокой плотностью (930,4–947 кг/м³) и вязкостью (1074,9–11651 мПа·с). Содержание смол в ней не превышает 24,93%, снижаясь в отдельных пробах до 10–12%. Содержание парафино-пафтенных кислот изменяется от 21,6 до 32,7%, а асфальтенов – от 4,3 до 7,5%. В нефти относительно невысокое содержание серы (1,9–2,77%), что значительно ниже, ее содержания в нефти Краснополянского месторождения. Химический анализ отобранных проб показывает, что по составу воды относится к сульфатно-натриевому типу. Анализ разведанности Олимпиадовского месторождения позволяет отнести его к детально разведанному. Прогнозируемый прирост запасов тяжелой нефти по категории $C_1 + C_2$ составляет 2916 тыс. т. – геологических, из них балансовых – 2737 тыс. т.

Екатериновское месторождение сверхтяжелой нефти и природных битумов (сейчас Южно-Екатериновская залежь). Екатериновское месторождение в отложениях уфимского яруса расположено на территории Черемшанского района Татарстана, между деревнями Яшауче и Карамышево. Месторождение выявлено в 1971 г., когда на Екатериновской структурной площади, был вскрыт интенсивно насыщенный пласт. Всего в районе месторождения пробурены 24 скважины, девять из которых в контуре залежи природных битумов. Испытания на приток пластовых флюидов из отложений уфимского яруса проведены в скв. 481 Клинской площади бурения.

В тектоническом плане месторождение расположено на западном склоне ЮТС по каменноугольным и девонским отложениям. По кровле уфимского яруса оно приурочено к структурной зоне северо-западного простирания, сложенной песчаными телами седиментационного генезиса. Залежь тяжелой нефти Екатериновского месторождения контролируется поднятием субмеридиональной ориентировки. Амплитуда поднятия относительно прилегающих прогибов составляет до 25 м. В купольной части поднятия толщина отложений песчаной пачки максимальна и составляет 31 м (скв. 482). Залежь расположена в купольной и прикупольной части ловушки и является пластовой сводовой. По характеру насыщения пластовыми флюидами в песчаной пачке выделяются битумонасыщенная и водобитумонасыщенные части. Битумонасыщенная часть сложена полимиктовыми песками и песчаниками, обладающими высокими фильтрационно-вишностными свойствами. В составе битумонасыщенной части пласта выделяют три зоны битумонасыщения – верхнюю, основную, переходную. Верхняя зона залегает непосредственно под «лингуловыми глинами» – покрывкой залежи (скв. 812). В составе верхней зоны битумонасыщения имеются два пропластка слабо битумонасыщенных, обводненных, толщина отложений которой составляет 3,3 м. Ниже слабосцементированных, кальцитизированных песчаников верхней зоны битумонасыщения, а там, где она отсутствует, непосредственно под покрывкой залежи, залегают рыхлые слабосцементированные, интенсивно битумонасыщенные пески и песчаники – основной зоны битумонасыщения. Основная зона битумонасыщения наименее затронута процессами выветривания (присводовая часть седиментационного поднятия). Пористость коллекторов основной зоны битумонасыщения высокая – более 30%. Битумонасыщенность к весу породы основной зоны битумонасыщения составляет от 7,60 до 14,48%. Наибольшая толщина продуктивного пласта на Екатериновском месторождении тяжелой нефти составляет 21,2 м (скв. 481). Распределение битумонасыщенности в переходной зоне носит более дифференцированный характер, чем для основной зоны битумонасыщения. Битумонасыщенность к весу породы в пределах от 4,5 до 7,6% мас. В разрезе переходной зоны битумонасыщения выделяются прослойки толщиной от 0,2 до 0,4 м слабо битумонасыщенных обводненных песчаников. Образование их связывается с процессами разрушения нефтяной залежи, но не исключается, что часть из них сингенетические. Нижняя граница переходной зоны битумонасыщения принимается условно за современный водо-битумный контакт (ВБК), который характеризуется слабой волнистостью. Особенностью этой части разреза является чередование зон со сравнительно высокими коллекторскими характеристиками и неколлекторов. Это связано, в первую очередь, с содержанием в песчаниках карбонатов в виде цемента базального типа. В слабокальцитизированных песчаниках этой

части разреза редко встречаются пласты с содержанием битума выше кондиционных значений. Пластовые воды уфимского яруса сильносоленоватые, гидрокарбонатно-натриевого типа, имеют плотность от 1002,3 до 1003,3 кг/м³. Содержание H₂S в них составляет от 298,5 до 634,9 мг/л. По степени изученности Екатериновское месторождение можно отнести к предварительно разведанным. Геологические его запасы по оперативному подсчету составляют 3191 тыс. т категории C₂, из них балансовые составляют 3097 тыс. т.

Углеводородный состав тяжелых высоковязких нефтей. С целью выявления особенностей генерации и признаков поступления глубинных углеводородов в поверхностные отложения пермского возраста были проведены комплексные геохимические исследования вышеуказанных объектов. В работе использовали как стандартные методы исследований, так и новейший, наиболее информативный метод – компьютеризированной хромато-масс-спектрометрии для определения состава высших полициклических биомаркерных углеводородов (стеранов, три-, тетра- и пентациклических терпанов), который, наряду с газовой хроматографией, нашел широкое применение в различных областях органической химии и нефтехимии [66, 69, 70, 83, 143].

Анализ проводился на квадрупольном хромато-масс-спектрометре фирмы Perkin Elmer «Q-MASS 910 Benchtop Mass Spectrometer». Использовали высокоэффективную кварцевую капиллярную колонку длиной 60 м, с внутренним диаметром 0,32 мм и 15 мкм слоем фазы ДВ-1701 (14% цианопропилфенилсиликон). Хроматографирование проводили в режиме линейного программирования температуры: от 60 до 280 °С, скорость подъема температуры до 90 °С – 15 °С/мин, до 280 °С – 10 °С/мин. Масс-спектрометрическая регистрация проводилась в режиме общего ионного тока (ТIC) и селективного режимного мониторинга с записью массфрагментограмм по характеристичным ионам m/z 71 (н-алканы), m/z 69 (н-алкены), m/z 149 (фталаты), m/z 191 (гопаны), m/z 217 (стераны). Идентификацию углеводородов выполняли с использованием литературных и библиотечных данных.

Несмотря на пространственную близость расположения месторождений в основной нефте-битумной Черемшано-Бастрыкской зоне нефти этих месторождений по содержанию и относительному распределению алканов нормального и изопреноидного строения, принадлежат к различным химическим типам: А¹, Б² и Б¹ [44]. На общей хроматограмме насыщенных углеводородов нефти Екатериновского месторождения (рис. 2.2 а) хорошо видна остаточная концентрация н-алканов относительно большого нафтенового «горба». Такая картина соответствует биодеградированному типу нефтей стадии Б¹, когда значительное количество н-алканов окислено, в основном, преобладают пентациклические тритерпаны ряда гопана C₂₇–C₂₉.

В нефти Ашальчинского месторождения типа Б² (рис. 2.2 б) n-алканы также отсутствуют при значительном содержании углеводородов изопреноидного строения C₁₄–C₂₀, среди которых максимальная концентрация приходится на пристан (C₁₉) и фитан (C₂₀). В нефти также присутствуют в заметных концентрациях пентациклические структуры – ряда гопапа.

Нефть Олимпиадовского месторождения (рис. 2.2 в) относится к парафинистому типу А¹, в ее составе присутствуют n-алканы состава C₁₂–C₃₅ и выше с максимальной концентрацией при C₁₇. Данный тип характерен для глубоких нефтей каменноугольных и девонских отложений. Масс-фрагментограммы по m/z 71 (рис. 2.3) подтверждают наличие алканов в составе исследованных нефтей и отличительный характер их распределения. На рис. 2.4 и 2.5 приведены масс-фрагментограммы углеводородных фракций нефтей по m/z 217 и m/z 191 для стеранов и терпанов, соответственно. Согласно современным представлениям (Петров, 1984; Waple, Machinaga, 1990), закономерности распределения биомаркеров в различных геологических объектах являются характерным для них «отпечатком пальцев» и дают возможность определить первичный генетический тип, природу исходного органического вещества и условия генерации углеводородов.

Состав и относительное распределение стеранов состава C₂₇–C₂₉ (m/z 217) и гопапов состава C₂₇–C₃₃ (m/z 191) в исследованных объектах подтверждает морской генезис исходного органического вещества [13, 65]. Содержание перегруппированных стеранов (диастеранов) в нефти Екатериновского месторождения типа Б¹ и Ашальчинского месторождения Б² невысокое (рис. 2 а,б). Сравнительно низкие и близкие значения показателя (DIA/REG), представляющего собой отношение перегруппированных стеранов к стеранам регулярного строения, для обоих образцов нефтей (0,36 и 0,47) дают основание полагать о связи их исходного органического вещества с бассейном преимущественно карбонатной седиментации. Содержание трициклических терпанов – обычное для морских нефтей. Значения отношения более стабильного C₂₇18α(R)-трисноргопана (T₈) к менее стабильному C₂₇17α(H)-трисноргопану (T_m) также низкие для этих нефтей (0,32 и 0,34). Напротив, высокие значения показателей DIA/REG = 0,91 и T₈/T_m = 0,50 отмечаются для нефти Олимпиадовского месторождения типа А¹ (рис. 2 в), подтверждая ее связь с нефтями глубоких девонских отложений [65]. В данной нефти высокое содержание трициклических терпанов, что характерно для состава нефтяных флюидов, претерпевших в термическое воздействие [45, 63, 94, 95, 113], в природных условиях или лабораторных экспериментах. Значения отношения адинтана к гопапу близки для нефтей, независимо от различий их химических типов (1,15–1,22).

Компонентный состав нефтей разных типов весьма неоднороден. Значительные различия наблюдаются в относительном содержании масел, смол и асфальтенов, что и находит своё отражение в их химических типах (табл. 2.1).

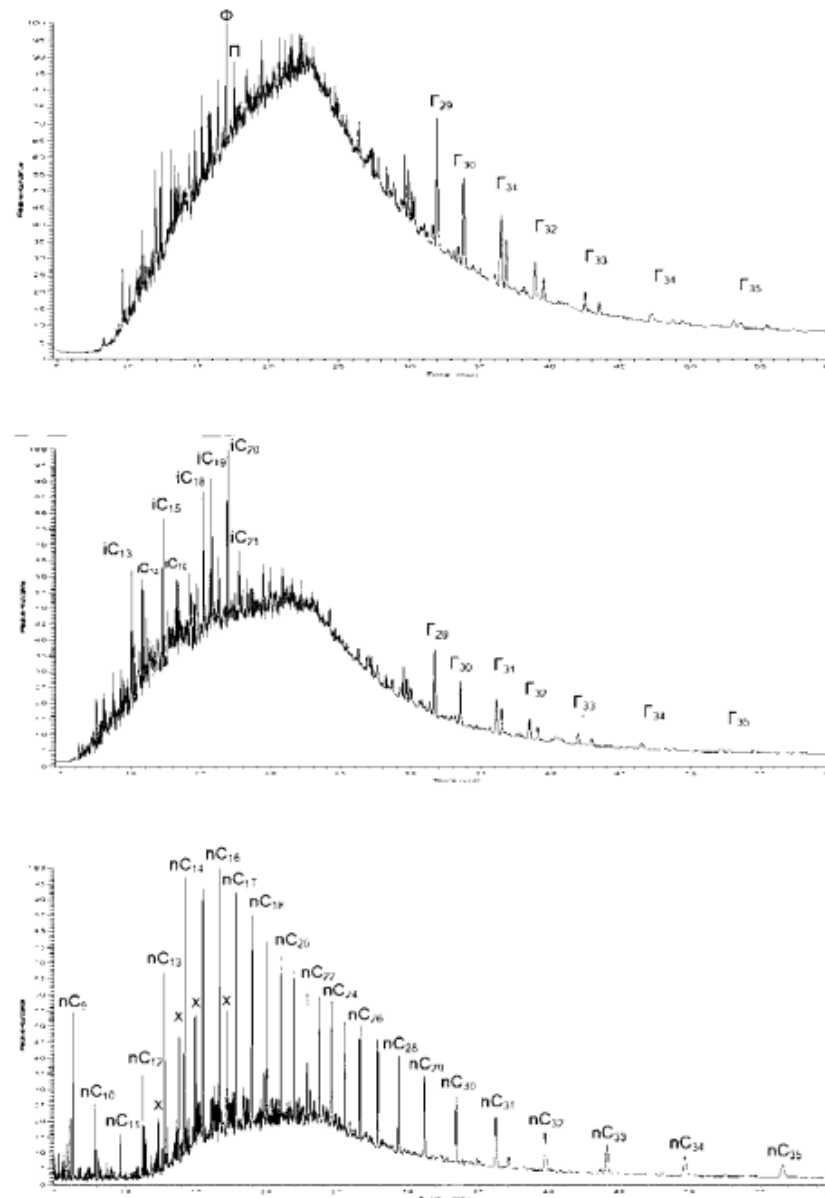


Рис. 2.2. Хроматограммы по ТИС углеводородных фракций тяжелых нефтей, месторождений: а) Екатериновского (тип Б¹), б) Ашальчинского (Б²), в) Олимпиадовского (тип А¹)

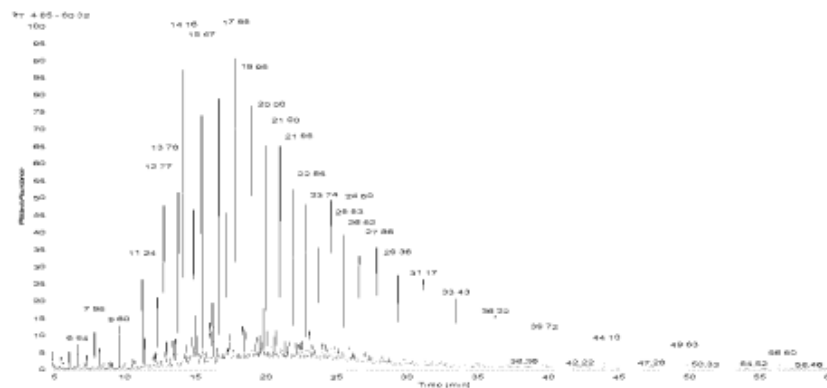
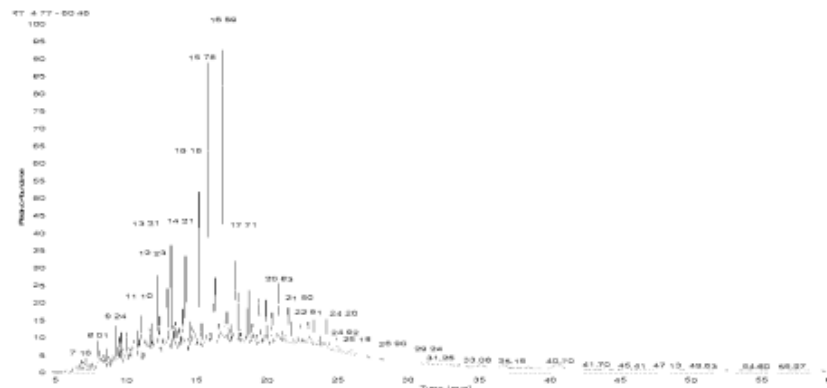
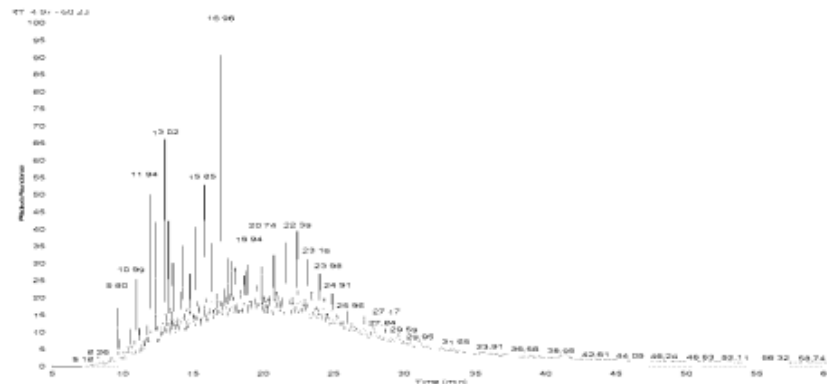


Рис. 2.3. Масс-фрагментогаммы по m/z 71 углеводородных фракций тяжелых нефтей: а) Екатерининского, б) Ашалчинского, в) Олимпиадовского месторождений

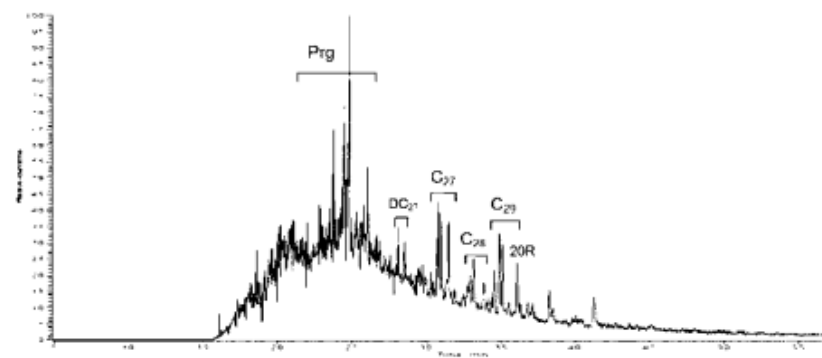
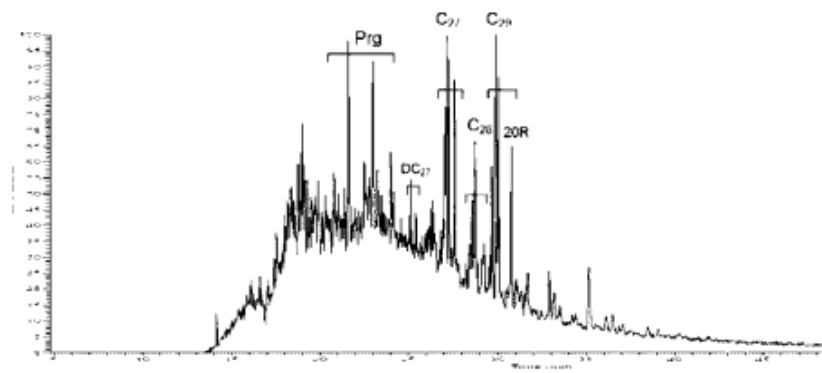
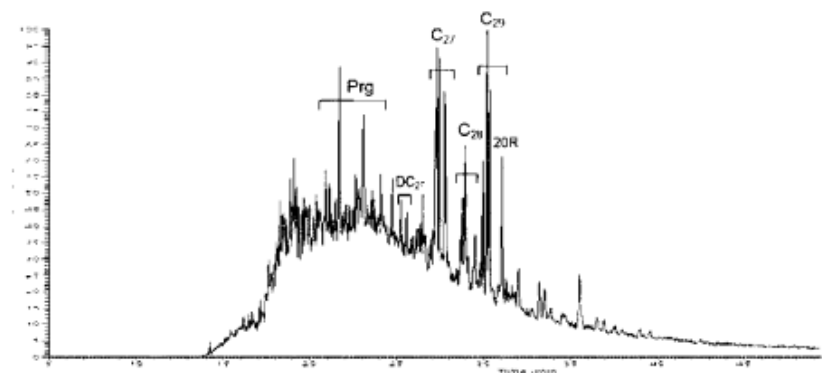


Рис. 2.4. Масс-фрагментогаммы по m/z 217 углеводородных фракций тяжелых нефтей: а) Екатерининского, б) Ашалчинского, в) Олимпиадовского месторождений

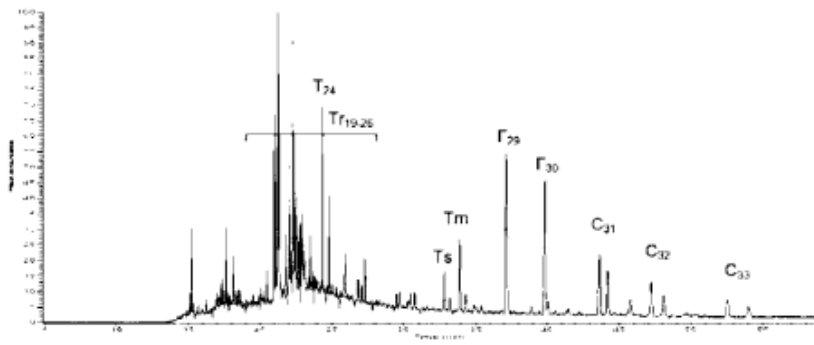
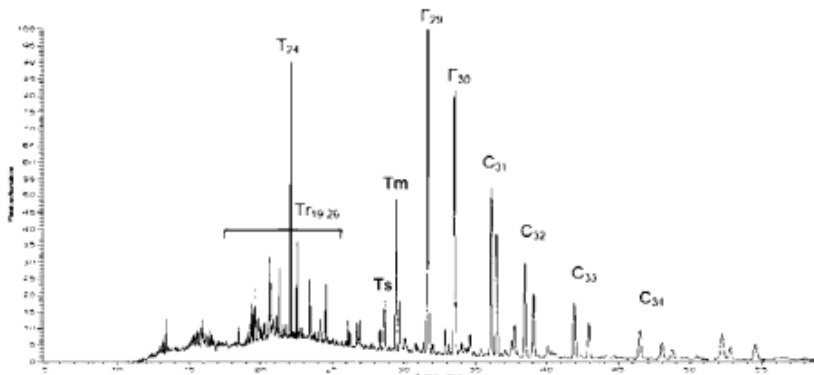
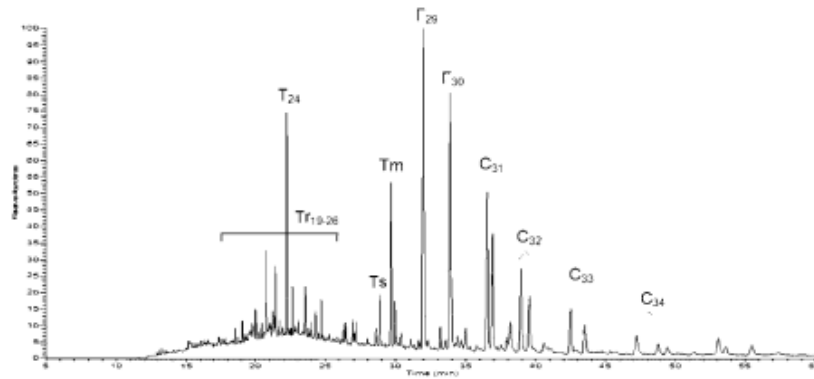


Рис. 2.5. Масс-фрагментограммы по m/z 191 углеводородных фракций тяжелых нефтей: а) Екатериновского, б) Ашалчинского, в) Олимпиадовского месторождений

Таблица 2.1 Общая характеристика и компонентный состав исследованных нефтей

№ п/п	Месторождение, № скважины	Глубина, м	Плотность g/cm^3 , 20 °С	$S_{общ}$ мас. %	Компонентный состав, мас. %					Химич. тип флюида
					УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.	
1	Екатериновское, 6072	315–325	1,0174	4,86	48,5	18,9	16,2	35,1	16,4	Б ¹
2	Ашалчинское, 195	82	0,9770	4,67	63,2	18,7	11,6	30,3	6,5	Б ²
3	Олимпиадовское, 247	128–228	0,9508	2,56	64,0	15,9	15,4	31,3	4,7	А ¹

Примечание: УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные; Асф. – асфальтены.

Определение компонентного состава экстрактов из пород проводили по методике [65] путем осаждения асфальтенов в 40-кратном по объему количеством петroleйного эфира с температурой кипения 40–70 °С и последующей отмывкой от мальтенов в аппарате Соклета. Далее деасфальтенизаты (мальтены) методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК разделили на углеводородную часть (масла) и две группы смол, обладающих различной полярностью: бензольные, вымываемые бензолом, и спирто-бензольные, вымываемые спирто-бензольной смесью.

Значительные различия исследованных нефтей наблюдаются в относительном содержании масел и асфальтенов. Содержание смол изменяется не так существенно. Наиболее легкой является нефть Олимпиадовского месторождения, а наиболее тяжелой Екатериновского месторождения, что находит своё отражение в значениях их плотности.

Таблица 2.2. Данные элементного состава и молекулярной массы тяжелых нефтей

№ п/п	Месторождение, № скважины	C	H	N	S	O*	H/C _{орг}	MM, m/z	V/Ni
1	Екатериновское, 6072	77,90	12,24	1,72	4,86	3,28	1,89	1700	5,8
2	Ашалчинское, 195	78,35	12,15	1,28	4,65	3,57	1,86	1580	3,0
3	Олимпиадовское, 247	66,73	12,19	1,05	2,56	17,47	2,19	650	2,5

* Содержание кислорода рассчитано по разности.

Нефти отличаются по элементному составу, молекулярной массе и содержанию микроэлементов (табл. 2.2). По данным элементного анализа наиболее парафинистой является нефть Олимпиадовского месторождения, она характеризуется меньшей молекулярной массой и большим содержанием никеля, по сравнению с ванадием, по сравнению с другими нефтями, о чем свидетельствуют значения показателя V/Ni . Наиболее высокое содержание серы и ванадия в нефти Екатериновского месторождения.

Структурный и фракционный состав асфальтенов. В последние годы неуклонно растёт интерес к асфальтенам, как важным компонентам сверхтяжёлых нефтей и природных битумов. По современным представлениям тяжелые нефти и природные битумы представляют собой сложные коллоидные системы, в которых дисперсионной средой являются масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены [46, 48, 50–54]. Высокомолекулярные соединения, в том числе асфальтены, склонны к образованию молекулярных ассоциаций, вследствие чего их химическое и физическое поведение в нефтяных системах не всегда предсказуемо и создает многие проблемы в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья. Характеристика асфальтенов всегда была предметом многих исследований, но изучение их проводилось, главным образом, с точки зрения их химической структуры и, в меньшей степени, вниманием исследователей обращалось на их фракционирование и характеристику полученных фракций. Тем не менее, в ряде последних работ [46–56] показано, что состав асфальтенов далеко неоднороден и фракции, выделенные из асфальтенов системой растворителей с возрастающими значениями полярности, отличаются молекулярной массой, содержанием металлов, растворимостью и другими характеристиками их состава и свойств.

В работе [55] представлены результаты исследования состава и свойств асфальтенов и выделенных из них фракций путем их фракционирования с использованием как чистых растворителей, гептан и толуол, так и их бинарных смесей, с увеличивающейся полярностью. На примере сверхтяжелой нефти Екатериновского месторождения и природного асфальтита Спиридоновского месторождения, относящихся к типу Б¹, показано, что асфальтены отличаются выходом и составом отобранных фракций. В продуктах фракционирования асфальтенов в ряду: от первой до четвертой фракции наблюдалось снижение величины отношения $N/C_{ар}$, что говорит об увеличении степени ароматизации асфальтенов, по мере увеличения полярности системы растворителей: от гептана к толуолу. В исследованных фракциях возрастала концентрация свободных радикалов R^* , и возрастало значение показателя, характеризующего отношение содержания свободных радикалов (R^*) к содержанию четырехвалентного ванадия (V^{+4}), входящего в основном в структуру ванадилпорфириновых комплексов. В последней, нерастворимой в толуоле фракции, отмечалось

наименьшее содержание углерода, водорода и серы и наибольшее содержание минеральных компонентов: фосфора, кремния, алюминия и железа, что свидетельствует о заметном присутствии в составе нерастворимых асфальтенов минеральных компонентов. На присутствие минеральных частиц в асфальтенах указывалось в работе [51]. Содержание серы в них также меньше, чем в других фракциях.

Сопоставление составов гептановых фракций Екатериновской сверхтяжелой нефти и Спиридоновского асфальтита показало (рис. 2.6), что в их составе, как и в мальтенах исходных флюидов, присутствуют масла, смолы бензольные и спиртобензольные, но по компонентному составу они отличаются, как между собой, так и от мальтенов этих флюидов (рис. 2.6). Состав гептановых фракций на 80% состоит из смол, вымываемых бензолом и спирто-бензольной смесью, взятой в соотношении 1:1. Так, содержание масел в гептановой фракции асфальтенов екатериновской нефти (20,47%), сопоставимо с их содержанием в мальтенах спиридоновского битума (23,47%), в гептановой фракции асфальтенов спиридоновского битума содержание масел несколько ниже – 16,95%.

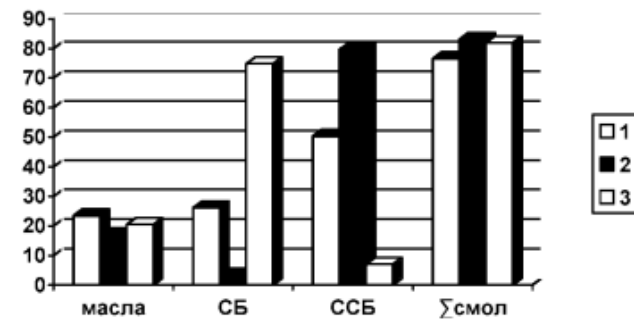


Рис. 2.6. Диаграмма распределения компонентов: 1 – в мальтенах спиридоновского битума; 2 – в гептановом экстракте с асфальтенов спиридоновского битума; 3 – в гептановом экстракте с асфальтенов екатериновской нефти

Хроматограммы фракций масел из гептановых экстрактов асфальтенов (рис. 2.7), показывают наличие в их составе n -алканов состава C_{10} – C_{38} и выше. Видны отличительные особенности состава n -алканов и характера их распределения. В асфальтенах екатериновской нефти, по сравнению со спиридоновским асфальтитом, наряду с относительно низкомолекулярными n -алканами состава C_{10} – C_{16} , присутствуют твердые высокомолекулярные n -алканы состава C_{30} – C_{46} и выше. Как известно, асфальтены составляют частицы нерегулярной формы (мицеллы), которые имеют тенденцию к образованию сложных надмолекулярных структур в нефтяных

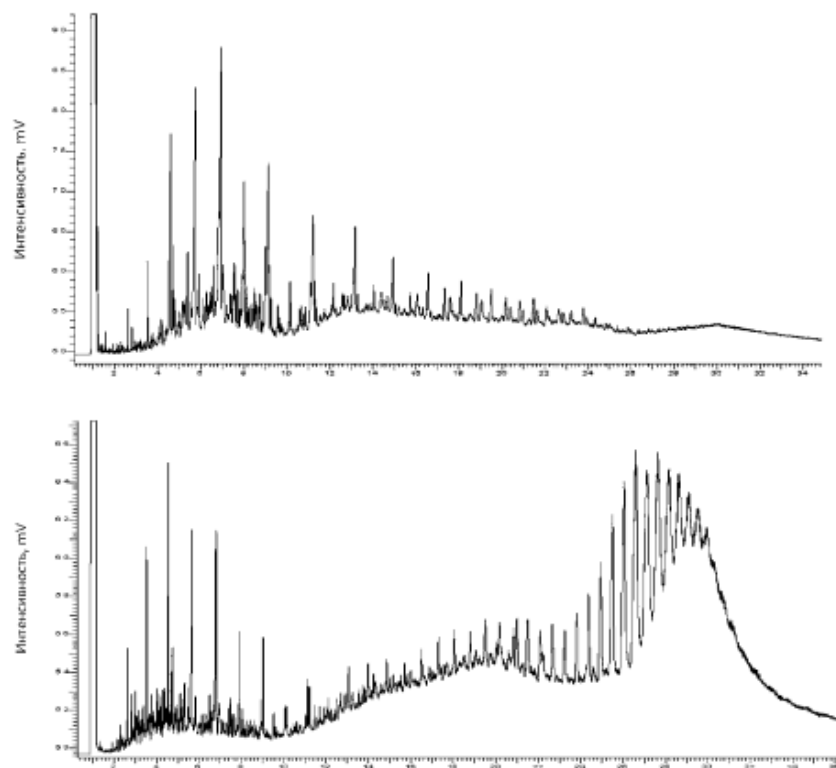


Рис. 2.7. Хроматограммы гептановых экстрактов с асфальтенов (фракция А): а) спиридоновский битум; б) екатериновская нефть

системах [47, 48]. Можно полагать, что под воздействием алифатического растворителя (гептана) из асфальтенов удаляются ассоциированные с ними высокомолекулярные нефтяные компоненты мальтеновых фракций – масла, в том числе, n-алканы, а также смолы бензолные и спирто-бензолные, что приводит к разрушению их надмолекулярных структур.

На основании этих исследований сделан вывод, что в структуре асфальтенов тяжелых нефтей и природных битумов присутствует ассоциированная с ними углеводородная фракция, включающая кристаллы парафинов, а также нерастворимая в толуоле органическая фракция, содержащая углистые вещества и кристаллические структуры, характерные для минералов, состав которых зависит от исходного типа флюида. Сделано также предположение о том, что минералы могут служить зародышевой фазой при формировании ассоциатов асфальтенов в дисперсных нефтяных и битумных системах. Поскольку, различия в составе

и свойствах отдельных фракций асфальтенов, выделенных смесью растворителей (гептан : толуол) с увеличивающейся полярностью, не столь существенны, то деление на множество фракций представлялось нам не целесообразным. Это согласуется с мнением авторов работы [50], что асфальтены состоят из двух основных фракций, содержащих неколлоидные и коллоидные асфальтены. С учетом вышеизложенного асфальтены были разделены на три фракции: фракцию А, содержащую неколлоидные асфальтены, вымываемые длительной экстракцией гептаном, фракцию Б, содержащую коллоидные асфальтены, растворимые в толуоле и фракцию В, включающую нерастворимый в толуоле остаток.

Таблица 2.3. Данные элементного состава асфальтенов нефтей и их фракций: А (гептановая), Б (толуольная), В (нерастворимая)

Асфальтены	Содержание фракции, % мас.	Элементный состав, %									
		C	H	N	P	S	O	Si	Al	Fe	H/C _{ит}
<i>Екатериновское месторождение</i>											
Исходные	100	75,01	7,73	5,0	0,57	9,27	0,41	0,51	0,49	1,01	1,24
А	13,19	80,76	10,06	0,87	0,16	5,79	1,8	0,14	0,14	0,28	1,50
Б	86,36	77,17	8,23	0	0,53	4,36	7,79	0,49	0,47	0,96	1,28
В	0,45	28,48	1,93	0	6,49	2,29	37,58	5,88	5,65	11,7	0,81
<i>Ашальчинское месторождение</i>											
Исходные	100	80,80	7,79	2,91	0,25	5,82	1,53	0,23	0,22	0,45	1,16
А	9,07	81,37	9,69	1,28	0	7,66	0	0	0	0	1,43
Б	90,35	83,70	8,65	0,23	0	6,37	1,05	0	0	0	1,24
В	0,58	71,23	5,24	8,30	2,05	4,77	2,92	0	1,79	3,70	0,88
<i>Олимпиадовское месторождение</i>											
Исходные	100	75,34	7,59	4,06	0,36	7,41	3,95	0,33	0,31	0,65	1,21
А	9,70	74,0	9,73	1,53	0,28	7,26	6,21	0,25	0,24	0,50	1,58
Б	87,58	83,46	8,79	0,09	0	5,05	2,61	0	0	0	1,26
В	2,72	21,33	2,19	9,02	7,16	4,05	30,64	6,48	6,23	12,9	0,64

Результаты проведенных исследований асфальтенов из тяжелых нефтей разных типов Б¹, Б² и А¹ (табл. 2.3) выявили отличительные особенности состава их асфальтенов и подтвердили полученные ранее результаты, что асфальтены, осажденные петролейным эфиром по стандартной методике, далеко неоднородны по своему составу и отличаются по содержанию отдельных фракций. Асфальтены гептановой фракции А (неколлоидные), по сравнению с толуольной фракцией Б (коллоидные асфальтены), содержат больше водорода и серы, меньше азота и металлов и имеют более высокие

значения $N/C_{\text{ост}}$, что согласуется с данными работы [50]. В нерастворимых в толуоле остатках отношение $N/C_{\text{ост}}$ в основном, значительно ниже, чем у исходных асфальтенов, что обусловлено относительно высоким содержанием углерода. Это свидетельствует о более карбонизированной их структуре. Выявляются некоторые особенности состава нерастворимых фракций исследованных асфальтенов по содержанию углерода и водорода. Так в асфальтенах сверхтяжелых нефтей Екатериновского и Олимпиадовского месторождений на долю углерода и водорода приходится менее 50% состава нерастворимой части. В составе аналогичной нерастворимой фракции ашальчинской нефти содержание углерода и водорода значительно выше. В ней отмечается достаточно высокое присутствие микроэлементов, входящих в состав породообразующих минералов.

Отличительные особенности элементного состава исходных асфальтенов и их фракций находят свое отражение в ЭПР спектрах, отличающихся друг от друга интенсивностью сигналов, полученных от соединений четырехвалентного ванадия (V^{4+}) и углеродных радикалов (R^*) [56], что следует из диаграмм, представленных на рис. 2.8. Наблюдается тенденция увеличения концентрации свободных радикалов в ЭПР спектрах нерастворимых асфальтенов, по сравнению с исходными асфальтенами и их толуольными фракциями. В этом же направлении увеличивается величина отношения R^*/V^{4+} . ЭПР-спектры снимали на спектрометре ЭПР SE/X-2544 фирмы «RadioPAN» в диапазоне изменения магнитного поля от 0 до 5000 эрстед (500 мТ).

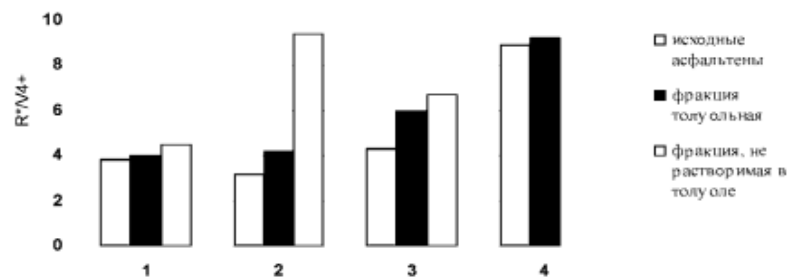


Рис. 2.8. Диаграмма изменения значений показателя R^*/V^{4+} в асфальтенах и их фракциях: 1 – Спиридоновское месторождение (асфальтит); 2 – Екатериновское месторождение (нефть); 3 – Ашальчинское месторождение (нефть); 4 – Олимпиадовское месторождение (нефть)

Аномально высокая концентрация свободных радикалов наблюдается в ЭПР спектре нерастворимой фракции асфальтенов спиридоновского битума (рис. 2.9 а), подтверждая наличие в ее составе карбонизированных структур. Это согласуется с достаточно высоким содержанием в нераство-

римом остатке углерода (62,99%). Кроме того, на спектре нерастворимого остатка асфальтенов данного битума наблюдаются сигналы, характерные для ионов Mn^{2+} , которые отсутствуют в ЭПР спектрах других асфальтенов (рис. 2.9 б). Присутствие марганца, так же, как и Al, Fe, Si свойственно породообразующим минералам [56].

Можно полагать, что нерастворимая часть асфальтенов спиридоновского асфальтита представляет собой органоминеральный комплекс, который образовался при взаимодействии его высокомолекулярных компонентов с минеральными компонентами битумовмещающей по-

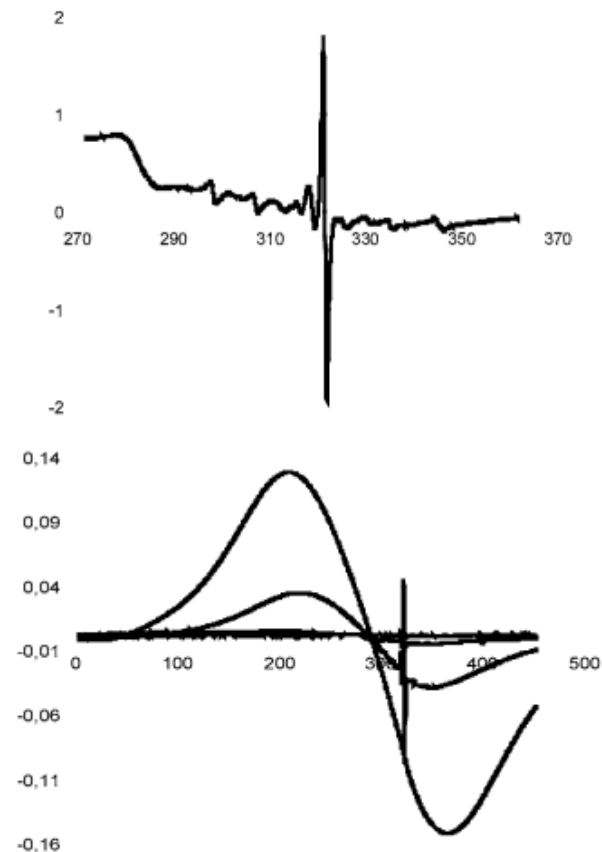


Рис. 2.9. ЭПР спектры фракций асфальтенов: нерастворимых в толуоле: 1 – Спиридоновское месторождение (асфальтит); 2 – Екатериновское месторождение (нефть); 3 – Ашальчинское месторождение (нефть); 4 – Олимпиадовское месторождение (нефть), а) спектр, снятый в диапазоне от 260 до 360 мТ; б) спектры, снятые в диапазоне от 0 до 500 мТ

роды в процессе формирования и преобразования данной залежи в поверхностных отложениях осадочной толщи. Более подробно состав Спиридоновского битума будет рассмотрен ниже. В отличие от спектра нерастворимой фракции асфальтенов спиридоновского асфальтита, на спектрах аналогичных фракций тяжелых нефтей наблюдаются сигналы, соответствующие окислам и гидроокислам железа (рис. 2.9). Наибольшая их концентрация характерна для нерастворимого остатка парафинистой нефти Олимпиадовского месторождения, о чем свидетельствует наличие на ЭПР спектре широкого пика с высокой интенсивностью в области от 0 до 500 мТ (обр. 4). Меньшее содержание окислов железа в нерастворимой фракции асфальтенов ашальчинской нефти. В аналогичной фракции асфальтенов екатериновской нефти, как и в асфальтенах спиридоновского асфальтита, окислы железа практически отсутствуют (рис. 2.9 б).

Особенности состава асфальтенов исследованных флюидов отражаются и в различных значениях молекулярных масс выделенных из них фракций (рис. 2.10). Молекулярная масса асфальтенов определена методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) на масс-спектрометре фирмы Bruker серии Ultraflex III TOF/TOF с время-пролетным анализатором, на матрице 2,5-дигидроксибензойной кислоты. Гептановые фракции асфальтенов характеризуются более низкими значениями молекулярных масс (700–1200), по сравнению с их толуольными фракциями (1600–1800). Асфальтены толуольных фракций из нефтей разных типов достаточно близки по молекулярной массе. Следовательно, можно предположить, что основная толуольная фракция Б асфальтенов,

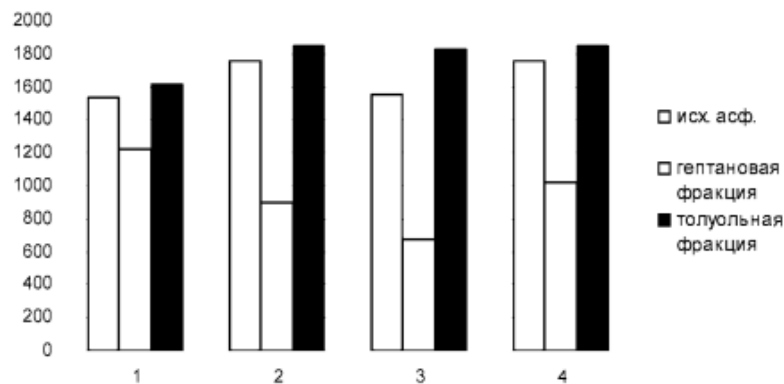


Рис. 2.10. Диаграмма молекулярных масс (MALDI) исходных асфальтенов и их фракций: 1 – Спиридоновское месторождение (асфальтит); 2 – Екатериновское месторождение (нефть); 3 – Ашальчинское месторождение (нефть); 4 – Олимпиадовское месторождение (нефть)

очищенная от высокомолекулярных углеводородов и минеральных включений, представляет собой первичную структуру, унаследованную от исходных миграционных нефтей. А фракции А и В, одна из которых содержит высокомолекулярные углеводороды, а другая – органоминеральные комплексы, представляют собой вторичные продукты, ассоциированные в структуре асфальтенов в процессах формирования и преобразования миграционных углеводородов в пермских отложениях.

Структурные особенности асфальтенов были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции, который широко применяемый для изучения кристаллических и углеродистых веществ [141] и позволяющий определять долю аморфной и кристаллической фаз в асфальтенах. Анализ асфальтенов проведен порошковым методом на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения в режиме шагового сканирования. Проба предварительно растиралась до состояния тонкого порошка, проходящего через сито 0,01 мм, затем помещалась в стандартную кварцевую кювету глубиной 0,25 мм и диаметром 24 мм. Во время съемки проба вращалась в собственной плоскости со скоростью 30 об/мин. Дифрактограммы исследованных образцов сняты при следующем режиме работы прибора: напряжение на рентгеновской трубке 40kV, сила тока 30 mA, шаг сканирования 0,05°, экспозиция в точке – 1 сек, интервал съемки 3–65 °2 θ .

Полученные дифрактограммы (рис. 2.11), имеют вид, характерный для рентгеноаморфной фазы с двумя широкими максимумами: широким диффузионным пиком с максимумом $2\theta = 16\text{--}19^\circ$, характеризующим алифатическую составляющую их структуры, и пиком с максимумом $2\theta = 24\text{--}26^\circ$, отражающим наличие в их структуре ароматической составляющей. Асфальтены всех трех нефтей разных типов характеризуются преимущественным содержанием алифатической компоненты. Однако можно отметить, что наибольшее же содержание ароматической компоненты характерно для асфальтенов олимпиадовской нефти. Асфальтены екатериновской и олимпиадовской нефтей отличаются наличием в них дополнительных кристаллических фаз (рис. 2.11 кривые 1 и 2), которые по предварительному анализу интерференционных пиков с применением порошковой базы данных PDF-2, соответствуют в асфальтенах екатериновской нефти кальций-содержащим соединениям, а в асфальтенах олимпиадовской нефти – железосодержащим минералам [57].

Высокое содержание металлов и гетероатомов в тяжелых нефтях и природных битумах существенно влияет на процессы их добычи и переработки и качество конечных продуктов. Поэтому для правильной организации технологических процессов освоения тяжелых нефтей и природных битумов конкретных месторождений необходимо знать содержание в их составе гетероэлементов и металлов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) исследованы закономерности распределения серы и



Рис. 2.11. Дифрактограммы асфальтенов нефтей из месторождений: 1 – Олимпиадовское; 2 – Екатеринбургское; 3 – Ашальчинское

микроэлементов – Fe, V, Ni в асфальтенах и их фракциях. Исследования основных микроэлементов выполнены на энергодисперсионном спектрометре EDX-800HS2 с Rh детектором [144].

Результаты исследований показали, что, независимо от типа исходных нефтей месторождений, наблюдается общая закономерность распределения в их составе серы и основных микроэлементов (рис. 2.12). Максимальное содержание серы характерно для гептановых фракций (фр. А), состоящих в основном из спирто-бензольных смол (40–80%) и в целом характеризующихся наименьшей молекулярной массой, по сравнению с исходными асфальтенами и их толуольными фракциями. Толуольные фракции (фр. Б) представляют собой основную часть структуры асфальтенов и характеризуются наибольшей молекулярной массой. В этих фракциях в основном концентрируются микроэлементы V и Ni, которые в асфальтенах находятся в виде порфириновых и других комплексов. В толуольных фракциях отмечается также высокая концентрация серы и железа. Основная часть серы в асфальтенах присутствует в алкилсульфидных, тиациклановых и тиофеновых структурах, а также в составе мостиков, соединяющих нафтеновые и ароматические кольца. Асфальтены способны образовывать комплексы с сульфидами и оксидами железа, которые в большом количестве присутствуют в породах нефтяных и битумных коллекторов [145].

Возможно, способность асфальтенов к таким ассоциациям определяет высокое содержание железа в их толуольных фракциях и нерастворимых остатках (фр. В). Асфальтены также могут вступать в ассоциативные взаимодействия с высокомолекулярными компонентами нефти с обра-

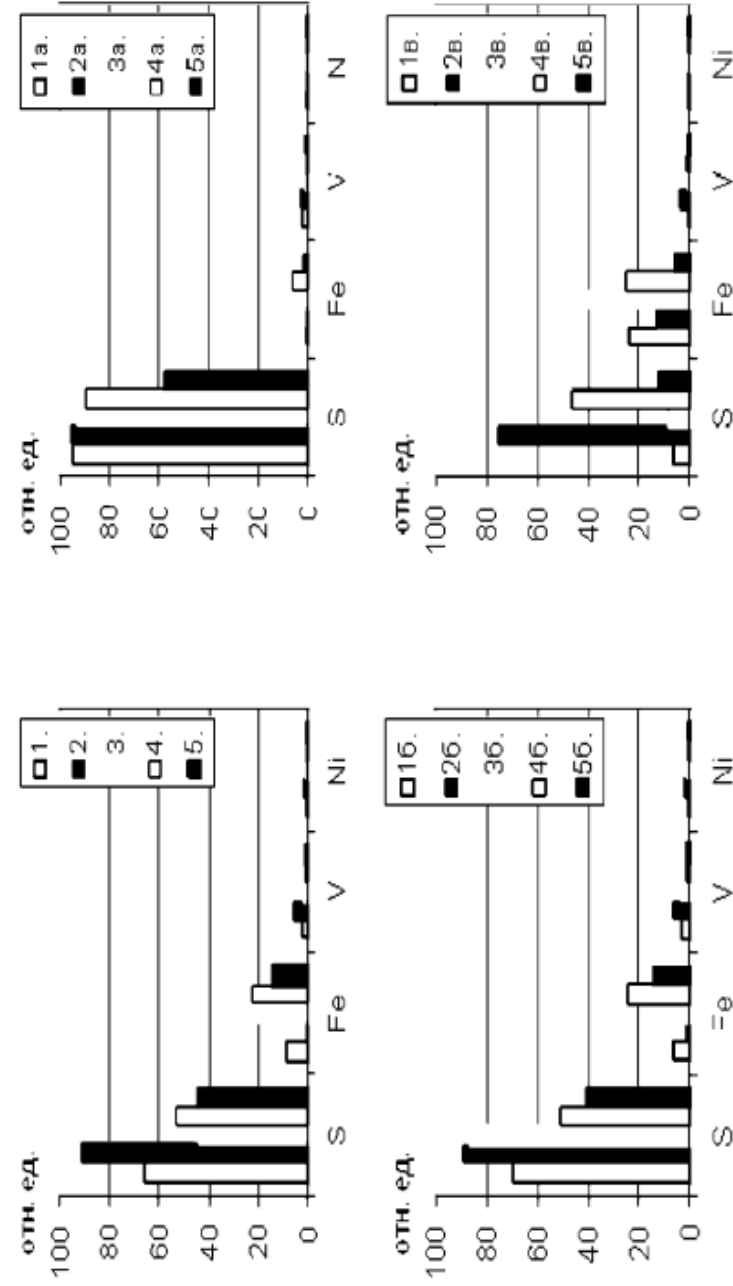


Рис. 2.12. Диаграммы распределения содержания S, Fe, V, Ni в асфальтенах и их фракциях: А – исходные асфальтены; а) гептановая фракция; б) толуольная фракция; в) фракция нерастворимых асфальтенов. Тяжелые нефти: 1 – екатериновская, 2 – ашальчинская, 3 – олимпиадовская; 4 – спиритоновская асфальтит, 5 – асфальтит Пич-Лейк

зованием надмолекулярных структур. Можно полагать, что гептановые фракции асфальтенов, обогащенные спирто-бензольными смолами, в которых концентрируется большая часть гетероатомов, являются составной частью их надмолекулярных структур. При этом сера, присутствующая в гептановых фракциях, в комплексе с иными взаимодействиями, способствует их образованию. Установлено, чем больше содержание серы в исследованных фракциях асфальтенов, тем меньше в них содержание железа. Наблюдается высокая корреляционная связь между содержанием в ванадия и никеля. Таким образом, выявленные особенности и закономерности распределения общей серы и металлов – Fe, V, Ni в асфальтенах тяжелых нефтей и их фракциях дают основание полагать, что сера и железо, наряду с никелем и ванадием, играют важную роль в образовании надмолекулярных структур асфальтенов.

Как было сказано выше, асфальтены в большом количестве содержатся в высоковязких нефтях и природных битумах, существенно влияя на процессы их добычи и переработки. В частности, асфальтены являются источником коксообразования в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья тепловыми методами [71–79]. Поэтому очень важным представляется детальное исследование состава и свойств асфальтенов, для чего используются различные физико-химические методы анализа. Одним из методов исследования твердых образцов является сканирующая электронная микроскопия, позволяющая получать данные о микроструктуре их поверхности [146].

С применением метода сканирующей электронной микроскопии нами были исследованы морфологические особенности поверхности исходных асфальтенов и их фракций: гептановой (фр. А), толуольной (фр. Б) и нерастворимого остатка (фр. В) [147]. На рис. 13 представлены микрофотографии поверхности асфальтенов и их фракций из нефти Екатериновского и Олимпиадовского месторождений. Фракции А исследуемых асфальтенов (рис. 2.13, 1а и 2а) характеризуются определенной неоднородностью гранулометрического состава и разнообразием форм частиц асфальтенов. Примечательным является наличие в них пор размером примерно 0,5–1 мкм. Размер частиц близок, составляет примерно от 2 до 15–20 мкм. На фотографии данной фракции наблюдается гладкая поверхность, с выделением на ней мицелл асфальтенов и с включением некоторых неорганических частиц, контрастирующих с этой поверхностью беловатые включения, вероятно, являющиеся кристаллоподобными образованиями высокомолекулярных парафинов. На фотографии гептановой фракции екатериновской нефти наблюдается наличие организованных скоплений кристаллического характера. Наличие высокомолекулярных n-алканов в ее гептановой фракции подтверждено методом газовой хроматографии (рис. 2.7), а наличие кристаллов парафинов данными, полученными методом порошковой рентгеновской дифракции (рис. 2.11).

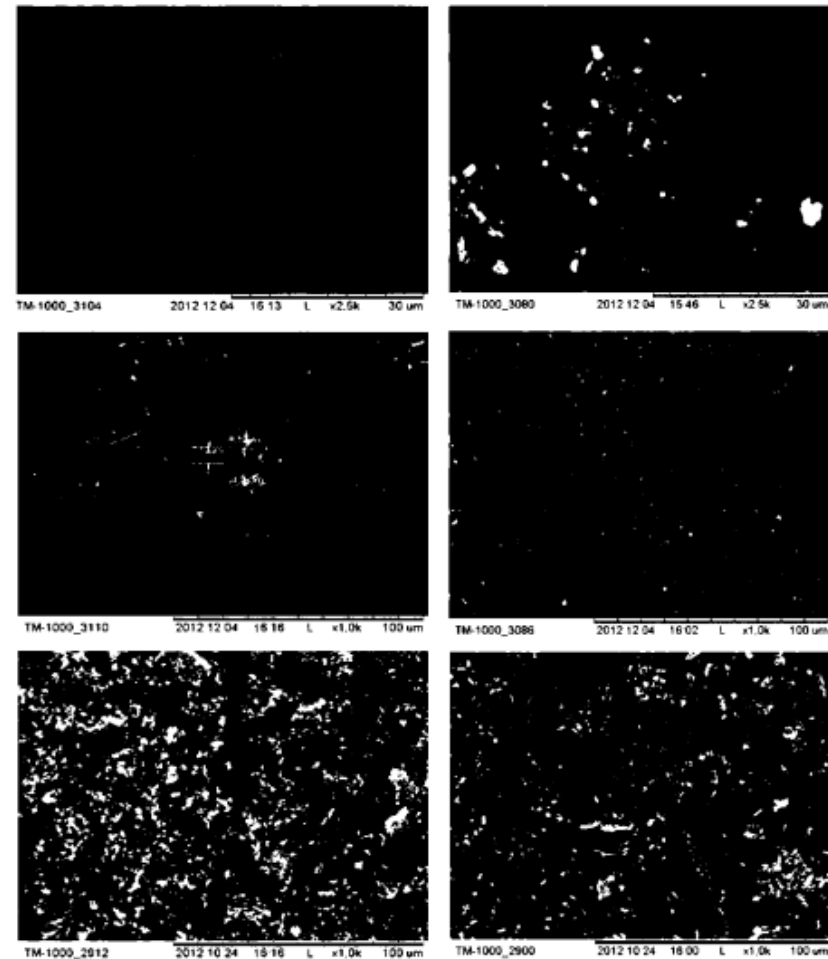


Рис. 2.13. Структура поверхности асфальтенов и их фракций методом сканирующей электронной микроскопии, с увеличением $\times 1000$: 1 – екатериновская нефть; 2 – олимпиадовская нефть; 1а и 2а – фр. А; 1б и 2б – фр. Б; 1в и 2в – фр. В

Структура поверхности асфальтенов толуольных фракций Б (рис. 2.13, 1б и 2б) представлена довольно мелкими (в среднем, 3–7 мкм) – для асфальтенов олимпиадовской нефти, и более крупными (в среднем, 4–10 мкм) – для асфальтенов екатериновской нефти – острыми частицами. Однако, гранулометрический состав толуольной фракции асфальтенов олимпиадовской нефти более однороден. Очевидно, это связано с

ее химическим составом. Тoluольная фракция данной нефти, по сравнению с другими, характеризуется более низким значением показателя H/C_{ar} и более высоким значением показателя R^*/V^{41} (по данным ЭПР 9,21 против 4,21), что указывает на более конденсированную ее ароматическую структуру. В то же время, толуольные фракции всех исследованных асфальтенов близки по молекулярной массе, определенной методом MALDI – порядка m/z 1850, что дает возможность утверждать о том, что в целом данные фракции близки между собой по структуре и свойствам и это подтверждается однородной структурой их поверхности.

В нерастворимых остатках фракции В, судя по микрофотографиям их поверхности (рис. 2.13, 1в и 2в), помимо основного вещества присутствуют и включения различных микроэлементов и минералов, некоторые из них – в виде кристаллов. Наличие в относительно большом количестве микроэлементов в нерастворимых остатках согласуется с другими работами [50] и подтверждается данными элементного и микроэлементного состава.

Таким образом, исследования выявили отличительные особенности не только углеводородного состава тяжелых высоковязких нефтей разных типов и из разных месторождений, но и отличительные особенности фракционного и структурного состава их асфальтенов. Показана принципиальная возможность применения различных физико-химических методов для получения верифицируемых сведений о их структурном составе и свойствах. Исследования показали, что асфальтены представляют собой сложные системы, характеризующиеся неоднородностью состава и свойств, и отличительные особенности их свойств несут информацию об их геохимической истории, которую только надо уметь прочитывать.

2.2. Процессы формирования состава твердых битумов – асфальтитов: Спиридоновского месторождения (Татарстан) и битумного озера Пич-Лейк (Тринидад и Табаго)

На территории Татарстана в пермских отложениях, наряду с залежами и месторождениями тяжелых высоковязких нефтей типа: Ашальнинского, Екатериновского и Олимпиадовского, широко развиты битуминозные породы, в отдельных районах, имеющие выход на дневную поверхность, содержащие полувязкие и твердые битумы – асфальты и асфальтиты [12, 13]. Характерной особенностью их залежей является залегание в верхней части осадочной толщи, в зоне воздействия гипергенных факторов. Большинство работ по нефтяной геологии этих районов посвящено выяснению условий образования залежей битумов и битумопроявлений под углом зрения первичного или вторичного их залегания в тех или иных отложениях, поскольку от решения этого вопроса зависит оценка пер-



Рис. 2.14. Битумное озеро Пич-Лейк

спектив нефтеносности Урало-Поволжья и, в частности, территории Татарстана. Но до сих пор многие вопросы относительно их генезиса остаются дискуссионными. В плане изучения природы твердых асфальтитов, залегающих в верхней осадочной толще, в данной работе представлены результаты сравнительных исследований углеводородного состава двух образцов природных битумов – асфальтитов из Спиридоновского месторождения Республики Татарстан [58, 59] и битумного озера Пич-Лейк (Тринидад и Тобаго), происхождение которого связывают с глубинным источником генерации углеводородов.

Битуминозные породы Спиридоновского месторождения с битумонасыщением от 1,4 до 8,4%, по усредненным данным – 4,5%, залегают на глубинах до 30 м в приповерхностных отложениях пермской системы [41, 42], имеющих выход на дневную поверхность. Основную часть продуктивной толщи слагают песчаники, мощность которых изменяется от 4,5 до 15,2 м, составляя в среднем 8,9 м. На месторождении проводилась опытная карьерная разработка с извлечением битуминозного песка, используемого в основном в дорожном строительстве. Нами показано [60], что асфальтит Спиридоновского месторождения, представляющий собой практически концентрат асфальтенов, стабилизированный в течение мно-

гих миллионов лет, в качестве дисперсного наполнителя улучшает свойства дорожных битумов и позволяет структурировать остатки тяжелых нефтей до товарных битумов требуемых марок.

Для производства дорожных битумов в Калифорнии (США) широко используется асфальтит, извлекаемый из естественного крупнейшего в мире битумного озера Пич-Лейк (*Pitch Lake* – битумное озеро) [59]. По имеющейся информации, это уникальное месторождение, состоящее из высококачественного природного асфальта, имеющего выход на дневную поверхность, расположенное на территории островного государства Тринидад и Тобаго в южной части Карибского моря недалеко от побережья Венесуэлы. Битумное озеро имеет площадь около 40 га и глубину около 80 м, запасы которого оцениваются в млн. тонн, десятки тысяч из которых добываются каждый год. При текущем уровне добычи озеро будет являться возобновляемым источником асфальта на протяжении 400 лет. Относительно его происхождения известно, что впадина, на которой образовалось озеро, некогда была кратером вулкана и до сих пор соединена с его жерлом. Именно оттуда на поверхность поднимается нефть, которая по мере своего продвижения вверх теряет часть своих летучих веществ, постепенно превращаясь в жидкий асфальт.

Образцы битуминозных пород экстрагировали в аппарате Соклета смесью растворителей: бензол – изопропиловый спирт – хлороформ, взятых в равных долях. Выход битума из пород Спиридоновского месторождения составлял 2,64%, а из пород битумного озера Пич-Лейк – 61,04%. Исследованные битумы отличаются компонентным составом (рис. 2.15).

Спиридоновский битум с плотностью 1,0955 г/см³ и содержанием серы 4,85% из-за низкого содержания масел (8,7%) и высокого содержания асфальтенов (60,7%) представляет собой хрупкий аморфный материал чер-

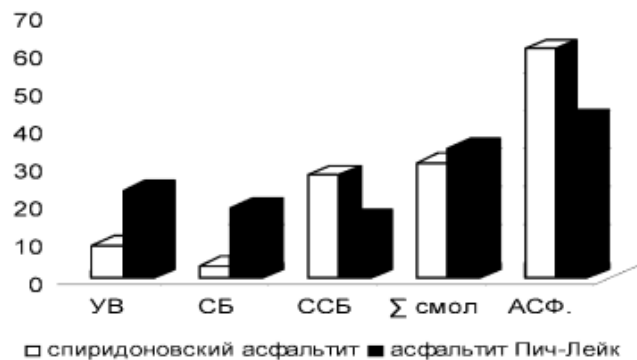


Рис. 2.15. Диаграмма распределения компонентов в составе исследованных битумов

ного цвета. Содержание спирто-бензольных смол в асфальтите в восемь раз больше содержания смол бензольных (27,3 против 3,3%), содержание последних крайне низкое. В асфальтите из озера Пич-Лейк с несколько меньшей плотностью 1,0268 содержание масел более чем в два раза выше (23,57%) и, следовательно, ниже содержание смолисто-асфальтеновых компонентов. Суммарное содержание смол близко к их содержанию в спиридоновском асфальтите, но в отличие от него, смолы бензольные (18,61%) преобладают над смолами спирто-бензольными (15,88%), что характерно для нефтей терригенно-карбонатных фаций глубинных горизонтов [61–63]. Содержание асфальтенов также высокое – 42,18%.

По данным хромато-масс-спектрометрии наблюдаются специфические различия в углеводородном составе исследованных битумов (рис. 2.16). Хроматограмма углеводородной фракции (масел) асфальтита Пич-Лейк по общему ионному току в области элюирования n-алканов средней моле-

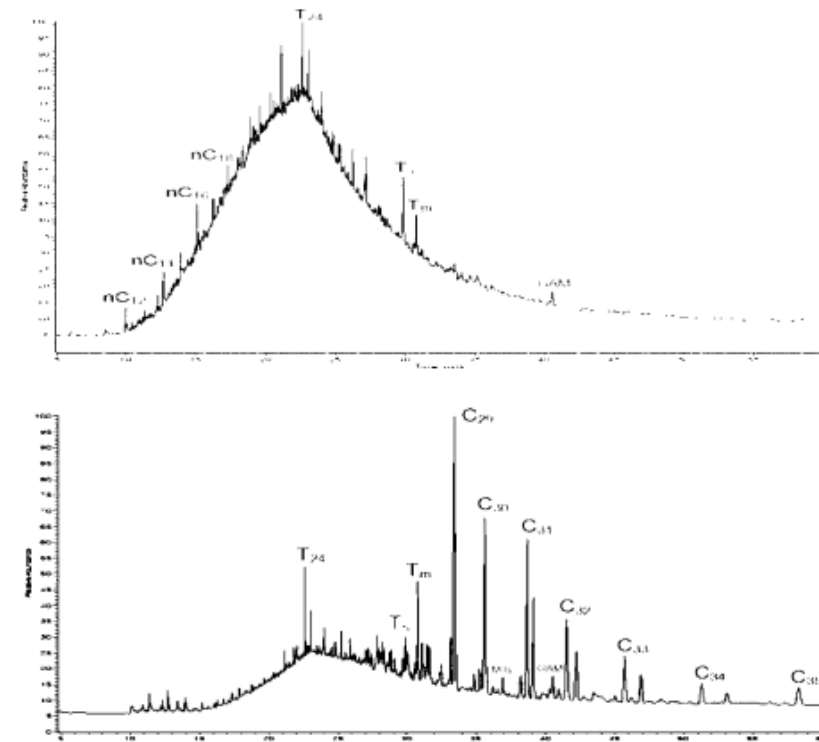


Рис. 2.16. Хроматограммы по ТИС: а) асфальтита из битумного озера Пич-Лейк; б) спиридоновского асфальтита

кулярной массы представляет высокий «нафтенный горб» (рис. 2.16 а). Такая картина характерна для биодegradированных нефтей стадий Б² и Б¹, когда значительное количество n-алканов разрушено в процессе микробной деструкции [44, 62], вследствие чего в их составе увеличено содержание изомерных нафтенных структур. В спиридоновском асфальтите в аналогичной области хроматограммы (рис. 2.16 б) присутствуют также невысокие пики плохо идентифицируемых углеводородов. Однако в высокомолекулярной области (выше C₂₈) видны четкие высокие пики пентациклических гопанов состава C₂₇–C₃₅.

Специфические различия в составе и распределении биомаркеров асфальтитов более наглядно выявляются из масс-фрагментограмм, прописанных по характерным ионам: m/z 71 (алканы), m/z 217 (стераны) и 191 (тритерпаны) (рис. 2.17–2.19). Специфической особенностью молекулярно-массового распределения n-алканов (m/z 71) в битуме Пич-Лейк является преобладание гомологов с четным числом атомов углерода (рис. 2.17 а). Низкие значения отношения пристан/фитан (менее 0,83), преобладание четных гомологов во всех интервалах молекулярно-массового распределения n-алканов могут отражать резко восстановительные условия накопления органического материала морского генезиса карбонатных фаций и незрелость битума [62–66].

С другой стороны, имеются данные [63], что в органическом веществе гидротермальных пород и флюидов в распределении n-алканов ярко выражены максимумы четных алканов состава C₁₂–C₁₆, подобно тому, как это имеет место в составе битума Пич-Лейк. По мнению авторов вышеуказанной работы, преобладание четных n-алканов обусловлено микробиологической природой органического вещества, являющегося продуктом метаболизма сообщества термофильных микроорганизмов, предположительно из группы археобактерий, наличие которых характерно для гидротермальных полей в океане. При этом отсутствие высокомолекулярных n-алканов не исключает возможность их преобразования в условиях низкотемпературного катализа в подповерхностных условиях. По мнению автора работы [63], образование легколетучей углеводородной составляющей нефти за счет деструкции высокомолекулярных компонентов может происходить не только в диа- и катагенезе, но и в потоке глубинных сверхкритических флюидов, основными компонентами которых являются метан, углекислый газ, вода, водород. Учитывая историю формирования битумного озера Пич-Лейк, имеются веские основания полагать о влиянии на его состав глубинных сверхкритических флюидов.

Для спиридоновского асфальтита характерен бимодальный характер распределения n-алканов (рис. 2.17 б) с двумя максимумами: один максимум – при C₁₄ в области элюирования n-алканов состава C₁₂–C₂₀, другой – при C₂₅ сдвинут в высокомолекулярную область. Это может быть результатом: либо более позднего подтока легких углеводородных флюидов в

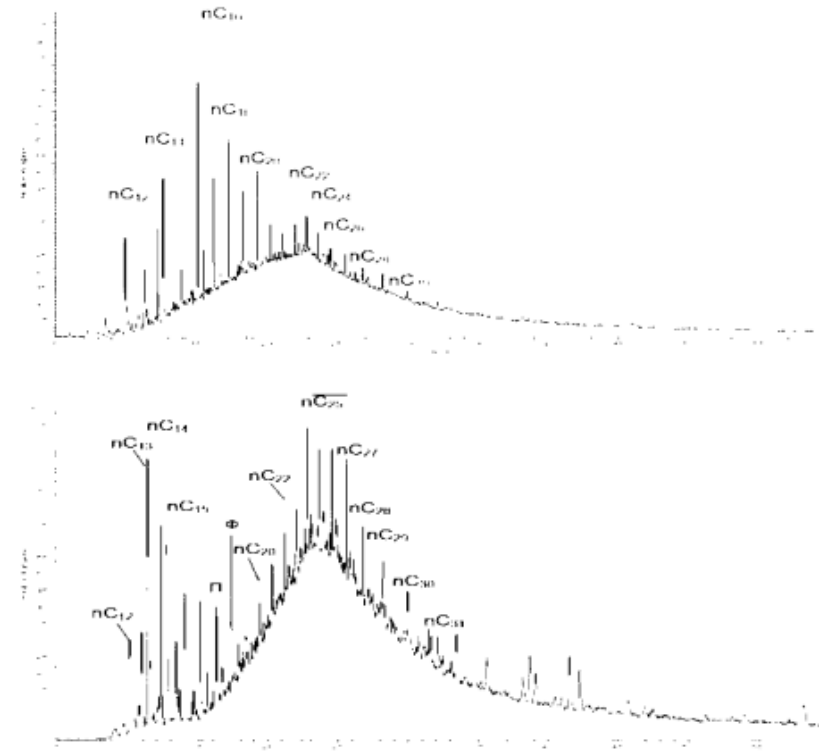


Рис. 2.17. Масс-фрагментограммы по m/z 71 углеводородных фракций: а) асфальтита из битумного озера Пич-Лейк; б) Спиридоновского асфальтита

уже сформировавшуюся битумную залежь, либо результатом сохранения легких углеводородов исходной нефти в процессе формирования и запечатывании битумной залежи. Фиксируются признаки биодegradации, о чем свидетельствует уменьшение содержания n-алканов в исследуемой фракции на фоне увеличения концентрации ациклических изопреноидов, в частности, пристана и фитана. Таким образом, прослеживается связь углеводородного состава спиридоновского битума, как и битума Пич-Лейк, с глубинными углеводородными флюидами. Значения отношения пристан/фитан в том и другом битуме менее 1, что характеризует сходные окислительно-восстановительные фациальные условия формирования их углеводородного состава, характеризующиеся восстановительными обстановками, но дальше пути их генезиса, по-видимому, различаются. Спиридоновский битум, можно полагать, не подвергался, как битум Пич-

Лейк, в своей истории высокотемпературным гидротермальным воздействиям. Это подтверждается составом продуктов его гидротермальных превращений, полученных нами в условиях лабораторных экспериментов при температуре 360 °С в присутствии водной фазы в восстановительной среде [67, 68, 69]. В их составе присутствовали n-алканы и n-алкены с преобладающим содержанием гомологов с четным числом атомов углерода, а среди биомаркеров преобладали их низкомолекулярные гомологи, являющиеся продуктами термической деструкции.

Отличительные генетические особенности сравниваемых асфальтитов наиболее ярко проявляются в различном составе биомаркеров – стеранов и терпанов (рис. 2.18 и 2.19). Так, стераны регулярного строения состава

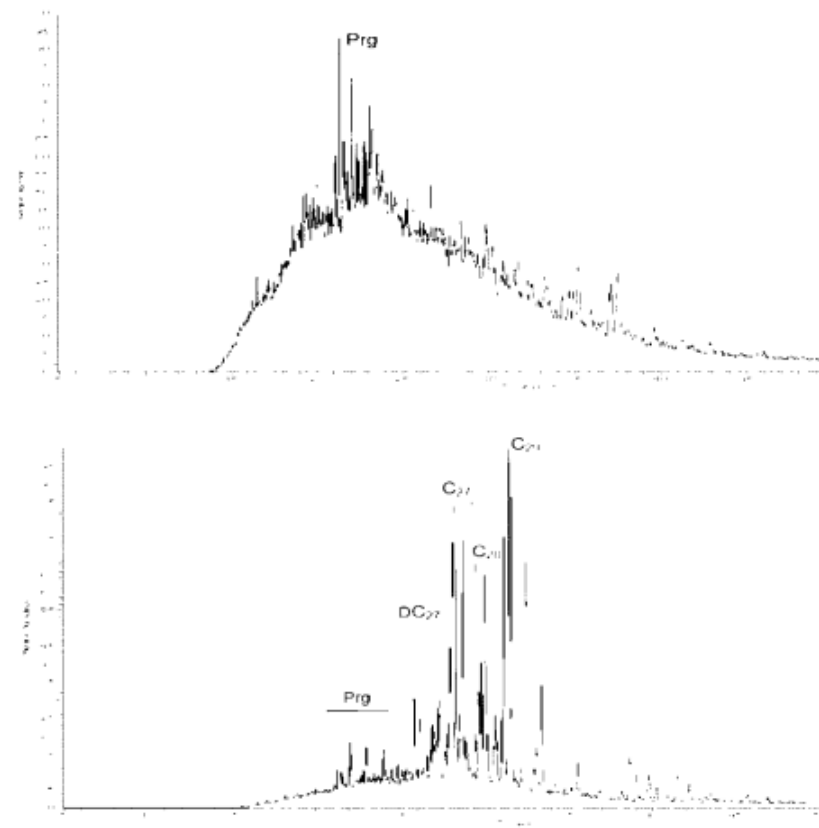


Рис. 2.18. Масс-фрагментограммы по m/z 217 углеводородных фракций: а) асфальтита из битумного озера Пич-Лейк; б) Спиридоновского асфальтита

C_{27} – C_{29} (рис. 2.14), присутствующие в высоких концентрациях в спиридоновском асфальтите, практически отсутствуют в асфальтите Пич-Лейк. То же самое можно сказать и относительно содержания гопанов состава C_{29} – C_{35} (рис. 2.15 б). Эти различия позволяют предположить о значительном вкладе в состав спиридоновского асфальтита органического вещества морского генезиса, а также об активных бактериальных процессах при отложении осадочного материала [44, 62, 66].

В асфальтите Пич-Лейк среди стеранов в основном преобладают прегнаны, а среди терпанов – трициклические терпаны (хейлантаны) состава C_{19} – C_{26} , что характерно для термально преобразованных систем [44]. При этом в том и другом битуме присутствует трисноргопан C_{27} в виде

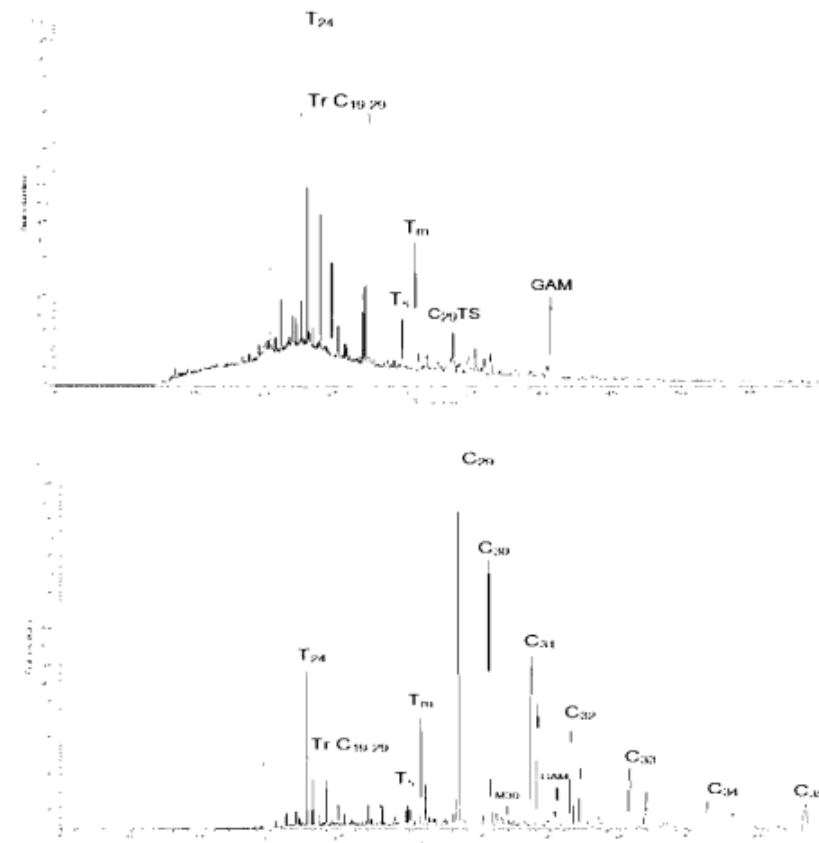


Рис. 2.19. Масс-фрагментограммы по m/z 191 углеводородных фракций: а) асфальтита из битумного озера Пич-Лейк; б) Спиридоновского асфальтита

двух изомеров. Для битума Пич-Лейк характерно более высокое значение отношения наиболее стабильного $C_{27} 18\alpha(R)$ -трисноргопана (T_s) к менее стабильному $C_{27} 17\alpha(H)$ -трисноргопану (T_m) (0,48 против 0,29), что свидетельствует о большей зрелости состава данного асфальтита. Следует отметить наличие в асфальтите Пич-Лейк в небольших концентрациях стеранов состава C_{30} , а также гаммацераана (GAM), являющегося характерным признаком связи его состава с органическим веществом морского генезиса из бассейна осадконакопления с повышенной соленостью вод.

Поверхностные условия залегания данных асфальтитов не исключают возможность накопления в их составе органических веществ и в настоящее время. Так, асфальтит Спиридоновского месторождения находится в рассеянном состоянии в породах, имеющих выход на дневную поверхность, где он подвергается интенсивному химическому и биохимическому окислению под воздействием природных и климатических факторов.

Асфальтит Пич-Лейк находится в более концентрированной форме в виде пластовой залежи, но и на его поверхности идут интенсивные процессы жизнедеятельности человека, связанные с его проживанием и добычей битума, а также с проживанием представителей животного мира.

Как было рассмотрено выше, работы последних лет убедительно показывают сложность структурного состава асфальтенов нефтяных и битумных систем [66, 69]. Являясь дисперсной фазой в дисперсионной среде (мальтенах), состоящей из масел и смол, асфальтены существенно влияют на физико-химические свойства углеводородных флюидных систем и определяют их поведение в природных и техногенных процессах. Кроме того, асфальтены содержат генетическую информацию и о генезисе углеводородных нефтяных систем. Так, метод термолитиза асфальтенов и смол широко применяется для получения информации о первичной природе нефти [54, 66, 68].

Асфальтены из асфальтитов, так же как и из нефтей, отличаются по фракционному и структурному составу, что находит свое отражение в различном выходе выделенных фракций и их составе (табл. 2.4).

По значениям ароматического показателя H/C_{ar} асфальтены спиридоновского асфальтита, по сравнению с асфальтенами Пич-Лейк, характеризуются более карбонизированной структурой. Содержание общей серы в их составе сопоставимо 7,04 и 7,23%, также как и ее содержание в гептановых фракциях (А) – 7,92 и 7,51%. Более низкое содержание серы в толуольных фракциях (Б) и нерастворимых фракциях (В). В асфальтенах спиридоновского асфальтита, относительно высокое содержание нерастворимой фракции (7,2 против 0,40%), в составе которой также высокое содержание углерода – 62,99 против 19,04%. Присутствие в этой фракции породообразующих элементов, таких как фосфор, кремний, алюминий, железо и др., дает основание полагать об образовании органоминерального комплекса между компонентами битума и породообразующими

минералами. Этот комплекс не разрушается при осаждении асфальтенов петролейным эфиром по стандартной методике. В аналогичной фракции асфальтенов из битума озера Пич-Лейк более высокое содержание фосфора, кремния, алюминия и железа.

Таблица 2.4. Данные элементного состава асфальтенов асфальтитов и их фракций

Объект	Выход мас. %	C	H	N	P	S	O	Si	Al	Fe	H/C _{ar}
<i>Спиридоновское месторождение (асфальтит)</i>											
Исходные	100	69,46	7,44	3,21	0,72	7,07	9,12	0,36	0,35	0,72	1,29
А	10,50	76,88	9,08	1,22	0,22	7,92	4,89	0,20	0,19	0,40	1,42
Б	82,39	78,18	7,57	1,57	0,22	6,31	5,36	0,20	0,19	0,40	1,15
В	7,20	62,99	5,24	3,96	0,84	3,57	20,4	0,76	0,73	0,51	0,99
<i>Месторождение Пич-Лейк (асфальтит)</i>											
Исходные	100	75,39	8,34	3,22	0,35	7,23	9,89	0,29	0,30	0,63	1,33
А	13,3	70,52	9,49	1,39	0,41	7,51	9,83	0,37	0,35	0,73	1,61
Б	96,7	71,78	8,15	2,37	1,09	6,91	5,25	0,99	0,90	0,96	1,36
В	0,40	19,08	2,12	2,08	3,64	1,91	12,46	3,30	3,17	6,55	1,33

Элементный состав и содержание общей серы до и после опытов проводили методом сжигания навесок массой 0,1 г на полуавтоматическом анализаторе CHN-3 при температуре 1000 °С.

По значениям ароматического показателя H/C_{ar} асфальтены спиридоновского асфальтита, по сравнению с асфальтенами Пич-Лейк, характеризуются более карбонизированной структурой. Содержание общей серы в их составе сопоставимо 7,04 и 7,23%, также как и ее содержание в гептановых фракциях (А) – 7,92 и 7,51%. Более низкое содержание серы в толуольных фракциях (Б) и нерастворимых фракциях (В). В асфальтенах спиридоновского асфальтита, относительно высокое содержание нерастворимой фракции (7,2 против 0,40%), в составе которой также высокое содержание углерода – 62,99 против 19,04%. Присутствие в этой фракции породообразующих элементов, таких как фосфор, кремний, алюминий, железо и др., дает основание полагать об образовании органоминерального комплекса между компонентами битума и породообразующими минералами. Этот комплекс не разрушается при осаждении асфальтенов петролейным эфиром по стандартной методике. В аналогичной фракции асфальтенов из битума озера Пич-Лейк более высокое содержание фосфора, кремния, алюминия и железа. Элементный состав и содержание общей серы до и после опытов проводили методом сжигания навесок массой 0,1 г на полуавтоматическом анализаторе CHN-3 при температуре 1000 °С.

Методом ИК-спектроскопии изучен структурно-групповой состав асфальтенов исследованных асфальтитов. Инфракрасные спектры жидких продуктов, нанесенных в виде пленки между двумя плоскопараллельными пластинками из КВг, записывали на инфракрасном спектрофотометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы асфальтенов готовили прессованием смеси тонкорастертых порошков исследуемого вещества (5 мг) и оптически чистого КВг (200 мг). ИК-спектры поглощения сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для различных структурных групп: парафиновых при 720 см⁻¹ (метиленовые группы CH₂), 1380 см⁻¹ и 1465 см⁻¹ (метильные группы CH₃ и CH₂CH₃); ароматических структур при 1600 см⁻¹ (C=C связи); кислородсодержащих соединений при 1710 (карбонильные группы в кислотах C=O) и 1740 см⁻¹ (карбонильные группы в сложных эфирах COO), а также сероорганических соединений при 1030 см⁻¹ (сульфокислые группы S=O). На основе значений оптической плотности рассчитывали спектральные коэффициенты: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = D₇₂₀ + D₁₃₈₀/D₁₆₀₀ (алифатичности); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности) (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Характеристика асфальтенов и их фракций по данным ИК Фурье спектроскопии

Объект	Спектральные показатели				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<i>Спиридоновское месторождение (асфальтит)</i>					
Исходные	15,30	1,05	0,60	0,69	0,21
А	3,86	1,10	0,45	1,69	0,11
Б	13,90	1,07	0,70	0,76	0,22
В	15,04	1,03	0,78	0,68	0,24
<i>Месторождение Пич-Лейк (асфальтит)</i>					
Исходные	6,06	0,46	0,46	1,06	0,50
А	5,61	0,59	0,51	1,22	0,10
Б	8,50	0,49	0,47	0,84	0,45
В	13,42	0,68	0,53	0,70	9,33

Спектральные коэффициенты: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности)

Значения спектральных показателей, приведенных в табл. 2.5 подтверждают более высокое содержание ароматических структур в соста-

ве исходных асфальтенов и их фракций спиридоновского асфальтита, а также их большую степень окисленности, по сравнению с битумом Пич-Лейк (показатель C₂). В составе асфальтенов Пич-Лейк больше содержание сульфокислых групп, что свидетельствует о значительной степени осерненности его состава. Однако, следует отметить, то значения данного показателя для исследованных фракций асфальтенов, особенно для фракции В, не согласуются с данными их элементного состава, т.е. с количеством содержания в них общей серы. Возможно, на данный показатель оказывает влияние наличие окислов металлов. Так, в нерастворимой фракции битума Пич-Лейк относительно высокое содержание железа.

Методом ЭПР в асфальтенах определяли содержание свободных радикалов (R*) и четырехвалентного ванадия (V⁴⁺), входящего в структуру их ванадилпорфириновых комплексов [84–86, 163]. ЭПР-спектры асфальтенов снимались при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре SE/X–2544 фирмы «RadioPAN» (Польша) в стеклянных ампулах с навеской асфальтенов, взятой в количестве 5–10 мг. Содержание стабильных свободных радикалов (R*) оценивали по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Содержание ванадилных комплексов (V⁴⁺) определяли по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала. Полученные значения интенсивностей R* и V⁴⁺ приводились к массе исследуемых объектов. Таким образом, были получены значения содержания в относительных единицах спина на единицу массы асфальтенов.

Анализ спектров ЭПР показал, что асфальтены битумов отличаются концентрацией углеродных радикалов (R*) и четырехвалентного ванадия V⁴⁺, входящего в структуру ванадилпорфириновых комплексов [56] и, следовательно, величиной отношения R*/V⁴⁺, широко используемого в геохимических исследованиях для выявления природы различных нефтяных флюидов. Более высокое значение данного показателя характерно для асфальтенов спиридоновского асфальтита (3,82, против 1,45), что подтверждает более высокую степень ароматичности его структуры и его иной, отличный от битума Пич-Лейк, генотип.

В плане выяснения природы исследованных асфальтитов особый интерес представляет состав гептановые фракции (А), выделенных из асфальтенов длительной экстракцией гептаном (рис. 2.20). Для исследованных асфальтитов различия в молекулярно-массовом распределении n-алканов выражаются в том, что во фракции А, выделенной из асфальтенов битума Пич-Лейк, в несколько большем количестве, по сравнению с асфальтенами спиридоновского битума (13,3 против 10,5%), среди n-алканов состава C₁₁–C₂₄ (рис. 2.16а) максимальные концентрации приходятся на гомологи с четным числом атомов углерода при C₁₆ и C₁₈. В гептановом экстракте из асфальтенов спиридоновского асфальтита (рис. 2.16 б) «четность» выражена более ярко и в более широком интервале молекулярных масс – среди

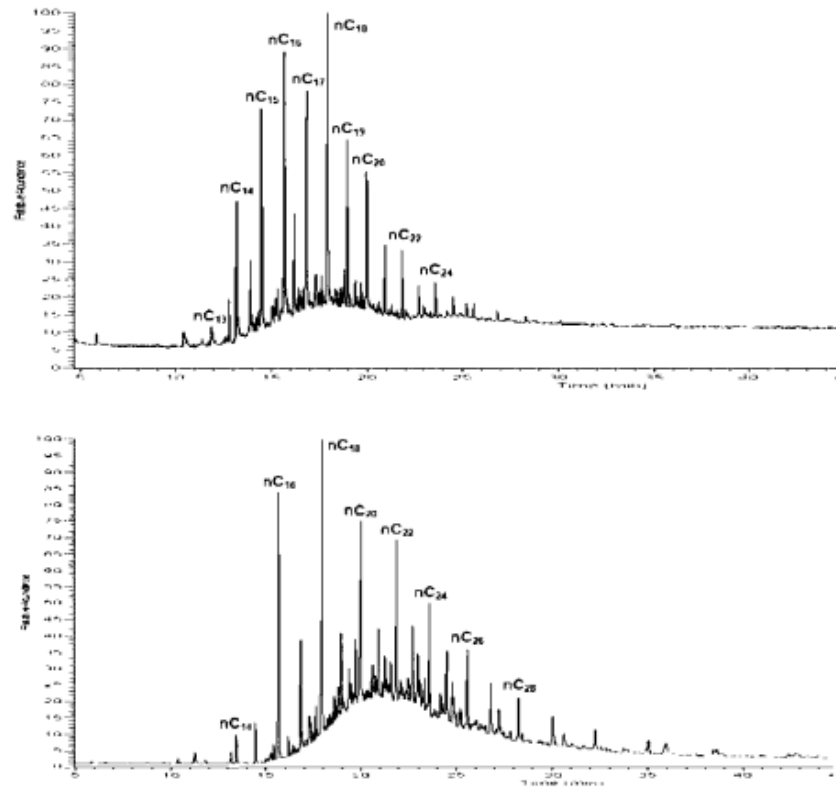


Рис. 2.20. Хроматограммы гептановых экстрактов из асфальтенов по ТИС: а) асфальтит из озера Пич-Лейк; б) спиридоновский асфальтит

н-алканов состава C_{16} – C_{28} . При этом максимальные концентрации также приходятся на н-алканы C_{16} и C_{18} .

Аналогичный характер молекулярно-массового распределения н-алканов, как отмечено выше, имеет место в исходном асфальтите Пич-Лейк, а также в продуктах гидротермального преобразования спиридоновского асфальтита, полученных в лабораторных экспериментах [67, 70]. Важным является факт, что н-алканы извлекаются из асфальтенов не только в процессе термальных воздействий, но и в процессе длительной экстракции алифатическим растворителем – гептаном.

Результаты исследований согласуются с мнением Б.П. Туманяна [48] о том, что часть дисперсионной среды может находиться в межслоевом пространстве асфальтенов в виде иммобилизованной жидкости и может частично извлекаться в результате уплотнения их коагуляционных струк-

тур самопроизвольно или под воздействием повышенной температуры и растворителей, что и имеет место в действительности. Такой же точки зрения придерживаются и авторы работы [48]. В любом случае, состав дисперсионной среды, находящейся в структуре исследованных асфальтенов, подтверждает их связь с генезисом нефтей парафинистого типа, характерного для глубинных горизонтов.

Таким образом, геохимическое исследование трех сверхтяжелых нефтей разных типов и двух природных битумов – асфальтитов из поверхностных отложений различных нефтегазоносных территорий показано, что их генезис и состав связан с природой исходных миграционных парафиновых нефтей, а также с различным влиянием на этот состав вторичных гипергенных процессов, имевших место на территории их скопления. При этом отличительные генетические особенности битумов обусловлены, по-видимому, специфичностью бактериального материала, внесшего определенный вклад в формирование их углеводородного состава, как в глубинных, так и в поверхностных толщах. Не совсем ясен вопрос, относительно преобладания н-алканов с четным числом атомов углерода в структуре исследованных асфальтитов, что, по-видимому, требует дальнейших исследований. Отражает ли это особенности состава дисперсионной среды исходной миграционной нефти, служившей источником для формирования битумной залежи? Или это влияние бактериальной биомассы, как результат бактериальных процессов, имеющих место на последующих стадиях преобразования битумных залежей.

Таблица 2.6. Общая характеристика природных битумов

Показатели	Месторождение	
	Спиридоновское	Бурейкинское (скв. 7064)
Возраст	Пермь, Уфимский ярус	Пермь, Казанский ярус
Интервал отбора, м	поверхностные обнажения	343–350 м
Содержание битума в породе, мас. %	6,1	3,9
Плотность, г/см ³	0,9981	1,0103
Содержание $S_{обц}$, мас. %	2,43	6,66
Содержание VO-порфиринов, мг/100 г	8,2	95,0
Выход фракции н.к.–350 °С, мас. %	отс.	4,8
Компонентный состав, мас. %		
– масла	8,0	42,0
– смолы бензольные	9,0	20,0
– смолы спирто-бензольные	31,0	17,0
– асфальтены	52,0	21,0

В этом плане представляют интерес данные, полученные в работе [148] при сравнительном исследовании битумов, экстрагированных из образцов битуминозных пород пермского возраста: Спиридоновского месторождения (поверхностное обнажение) и Бурейкинского месторождения с глубин 343–345 м из отложений казанского яруса. Нами показано, что эти битумы представляют собой нефти, подвергшиеся гипергенным изменениям. Это следовало из их состава (табл. 2.6): низкое содержание масел и высокое содержание смол и асфальтенов. В спиридоновском битуме, в отличие от бурейкинского резко повышена роль асфальтенов при крайне низком содержании масел (8%). Низкое содержание в нем серы и VO-порфиринов свидетельствует о протекании более интенсивных окислительных процессов.

На общих хроматограммах насыщенных углеводородов этих битумов, так же как и на хроматограмме вышерассмотренной тяжелой сверхвязкой нефти Екатерининского месторождения (см. рис. 2.2), хорошо видна была остаточная концентрация n-алканов относительно большого «горба», сравнительно с хроматограммами парафинистых нефтей. Такая картина соответствует биodeградированному типу нефтей стадии Б¹, когда значительное количество алканов нормального и изопреноидного строения уже окислено бактериями. По характеру распределения n-алканов битумы практически не различаются (рис. 2.21).

Геохимические аспекты формирования состава природных битумов Татарстана подробно рассмотрены в работе [13]. Образцы биodeградированных битумов Бурейского и Спиридоновского месторождений являются примером, когда при относительно равной глубине биodeградации

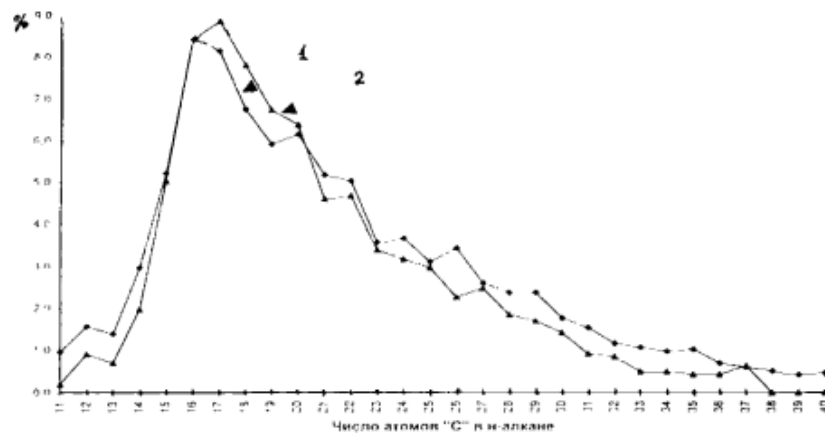


Рис. 2.21. Распределение n-алканов в битумах из пермских отложений: 1 – Спиридоновское месторождение (обнажение); 2 – Бурейкинского месторождение, скв. 7064 (343–350 м)

исходных нефтей процесс биологического разложения углеводородов одного и того же ряда протекает по-разному. Примером этого могут служить стераны регулярного строения. Имея, несомненно, в обоих случаях близкие по генотипу исходные нефти, о чем свидетельствуют значения биомаркерных показателей пристан / фитан, Γ_{29}/Γ_{30} и др., в то же время состав регулярных стеранов в этих битумах резко отличается (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Геохимическая характеристика природных битумов по составу углеводородов

Показатели*	Месторождение	
	Спиридоновское	Бурейкинского, скв. 7064
<i>Алканы</i>		
Пристан/фитан	0,56	0,65
Пристан/n-C ₁₇	0,46	0,89
Фитан/n-C ₁₈	1,00	1,56
K _{ин}	0,97	0,65
<i>Стераны</i>		
C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	18:19:63	34:17:49
C ₂₇ /C ₂₉	0,29	0,69
C ₂₈ /C ₂₉	0,30	0,35
K ¹ ₃₀ = 20S/20S + 20R	57	50
K ² ₃₀ = ββ/2R + ββ	83	83
диа/рег	0,15	0,14
C ₂₇ -C ₂₉ /C ₂₇ -C ₂₉	0,08	0,18
<i>Терпаны</i>		
Г ₂₇ :Г ₂₉ :Г ₃₀ :Г ₃₁	9:28:29:34	15:32:24:29
T ₈ /T _m	0,29	0,38
три/пента	0,32	0,55
Г ₂₉ /Г ₃₀	0,97	1,33
Г ₃₀ /C ₂₉	3,3	2,9
Г ₃₀ /Г ₃₁ -Г ₃₅	0,26	0,30

* Диа/рег – перегруппированные стераны C₂₇/регулярные стераны C₂₇; T₈/T_m = 18α(H)-22,29,30-трисноргопан/17α(H)-22,29,30-трисноргопан C₂₇; три/пента = трициклический терпан C₂₅/гопан C₃₀.

Спиридоновский битум имеет в составе регулярных стеранов более 60% этилхолестана, при этом отношении C₂₇/C₂₉ < 0,3, что обычно соответствует показателям нефтей континентального генезиса (не морские нефти) [45]. Поскольку нефти с подобным соотношением регулярных стеранов в Татарстане не встречаются, то приведенные доводы указывают на различие механизмов биodeградации в различных условиях залежи.

Состав спиридоновского битума сформировался под воздействием поверхностных условий: в зоне интенсивного контакта с пластовыми и поверхностными водами, где существует благоприятная обстановка для выветривания, окисления и жизнедеятельности бактерий. Состав же бурейкинского битума сформировался на глубине 350 м. Подобная селективность процесса биодеградациии наблюдалась нами в лабораторных опытах по моделированию бактериального разложения нефтей сообществами бактерий, выделенных из загрязненного нефтью грунта [13]. В случае со спиридоновским битумом выявляется также относительно редкая особенность процесса биодеградациии – направленность на селективное окисление α R-изомера этилхолестана C_{29} . Из данных табл. 2.7 следует, что это привело к завышенному значению показателя зрелости $K_1^{sp} = 57$, при максимальной его величине 51. Поскольку состав биомаркеров спиридоновского битума искажен процессами гипергенеза, то рассмотрение геохимических особенностей нефтей – предшественников пермских битумов, было проведено на примере Бурейкинского месторождения.

В казанском битуминозном комплексе, так же как и в уфимском, встречаются различные по консистенции битумы. Способствовало этому отсутствие надежных региональных покрышек, которыми являются в этом регионе локально выдержанные пласты глин, глинистых алевролитов, глинистых доломитов. Эти пласты содержат многочисленные трещины, по которым, по-видимому, происходила миграция подвижных фракций нефти в вышележащие слои. Кроме того из-за наличия на этой территории глубоких донеогеновых врезов залежи углеводородов находятся на многих площадях в зонах активного водообмена. Однако состав стерановых биомаркеров бурейкинского битума не изменился. По значению таксонометрического критерия Грантхейма [6], равного $C_{28}/C_{29} \approx 0,35$, он хорошо соотносится с нижележащими нефтями каменноугольных и девонских отложений. Согласно Грантхейму, для морских нефтей пермского возраста величина стеранового показателя C_{28}/C_{29} лежит в интервале 0,5–0,6 и на основании только этого факта можно предположить генетическое родство пермских битумов с нефтями каменноугольных и девонских толщ. Этот вывод поддерживается также хорошим согласием и других стерановых показателей бурейкинского битума с таковыми для нефтей карбона и девона Южно-Татарского свода: $диа/рег = 0,14$ и $K_2^{sp} = 83$ против $диа/рег = 0,1–0,2$ и $K_2^{sp} = 85–86$, соответственно, для битума и для нефтей. Так же хорошо коррелируются и терпановые показатели данного битума и палеозойских нефтей Татарстана: T_5/T_m (0,38 и 0,30, соответственно), три/пента (0,55 и 0,55), G_{29}/G_{30} (1,3 и 1,1), $G_{30}/C_{T_{29}}$ (2,3 и 3,6) [111]. Отметим и близкое сходство в соотношении пристан/фитан в битуме и нефтях (0,65–0,70).

К аналогичным выводам приводят и результаты геохимических исследований углеводородных скоплений по разрезу многопластового Ашальчинского месторождения, представленные в работе [13, 150]. Целена-

правленное проведение специальных геохимических исследований на многоэтажных месторождениях способно пролить свет на поставленные вопросы, так как появляется возможность сравнить полученные результаты по составу углеводородов как по продуктивным горизонтам каждого исследованного месторождения, так и по разновозрастным образованиям месторождений, расположенных в разных частях нефтеносного района, что позволит выявить различия в составе углеводородных скоплений, вызванные влиянием вторичных факторов и, в конечном счете, раскрыть существующую между ними генетическую связь и выйти на первичный источник генерации углеводородов в осадочных толщах территории Татарстана.

Ашальчинском многопластовое месторождение, как уже рассматривалось выше, расположено на западном склоне Южно-Татарского свода, где установлены нефтебитумопроявления в широком стратиграфическом диапазоне – от уфимского яруса верхней перми до франкского яруса верхнего девона в интервале глубин от 50–80 до 1880 м. Ашальчинское месторождение приурочено к Черемшано-Ямашинской структурной зоне II порядка. Последняя осложнена рядом локальных поднятий – структур III порядка, которые и контролируют все выявленные здесь залежи нефти. Скопления нефти промышленного характера связаны с регионально нефтеносными отложениями кыновского горизонта верхнего девона, турнейского яруса и бобриковского горизонта нижнего карбона, башкирского яруса и верейского горизонта среднего карбона.

В верхней части разреза на глубинах в среднем 80–110 м от дневной поверхности месторождения в песчаниках шешминского горизонта (уфимский ярус) верхней перми выявлены скопления тяжелых нефтей и природных битумов. Наиболее крупная залежь тяжелой высоковязкой нефти приурочена к одноименному верхнепермскому поднятию. По отложениям нижнего и среднего карбона оно представляет собой брахиантиклинальную складку северо-западного простирания. Структурный план терригенных отложений девона, как и на большинстве месторождений, Южно-Татарского свода и восточного борта Мелекесской впадины, не совпадает с таковым по каменноугольным слоям и в районе скважин разбуренных на девон отмечаются малоамплитудные небольшие структуры эллипсоидной формы, с которыми соразмерны и выявленные здесь залежи нефти и нефтепроявления.

Кроме нефтей и природных битумов, в пределах данного месторождения в радаевско-бобриковских отложениях визейского яруса (Каменно-Бродское поднятие) встречаются нефтенасыщенные терригенные породы с прослоями углей и углистых сланцев, контролируемые эрозионно-карстовыми врезами в разрезе размытой турнейской поверхности. Эрозионные врезы широко развиты в пределах данного месторождения. На Ашальчинском месторождении залежь тяжелой нефти находится под влиянием древнего базиса эрозии – долин донеогеновых врезов. Глубо-

кий преднеогеновый врез рассекает всю песчаную пачку до песчано-глинистой, способствуя более активному водообмену в пределах залежи и окружающих породах коллекторах (см. рис. 1.11). Основная залежь бобринского горизонта связана с нижнекаменноугольным врезом, пересекающим западную половину месторождения с севера на юг. В южной части структуры карбонаты башкирского яруса эродированы верейским врезом, пересекающим Ашальчинскую структуру с северо-запада на юго-восток.

Результаты исследований 20 образцов нефтетитумонасыщенных пород различного возраста и минерального состава, включая углистые сланцы и отложения доманика, показали крайнюю неоднородность их состава по содержанию извлекаемых углеводородов и составу самих углеводородов. Достаточно высокой нефтенасыщенностью: выход экстрагируемых углеводородов (экстрактов) варьирует от 9,0 до 13,9% в экстрактах из песчаников уфимского яруса верхней перми в интервале глубин от 92 до 105 м. По физико-химическим свойствам и данным компонентного состава они относятся к мальтам [9]. Плотность составляет в среднем 0,9808 г/см³, содержание масел – 51,8%, остальная часть их состава приходится на смолисто-асфальтеновые компоненты. Тяжелые нефти, добываемые из скважин, отличаются большим содержанием масел (58,4%) и более низким содержанием смол. Содержание асфальтенов в нефтях и экстрактах приблизительно одинаковое (в среднем 8,6%). Отличается по составу от исследованных образцов наиболее легкая нефть с плотностью 0,9472 г/см³ из скв. 82 с содержанием масел 65,4%, с более низким содержанием серы, бензолных и спирто-бензолных смол. Данная нефть содержит в своем составе n-алканы и может быть классифицирована как нефть типа А² [5]. По данным ГЖХ-анализа добываемые нефти из скв. 75, 195, 458 и экстракты из разновозрастных пород относятся к одному и тому же типу Б², который объединяет в своем составе нефти, не содержащие в своем составе n-алканы состава С₁₀–С₃₀, в то же время изопреноидные алканы, в том числе пристан и фитан в их составе присутствуют в заметных концентрациях в тех же соотношениях, что и в нефти типа А², что позволяет отнести их к биодegradированному типу. В работе нами показано [19], что неоднородность состава пермских нефтей данного месторождения связана с различной интенсивностью протекания гипергенных процессов в северных и южных частях залежи вследствие наличия большого наклона водонефтяного контакта в направлении регионального тока подземных вод. Несмотря на то, что залежь нефти на Ашальчинском месторождении относится к наиболее сохранившейся от гипергенных разрушений, так как сверху надежно перекрывается пачкой «лингуловых» глин, она находится, как указывалось выше, под влиянием древнего базиса эрозии – долин донеогеновых врезом. Поэтому жидкая или менее вязкая нефть добывается из скважин, удаленных от неогеновой зоны, в то время как более деградированная нефть в виде мальт, асфальтов и асфальтитов встречается на участках, расположенных вблизи донеогеновых врезом.

Нефтенасыщенность каменноугольных карбонатных пород турнейского яруса данного месторождения значительно ниже (1,6–5,4%) и породы характеризуются крайне неравномерным нефтенасыщением. Однако экстракты из этих пород более легкие (плотность 0,9544–0,9736 г/см³), по сравнению с экстрактами из пермских песчаников. Содержание серы в них также несколько ниже и составляет, в среднем, 3,7%. Содержание масел 52–59%. В смолисто-асфальтеновых компонентах заметно снижается содержание смол, но увеличивается доля асфальтенов. Нефти парафинистые типа А¹. В отличие от уфимских и турнейских образцов очень низким содержанием масел (47,6%) и асфальтенов (2,3%), и весьма высоким содержанием смол (51,0%) характеризуется экстракт исследованного образца породы из верейских отложений (скв. 4730), отобранного из зоны, эродированной верейским врезом. Несмотря на то, что по распределению нормальных и изопреноидных алканов он может быть классифицирован как нефть типа А¹, характерное распределение n-алканов с двумя максимумами при n-С₁₆ и n-С₂₂ свидетельствует либо о смешанном типе нефти в данных отложениях, либо о сильном влиянии гипергенных процессов.

С увеличением глубины залегания продуктивных пластов содержание углеводородов в породах снижается и их наименьшим содержанием характеризуются породы франкского яруса девона – кыновский и семилукский горизонты. Наиболее легким является нефтяной экстракт из отложений кыновского горизонта с глубин 1779–1784 м (скв. 4756). Плотность его 0,9214 г/см³, содержание масел – 66%, серы всего 1,68%. По компонентному составу он близок к составу тяжелой нефти типа А² (скв. 82) из пермских отложений. Несмотря на то, что в данном экстракте отсутствуют легкие углеводороды до С₁₅, на основании преобладания нормальных n-алканов над изопреноидными алканами он, подобно добываемым легким нефтям девонского возраста (Ки < 1), может быть классифицирован как нефть типа А¹. В то же время отмечается резкое изменение исследованных параметров внутри самого франкского яруса.

Экстракты из образцов доманикитов – отложений семилукского горизонта (скв. 4721) имеют уже плотность 0,94 и 0,96 г/см³. При сравнительно низком содержании асфальтенов (порядка 5%) в них высокое содержание серы, порфиринов и смол. Низкое содержание масел. В экстрактах из пород карбона и перми содержание масел в среднем составляет около 54%, в экстрактах из кыновского горизонта – повышается до 66%. При этом содержание ванадиловых порфиринов в их составе 11,1 мг/100 г. Для образцов карбона и перми содержание порфиринов составляет в среднем 82,0 и 74,1 мг/100 г, соответственно. В добываемых пермских нефтях их содержание несколько снижается и в среднем составляет 50 мг/100 г нефти.

В плане решения вопросов генерации и аккумуляции углеводородов в осадочной толще битуминозные породы доманикоидных формаций представляют особый интерес [4, 11], поскольку рассматриваются мно-

гими исследователями в качестве одного из источников углеводородов при формировании продуктивных комплексов палеозоя Урало-Поволжья. Особое внимание в последние годы уделяется также углям и углистым сланцам [12], встречающиеся на территории Татарстана при совместном залегании с нефтесодержащими породами. Это интерес связан не только с вопросами их генезиса, но и с планами получения синтетической сланцевой нефти [12]. Так, исследованные образцы пород семилукского горизонта доманика Ашальчинского месторождения, вскрытого скважиной 4721, представляют интерес, во-первых, в том плане, что при практически одном и том же интервале отбора 1851–1854 м их углеводородный состав резко дифференцирован. Во-вторых, проявляется схожесть их составов с углеводородными скоплениями вышележащих толщ. Так, по физико-химическим свойствам и компонентному составу экстракт с плотностью 0,9652 г/см³, подобен составу экстрагируемой нефти из пород верейских отложений с глубин 825–831 м. Образец с плотностью 0,9420 г/см³ мало отличается по составу от экстрактов и нефтей типа B² из уфимских терригенных отложений. Это свидетельствует о наличии каких-то общих природных факторов, определяющих особенности их составов. Сопоставлении значений показателя K_i и характера распределения n-алканов показывает увеличение содержания в более легких n-алканов вверх по разрезу месторождения, что свидетельствует о перераспределении в составе углеводородных скоплений в пределах продуктивных комплексов. Более всего подвержены изменениям показатели, характеризующие содержание и распределение n-алканов. Однако величины отношения пристан/фитан (меньше единицы) и показателя нечетности показывают близкие значения, свидетельствуя о генетической общности углеводородных скоплений по разрезу осадочных толщ Ашальчинского месторождения. Нефтяные флюиды генерированы из сапропелевого органического вещества в сильно восстановительных условиях диагенеза, как исследованные ранее девонские и каменноугольные нефти других месторождений Татарстана [10].

Образцы углистых сланцев из разновозрастных пластов нефтенасыщенных песчаников резко отличаются по углеводородному составу от нефтяных экстрактов из этих же отложений наличием высокомолекулярных n-алканов, среди которых преобладают нечетные n-алканы состава C₂₇ и C₂₉. Присутствие нечетных высокомолекулярных алканов, приводящих к высоким значениям коэффициентов нечетности в горючих ископаемых, свидетельствует о том, что в формировании их составов участвовало органическое вещество не только морского, но и наземного происхождения, а также о невысокой степени его катагенетической преобразованности.

При практически одном и том же содержании асфальтенов, которое доходит до 32–33%, значительные различия между образцами углистых сланцев наблюдаются в соотношении масел, бензольных и спирто-

бензольных смол. Сланец с глубин 1406–1412 м с большим выходом экстракта характеризуется и большим содержанием масел (38,7%) и меньшим содержанием смол (28,2%), в том числе спирто-бензольных. В отличие от нефтей и нефтяных экстрактов из разновозрастных пород в том и другом сланце, спирто-бензольные смолы преобладают над бензольными, что свидетельствует о высоком содержании в них кислородсодержащих соединений. Порфириновые комплексы в них практически отсутствуют. Таким образом, углистые сланцы, подобно доманиковым отложениям, отличаются от нефте- и битумонасыщенных пород низким содержанием извлекаемых углеводородов (0,12 и 0,84%) и их компонентным составом.

По данным ИК спектроскопии наибольшей степенью ароматичности среди нефтесодержащих пород характеризуются экстракты из отложений карбона и девона. Увеличение ароматичности сопровождается снижением алифатичности. Резкие изменения спектральных показателей ароматичности и окисленности наблюдаются в экстрактах из пород, отобранных вблизи эрозионных врезов, где наблюдаются зоны активного водообмена. В результате вымывания легких фракций, содержащих ароматические углеводороды и легкие n-алканы (до C₁₅), остаточная нефть будет обогащена малоподвижными твердыми n-алканами и смолисто-асфальтеновыми асфальтеновыми компонентами, способствующими снижению ее подвижности и потери гидродинамической связи водоносной и нефтяной частей резервуаров. По спектральным показателям резко отличаются от нефтяных экстрактов углеводороды, извлекаемые и из углистых сланцев. Они характеризуются значительно более высокой степенью ароматичности, окисленности, осерненности и самой низкой степенью алифатичности.

Стерановые углеводороды в нефтях и нефте- и битумосодержащих породах Ашальчинского месторождения имеют практически постоянный состав, независящий от возраста отложений. Приблизительно равное содержание стеранов состава C₂₇:C₂₈:C₂₉ свидетельствует о том, что в их образовании участвовало органическое вещество морского генезиса. Коэффициенты зрелости K₁ (0,46–0,59) и K₂ (3,9–5,1) близки по величине для углеводородных флюидов из различных комплексов палеозоя, что определяет достаточно высокий уровень их катагенетической зрелости.

По величине показателя Грантхейма (C₂₈/C₂₉) и степени катагенетической преобразованности исследованные флюиды по разрезу осадочных толщ Ашальчинского месторождения близки между собой, что дает основание предположить, что углеводороды, извлекаемые из нефтенасыщенных пород перми и карбона, представляют собой миграционные флюиды из девонских толщ.

Характер распределения стеранов и терпанов в нефти и нефтесодержащих породах значительно отличается от их распределения в углистом сланце. Особенности их биомаркерного состава о низкой степени его катагенетической преобразованности. Об этом свидетельствуют низкие

значения коэффициентов K_1 и K_2 (0,2 и 1,4 соответственно), отношения T_g/T_m (0,05) и повышенная величина отношения M_{30}/G_{30} (0,4). Такие значения этих коэффициентов соответствует умеренному этапу катагенеза органического вещества (стадия углефикации «Д», отражательная способность витринита $R_v = 0,4-0,6$). Углистый сланец скорее всего является сингенетичным вмещающим отложением – отношение $C_{28}/C_{29} = 0,50$. Однако связаны ли эти отличительные особенности состава с влиянием фациальных условий осадконакопления или обусловлено дифференциацией источников нефти в различных формациях девона и влиянием миграционных процессов, пока определенного ответа нет.

В связи с этим, можно предполагать, что различия в физико-химических свойствах и составе исследованных флюидов по разрезу Ашальчинского месторождения обусловлено не генетическими особенностями исходного органического вещества, а вызваны влиянием вторичных факторов. Строение осадочной толщи на территории месторождения (наличие грабенообразных прогибов – Амировского и Кузайкинского, разлома по данным сейсморазведки, зон разуплотнения пород, с которыми связаны верейские и нижнекаменноугольные эрозионные врезы) способствовало вертикально-ступенчатой миграции и деградации нефти. Нефть, попавшая в зоны активного гипергенеза, претерпевала воздействие различных гипергенных факторов (выветривание, окисление, биodeградация), что способствовало ее глубокому преобразованию в природные битумы.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что тяжелые высоковязкие пермские нефти и природные битумы представляют собой гипергенно-преобразованные морские нефти, генерированные из органического вещества девонского возраста. Существенные различия в составе стеранов указывают на селективность процессов биodeградации углеводородов в различных условиях формирования залежи. В процессе своего формирования залежи испытали и продолжают испытывать воздействие агрессивных инфильтрационных подземных вод, что обусловило разнообразие и непостоянство их состава и свойств, делая это углеводородное сырьё некондиционным. Тем не менее, снижение прироста запасов легкой нефти во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот альтернативных источников углеводородного сырья, в первую очередь, тяжелых нефтей и природных битумов. Условия залегания месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов во многом определяют их состав и характер насыщения породы битумом, а в конечном итоге от этого зависит выбор направлений геологоразведочных работ и способов освоения (разработки) данных нетрадиционных источников углеводородного сырья.

Глава 3

ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Есть только одно благо – знание и только одно зло – невежество.

Сократ

Перспективы промышленного освоения месторождений высоковязких нефтей и природных битумов России, в том числе, и в Татарстане обусловлены ростом потребности в углеводородах, изменением структуры запасов нефти с преобладанием доли тяжелого углеводородного сырья, а также развитием эффективных технологий их добычи и переработки [1-6]. Татарстан является старейшим нефтедобывающим районом страны. В связи со снижением запасов легкой нефти и высокой опоскованности недр, здесь очень остро встает вопрос об освоении альтернативных источников углеводородного сырья. Альтернативными источниками в Татарстане являются: тяжелые нефти и природные битумы пермских отложений, залегающие на глубине до 500 м, нефти карбонатных коллекторов, слабоизученные битуминозные доманиковые отложения и углистые сланцы, а также остаточные нефти длительно разрабатываемых продуктивных пластов отложений верхнего и среднего девона мпонентами [28–65]. Это сырьё, обогащенное тяжелыми углеводородами, асфальтеновыми компонентами, сероорганическими соединениями и металлокомплексами, темпы и объемы освоения, которого зависят от знания его состава, процессов протекающих в пластах, и совершенствования системы методов и технологий разработки месторождений. Это обуславливает необходимость постановки специальных исследований по разработке новых технологий облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов, в том числе в пластовых условиях, главной целью которых, прежде всего, является перевод высокомолекулярных компонентов в легкокопирующие углеводороды [84, 86, 88, 105, 125, 179, 151]. В ближайшие годы при извлечении тяжелых нефтей и природных битумов все большую роль будут играть тепловые методы и флюидные технологии, включающие гидротермальные и термально-каталитические процессы. Гидротермальные процессы широко распространены в природных условиях [63, 89–93, 97, 179–180],

а также при добыче тяжелых нефтей и битумов в пластовых условиях с применением горячей воды и водяного пара с различными комбинациями ПАВ и газов [71–83, 99–101]. Насыщенный водяной пар в интервале температур от 100 до 370 °С и давлении от атмосферного до 20 МПа действует как терморастворитель, при этом присутствующее в пластах органическое вещество, включающее подвижные углеводороды (нефть, битум, битумоид) и нерастворимое, неподвижное органическое вещество – кероген, будет вовлекаться не только в физические процессы, но и в химические превращения [108–119]. Однако химическая сторона этих процессов изучена недостаточно, технологические приемы в полной мере не отработаны и не адаптированы к конкретному виду углеводородного сырья.

Поэтому работы по поиску оптимальных технологий, направленных на повышение эффективности разработки залежей тяжелых нефтей и природных битумов с применением тепловых методов ведутся во многих научных центрах и нефтедобывающих компаниях страны и мира, включая Татарстан. Однако рекомендации для внедрения новых технологий могут быть сформулированы лишь на основе исследований, включающих лабораторные эксперименты, моделирование на пилотных установках и стендах с реальными образцами нефтемещающей породы, и на заключительном этапе – промысловых испытаний.

3.1. Гидротермальные превращения органического вещества пород и нефтей как метод моделирования природных и техногенных процессов

Термические и гидротермальные превращения нефтей и органического вещества пород в среде водяного пара в литературе рассматриваются в качестве одного из методов моделирования процессов генерации углеводородов и их последующего преобразования в осадочной толще, а также при использовании тепловых методов увеличения нефтеотдачи [69, 70, 71–112]. Различными авторами проводились многочисленные лабораторные эксперименты, как по сухому, так и водному пиролизу индивидуальных веществ, углеродистых осадочных пород и смолисто-асфальтовых высокомолекулярных компонентов нефти, моделирующие термические и гидротермальные процессы [85–112]. Эксперименты по пиролизу обычно проводят в реакторах закрытого типа или в проточных реакторах. В экспериментах по водному пиролизу в закрытых системах при температурах, обычно превышающих 200 °С возникает повышенное давление, величина которого находится в прямой зависимости от температурного режима. В этом плане представляет интерес данные об изменении давления с увеличением температурного режима, приведенного в работе [104, 105]:

давление в модельных закрытых системах варьировалось от 4 МПа при 250 °С до 17 МПа при 350 °С при прочих равных условиях. Многие авторы не приводят в своих работах данных о величине рабочего давления, а указывают лишь температуру, при которой проводился эксперимент, и продолжительность опыта. В закрытом реакторе процессы протекают, как правило, в изотермическом режиме. Конструкция закрытого реактора малоприспособлена для экспериментальных исследований, т.к. сложно поддерживать постоянство плотности среды. Направленный органический синтез в таких системах вообще затруднен, поскольку изменение концентраций реагентов и продуктов в ходе эксперимента может приводить к изменению механизмов процессов, происходящих в системе, а это осложняет интерпретацию результатов. В проточных реакторах можно легко масштабировать процессы до уровня промышленных установок.

В ряде работ [88–95, 108, 109] приведены результаты лабораторных экспериментов по моделированию природных процессов нефтеобразования – различных факторов катагенеза путем термического воздействия (термолиз) на органическое вещество пород с последующим детальным анализом образующихся в процессе опыта продуктов и общих закономерностей изменения его состава в природных и лабораторных процессах. Сухой (в отсутствии растворителей) термолиз проводят обычно при температурах порядка 300–600 °С [69]. Присутствие растворителя, обычно воды в так называемом водном пиролизе, позволяет снизить температуру опыта до 350–370 °С. Кроме того, как рассматривалось выше, вода при высоких температурах и высоких давлениях участвует в процессах не только как растворитель, но и как реагент и даже как катализатор. Результаты исследования продуктов водного пиролиза горючего сланца при температурах 225–325 °С, моделирующего процесс природного катагенеза, приводятся в работе Д.А. Бушнева [110]. В процессе опытов наблюдалось выделение на поверхности воды пленки «вытесненной нефти» или сланцевой смолы, в составе которой присутствовали n-алканы и изопреноиды. Процесс термообработки сланца в автоклаве приводит к генерации также сернистых компонентов, ранее отсутствовавших в ароматической фракции. Исследования изменений в составе керогена углистого сланца, протекающих в условиях сухого пиролиза в токе азота при 410 °С показали более высокую термическую преобразованность органического вещества керогена и его способность генерировать более алифатические нефтяные углеводороды.

Большое внимание моделированию процессов нефтеобразования в результате термолиза смол и асфальтенов нефтей разного генезиса уделялось в работах Г.Н. Гордадзе [66, 111, 112]. В работе [112] показано, что при проведении мягкого термолиза смол и асфальтенов нефтей разного генезиса образуются те же насыщенные углеводороды – биомаркеры (стераны, терпаны, n-алканы и изопрены), что и в нефтях. При

сравнительном анализе распределения углеводородов – биомаркеров в продуктах термолитического разложения смол, асфальтенов и в нефтях автором выявлено, что степень зрелости органического вещества, оцениваемая по величине стеранового параметра, увеличивается в ряду смолы – асфальтены – нефть. В термолитических продуктах смол и асфальтенов присутствует высокомолекулярный углеводород – олеанан, отсутствующий в нефтях. Соотношение регулярных стеранов состава C_{27} – C_{29} наиболее близки к нефтям в продуктах термолитического разложения асфальтенов, а величины отношений пристан/фитан близки к исходным нефтям в термолитических продуктах смол и асфальтенов. Показана возможность использования распределения насыщенных углеводородов-биомаркеров, генерированных при термолитическом разложении смол, для генетической корреляции нефтей.

Преимуществом водного пиролиза является более высокий выход жидких продуктов и отсутствие в их составе значительного количества олефинов. Это показано различными авторами в многочисленных экспериментах по водному пиролизу индивидуальных веществ и углеводородных образований [88, 89, 91, 104, 113]. Общепринято, что из-за высокой реакционной способности углеводороды с изолированными двойными связями не могут содержаться в нефтях в значительных концентрациях. Однако в работах Паренаго О.П., Смирнова Б.М. и других [114, 115], на примере образцов нефтей Татарстана и Восточной Сибири показано, что содержание олефинов в нефтях может изменяться от ничтожно малых (неопределяемых) концентраций до 15–20%. По сравнению с насыщенными углеводородами, они гораздо сложнее по составу и более высокомолекулярные. По мнению авторов вышеуказанных работ, олефины нефтей являются продуктами радиолитического дегидрирования насыщенных углеводородов под воздействием естественного радиоизлучения в условиях залежи. Вопрос о распространенности нефтей, содержащих высшие олефины, их строении и генезисе достаточно не изучен.

Интерес представляет изучение гидротермальных процессов с технологической точки зрения при использовании методов повышения нефтеотдачи. В процессах нефтедобычи широко используются тепловые и термохимические методы, в основе которых лежит одна из двух технологий воздействия на пласт: воздействие горячей воды и паротепловое воздействие. Насыщенный водяной пар как терморазрушитель нефти действует во всей области его существования в интервале температур 100–370 °С и давлений от атмосферного до 22 МПа. Параметры технологических процессов, подобны параметрам протекания в природных гидротермальных системах и, следовательно, должны приводить к аналогичным превращениям компонентов растворимого и нерастворимого органического вещества пород.

При лабораторном моделировании превращений высокомолекулярных компонентов пластовых нефтей при тепловых методах повышения

нефтеотдачи в работах Антипенко В.Р., Голубиной О.А. и др. [68, 109] изучена гидротермальная конверсия природного асфальтита при температурах от 175 до 575 °С в проточном реакторе. Установлено, что в данном интервале температур происходит термодеструкция асфальтита с образованием газов, в частности H_2S . В жидких продуктах увеличивается содержание масел, содержание асфальтенов уменьшается. В составе масел идентифицированы олефины, бензокарбазолы, тиофенолы, которые отсутствовали в исходных маслах и антраценовые соединения. При температурах >400 °С в составе продуктов конверсии присутствовали α -олефины.

В работах Петрова В.А. с соавторами [109] при моделировании паротеплового воздействия на состав нефти Усинского месторождения при температурах от 150–350 °С показано, что жидкие продукты термолитического разложения отличаются от исходной нефти высоким содержанием асфальтенов и суммарным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Состав жидких продуктов меняется в зависимости от температуры экспериментов. Содержание масел по сравнению с исходным повышается только при 350 °С. Суммарное содержание смол имеет тенденцию к снижению, причем наиболее явно она проявляется в случае спирто-бензольных смол. Выявлено, что с 200 °С появляются продукты карбонизации, что может отрицательно сказаться на нефтеотдаче за счет коагуляции порового пространства пород-коллектора. Кроме того, показано, что минералы нефтесодержащих пород могут ускорять и катализировать процесс термолитического разложения тяжелой нефти, ведущий к снижению ее вязкости.

В работе [90–92] при изучении влияния гидротермального воздействия на свойства коллекторов, образцы нефтяных песков, обогащенных Fe-содержащими глинами, из месторождения Cold Lake нагревали в присутствии воды при 150–250 °С в течение нескольких недель. В ходе проведения экспериментов, выявлено, что гидротермальные реакции, происходящие с глинистыми минералами, серьезным образом ухудшают коллекторские свойства пластов, вызывая снижение их пористости и проницаемости.

В патентах [84–86] описан метод гидрокрекинга флюида в нагретом продуктивном коллекторе в среде водорода. Температура части коллектора и давление водорода, контролируется, таким образом, что флюид подвергается гидрокрекингу. Конечный продукт получается непосредственно в резервуаре, где могут быть также выполнены процессы разделения и превращение его в другие продукты. Авторами также показано, что содержание водорода может существенно влиять на состав образующихся продуктов. В отсутствие водорода пиролиз углеводородов приводит к генерации углеводородных флюидов, включающих двойные связи и радикалы. Введение водорода снижает образование непредельных двойных связей и полимеризацию генерированных углеводородов. Кроме того, водород

ингибирует реакции трансформации углеводородных фрагментов в относительно короткие цепи углеводородных флюидов. Во многих работах показано, что введение дополнительного донора водорода приводит к ингибированию радикалов, неопределенных связей в олефинах и увеличению выхода и качества жидких углеводородов.

Большой объем работы по моделированию влияния гидротермальных процессов на состав органического вещества пород и тяжелой нефти в среде водорода выполнен сотрудниками ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН [67, 70, 116–118]. Так, при изучении состава и свойств тяжелой Ашальчинской нефти, добытой как естественным притоком, так и паротепловым воздействием на пласт, показано, что применение паротеплового метода повышает температуру застывания и индекс вязкости парафинафтенных углеводородов, являющихся основными компонентами остаточных базовых масел. Экспериментальное изучение влияния температуры 300 °С на смолисто-асфальтеновые компоненты Ашальчинской нефти подтвердило тот факт, что при паротепловом воздействии эти вещества претерпевают процессы деструкции, связанные с отрывом алкильных заместителей по периферийным фрагментам, содержащим серу, кислород, азот и другие гетероатомы, и, следовательно, являются потенциальным источником алкановых углеводородов. В работах [65] изучалось гидротермальное воздействие на карбонатные коллекторы при температуре 360 °С в среде водорода. Показано, что гидротермальное воздействие способствует нефтеизвлечению из карбонатных пород и улучшению качества тяжелых нефтей. В групповом составе нефти и экстрактов из пород, увеличивается содержание насыщенных и ароматических углеводородов, уменьшается содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и твердых n-алканов. В составе биомаркерных углеводородов возрастает содержание трициклических терпанов с одновременным снижением доли стеранов и пентациклических тритерпанов, увеличивается содержание прегнана относительно C₂₇ α-стерана (20R), а также перегруппированных стеранов относительно стеранов регулярного строения.

В работах [117] показано, что гидротермальное воздействие на тяжелую нефть и битуминозную породу из пермских отложений Татарстана приводит к увеличению выхода углеводородов и снижению содержания общей серы, спирто-бензольных смол и асфальтенов. Исходный тип битумов оказывает влияние на стабильность его компонентов.

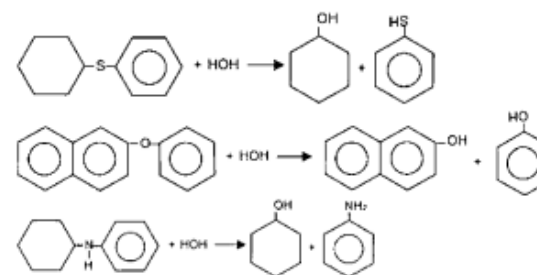
В работе [116–117] исследованы изменения в составе остаточной нефти из разновозрастных отложений среднего и верхнего девона Ромашкинского месторождения в аналогичных условиях в проточной системе. Под воздействием гидротермальных факторов, в экстрактах, извлеченных из пород, возрастает содержание углеводородных фракций, снижается содержание спирто-бензольных смол и асфальтенов, содержание общей

серы, ванадиловых порфиринов и других, содержащих тяжелые металлы комплексов, входящих в структуру асфальтенов. Гидротермальное воздействие приводит к разрушению структуры керогена пород и трудноизвлекаемых компонентов остаточной нефти, а также к вымыванию свободных углеводородов из породы водной фазой [65]. Опыты проводились на образцах битуминозной доманиковой породы и асфальтенах выделенных из нефтей и природных битумов различных типов [60, 70, 113].

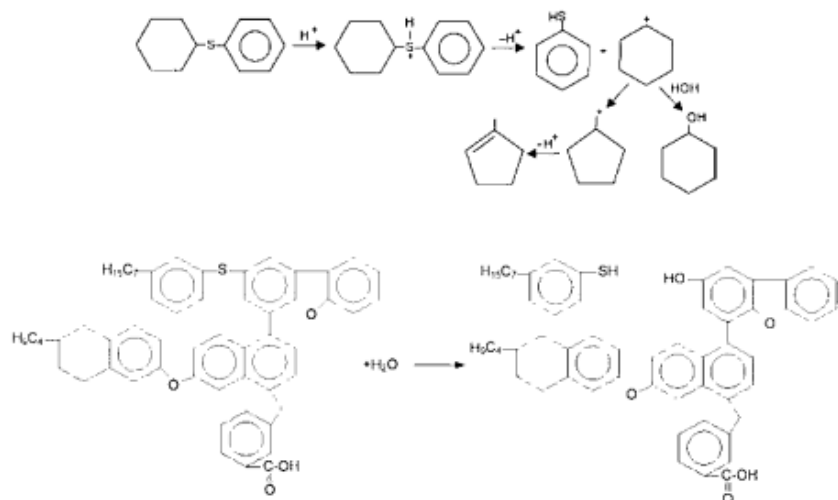
В статье [147] рассмотрен механизм реакций превращения компонентов тяжелых нефтей – гетероатомных соединений и полициклических ароматических углеводородов в условиях паротеплового воздействия на пласт. На основе расчета термодинамических параметров реакций сделан вывод об их осуществимости и преимущественных направлениях превращения компонентов тяжелых нефтей при температуре паротеплового воздействия. Доказана принципиальная возможность протекания реакций гидронолиза, гидрирования и гидрокрекинга при наличии в системе доноров водорода.

При извлечении тяжелых нефтей и природных битумов паротепловым методом наиболее вероятны следующие химические превращения:

- гидролиз эфирных, сульфидных и аминовых «мостиков» с отрывом более низкомолекулярных фрагментов: парафиновых, ароматических, гетероатомных;



- термический крекинг гетероатомных компонентов и полициклических ароматических углеводородов с образованием газов, более низкомолекулярных компонентов и продуктов уплотнения;
- перераспределение водорода от полициклических нафтоароматических углеводородов к сераорганическим соединениям и полициклическим ароматическим углеводородов с образованием соответственно сероводорода и более низкомолекулярных продуктов;
- гидронолиз гетероатомных соединений и гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов с участием водорода, образующегося в реакции конверсии оксида углерода водяным паром.



Как показали расчеты, приведенные в работе [148], реакции гидролиза связей C–S, C–O алифатических сульфидов и эфиров термодинамически возможны в интервале температур паротеплового воздействия.

Таким образом, из литературных источников следует, что для вовлечения в разработку альтернативных источников углеводородного сырья, обогащенных высокомолекулярными компонентами, наиболее эффективными являются тепловые методы, включающие гидротермальные и каталитические процессы. Наибольший выход жидких продуктов из нефте- и битумсодержащих пород наблюдается при температурах от 250 до 400 °С. В условиях протекания гидротермальных процессов возможно образование свободных радикалов и непредельных углеводородов, способствующих образованию продуктов полимеризации и коксообразования. Введение в гидротермальную систему дополнительного донора водорода приводит к ингибированию этих радикалов и увеличению выхода и качества жидких продуктов. Лабораторные эксперименты по изучению процессов превращения органического вещества пород и тяжелой нефти, как правило, проводятся на конкретных объектах, интересующих исследователя. Причем различные авторы используют различные методологические подходы к данным исследованиям. Это не позволяет выявить общие черты и особенности поведения нефтяных флюидов в одинаковых условиях эксперимента. Несмотря на большой объем работ, выполненных в этом направлении информации не достаточно для создания новых эффективных технологий извлечения трудноизвлекаемых запасов. В этом плане необходимы глубокие исследования состава альтернативных источников углеводородного сырья и характера превращений их высоко-

молекулярных компонентов как в лабораторных экспериментах, так и в природных и техногенных процессах, связанных с их эксплуатацией.

3.2. Особенности изменения состава высоковязких нефтей Мордово-Кармальского и Ашальчинского месторождений при опытно-промышленной эксплуатации с применением тепловых методов

Одним из приоритетов для компании «Татнефть» и Татарстана на ближайшие годы будет разработка месторождений сланцевой и сверхвязкой нефти, а также форсировать работы по запуску новых нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств «ТАНЕКО». По оценке международной консалтинговой фирмы «Миллер энд Ленди», на начало 2014 года доказанные запасы «Татнефти» превысили 847 миллионов тонн [134].

В настоящее время на Ашальчинском и Мордово-Кармальском месторождениях проводятся опытно-промышленные работы по увеличению нефтеотдачи продуктивных пластов с тяжелой высоковязкой нефтью и малоподвижным битумом с применением паротепловых методов. Несмотря на широкое использование паротепловых и парогазовых методов [11, 16, 71–83], в ряде случаев, они недостаточно эффективны, из-за отсутствия полной и достоверной информации по объектам применения технологий и недостаточности знаний о составе флюидов конкретных месторождений. В связи с этим изучение изменения состава тяжелых нефтей и их свойств различных вариантах опытно-промышленных работ по их извлечению представляется важной и актуальной задачей.

Мордово-Кармальское месторождение. Одним из объектов исследования служило Мордово-Кармальское месторождение, добыча тяжелой нефти на котором ведется двумя методами: внутрискластового горения (ВПГ) и паротеплового воздействия (ПТВ). На данном месторождении впервые в республике осуществлен поджиг нефтяного пласта и создан внутренний движущийся фронт горения [8, 11, 20, 14–17, 24]. Исследования первых проб тяжелой нефти, добытой методом ВПГ на данном месторождении, поступивших в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КАЗНЦ РАН в 1978 г., показали [148], что мы имеем дело с новым видом углеводородного сырья, которое требуют подготовки по иной технологии, чем обычные нефти. Дело в том, что пробы нефти представляли собой подвижные устойчивые водные эмульсии, отделение воды из которых при комнатной температуре практически не происходило. Применение высокоэффективных дезэмульгаторов как отечественных, так и импортного производства, цеолитов и нагревание пробы при длительном ее отстаивании не позволило получить обезвоженную нефть. Нефть была обезвожена путем ее нагрева до 150 °С в автоклаве.

Таблица 3.1. Общая характеристика и компонентный состав тяжелой нефти Мордово-Кармальского месторождения в разные годы отбора

Объект	Плотность при 20 °С, г/см ³	ν_{20} , мм ² /с	$S_{\text{общ}}$, мас. %	Компонентный состав, мас. %				
				УВ (масла)	Смоли			Асфальтены
			СБ		ССБ	Σ смол		
<i>По результатам исследования 1978 года</i>								
Нативная нефть	0,9412	145,8 (50 °С)	4,69	67,1	17,0	9,9	26,9	6,0
После ВПГ (экспл. скв.)	0,8923	103,8 (50 °С)	3,75	72,1	18,4	6,0	24,4	3,5
После ВПГ (инжек. скв.)	0,8449	16,3	2,62	87,5	-	-	10,6	1,9
<i>По результатам исследования 2001 года</i>								
ВПГ* (скв. 424а)	0,9142	42,55	2,66	76,36	13,83	5,86	19,69	3,95
ПТВ** (скв. 131 г)	0,9487	768,0	3,9	61,79	24,35	8,18	22,93	5,68
Сборная нефть, М.-Кармальское м-е	0,9280	156,1	4,2	70,27	15,54	9,80	25,34	4,39
Сборная нефть, Шугуровский НПЗ	0,9105	105,7	4,0	69,65	19,90	5,97	25,87	4,48
<i>По результатам исследования 2010 года</i>								
ПТВ	0,9451	-	3,74	71,99	16,67	6,67	23,34	4,67

Примечание. ВПГ – внутрипластовое горение; ПТВ – паротепловое воздействие.

* содержание воды в начальном продукте – 20%; ** содержание воды в начальном продукте – 28%.

Проведенные исследования образцов нефти, отобранных спустя короткое время после осуществления поджига пласта, показали (табл. 3.1) интересные результаты. По сравнению с нативной нефтью, добытой естественным притоком, наибольшие изменения состава и свойств нефти имеют место непосредственно в инжекционной скважине, продукт же из эксплуатационной скважины по данным ГЖХ представлял собой практически неизменную исходную нефть типа Б², лишь разбавленную легкими фракциями ее термического превращения. Об этом свидетельствует снижение плотности нефти с 0,9412 до 0,8923 г/см³ и снижение ее вязкости. В компонентном составе нефти из эксплуатационной скважины после поджига пласта наблюдалось увеличение доли масел с 67,1 до 72,1% и бензольных смол при снижении содержания асфальтенов и термически менее устойчивых спирто-бензольных смол. Заметно снижение также общей

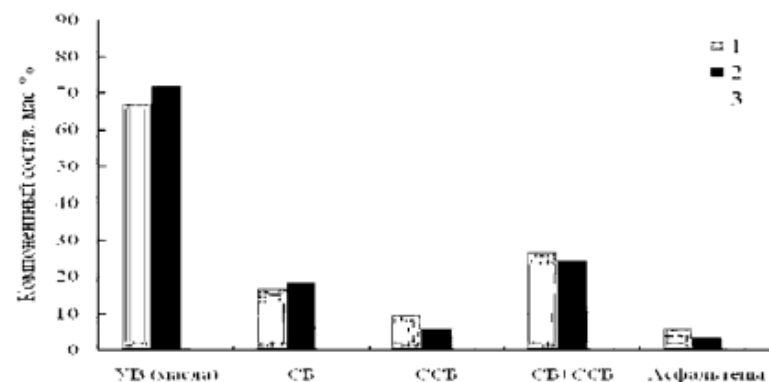


Рис. 3.1. Диаграмма распределения компонентов в нефти Мордово-Кармальского месторождения отбора 1978 года: 1 – нативная нефть; 2 – нефть после ВПГ (добываемая скважина); 3 – нефть после ВПГ (инжекционная скважина)

серы. В нефти из инжекционной скважины содержание легких фракций н.к. – 200 °С увеличивается почти в четыре раза, а керосино-газойливых фракций (200–350 °С) – в два раза. Это приводит к снижению почти в два раза содержания остатка выше 350 °С и существенному увеличению содержания масел с 67,1 до 87,5% (табл. 3.1, рис. 3.1) и снижению содержания серы. Нефть из инжекционной скважины, по сравнению с нативной и нефтью из эксплуатационной скважины, характеризуется заметно меньшей плотностью (0,8449 г/см³) и вязкостью (16,3 мм²/с). Как было показано ранее [149], в результате интенсивно протекающих при температурах 370–800 °С процессов термического и окислительного крекинга в нефти из инжекционной скважины отмечалось значительное увеличение содержания н-алканов состава C₁₀–C₃₀. Образование н-алканов обусловлено отрывом парафиновых цепей от смолисто-асфальтеновых компонентов нефти, содержание которых резко падает в результате термообработки пласта, и реакциями гомолитического разрыва С–С связей алкильных цепей, о чем свидетельствует образование газообразных продуктов и непредельных н-алканов. Если нативная нефть данного месторождения, так же как и нефть из эксплуатационной скважины, относится к одному и тому же химическому типу Б², для которого характерно отсутствие н-алканов и наличие только алканов изопреноидного строения [148], то парафинистая нефть из инжекционной скважины относится к типу А¹, к которому в основном относятся сравнительно легкие нефти продуктивных нижележащих пластов девона и карбона.

В работе [150] нами показано, что при осуществлении внутреннего движущегося фронта горения (скв. 363а) происходят существенные из-

менения в составе пластовой нефти и органического вещества пород, приводя к дифференциации их свойств по разрезу (табл. 3.2). В кровельной части пласта (69,9–70,1 м) при низком содержании ОВ (1,12%), как правило, концентрируется достаточно легкий битум, в углеводородном составе которого возрастает содержание масел и парафино-нафтеновых углеводородов, в том числе, n-алканов. В соответствии с групповым и углеводородным составом изменяется и элементный состав, в котором существенно повышается содержание водорода и снижается содержание серы. В интервале фронта горения (71,7–72,9 м) битум, напротив, значительно утяжелен (1,013 г/см³). Количество битума минимально и отмечаются прослойки, где резко возрастает содержание нерастворимой органики. Обедненность водородом и обуглероженность состава битума определяется высоким содержанием в нем асфальтенов.

Таблица 3.2. Характеристика ОВ и ХБА из пород продуктивного пласта уфимских отложений Мордово-Кармальского месторождения после прохождения фронта горения

Интервал отбора, м	Содержание и состав ОВ и битума в породе, мас. %				Плотность ХБА, г/см ³	Компонентный состав битума, мас. %				
	C _{орг}	ХБА	УВ	НОВ		Масла	Смолы			Асф.
							СБ	ССБ	Σсмол	
69,9–70,1	1,12	0,97	0,65	0,358	0,9488	71,9	11,1	10,7	21,8	5,9
71,7–72,1	6,23	0,12	0,05	8,172	–	56,0	22,0	14,1	36,1	7,9
72,7–72,9	9,02	1,57	0,56	8,251	1,0113	45,3	20,6	7,3	27,9	26,9
72,9–73,0	4,38	4,78	1,82	0,512	0,9517	46,8	19,7	14,1	33,8	19,4
75,7–75,8	–	8,02	3,51	–	0,9683	53,0	18,1	10,0	28,2	18,9
81,2–81,3	5,92	7,19	4,11	0,112	0,9683	54,7	17,3	9,8	27,1	17,6
87,6–87,8	4,66	5,61	2,35	0,114	0,9733	51,2	20,0	12,0	32,0	17,1

Все эти показатели состава носят явно аномальный характер по отношению к типичным, неизменным битумам Мордово-Кармальского месторождения. Ниже по разрезу в части пласта, непосредственно не охваченной горением, содержание битума и его состав становятся типичными для продуктивной толщи данного месторождения. В то же время, в остаточном битуме наблюдается пониженное содержание масел и более высокое содержание асфальтенов и серы, свидетельствующее о перемещении легких углеводородов вместе с фронтом горения в добывающие скважины.

Опытно-промышленные работы и результаты исследований продуктов преобразования тяжелой Мордово-Кармальской нефти в результате под-

жига пласта показали принципиальную возможность добычи углеводородов методом внутрипластового горения. Данный процесс сочетает все преимущества термических методов – вытеснение нефти горячей водой и паром, а также смешивающегося вытеснения, происходящего в зоне термического крекинга, в которой углеводороды переходят в газовую фазу. Наибольший объем добычи высоковязкой нефти в Татарстане получен за счет применения внутрипластового горения [24]. Однако ввиду неоднородности коллекторов горение по пласту развивалось неравномерно, поэтому регулирование процесса ВПГ представляло сложную задачу. Кроме того, процесс внутрипластового горения приводит к изменению гидродинамической и гидрохимической обстановки в районах разработки месторождения и близлежащих населенных пунктах.

В процессе опытно-промышленных работ на Мордово-Кармальском месторождении вязких и высоковязких нефтей в песчаниках уфимского яруса отрабатывались различные технологии их освоения [5, 6, 11–14]. С 1999 года на данном месторождении начаты опытно-промышленные работы по пароциклическому воздействию на пласт с помощью горизонтальных скважин, технологии которые оказались весьма эффективными. Это позволило увеличить дебит в 2–4 раза по сравнению с дебитом вертикальных скважин. В настоящее время в ОАО «Татнефть» при бурении горизонтальных скважин внедряется более эффективная при разработке битумных месторождений технология парогравитационного режима эксплуатации [24].

Результаты сравнительных исследований нефти Мордово-Кармальского месторождения отбора 2001 года, добытой ПТВ и ВПГ с применением горизонтальных скважин приведены в табл. 3.1 и на рис. 3.2–3.4. Добываемые нефти отличаются по физико-химическим свойствам (плотности, вязкости), содержанию общей серы, фракционному и компонентному составам. Более высокое содержание легких фракций (рис. 3.2), как и следовало, ожидать, в нефти, добытой методами ВПГ (скв. 424 а), вследствие чего в ее составе, по сравнению с нефтью, добытой ПТВ (скв. 131 г), в два раза снижается содержание остатка выше 350 °С (18,19%; против 33,30%). Плотность нефти после ВПГ, как и вязкость также ниже 0,9142 против 0,9487 г/см³ и 42,55 против 768 мм²/с.

Для сравнительных сопоставлений в табл. 3.1 и на рис. 3.2 приведен состав сборной нефти с Мордово-Кармальского месторождения и сборной нефти, поступающей в 2001 году на Шугуровский НПЗ. По фракционному составу (рис. 3.2) сборная нефть Мордово-Кармальского месторождения занимает среднее положение между составами нефтей, добытых с применением двух технологий: ВПГ и ПТВ. Значительно более легкой являлась сборная нефть, поступающая на НПЗ, так как для увеличения подвижности, входящих в ее состав тяжелых нефтей с разрабатываемых Мордово-Кармальского и Ашальчинского месторождений, ее смешивали

с более легкими карбоновыми нефтями, содержащими бензиновые фракции (Куакбашского и Чегодайского месторождений).

В компонентном составе нефти после ВПГ, по сравнению с нефтью ПТВ, в два раза меньше содержания асфальтенов, смол и более высокое содержание масел (табл. 3.1, рис. 3.3). Как следует из приведенной диаграммы, добавка более легких нефтей в состав сборной нефти Мордово-Кармальского месторождения снижает ее вязкость, за счет наличия в них

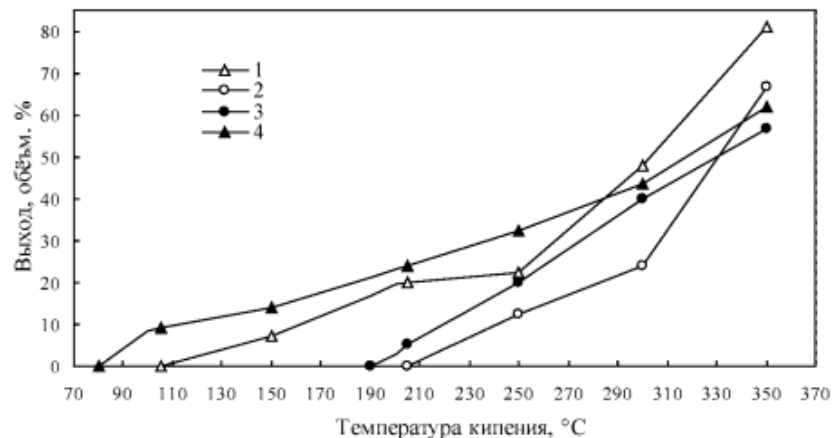


Рис. 3.2. Результаты фракционной разгонки нефтей Мордово-Кармальского месторождения отбора 2001 г.: 1 – ВПГ (скв. 424 а); 2 – ПТВ (скв. 131 а); 3 – Сборная нефть, Мордово-Кармальское месторождение; 4 – Сборная нефть, Шугуровский НПЗ

бензиновых фракций, при этом не изменяя существенно химический состав разбавленной нефти.

Различия в углеводородном составе нефтей отбора 2001 года видны из их представленных хроматограмм на рис. 3.4. Результаты сравнительных исследований показывают, что на Мордово-Кармальском месторождении добываются нефти двух типов Б² и А² [17]. Методом ПТВ с применением горизонтальных скважин добывается нефть типа Б², практически неизменяемая термическими процессами. На хроматограмме (рис. 3.4 а) видны четкие пики, принадлежащие алканам изопреноидного строения, в частности, пристану (C₁₉) и фитану (C₂₀). В отличие от состава нативной нефти отбора 1987 года, нефть после ПТВ отбора 2001 года, характеризуется немного большей плотностью (0,9487 г/см³ против 0,9413 г/см³). В ней несколько меньшее содержание масел и более высокое содержание бензольных смол (рис. 3.3). Однако по содержанию спирто-бензольных смол и асфальтенов нефти практически не отличаются. Несмотря на более чем

20-летний интервал отбора проб и применение различных технологий на данном месторождении, тяжелая нефть сохраняет свою первоначальную природу и, следовательно, свои потенциальные свойства как уникального сырья для производства ценных нефтепродуктов [17].

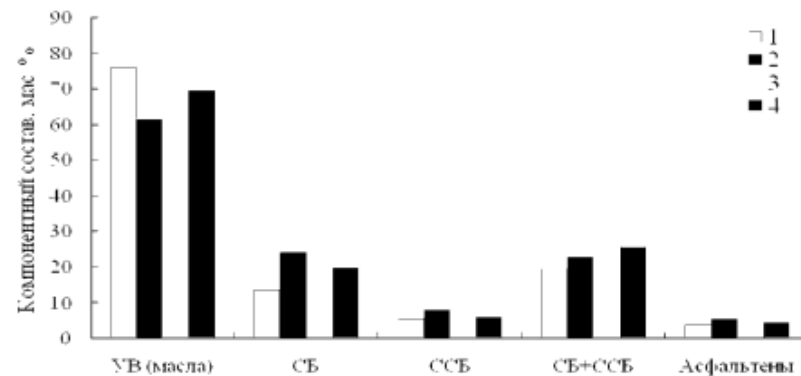


Рис. 3.3. Диаграмма распределения компонентов в составе нефти Мордово-Кармальского месторождения: 1 – ВПГ (скв. 424а); 2 – ПТВ (скв. 131а); 3 – сборная нефть, Мордово-Кармальское месторождение; 4 – сборная нефть, Шугуровский НПЗ

На хроматограмме нефти, добытой с применением технологий ВПГ (рис. 3.4 б), наряду с пиками изопреноидных алканов, присутствуют дополнительные пики n-алканов, как высокомолекулярных состава C₁₈ и выше (относительно пристана и фитана), так и низкомолекулярных. На основании относительного распределения алканов нормального и изопреноидного строения нефть относится к типу А². Нефть 2001 года отбора, по сравнению с нефтью 1978 года отбора (эксплуатационная скважина), содержит немного больше масел (76,36 против 72,1%) и несколько меньше бензольных смол (13,83 против 18,4%), вследствие чего в ней меньше смол суммарных при практически одном и том же содержании асфальтенов. В общем, состав нефти, добываемой с применением ВПГ (отбор 2001 года), существенно не отличается от ее состава на начальных стадиях применения данного метода. Обращает на себя внимание, однако, более высокая плотность нефти 2001 года отбора, что возможно, связано с потерей легких фракций при ее обезвоживании. Разбавление сборной нефти Мордово-Кармальского месторождения более легкой карбоновой нефтью, приводит к увеличению содержания более легких фракций, о чем свидетельствует ее фракционный состав и наличие на хроматограмме (рис. 4 в) дополнительных пиков в области элюирования низкомолекулярных углеводородов. Сборная нефть, также как и нефть, добытая с применением ВПГ, относится к типу А².

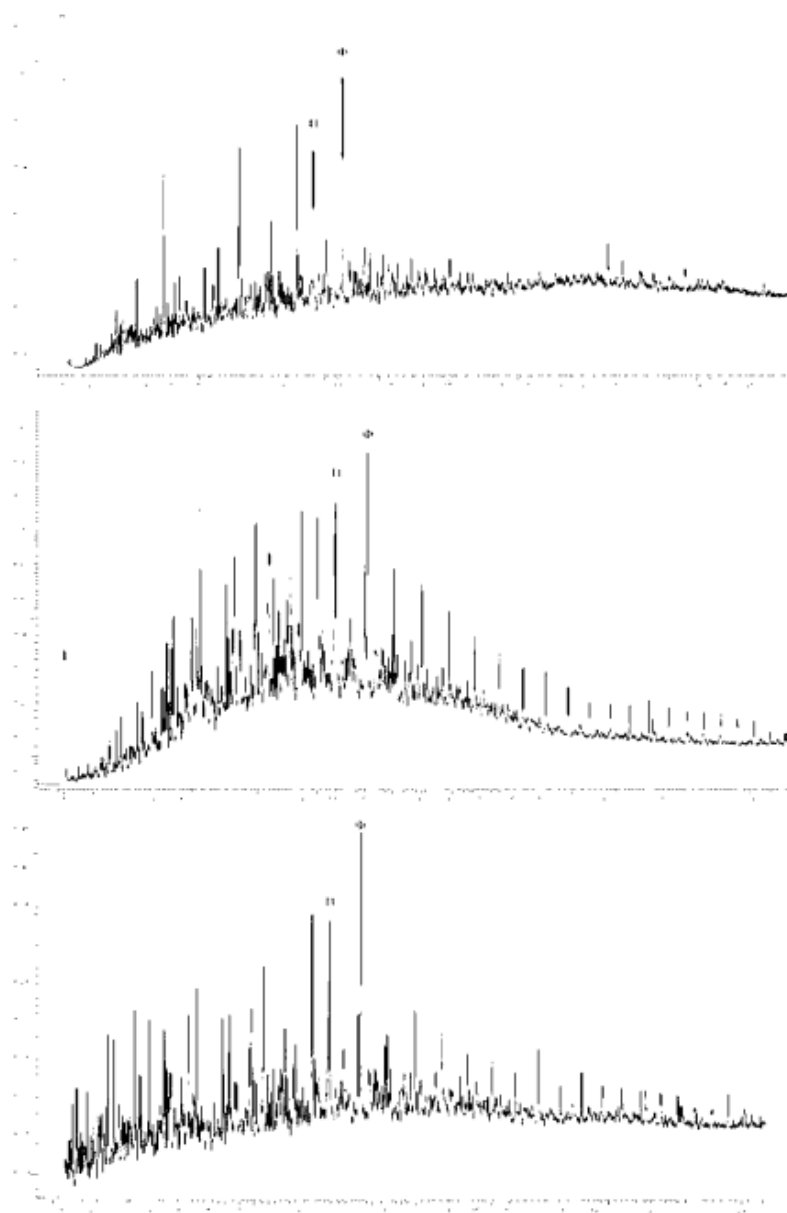


Рис. 3.4. Хроматограммы нефтей Мордово-Кармалыского месторождения отбора 2001 года: а) метод ПТВ (тип Б²); б) метод ВПГ (тип А²); в) сборный образец нефти (тип А²). П – пристан (C₁₈), Ф – Фитан (C₂₀)

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что применение на Мордово-Кармалыском месторождении двух технологий: позволяет добывать нефти двух типов: тяжелую нефть типа Б², практически не изменяя ее первоначальной природы и состава, и более легкую нефть типа А², частично разбавленную продуктами термического крекинга. Состав добываемых нефтей, в зависимости от применяемых технологий, не претерпевает существенных изменений в процессе длительной разработки месторождения. Сборная нефть с данного месторождения является более легкой и, следовательно, более транспортабельной, за счет наличия в ее составе значительного количества легких углеводородов и n-алканов, которые в тяжелой нефти практически отсутствуют.

Ашальчинское месторождение сверхтяжелой нефти. При использовании метода добычи тяжелых пермских нефтей Татарстана с помощью паро-теплогенераторов, когда на нефтяной пласт воздействует горячий пар, температура в пласте достигает 250–350 °С, что существенно ниже, чем температуры при методе ВПГ. Кроме того, закачка пара снижает возможность протекания окислительных реакций в пласте. Однако исключить совсем возможность химических изменений структуры и состава компонентов нефти нельзя. И как показали наши исследования [13, 116] термические превращения имеют место и при паротепловом методе добычи.

Первым объектом исследования служила тяжелая нефть Ашальчинского месторождения типа Б², добытая из скважины 195, как естественным притоком, так и с помощью паротеплового воздействия (ПТВ) на нефтяной пласт [116]. Как следует из данных табл. 3.3, паротепловое воздействие вызывает некоторые деструктивные процессы в составе добываемой нефти. Происходит новообразование легких фракций, что следует из результатов атмосферно-вакуумной перегонки. Температура начала кипения нефти снижается с 187 до 155 °С, за счет увеличения выхода светлых фракций: до – 200 и 350 °С с 2,8 до 5,0% и 10,4 до 15,5%, соответственно. Выход остатка выше 350 °С, при этом несколько снижается. Изменяются и физико-химические свойства нефти: плотность нефти несколько падает, снижается содержание серы, коксуемость и значение сероводородного числа, по-видимому, за счет термического разложения части наиболее неустойчивых серусодержащих компонентов непосредственно в пласте. Происходит также разложение ванадиловых порфиринов, содержание которых снижается весьма заметно с 71,4 до 50 мг/100 г нефти. Снижается содержание спирто-бензольных смол и суммарных смол с одновременным увеличением содержания асфальтенов с 6 до 9%. Увеличением содержания асфальтенов, возможно, связано с их дополнительным извлечением из прогретого продуктивного пласта. Выход масляных компонентов в остатке выше 350 °С практически остается постоянным и составляет порядка 54%.

Таблица 3.3. Характеристика нефти Ашальчинского месторождения до и после паротеплового воздействия на пласт

Показатели	Нативная нефть	Нефть после ПТВ
Химический тип нефти	Б ²	Б ²
Плотность, при 20 °С, г/см ³	0,9727	0,9709
Содержание серы, мас. %	4,67	3,96
Коксуемость, мас. %	8,5	4,95
Фракционный состав, объемн. %		
н.к.–200 °С	2,8	5,0
н.к.–350 °С	10,4	15,5
Компонентный состав остатка выше 350 °С, мас. %		
– углеводороды (масла)	54,0	54,0
– смолы бензолные	25,0	26,0
– смолы спирто-бензолные	15,0	11,0
– асфальтены	6,0	9,0
«Сероводородное число», мг/100 г	128,1	103,5
Содержание VO-порфиринов, мг/100 г	71,4	49,9
ИКС-характеристика нефти		
– Коэффициент алифатичности, *K ₄	5,12	5,68
– Коэффициент окисленности, *K ₂	0,074	0,072
Структурно-групповой состав, % мас.		
C _a	31,7	25,7
C _i	18,8	17,9
C _n	49,5	54,6

* K₄ алифатичности = $D_{1380\text{cm}^{-1}} + D_{720\text{cm}^{-1}}/D_{1610\text{cm}^{-1}}$

* K₂ окисленности = $D_{1600\text{cm}^{-1}}/D_{1720\text{cm}^{-1}}$

По данным ИК спектров изменения в структурно-групповом составе нефти после паротеплового воздействия не столь существенны: несколько возрастает содержание парафиновых структур, что приводит к увеличению значений показателя $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ – алифатичности. Под воздействием водяного пара нефть не подвергается процессам окисления, так как значение показателя окисленности $C_5 = D_{1600}/D_{1720}$ практически остается без изменений. Непредельных и других продуктов термического распада в составе нефти после паротеплового воздействия не обнаружено [116].

По данным ГЖХ анализа паротепловое воздействие на пласт не приводит к образованию качественно нового типа нефти (рис. 3.5), как это

имеет место в процессе термического поджига пласта. Тип извлекаемой нефти сохраняется без изменений ее первичной природы – типом Б², для которого характерно наличие изопреноидных углеводородов при явном отсутствии n-алканов.

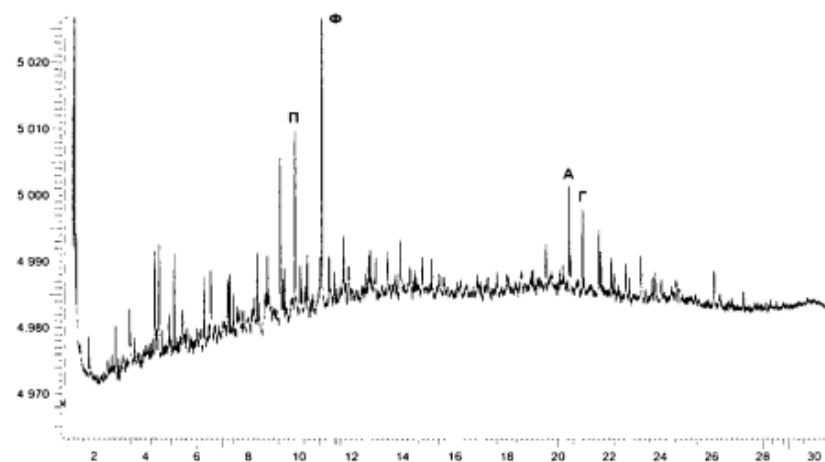


Рис. 3.5. Хроматограмма тяжелой нефти Ашальчинского месторождения после ПТВ: П – пристан C₁₉, Ф – фитан C₂₀, А – адиантан C₂₉, Г – гопан C₃₀

Следует отметить, что на хроматограмме парафинонафтеновых углеводородов нефти после ПТВ, в отличие от хроматограммы исходной нефти, присутствуют невысокие пики, принадлежащие как легким n-алканам состава C₁₁–C₁₉, так и C₂₀ и выше. Присутствие твердых n-алканов говорит о том, что при паротепловом воздействии происходит либо их новообразование, либо это результат извлечения их из пласта при его прогреве, подобно асфальтенам. На основании, хотя и незначительных возрастаний значений показателя: $B = i\text{-C}_{14}\text{-}i\text{-C}_{18}/i\text{-C}_{19}\text{-}i\text{-C}_{20}$, с 1,38 до 1,49, отношения пристан/фитан с 0,66 до 0,75, а также величины отношения адиантан/гопан с 1,4 до 2,0, можно говорить об образовании более легких изопреноидных углеводородов и о затрагивании деструктивными процессами не только алкановых, но и высокомолекулярных нафтеновых углеводородов ряда 17 α (H)-гопана, о чем указывалось и в работе [116]. Были также выявлены изменения в углеводородном составе остатка выше 350 °С: снижается содержание парафинонафтеновых углеводородов и возрастает содержание легкой и средней ароматики. Легкая и средняя ароматика нефти после ПТВ характеризуется более высокими значениями плотности, вязкости, показателя преломления, что сказывается на изменении их вязкостно-температурных характеристик. Плотность парафино-

нафтеновых углеводородов становится ниже. Особенно резко повышается их температура застывания с одновременным увеличением вязкости, что связано, скорее всего, с присутствием в их составе высокомолекулярных n-алканов. Содержание серы в парафинонафтеновых углеводородах несколько увеличивается по сравнению с исходной нефтью, очевидно, за счет частичного разложения высокомолекулярных серосодержащих компонентов, которые при повышенных температурах не обладают большой термоустойчивостью и начинают разлагаться уже при 150 °С.

Таким образом, этапы освоения тяжелого углеводородного сырья, включающие закачку горячей воды, пара, растворителей, поджиг пласта нашли решения и в той или иной степени получили промышленную апробацию и внедрение [7–13, 16–18]. Несмотря на широкое использование паротепловых методов в процессах добычи тяжелой нефти и природных битумов, в ряде случаев, они недостаточно эффективны [1, 2, 24, 82, 151]. Добыча указанного сырья осложняется, главным образом, высокой вязкостью и содержанием высокомолекулярных углеводородных и гетеросодержащих соединений сложного состава и строения. Как правило, эти залежи могут быть освоены только с использованием тепловых методов, а при этом следует учитывать влияние на процесс извлечения многих факторов, в том числе и вмещающей породы [12, 119, 120, 152]. Это должно во многом определять поиск и разработку ассортимента технологических решений, которые будут практически в обязательном порядке адаптироваться к условиям каждого конкретного месторождения.

3.3. Состав углеводородных флюидов нефти- и битумсодержащих пород пермских отложений и продуктов их гидротермальных превращений

Волго-Уральский регион с крупными и крупнейшими нефтяными месторождениями, находящимися на поздней стадии разработки, представляет значительный резерв для приращения запасов и поддержания на современном уровне добычи нефти [41]. В зависимости от геолого-физических условий залежей нефть извлекается от 14 до 60%. Это свидетельствует о невысокой эффективности усилий по повышению нефтеизвлечения. Для увеличения нефтеотдачи продуктивных пластов с высоковязкой нефтью и битуминозных пород, пропитанных тяжелым вязким битумом, широко используются паротепловые и парогазовые методы [14–17, 153]. Однако для успешного их применения необходимы более глубокие знания о составе тяжелого углеводородного сырья и характере его преобразования при различных вариантах тепловых воздействий. При этом следует учитывать поэтапность научных исследований при переходе от лабораторных экспериментов к промышленным испытаниям и к про-

мышленному освоению. Поэтому не случайно во всем мире ведутся интенсивные лабораторные исследования по глубокому изучению состава высокомолекулярных соединений с целью создания новых технологий их извлечения.

В плане поиска оптимальных технологий, направленных на повышение эффективности разработки месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, в данном разделе приведены результаты исследования по изучению особенности изменения высокомолекулярных компонентов нефти- и битумсодержащих пород пермского возраста в модельных гидротермальных экспериментах [67]. Объектами исследования служили битумонасыщенные песчаники: Шугуровского и Спиридоновского месторождений из поверхностных обнажений и Мордово-Кармальского месторождения с глубины 75–90 м (табл. 3.4).

Схема исследования включала следующие этапы:

- проведение лабораторных опытов по моделированию гидротермальных процессов,
- определение содержания органического вещества в породах методом термического анализа и экстракцию битуминозных компонентов из пород;
- исследование продуктов опытов с применением комплекса физико-химических методов, включающих, жидкостно-адсорбционную хроматографию, газожидкостную хроматографию (ГЖХ), ИК-Фурье спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию, метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Таблица 3.4. Общая характеристика исследованных объектов из пермских отложений

№ п/п	Месторождение, площадь, № скважины	Возраст	Глубина отбора, м	Литология
1	Шугуровское	P ₂ uf	обнажение	Песчаник
2	Шугуровское*	P ₂ uf	то же	Песчаник
3	Спиридоновское	P ₂ uf	30	3,2% карбонаты
4	Спиридоновское*	P ₂ uf	то же	5,4% карбонаты
5	Мордово-Кармальское, 134a	P ₂ uf	100	Песчаник
6	Мордово-Кармальское, 134a*	P ₂ uf	то же	Песчаник

Опыты по гидротермальному воздействию на состав высокомолекулярных компонентов нефти- и битумсодержащих пород осуществляли в вертикальном стальном проточном реакторе с внутренним диаметром – 32 мм и высотой – 450 мм, состоящем из двух зон: испарителя высотой 250 мм и контактной зоны высотой 200 мм при постоянной температуре

360 °С в восстановительной среде водорода в технологической лаборатории при кафедре общей химической технологии Казанского национально-исследовательского технологического университета. Схема установки представлена на рис. 3.6. Нагрев реактора осуществляется переменным током через нагревательный элемент, уложенный по всей высоте аппарата. Регулирование и измерение температуры осуществляется термопарами. Регулирующая термопара расположена радиально на середине высоты аппарата, контроль температуры осуществляется коаксиально расположенной термопарой. В ходе эксперимента размельченную породу загружали в контактную зону проточного реактора в количестве от 100

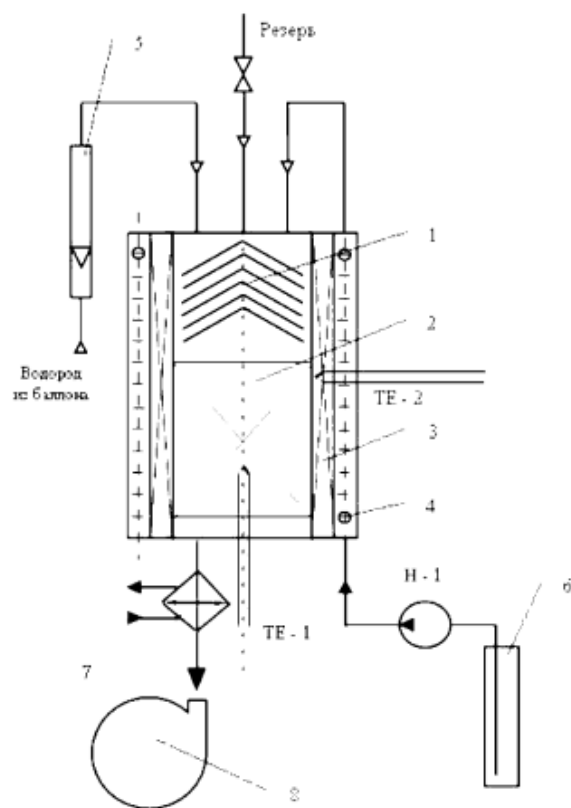


Рис. 3.6. Принципиальная технологическая схема проточной установки: 1 – испарительная зона, 2 – контактная зона, 3 – нагревательный элемент, 4 – змеевик для испарения воды, 5 – газовый ротаметр, 6 – мерная емкость (для воды), 7 – холодильник, 8 – колба приёмная, TE-1, TE-2 – термопары (градуировка ХК(1)), Н-1 – насос

до 150 г. В процессе эксперимента вода подавалась из мерной емкости (поз. 6) с заданной объемной скоростью (100 мл/ч) насосом Н-1 на вход змеевика (нижняя часть аппарата). Из змеевика смесь паров и жидкой воды поступала на испаритель, состоящий из перфорированных дисков, где происходило при температуре 360 °С полное превращение воды в пар, который в смеси с водородом в виде парогазовой смеси далее воздействовал на образец породы, находящейся в контактной зоне аппарата. Расход водорода по отношению к водяному пару составлял ≈2% и измерялся с помощью ротаметра РМ-06 (класс точности 4). Парогазовая смесь на выходе из реактора конденсировалась в холодильнике (поз. 7) и поступала в накопительную емкость – приемник-гидрозатвор, поз. 8, соединенный с атмосферой. Вещества, находящиеся при комнатной температуре в газообразном состоянии (сероводород, метан, водород и легкие углеводороды), сбрасывались в вытяжной шкаф. Опыты проводили в течение 5 часов. Нефте- и битумсодержащую породу и асфальтены по окончании экспериментов извлекали из реактора и далее подвергали экстракции смесью органических растворителей (хлороформ : бензол : изопропиловый спирт), взятых в соотношении 1:1:1, в аппарате Сокслета. Выход оценивали весовым способом к весу породы.

Общее содержание органического вещества и нерастворимого органического вещества (керогена) в породе до и после опытов определяли методом термического анализа [155] на дериватографе Q-1500D фирмы MOM в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагрева печи 10 °С/мин. Содержание органического вещества в породе, характеризовали по потере массы на различных стадиях термоокислительной деструкции по термогравиметрической кривой (ТГ-кривой): 1 стадия – это область низкотемпературного окисления (200–400 °С), где происходят реакции разложения органического вещества в основном с разрывом связей C=O, C=S и C=N в алифатической части молекулярной структуры; 2 стадия – область температур 400–530 °С и выше, при которых протекают реакции высокотемпературного окисления с разложением тяжелых конденсированных компонентов и нерастворимого органического вещества – керогена пород. Показатель $F = m_1/m_2$ представляющий собой отношение потерь массы образца на различных стадиях термоокислительной деструкции, использовали для сравнительной характеристики фракционного состава и термической устойчивости органического вещества. Содержание нерастворимого органического вещества – керогена определяли в дебитуминизированных породах, после экстракции растворимых углеводов. В породе также определяли содержание примесей карбонатов и глинистых минералов (табл. 3.5).

Исследованные породы характеризуются и различной термической устойчивостью органического вещества к гидротермальным воздействиям. Под воздействием гидротермальных факторов идет снижение органи-

ческого вещества в нефте- и битумсодержащих породах, увеличивается доля извлекаемых углеводородов, что следует из диаграммы, представленной на рис. 3.7.

Таблица 3.5. Характеристика образцов нефте- и битумсодержащих пород из уфимских отложений до и после гидротермальных опытов по данным термического анализа

№ п/п	Месторождение, площадь, № скважины	Глубина, м	Литология	Содержание ОВ в породе, мас. %			Распределение потерь массы по стадиям деградации ОВ, мас. %		
				Σ ОВ	НОВ	РОВ	m ₁ 200–400 °С	m ₂ <400 °С	F ₁ = m ₁ /m ₂
1	Шугуровское	Обнажение	Песчаник	7,0	3,95	3,05	2,7	4,3	0,60
2	Шугуровское*	то же	Песчаник	3,6	2,20	1,40	1,0	2,6	0,40
3	Спиридоновское	30	3,2% карбонаты	4,0	1,36	2,64	1,5	2,5	0,60
4	Спиридоновское*	30	5,4% карбонаты	1,6	1,30	0,30	0,6	1,0	0,60
5	Мордово-Кармальское, 134а	100	Песчаник	10,5	0,94	9,56	5,1	5,4	0,94
6	Мордово-Кармальское, 134а*	то же	Песчаник	1,8	0,80	1,00	0,7	1,1	0,64

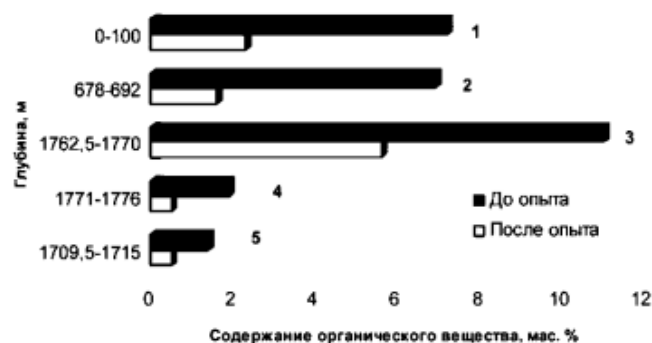


Рис. 3.7. Содержание органического вещества в породах из разновозрастных отложений: 1 – пермские отложения; 2 – отложения среднего карбона; 3 – доманиковские отложения верхнего девона; 4 – пашийские отложения верхнего девона; 5 – живетские отложения среднего девона

В исследованных образцах пород из битуминозных песчаников Шугуровского месторождения содержание органического вещества под влиянием гидротермальных факторов снижается в 2 раза (с 7,0 до 3,6%), а Мордово-Кармальского месторождения (скв. 134а) более чем в 5 раз (с 10,5 до 1,8%). В битуминозной породе Спиридоновского месторождения содержание – в более чем 2 раза (с 4,0 до 1,6%). Такое резкое снижение органического вещества под воздействием гидротермальных факторов свидетельствует о его термической неустойчивости. В породах после опытов остается часть нерастворимого органического вещества (табл. 3.5 и рис. 3.7), о чем свидетельствуют значения показателя $F = m_1/m_2$ и содержание остаточного керогена.

Как следует из данных, представленных в табл. 3.6 исследованные флюиды из нефте- и битумсодержащих пород отличаются по своему компонентному составу до и после гидротермальных опытов.

Таблица 3.6. Общая характеристика и компонентный состав экстрактов из нефте- и битумсодержащих пород до и после гидротермальных опытов

№ п/п	Месторождение, площадь, № скважины	Глубина, м	S _{общ} мас. %	Компонентный состав, мас. %					Хим. тип флюида
				УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.	
1	Шугуровское	Обнажение	5,60	31,30	23,30	31,90	55,20	13,50	Б ¹
2	Шугуровское*	то же	4,70	65,06	16,87	10,24	27,11	7,83	Б ¹
3	Спиридоновское	30	6,90	8,70	3,30	27,30	30,60	60,70	Б ¹
4	Спиридоновское*	то же	3,79	26,93	27,28	35,01	62,29	10,78	Б ¹
5	М.-Кармальское, 134а	100	4,98	57,21	19,90	16,42	36,32	6,47	Б ²
6	М.-Кармальское, 134а*	то же	4,41	64,70	17,47	13,30	30,77	4,53	Б ²

Наблюдается общая закономерность изменения компонентного состава битумов из пород Шугуровского и Мордово-Кармальского месторождений: увеличивается доля более легких углеводородов, снижается содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и общей серы. Однако в зависимости от состава исходных битумов выявляются количественные различия в составе продуктов их гидротермальных превращений. Так, в шугуровском битуме содержание углеводородов увеличивается в 1,5 раза (с 31,30 до 65,06%), более чем в 2 раза снижается содержание спиртобензольных смол (с 31,90 до 10,24%) и почти в 2 раза асфальтенов (с 13,50 до 7,83%), заметно снижение содержания общей серы (с 5,60 до 4,70%). Изменения в составе мордово-кармальского битума не столь рез-

кие, хотя общая закономерность сохраняется. Содержание углеводородов увеличивается (с 57,21 до 64,70%), а содержание спирто-бензольных смол снижается (с 16,42 до 13,30%). Содержание асфальтенов также снижается (серы с 6,47 до 4,53%), как и содержание общей серы с 4,98 до 4,41%. По данным компонентного состава экстракты из битуминозных пород можно отнести к классу малайт, продукты их гидротермальных превращений могут быть классифицированы как тяжелые нефти, которые можно извлечь с помощью скважин.

Отличается по своему компонентному составу битум из породы Спиридоновского месторождения, относящийся из-за низкого содержания масел и высокого содержания асфальтенов к классу твердых асфальтитов. Асфальтит характеризуется высоким содержанием общей серы 6,90. В составе продуктов его гидротермального превращения резко снижается содержание асфальтенов с 60,7 до 10,78% и увеличивается содержание масел с 8,70 до 26,93%. Содержание бензольных и спиртобензольных смол также увеличивается: с 3,30 до 27,28 и с 27,30 до 35,01%, соответственно. Содержание серы снижается почти в два раза до 3,79%. Для исходных битумов из пермских отложений и продуктов их гидротермальных превращений наблюдается обратная связь с коэффициентом корреляции $r = -0,97$ между содержанием в них углеводородов и общей серы, что следует из зависимости, представленной на рис. 3.8.

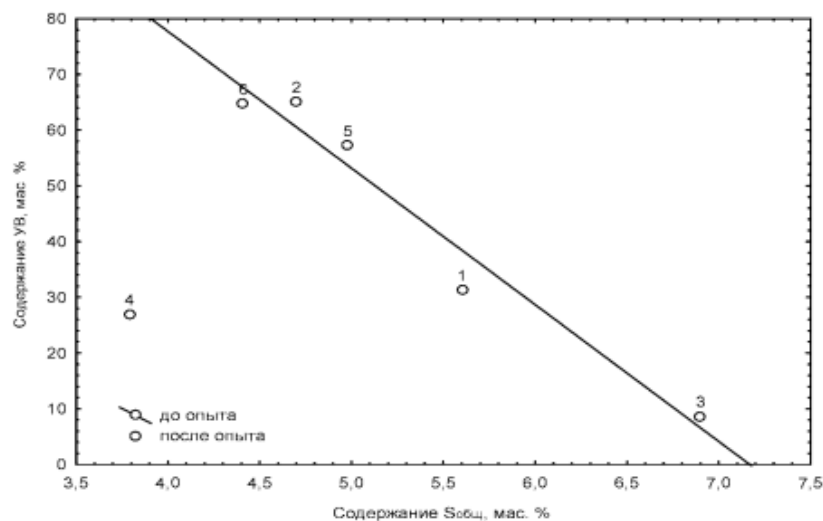


Рис. 3.8. Зависимость между содержанием углеводородов и общей серы для исходных битумов из пород и продуктов их гидротермальных превращений. 1-6 номера исследуемых объектов (табл. 3.6)

Исследованные битумы, извлеченные экстракцией из пород пермского возраста, относятся к нефтям двух химических типов: Б² и Б¹, не содержащих в значительных количествах н-алканов (табл. 3.6). Гидротермальное воздействие на данные битуминозные породы приводит к генерации более легких углеводородов, в том числе н-алканов, которые в исходных битумах практически отсутствовали, что следует из хроматограмм, представленных на рис. 3.9, 3.10, 3.11.

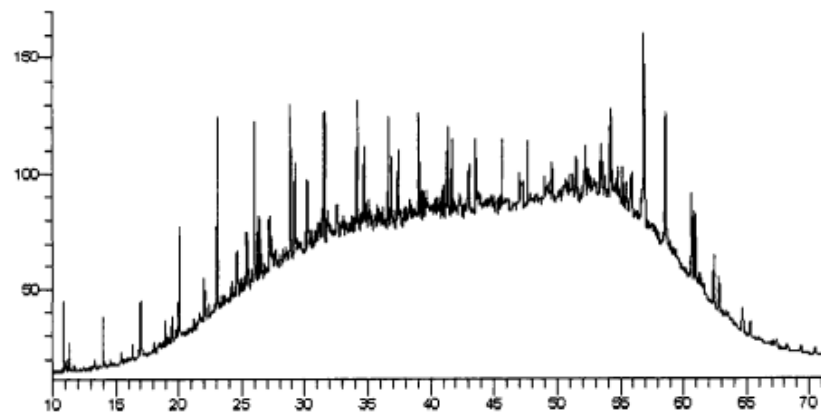


Рис. 3.9. Хроматограмма природного битума из песчаников пермских отложений Шугуровского месторождения после опыта. П – пристан C₁₉; Ф – фитан C₂₀; А – адиянган C₂₉; Г – голан C₃₀

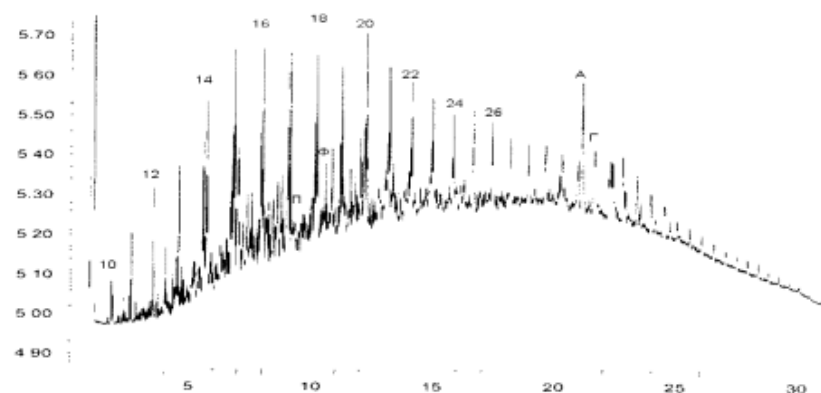


Рис. 3.10. Хроматограммы асфальтита Спиридоновского месторождения: после опыта; П – пристан; Ф – фитан; А – адиянган C₂₉; Г – голан C₃₀

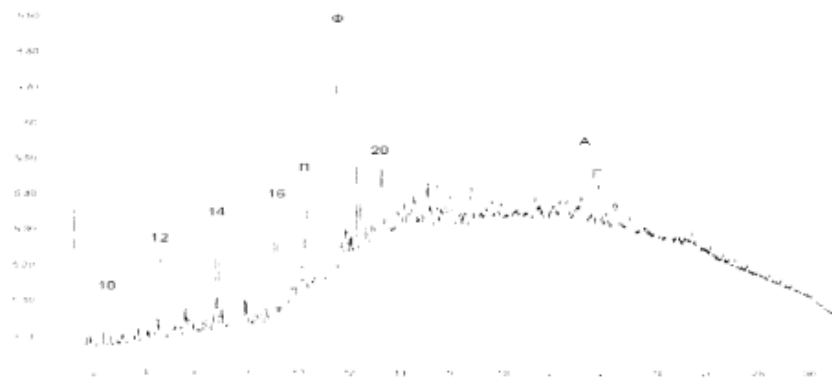


Рис. 3.11. Хроматограммы нефти Мордово-Кармальского месторождения, скв. 134 а, после опыта; П – пристан C_{19} ; Ф – фитан C_{20} ; А – адриантан C_{26} ; Г – гопан C_{30}

Наибольшее содержание легких углеводородов в продуктах гидротермальной конверсии Спиридоновского асфальтита, в отличие от битумов других месторождений. В их составе присутствуют в значительных количествах n-алканы состава C_{10} – C_{30} , что связано с деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов, содержащихся в данном битуме в значительных количествах. Так, в работах Гордадзе Г.Н. [54, 66, 111, 112] показано, что при термоллизе смол и асфальтенов нефтей разного генезиса образуются легкие и высокомолекулярные углеводороды. В работах [68, 109], на примере асфальтита Ивановского месторождения, по составу подобному битуму Спиридоновского месторождения, показано, что в жидких продуктах гидротермального превращения асфальтита увеличивается содержание масел и уменьшается содержание асфальтенов, присутствуют высокомолекулярные n-алканы и α -олефины и сделан вывод, что смолисто-асфальтеновые вещества являются источником практически всех нефтяных углеводородов. О генерации n-алканов и алкенов, а также биомаркеров в процессе флеш пиролиза асфальтенов сообщалось в работе [69]. О наличии в структуре асфальтенов углеводородной фазы, влияющей на формирование их надмолекулярных структур, и об их устойчивости в процессе гидротермальных воздействий указывалось и в наших работах [55, 70, 141, 156].

Нами изучена динамика изменения состава продуктов гидротермальных превращений Спиридоновского асфальтита и последовательно извлеченных в процессе выхода из породы трех фракций (табл. 3.7): 1 фракция – углеводороды, извлеченные органическими растворителями из водной фазы; 2 фракция – углеводороды, эмигрированные из породы и собранные со стенок реактора; 3 фракция – углеводороды, экстрагируемые органическими растворителями из породы после опыта.

Таблица 3.7. Состав асфальтита Спиридоновского месторождения и продуктов его гидротермальных превращений

Объект	Выход мас. %	$S_{\text{общ}}$ мас. %	Компонентный состав, мас. %				
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.
Спиридоновское	2,70	6,90	8,7	3,3	27,3	30,6	60,7
Спиридоновское*							
1 фракция	0,70	4,61	52,7	16,2	25,9	42,1	5,2
2 фракция	1,54	3,35	21,4	29,8	36,9	66,7	11,9
3 фракция	0,46	4,02	18,6	15,3	45,8	61,0	20,3

* Продукты опытов: 1 фракция – углеводороды, извлеченные органическими растворителями из водной фазы; 2 фракция – углеводороды, эмигрированные из породы и собранные со стенок реактора; 3 фракция – углеводороды, экстрагируемые из породы после опыта

Наблюдается перераспределение компонентов между битуминозной породой и подвижной жидкой фазой извлекаемой из породы парогазовой смесью. По сравнению с исходным экстрактом, в компонентном составе фракции 1 преобладают углеводороды (52,7%) и спирто-бензольные смолы (25,9%), содержание асфальтенов составляет всего 5,2%. В ней присутствует гомологический ряд n-алканов состава C_{10} – C_{30} . Характер распределения n-алканов указывает на предпочтительное вымывание из породы в первую очередь n-алканов с четным числом атомов углерода (рис. 3.12 а)

В компонентном составе фракции 2 – продуктов деструкции асфальтита содержание углеводородов составляет 21,4%, смол бензольных 29,8% и спирто-бензольных 36,9% и более высокое по сравнению с 1 фракцией содержание асфальтенов (11,9%) По своему компонентному и углеводородному составу эта фракция подобна общему экстракту после опыта (рис. 3.12 б).

В составе фракции 3 (табл. 3.7) преобладают спирто-бензольные смолы и асфальтены, что свидетельствует о неполном их извлечении их из породы водной фазой в процессе гидротермальной конверсии асфальтита, из-за высокой их адсорбционной активности к твердым сорбентам. В этой фракции, в отличие от первых фракций, среди n-алканов состава C_{10} – C_{30} преобладают гомологи с четным числом атомов углерода (рис. 3.12 в).

В работе [108, 157] при изучении процессов фильтрации нефтей через породы различного состава было установлено, что более высокой миграционной способностью характеризуются n-парафины с нечетным числом углеродных атомов, что согласуется с результатами наших иссле-

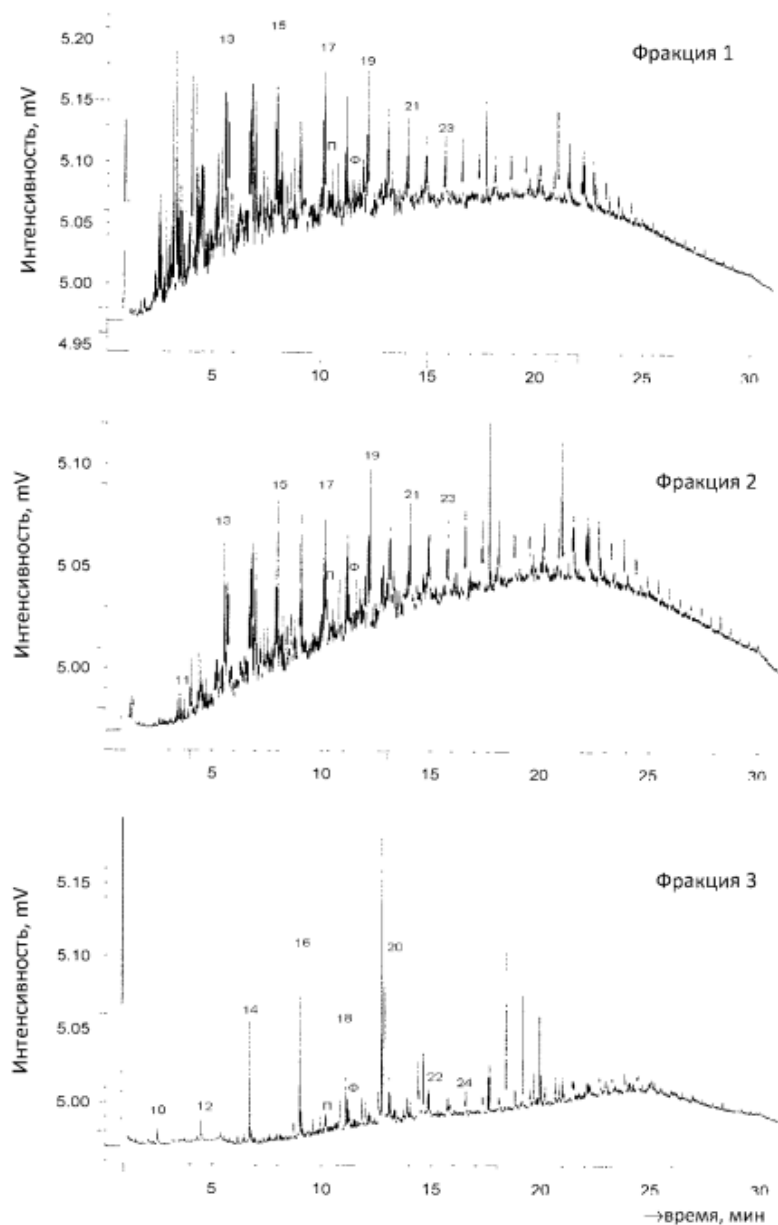


Рис. 3.12. Хроматограммы продуктов различных фракций гидротермальных превращений асфальтита Спиридоновского месторождения

дований. Можно полагать, что n-алканы с четным числом углеродных атомов вследствие различной лабильности задерживаются породой. В этой работе указаны различные физико-химические свойства n-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода, вследствие различной плотности распределения углерода в этих молекулах.

По данным элементного состава (табл. 3.8) в асфальтенах из битумов пермских отложений Шугуровского, Спиридоновского и Мордово-Кармальского месторождений после гидротермальных опытов в открытой системе содержание водорода снижается при одновременном увеличении содержания углерода, что приводит к некоторому снижению значений отношения H/C_{ar} , характеризующего увеличение их степени ароматичности. Во всех опытах происходит снижение содержания азота и общей серы.

Таблица 3.8. Элементный состав асфальтенов из экстрактов нефти и битумосодержащих пород до и после гидротермальных опытов

№ пп	Месторождение, № скважины	Глубина, м	C	H	N	S	H/C_{ar}
1	Шугуровское	Обнажение	77,85	8,70	1,45	8,30	1,34
2	Шугуровское*	то же	81,09	6,68	0,87	5,60	0,99
3	Спиридоновское	30	74,01	8,62	3,71	7,08	1,35
4	Спиридоновское*	то же	76,40	7,05	1,02	5,60	1,18
5	Мордово-Кармальское, 134а	100	77,22	6,63	1,95	8,40	1,03
6	Мордово-Кармальское, 134а*	то же	85,86	5,04	0	4,96	0,70

Гидротермальные факторы приводят к деструкции структуры асфальтенов, сопровождающейся отрывом периферийных фрагментов, по термически не стабильным связям, содержащим гетероатомы азота и серы с образованием углеводородов, о чем свидетельствует углеводородный состав продуктов гидротермальных опытов и рассмотренных выше фракций.

3.4. Гидротермальные превращения асфальтенов

Характерной особенностью тяжелых нефтей и природных битумов является высокое содержание в их составе смолисто-асфальтеновых компонентов [13, 164, 167]. Асфальтены являются весьма сложными полициклическими структурами, углеродный скелет которых содержит нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими боковыми цепями. Высокие значения молекулярной массы и степени ароматичности асфальтенов обуславливают их склонность в нефтяных

дисперсных системах к образованию молекулярных ассоциаций в виде коллоидных частиц значительных размеров, вследствие чего их химическое и физическое поведение создает многие проблемы в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья [46–48, 50–55, 64, 69, 102, 103, 158–166].

С целью выявления роли асфальтенов в генерации углеводородов в гидротермальных процессах и получения новых данных об изменениях их структуры и свойств в гидротермальных процессах, изучено воздействие гидротермальных факторов в проточной системе непосредственно на асфальтены, выделенных из битумов и нефтей различных химических типов.

Объектами исследования являлись асфальтены, осажденные по стандартной методике в 40-кратном количестве петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С из нефтей и природных битумов разных химических типов [12]:

- из битумов типа Б¹, выделенных экстракцией из пород пермских битуминозных песчаников, имеющих выход на дневную поверхность, Шугуровского и Спиридоновского месторождений, путем их экстрагирования смесью органических растворителей: хлороформ – бензол – изопропиловый спирт, взятых в соотношении 1:1:1 в аппарате Сокслета;
- тяжелой нефти типа А² Ашальчинского месторождения (скв. 82), добытой скважинным методом из интервала глубин 75–97,6 м пермских отложений;
- легкой парафинистой нефти типа А¹ Бавлинского месторождения (скв. 475) с глубины 1880 м из живецких отложений среднего девона.

Опыты проведены в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт, в проточном вертикальном реакторе при температуре 360 °С в аналогичных условиях с нефте- и битуминозными породами, путем воздействия на асфальтены, находящиеся в контактной зоне реактора (в количестве 2–3 г), парогазовой смеси, образующейся при непрерывной подаче в верхнюю часть реактора на дисковые испарители воды и водорода. Опыты проводили в течение 5 часов. Расход водорода по отношению к водяному пару составлял ≈2%. Парогазовая смесь с жидкими продуктами гидротермальных превращений асфальтенов на выходе из реактора конденсировалась в холодильнике и в виде водонефтяной смеси поступала в накопительную емкость, из которой их извлекали в дальнейшем экстракцией хлороформом. Во время проведения экспериментов отмечали резкий запах сероводорода.

Исходные асфальтены и асфальтены, оставшиеся в контактной зоне реактора после гидротермальной их обработки, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих: элементный анализ, ИК Фурье спектроскопию, рентгенографический фазовый анализ, эмиссионно-спектральный анализ и ЭПР.

Жидкие продукты гидротермальных превращений асфальтенов исследовали методами жидкостно-адсорбционной хроматографии, ИК Фурье спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Определение компонентного состава жидких продуктов опытов проводили методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК с выделением углеводородной части и двух групп смол: бензольных и спирто-бензольных. Перед адсорбционным разделением из них по стандартной методике были осаждены асфальтены, либо вторично образованные, либо представляющие собой фрагменты разрушения структуры исходных асфальтенов.

Исследованные нефти Ашальчинского (скв. 82) и Бавлинского (скв. 475) месторождений и экстракты из битуминозных пород Шугуровского и Спиридоновского месторождений относятся к различным химическим типам и существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам и компонентному составу (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Общая характеристика и компонентный состав нефтей и природных битумов

Месторождение, номер скважины	Возраст	Тип флюида	Плотность при 20 °С, г/см ³	S _{общ} , %	Компонентный состав, мас. %				
					УВ (масла)	СБ	ССБ	Σсмол	Асф.
Шугуровское	P ₂ uf	Б ¹	1,0079	4,50	31,3	23,3	31,9	55,2	13,5
Спиридоновское	P ₂ uf	Б ¹	0,9981	4,85	8,7	3,3	27,3	30,6	60,7
Ашальчинское, 82	P ₂ uf	А ²	0,9472	2,84	65,4	17,2	10,7	27,9	6,7
Бавлинское, 475	D ₂ gv	А ¹	0,8364	1,34	90,1	5,6	2,4	8,0	1,9

Примечание. УВ – углеводороды (масла); СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные; Асф. – асфальтены

Наиболее тяжелыми являются битумы из битуминозных пород Шугуровского и Спиридоновского месторождений, а наиболее легкой является парафинистая нефть типа А¹ Бавлинского месторождения с плотностью 0,8364 г/см³, состоящая практически из углеводородов (90,1%), содержание асфальтенов в ней всего 1,9%. Промежуточное положение между ними занимает тяжелая нефть Ашальчинского месторождения из пермских отложений с плотностью 0,9472 г/см³. Содержание углеводородов в ней составлял 65,4%, содержание асфальтенов – 6,7%.

Гидротермальное воздействие на асфальтены в проточной гидротермальной системе приводит к изменениям их структуры и свойств. В асфальтенах возрастает содержание углерода и снижается содержание водорода, вследствие чего величина отношения Н/С_{ар} снижается более чем в два раза (табл. 3.10), независимо от химического типа исходного флюида.

Известно, что около половины всех атомов водорода в структуре асфальтенов находится в метильных и метиленовых группах, а содержание водорода в ароматических структурах в основном не превышает 8–10% [164, 167]. Следовательно, можно полагать, что гидротермальные превращения асфальтенов сопровождаются деструкцией по менее стабильным С-С связям в алифатических цепях с отрывом алкильных заместителей, что приводит к увеличению степени их ароматичности.

Таблица 3.10. Элементный состав асфальтенов до и после гидротермальных превращений

№ п/п	Месторождение, номер скважины	Возраст	Содержание, мас.%				H/C _{ар}
			C	H	N	S	
1	Шугуровское	P ₂ uf	77,85	8,70	1,45	8,30	1,34
2	Шугуровское*	то же	83,73	3,51	0	3,45	0,50
3	Спиридоновское	P ₂ uf	72,47	8,68	1,77	7,07	1,44
4	Спиридоновское*	то же	78,40	2,37	1,34	5,18	0,36
5	Ашальчинское, 82	P ₂ uf	73,35	8,15	1,43	8,13	1,33
6	Ашальчинское, 82*	то же	83,46	3,35	0	3,29	0,48
7	Бавлинское, 475	D ₂ gv	77,06	10,59	1,50	4,12	1,65
8	Бавлинское, 475*	то же	76,05	3,99	0	1,10	0,63

* Продукты гидротермальных опытов.

Содержание азота и общей серы в асфальтенах также снижается. В смолисто-асфальтеновых соединениях азот в основном присутствует в виде ароматических, гидроароматических и нейтральных соединений, которые, как правило, включены в общую полициклическую систему, а сера – в виде сульфидов (алифатических, ароматических, нафтеновых) и в виде тиофановых, тетрагидротиофановых, тиациклогексановых, тиациклопентановых и тиофановых колец [167]. Деазотирование и обессеривание асфальтенов под влиянием гидротермальных факторов позволяет говорить об общей тенденции, приводящей к увеличению степени конденсации ароматических колец в их структуре.

Исследованные асфальтены, как исходные, так и после гидротермальных превращений, по данным ИК-Фурье спектроскопии (табл. 3.11) характеризуются различными значениями спектральных показателей, характеризующих их структуру. Асфальтены наиболее окисленных и выветренных битумов из поверхностных отложений Шугуровского и Спиридоновского месторождений существенно отличаются от асфальтенов легкой нефти Бавлинского месторождения более высоким содержанием ароматических структур, а также кислород- и серосодержащих групп, о

чем свидетельствуют значения спектральных показателей ароматичности, окисленности и осерненности.

Воздействие гидротермальных факторов приводит к структурным изменениям асфальтенов: увеличивается степень их ароматичности и снижается степень их окисленности, вследствие интенсивного увеличения содержания С=С связей в ароматических структурах, по сравнению с изменениями содержания метильных и метиленовых групп в алифатических структурах, и снижения содержания кислородсодержащих карбонильных, сложноэфирных и др. групп. Это подтверждает сделанное нами ранее утверждение о том [13], что деструкция асфальтенов из природных битумов, окисленных в значительной степени, идет по наименее устойчивым вторично образованным кислородсодержащим связям.

Таблица 3.11. Характеристики асфальтенов до и после гидротермальных превращений по данным ИК Фурье-спектроскопии

№ п/п	Месторождение, № скважины	Оптическая плотность D в max полосы поглощения ν, см ⁻¹						Спектральные показатели**					
		1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1	Шугуровское	0,19	0,61	1,02	1,84	0,87	0,54	0,14	7,18	0,334	0,47	0,99	0,318
2	Шугуровское*	0,13	0,01	1,69	1,17	1,26	0,57	0,22	7,58	0,004	1,08	0,88	0,489
3	Спиридоновское	0,66	1,38	1,82	1,98	1,81	1,22	0,17	10,62	0,693	0,91	1,09	0,614
4	Спиридоновское*	0,06	0,06	1,26	1,99	1,79	0,29	0,04	33,95	0,032	0,90	1,45	0,145
5	Ашальчинское, 82	0,08	0,12	1,28	1,52	0,98	0,29	0,23	5,61	0,080	0,64	0,94	0,193
6	Ашальчинское, 82*	0,12	0,01	1,96	1,20	1,12	0,44	0,23	8,37	0,008	0,93	0,69	0,367
7	Бавлинское, 475	0,13	0,35	0,96	1,81	0,84	0,23	0,34	2,84	0,193	0,46	1,22	0,126
8	Бавлинское, 475*	0,18	0,04	1,83	0,65	0,92	0,50	0,48	3,83	0,055	1,40	0,76	0,759

* Продукты гидротермальных опытов.

** Спектральные показатели: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = D₇₂₀+D₁₃₈₀/D₁₆₀₀ (алифатичности); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности).

Обращает на себя внимание факт, что после гидротермальных опытов в асфальтенах из нефтей Ашальчинского и Бавлинского месторождений, наряду со снижением содержания общей серы, резко увеличивается содержание сульфоксидных групп при одновременном снижении содержания СН₂СН₃ групп в алкильных структурах, что приводит к увеличению

значений показателя осерненности $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$. Можно предположить, что присутствующая в асфальтенах сера в алифатических, ароматических и нафтеновых фрагментах, в гидротермальных процессах не только частично вымывается водной фазой в виде жидких и газообразных продуктов деструкции, но и окисляется до сульфоксидов. Как следует из данных табл. 3.11 для асфальтенов Шугуровского битума, в значительной степени окисленного в природных условиях и характеризующегося высоким содержанием сульфоксидных групп, изменения в значениях показателя осерненности не столь резкие. В то же время, несмотря на резкое снижение содержания сульфоксидных групп в составе асфальтенов Спиридоновского асфальтита, значение спектрального показателя осерненности, по сравнению с исходным образцом, после гидротермального воздействия также возрастает. Это происходит вследствие снижения содержания CH_2CH_3 групп в алифатических структурах, проявляющихся при полосе поглощения 1465 см^{-1} . По этой же причине заметно возрастает степень разветвленности $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ средней молекулы асфальтенов, что свидетельствует о деструкции длинных алкильных заместителей. По данным работы [128] в процессах пиролиза твердых битумах наиболее слабыми являются связи углерода с гетероатомами S, O, N, а также менее стабильные связи C–C в алифатических цепях.

В смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей и природных битумов, преимущественно в составе их асфальтенов, концентрируется большая часть микроэлементов [56, 167–169]. Гидротермальное воздействие на асфальтены приводит к заметному снижению содержания в их составе микроэлементов (рис. 3.13). Особенно резко снижается содержание V, Ba, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Si. Изменения в содержании других микроэлементов

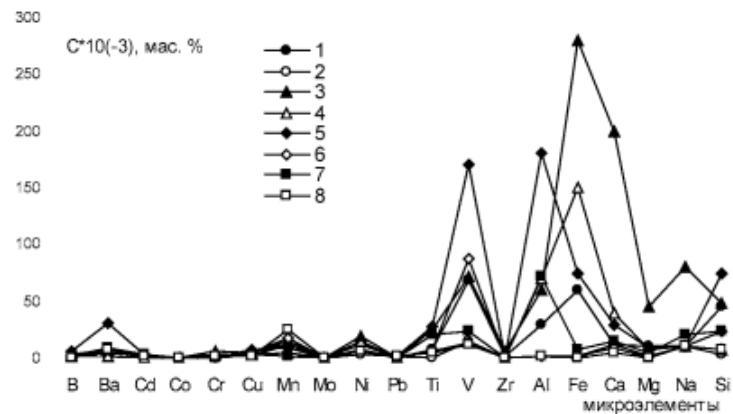


Рис. 3.13. Диаграмма распределения содержания микроэлементов в асфальтенах до и после гидротермальных опытов. 1–8 – номера объектов в табл. 3.10 и 3.11

тов B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, в том числе и Ni, менее заметны, так как их содержание невысокое и в исходных образцах.

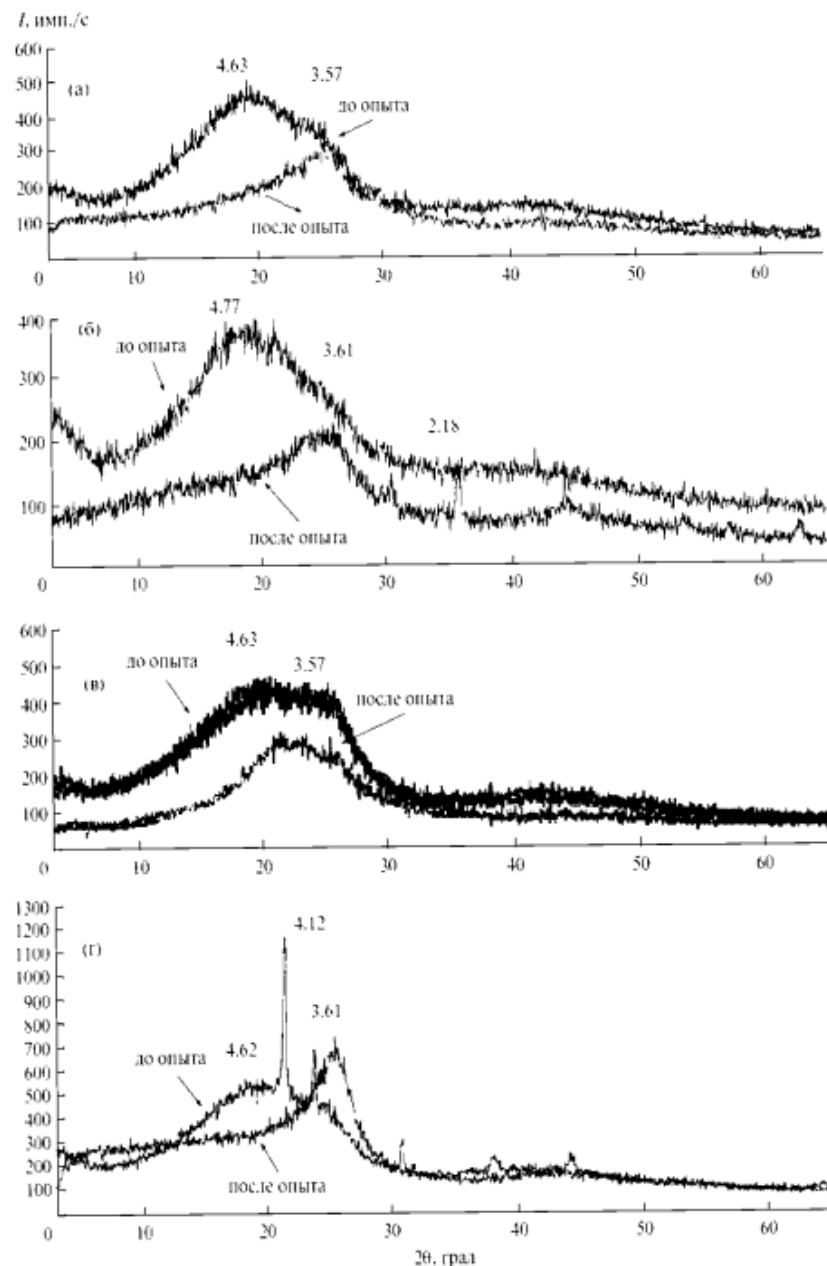
Выявляются отличительные особенности микроэлементного состава асфальтенов, в зависимости от типа исходного флюида. Более устойчивы к гидротермальному воздействию микроэлементы в структуре асфальтенов легкой нефти Бавлинского месторождения (скв. 475) из отложений среднего девона, близки к ним асфальтены тяжелой нефти (скв. 82) Ашальчинского месторождения из отложений пермского возраста. Асфальтены из битумов Шугуровского и Спиридоновского месторождений менее устойчивы. Об этом свидетельствует резкое снижение в их составе после гидротермальных опытов содержания ванадия (почти в пять раз) и никеля (примерно в три раза), в то время как в асфальтенах нефтей содержание ванадия снижается в 2 раза, а содержание никеля изменяется не существенно.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3.14), дифрактограммы исходных образцов асфальтенов имеют вид, характерный для рентгеноаморфной фазы с двумя широкими максимумами: широким диффузионным пиком с максимумом $4,5\text{--}5,3 \text{ \AA}$, характеризующим алифатическую часть их структуры, и пиком с максимумом в области $3,61 \text{ \AA}$, отражающим наличие в их структуре ароматической гексагональной сетки [164]. Соотношение в асфальтенах этих двух фаз зависит от их природы и влияния гидротермальных факторов.

Так, асфальтены легкой бавлинской нефти (скв. 475), в отличие от битумов из поверхностных отложений и тяжелой нефти (скв. 82), характеризуются более высоким содержанием алифатических структур. Кроме того, на дифрактограмме исходных асфальтенов этой нефти (рис. 3.14 г) видны четкие узкие пики, указывающих на присутствие кристаллических парафиновых структур типа озокерита. Из характера изменения дифрактограммы следует, что под воздействием гидротермальных факторов идет деструкция алифатических цепей и удаление парафиновых примесей типа озокерита, на что указывает исчезновение четких узких пиков. Основной фазой асфальтенов, после их гидротермальных превращений также является рентгеноаморфное вещество, но происходит смещение положения максимума основного отражения в ароматическую область до $3,61 \text{ \AA}$, что подтверждает структурирование асфальтенов в направлении их карбонизации.

Аналогичные изменения наблюдаются в структуре асфальтенов битумов Шугуровского и Спиридоновского месторождений (рис. 3.14 а, б). Деструктивные изменения асфальтенов тяжелой ашальчинской нефти, не столь существенны (рис. 3.14 в).

Рис. 3.14. Дифрактограммы асфальтенов до и после гидротермальных превращений: а) битум Шугуровского месторождения; б) битум Спиридоновского месторождения; в) тяжелая нефть Ашальчинского месторождения, скв.82; г) легкая нефть Бавлинского месторождения, скв. 475



Выявляются некоторые отличительные особенности и в структуре асфальтенов спиридоновского асфальтита. На его дифрактограмме (рис. 3.1 б) после их гидротермальных превращений происходит не только смещение максимума в ароматическую область 3,61 Å, но и появляются узкие четкие рефлексы – 2,98 – 2,53 – 1,71 – 1,61 – 1,48 Å, характерные для кристаллической структуры, диагностируемой, как магнетит (Fe₃O₄). Возможно, это продукт гидротермального превращения железа, содержание которого в асфальтенах данного битума достаточно высокое (см. рис. 3.13).

Независимо от химического типа битума или нефти, их асфальтены после гидротермальной обработки теряют свою растворимость в бензоле. По структуре и свойствам они становятся подобными высокоуглеродистым поликонденсированным органическим соединениям типа «карбенокарбонидов» [164, 167].

В работе [170] показано, что в природных нефтях встречаются два типа асфальтенов, различающихся растворимостью в толуоле в несколько раз. Один тип – это типичные асфальтены, растворимые в толуоле. Другой тип отличается высокой склонностью к образованию надмолекулярных агрегатов, повышенным содержанием гетероатомов, более высокой полярностью и значительно меньшей растворимостью. Слаборастворимые асфальтены, по мнению автора, теряются в процессах миграции нефтей. В работе [171] при изучении асфальтеновых агрегатов с применением высокоразрешающей микроскопии были обнаружены деалкилированные конденсированные структуры, подобные фуллереновым молекулам, содержащим главным образом углерод и водород, а также атомы серы и ванадия. О неоднородном составе асфальтенов и выделении из них различных фракций указывается во многих работах [52, 55].

Таблица 3.12. Данные ЭПР асфальтенов до и после гидротермальных превращений

№ п/п	Месторождение, № скважины	Возраст	Тип флюида	R*	V**	R*/V**
1	Шугуровское	P ₂ lf	Б ¹	52,48	23,99	2,19
2	Шугуровское*	P ₂ lf	Б ¹	602,56	18,62	32,36
3	Спиридоновское	P ₂ lf	Б ¹	83,92	25,59	3,28
4	Спиридоновское*	P ₂ lf	Б ¹	130,91	1,83	71,53
5	Ашальчинское, 82	P ₂ lf	A ²	229,09	75,86	3,02
6	Ашальчинское, 82*	P ₂ lf	A ²	645,65	14,13	45,69
7	Бавглинское, 475	D ₂ gv	A ¹	97,72	7,94	12,31
8	Бавглинское, 475*	D ₂ gv	A ¹	588,84	3,98	147,95

* Продукты гидротермальных опытов; Содержание V** и R* в асфальтенах дано в относительных единицах, путем приведения интенсивности сигналов ЭПР к массе навески.

В асфальтена после их гидротермальной обработки происходит снижение содержания четырехвалентного ванадия (табл. 3.12) и аномальное увеличение концентрации свободных радикалов, что свидетельствует о разрушении ванадилпорфириновых комплексов и образовании свободных радикалов, указывающих на увеличение степени конденсированности их структуры. Изменения в парамагнитных свойствах асфальтенов находят свое отражение в увеличении значений показателя R^*/V^{4+} , широко используемого при различных генетических корреляциях нефтяных месторождений на различных этапах его эксплуатации. Возрастание содержания свободных радикалов в асфальтенах под воздействием гидротермальных факторов, является доказательством протекания гидротермальных процессов по ион-радикальному механизму.

Состав жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов. Результаты исследований показали, что гидротермальное воздействие, способствует разрушению надмолекулярных структур асфальтенов, формируемых высокомолекулярными компонентами, а также деструкции их структуры по наименее термически устойчивым связям. Об этом свидетельствует значительный выход от 14,45 до 25,26% и состав жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов (табл. 3.13). Выход жидких продуктов в таблице приведен без учета образования газов и потери легких фракций при подготовке проб для анализа. Состав жидких продуктов деструкции асфальтенов по содержанию углеводородов, смол бензольных и спирто-бензольных, асфальтенов подобен составу нефтяных флюидов. Содержание углеводородов изменяется от 31,88 до 79,84%. Низким содержание углеводородов (31,88%) и высоким содержанием смол (66,24%) отличается состав продуктов деструкции асфальтенов спиридоновского асфальтита.

Таблица 3.13. Компонентный состав жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов

Месторождение, № скважины	Выход, мас. %	Компонентный состав, мас. %				
		УВ	СБ	ССБ	Σсмол	Асф.
Шугуровское	21,30	69,06	8,48	13,84	22,32	8,62
Спиридоновское	25,26	31,88	11,87	54,37	66,24	1,88
Ашальчинское, 82	17,67	79,84	3,90	7,89	11,79	8,37
Бавлинское, 475	14,45	79,28	4,31	7,98	12,29	8,43

Анализ значений ИК-спектральных показателей (табл. 3.14) показал, что в жидких продуктах гидротермальных превращений асфальтенов битумов, экстрагируемых из битуминозных пород, по сравнению с нефтями,

относительно более высокое содержание ароматических ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) и более низкое содержание парафиновых ($C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$) структур, что характерно и для их исходных составов. Можно отметить крайне высокое содержание кислородсодержащих соединений ($C_2 = D_{1710}/D_{1465}$) в жидких продуктах гидротермальных превращений асфальтенов спиридоновского асфальтита, в которых до опыта также отмечалось высокое содержание кислородсодержащих групп. Поскольку после опыта их содержание резко снижается, то данные ИК спектроскопии свидетельствуют о смыве с асфальтенов кислородсодержащих соединений водной фазой, наряду с сероорганическими, парафиновыми и ароматическими соединениями, как адсорбированными на них, так и образованными в процессе их гидротермальных превращений. Об этом свидетельствует, например, большое содержание жидких продуктов, образованных в процессе гидротермальной обработки асфальтенов спиридоновского битума, по сравнению с содержанием в его структуре углеводородной гептановой фракции А до опыта: 25,26 против (см. гл. 2)

Таблица 3.14. Характеристики жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов по данным ИК Фурье-спектроскопии

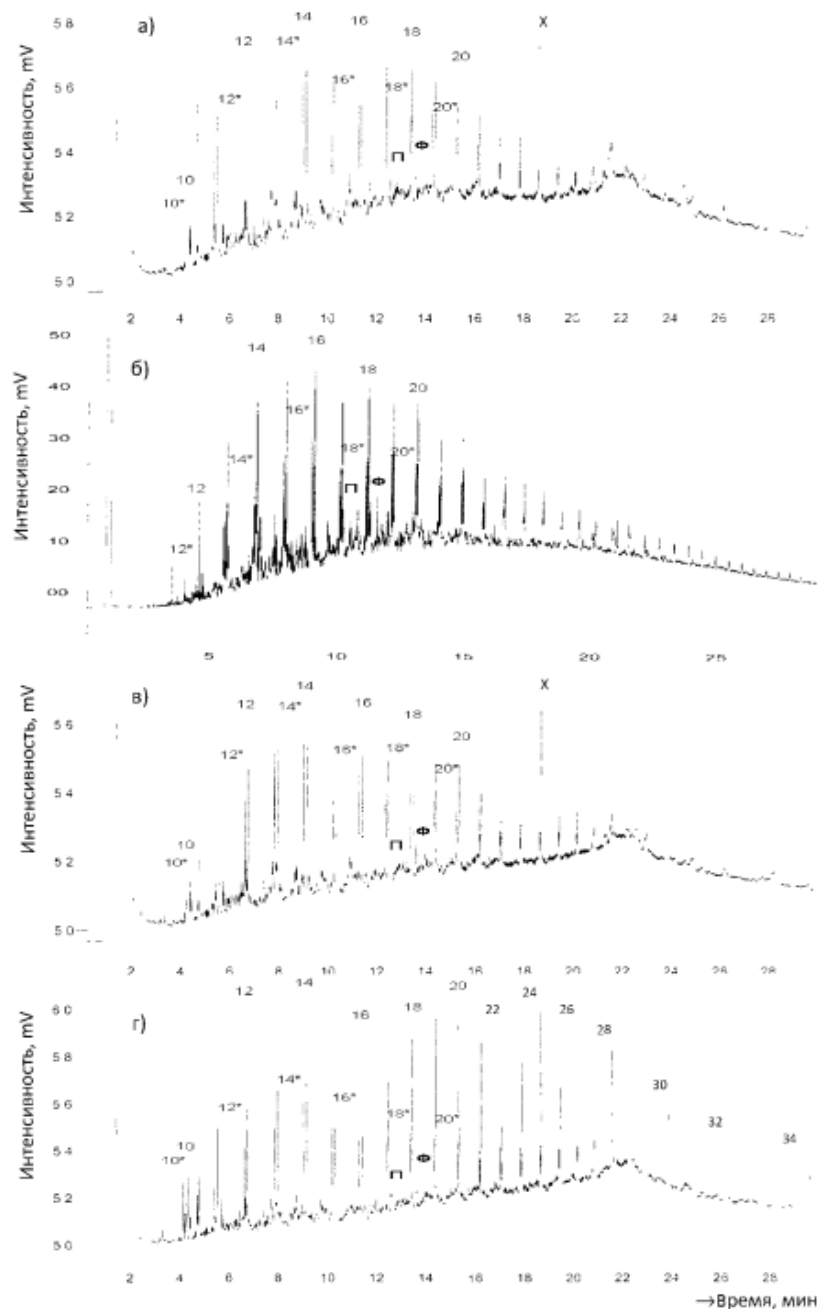
Месторождение	Оптическая плотность D в max полосы поглощения ν , cm^{-1}							Спектральные показатели*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Шугуровское	0,20	0,51	0,49	1,81	0,97	0,29	0,09	5,41	0,28	0,54	2,16	0,16
Спиридоновское	1,23	1,94	0,93	1,70	1,04	0,22	0,11	8,89	1,14	0,61	1,22	0,13
Ашальчинское	0,22	0,55	0,41	1,96	0,91	0,32	0,62	0,66	0,28	0,47	3,78	0,16
Бавлинское	0,21	0,38	0,29	1,84	0,77	0,24	0,54	0,55	0,20	0,42	4,46	0,13

* Спектральные показатели: $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$ (алифатичности), $C_5 = D_{1100}/D_{1465}$ (осерненности).

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в составе жидких продуктов гидротермального превращения асфальтенов идентифицированы гомологические ряды n-алканов (m/z 71) и n-алкенов (m/z 69) состава C_{10} - C_{20} и выше (рис. 3.15), что подтверждает наличие длинных алифатических цепей в структуре асфальтенов и протекание реакций их dealкилирования. Относительно высокие концентрации

Рис. 3.15. Хроматограммы насыщенных фракций жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов: а) битум Шугуровского месторождения; б) битум Спиридоновского месторождения; в) тяжелая нефть Ашальчинского месторождения, скв. 82; г) легкая нефть Бавлинского месторождения, скв. 475; 10-34 – n-алканы состава C_{10} - C_{34} ; 10*-20* – n-алкены состава C_{10} - C_{20} ; X – дибутилфталат





твердых n-алканов состава C_{20} и выше в составе жидких продуктов гидротермальных превращений асфальтенов легкой нефти Бавлинского месторождения (рис. 3.15 г) подтверждают данные рентгеноструктурного анализа о наличии в составе асфальтенов данной нефти адсорбированных кристаллических структур высокомолекулярных n-алканов и об их удалении при гидротермальных процессах. Можно отметить небольшое преобладание среди n-алканов гомологов с четным числом атомов углерода.

Особенности изменения структуры асфальтенов и состав жидких продуктов их гидротермальных превращений дает основание полагать, что отрыв длинных алкильных заместителей в асфальтенах по наиболее слабым связям углерода с S,O,N гетероатомами, наряду с процессами карбонизации их структуры, приводит к снижению их растворимости в ароматических растворителях и переходу в класс «карбено-карбонидов».

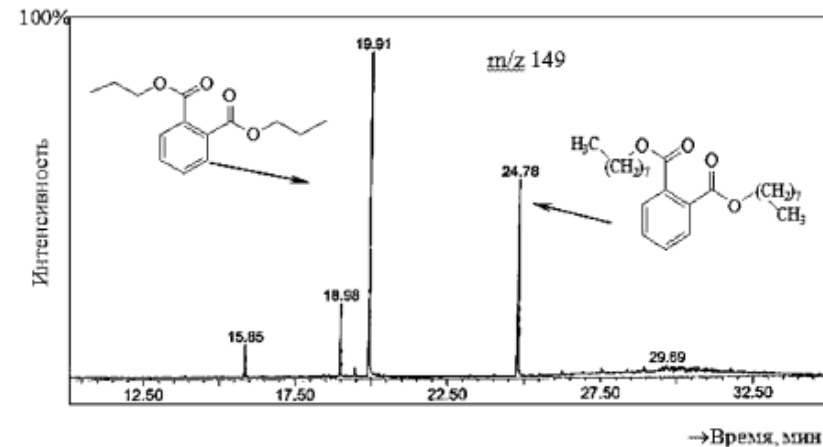
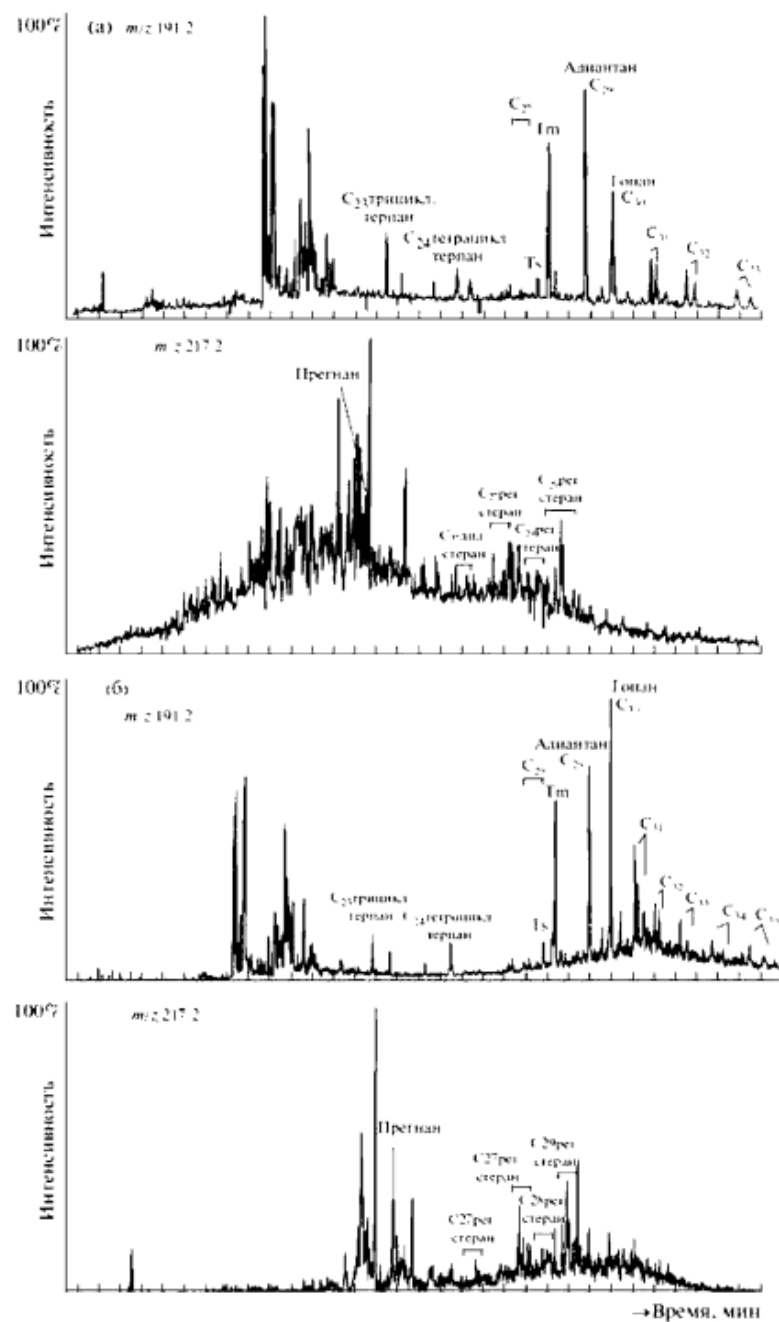


Рис. 3.16. Масс-фрагментограмма фталатов по m/z 149, идентифицированных в жидких продуктах гидротермальных превращений асфальтенов спиридоновского асфальтита

В жидких продуктах гидротермальных опытов идентифицированы диэтил-, дибутил- и диоктилфталаты по m/z 149 (рис. 3.16), а также гопаны по m/z 191 и стераны m/z 217 (рис. 3.17). В работе [172] сообщалось об идентификации фталатов в органическом веществе пород и в продуктах термолитиза смол и асфальтенов. Наши данные подтверждают образование фталатов в процессах деструкции асфальтенов в гидротермальных про-

Рис. 3.17. Масс-фрагментограммы по m/z 191,2 (терпаны) и m/z 217,2 (стераны) насыщенных фракций продуктов деструкции асфальтенов: а) битум Спиридоновского месторождения; б) легкая нефть Бавлинского месторождения (скв. 475)





цессах. О наличии углеводов биомаркеров в продуктах деструкции асфальтенов и смол, а также в составе гидротермальных нефтей, указывалось в работах [66, 68, 69, 89].

Масс-фрагментограммы гопанов состава C₂₇–C₃₅ и стеранов состава C₂₇–C₃₀ в жидких продуктах гидротермальных опытов Спиридоновского асфальтита и легкой нефти Бавлинского месторождения приведены на рис. 3.17. В жидких продуктах деструкции асфальтенов присутствуют стераны как регулярного строения, так и перегруппированные – диастераны. На представленных масс-фрагментограммах по m/z 191 в более низкомолекулярной области видны две группы относительно интенсивных пиков новообразованных углеводов, предположительно, изомеров метилфенантрена.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что гидротермальное воздействие в проточной системе в восстановительной среде приводит к снижению растворимого и нерастворимого органического вещества в нефте- и битумосодержащих породах и улучшению качества извлекаемой из пород нефти, вследствие закономерного снижения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов, общей серы, ванадилпорфириновых комплексов и микроэлементов и увеличения доли более легких углеводородов и, следовательно, о возможности разработки альтернативных источников углеводородного сырья на территории Татарстана с применением гидротермальных процессов и получения из них углеводородного сырья для нефтехимической промышленности.

Результаты проведенных исследований также свидетельствуют о сложной структуре асфальтенов нефтяных объектов, наличии их ассоциатов с парафиновыми и другими высокомолекулярными компонентами нефти, а также о возможности разрушения этих ассоциатов при гидротермальных процессах. При этом, особенности изменения структуры асфальтенов и состав жидких продуктов их гидротермальных превращений дают основание полагать, что отрыв длинных алкильных заместителей по наиболее слабым связям углерода с S, O и N-гетероатомами, наряду с процессами карбонизации их структуры, приводящий к снижению их растворимости в ароматических растворителях и переходу в класс веществ типа «карбено-карбонидов», может иметь место при разработке месторождений нефте- и битумосодержащих пород с применением тепловых методов. И эти особенности изменения состава тяжелых нефтей и природных битумов в гидротермальных процессах необходимо учитывать при разработке новых технологий их добычи и переработки.

Глава 4

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Если вы будете работать для настоящего, то ваша работа выйдет ничтожной, надо работать, имея в виду только будущее.

А.П. Чехов

Освоение ресурсов высоковязких нефтей и природных битумов являющихся важнейшим ресурсом стабилизации нефтедобычи, осложняется не только проблемами в процессе его добычи, но и невозможностью переработки указанного сырья на уже функционирующих нефтеперерабатывающих предприятиях, спроектированных для переработки сырья с меньшими вязкостью, содержанием серы, смолисто-асфальтеновых веществ, большим содержанием дистиллятов [151]. Поэтому, несмотря на то, что этапы освоения тяжелого углеводородного сырья, включающие закачку горячей воды, пара, растворителей, поджиг пласта в той или иной степени решены и прошли промышленную апробацию и внедрение [73–88, 106], остаются проблемы, связанные с его высокой вязкостью, значительным содержанием высокомолекулярных углеводородных и гетеросодержащих соединений сложного состава и строения. В этой связи, актуальны научные исследования, направленные на частичное облагораживание высоковязких нефтей еще до их поступления на переработку [84, 86, 88, 105, 125, 151]. Основная цель исследований в ближайшие годы – получение сырья, которое может транспортироваться по трубопроводу и будет соответствовать требованиям нефтеперерабатывающих предприятий. Сложность в освоении запасов природных битумов, высоковязких и сверхвязких нефтей связана, в первую очередь с тем, что их залежи значительно отличаются по объему, геолого-промысловым условиям залегания, а также физико-химическим свойствам и химическому составу [24, 173, 174, 189, 190]. Указанные залежи могут быть освоены только с использованием тепловых методов воздействия на пласт. При этом следует учитывать влияние вмещающей породы на процесс извле-

чения. Литолого-фациальный состав нефтевмещающих пород во многом определяет поиск и разработку технологических решений, которые должны будут непременно адаптироваться к условиям каждого конкретного месторождения [119–123, 152].

4.1. Исследование процессов облагораживания состава тяжелой нефти применительно к пластовым условиям

К методам подготовки высоковязких нефтей и природных битумов на промыслах относятся: внутрипластовое облагораживание в процессе извлечения методом паротеплового воздействия – с участием различных катализаторов конверсии [179–182], а также водный пиролиз природных битумов в суб- и сверхкритической воде в реакторе [192, 193]. Известны работы по применению для этих целей водо- и нефтерастворимых соединений переходных металлов [186, 187] и гетерогенных катализаторов аналогичных традиционным каталитическим системам нефтепереработки [182, 193]. Наряду с этим, привлекают внимание исследования по акватермолизу высоковязких нефтей. Термин «акватермолиз» отражает высокотемпературные превращения компонентов нефтей при воздействии водяного пара (воды) в присутствии минералов коллектора и был введен J.B. Нупес со тр. в 1982 г. [122]

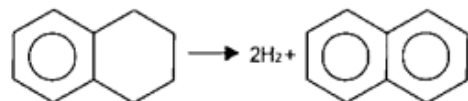
Факт преобразования нефти при паротепловом воздействии был рассмотрен в следующих работах [13, 116] и в гл. 3. Нефть, добытая паротепловым методом, характеризуется большим содержанием легких фракций, меньшими плотностью, коксуемостью, содержанием серы, VO-порфиринов и смол. Данный факт побудил интерес к лабораторному моделированию гидротермальных превращений высоковязкой нефти [65, 67, 116–118, 188, 194]. Показано, что гидротермальное воздействие приводит к деструкции наименее устойчивых C–O, C–S, C–N связей с отрывом периферийных фрагментов от молекул смол и асфальтенов с новообразованием более легких углеводородных фракций и масел.

Вода в процессах акватермолиза выступает не только как теплоноситель, но и как растворитель органических соединений [95–101, 195–198], что обусловлено снижением диэлектрической постоянной с повышением температуры, а также как катализатор и реагент благодаря снижению логарифма ионного произведения и, соответственно, одновременно увеличению кислотных основных свойств [195]. В связи с этим, согласно работам [196–1988], основными реакциями превращения гетероатомных соединений в воде при высокой температуре являются термический крекинг и гидролиз. Как показали расчеты, реакции гидролиза связей C–S, C–O алифатических сульфидов и эфиров термодинамически возможны в интервале температур паротеплового воздействия [147].

В целях интенсификации превращений высоковязких нефтей и природных битумов при их внутрипластовом облагораживании, основанном на процессе аквагермолиза, предложено использовать протонодоноры [199] и различные типы катализаторов реакций гидрогенолиза и гидрирования: наночастицы металлов [181], водорастворимые [199] и нефтерастворимые [201] соединения переходных металлов. Особо следует отметить работы [200, 202, 203–205], описывающие результаты промышленных испытаний аквагермолиза, в которых зафиксировано снижение вязкости добываемой нефти, содержания в ней серы, смолисто-асфальтеновых веществ, увеличение нефтеотдачи. Это свидетельствует о перспективности поиска возможностей интенсификации процесса аквагермолиза и изучения механизма превращений компонентов ВВН и ПБ при каталитическом и некаталитическом внутрипластовом преобразовании.

В обзорной работе [179] показано, что в модельных экспериментах по внутрипластовому облагораживанию состава тяжелой нефти, проведенных в автоклаве при температурах 160–280 °С с использованием катализаторов железа, никеля, кобальта, происходит снижение значений ее динамической вязкости и молекулярной массы, а также снижение содержания в ней смол, асфальтенов. Эти изменения сопровождаются увеличением содержания насыщенных и ароматических углеводородов в нефти и, следовательно, повышением производительности процессов облагораживания, то есть увеличивается нефтеотдача. Хорошая каталитическая эффективность ряда катализаторов в процессах аквагермолиза тяжелой нефти свидетельствует о перспективности разработки новых технологий нефтедобычи, основанных на интенсификации процессов деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и изучения механизма этих процессов при каталитическом и некаталитическом внутрипластовом преобразовании.

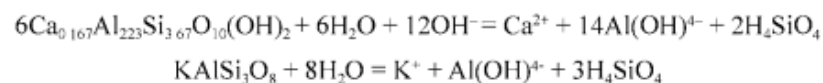
В ряде работ [179] предложено использовать протонодоноры и различные типы катализаторов реакций гидрогенолиза и гидрирования: наночастицы металлов, водорастворимые и нефтерастворимые соединения переходных металлов. Наиболее часто используемым донором водорода является тетралин, способный к дегидрированию с выделением «активного» водорода в условиях аквагермолиза:



Взаимное влияние протонодонора и катализаторов увеличивает эффективность процесса облагораживания нефти.

Нефтяной пласт состоит из песков, глинистых и неглинистых пород. В основном высокий процент пород состоит из кварца, полевого шпата

и глинистых минералов в основном, монтмориллонита. При внутрипластовом облагораживании нефти пар при высокой температуре подается в резервуар, где монтмориллонит и полевой шпат принимают участие в следующих химических реакциях [179]:



Предполагается, что Al^{3+} взаимодействует с полученной кислотой H_4SiO_4 и генерирует поверхностные гидроксильные группы с сильной кислотностью, что увеличивает реакционную кислотность среды.

В работе [120] показано, что когда катализаторы используют с породообразующими минералами, снижение вязкости тяжелой нефти является более эффективным, и она снижается до 86,3%. Высокая активность металлического катализатора с породообразующими минералами объясняется следующим образом: глинистые минералы отрицательно заряженные, металлы положительно заряженные. Когда металл добавлен в реактор с минеральной породой, то, например, катионы VO^{2+} или Ni^{2+} адсорбируются на поверхности глины и, глинистый минерал может служить в качестве опоры для катионов металла, подобно высокоактивным традиционным катализаторам.

Как было отмечено выше, аквагермолиз – это термический процесс превращения нефти в присутствии воды. Результаты экспериментов [181] показывают, что горячая вода, используемая в процессе аквагермолиза, не только помогает расщепить сложные структуры углеводородов в менее сложные, но также помогает уменьшить образование кокса в процессе термического разложения. Также когда воду не используют в реакционной системе, вязкость и средняя молекулярная масса нефти не изменяются.

Нуне J.B. [122] была предложена следующая химическая реакция разложения сложных углеводородов в присутствии воды для аквагермолиза, которая приводит к снижению вязкости тяжелой нефти и снижению в ней содержания серы:



Даже небольшой разрыв связей может привести к улучшению реологических свойств тяжелой нефти.

В процессах аквагермолиза вода выступает не только как теплоноситель, но и как растворитель органических соединений, что обусловлено снижением диэлектрической постоянной с повышением температуры. В связи с этим, согласно работам, основными реакциями превращения гетероатомных соединений в воде при высокой температуре являются термический крекинг и гидролиз [147, 179].

В последние годы в работах как зарубежных, так и отечественных ученых особый интерес связан с применением нанодисперсных катализаторов для конверсии тяжелой нефти [123, 181, 182]. В работе [181] водород и каталитическая суспензия была введена в резервуар для реакции тяжелой нефти в пористой среде. Наночастицы катализатора влияют на снижение вязкости нефти, тем самым повышая её добычу. Серия экспериментов были проведены в элементарной модели при стандартном состоянии резервуара. Испытания проводили при давлении 3 МПа, в течении 36 ч, при температурах от 300 до 340 °С.

В работе [124] проведены результаты исследований по конверсии тяжелых нефтяных остатков в среде водяного пара в присутствии природного катализатора гематита, реагирующем с водяным паром с образованием доноров водорода. Для этих условий характерны реакции дегидрирования, раскрытие нафтеновых циклов, реакции крекинга парафинов и dealкилирования алифатических заместителей ароматических колец, что приводит к получению синтетической нефти, отличающейся значительным содержанием светлых фракций.

В работе [123] приводится описание патента на изобретение, позволяющее осуществлять добычу нефтепродуктов из пласта посредством закачки нанокатализатора в пласт и нагрева тяжелой нефти в нем. В одном варианте изобретения способ включает закачку каталитического материала, содержащего нанокатализатор, в пласт с тяжелой нефтью вместе с водородом через установку парогенератора. Парогенератор используется для нагрева тяжелой нефти с катализатором в пласте, где происходит образование более легких нефтепродуктов, приводящих к снижению ее вязкости. В другом варианте изобретения создан способ, включающий воздействие на тяжелую нефть и каталитический материал окислителем, например кислородом. В качестве нанокатализаторов могут быть использованы металлы: кобальт, железо, никель, молибден, вольфрам, титан, ванадий, а также их сплавы и оксиды, их производные в различных комбинациях.

В работах [204, 205] приведены результаты по лабораторным и полевым испытаниям по внутрипластовому облагораживанию нефти на нефтяном месторождении Ляохэ (Китай). Результаты лабораторных испытаний показывают, что при использовании катализаторов водорастворимых или нефтерастворимых вязкость снижается приблизительно на 70–90% по сравнению с первоначальной тяжелой сырой нефти.

Для проверки эффективности катализаторов в реальных полевых условиях исследователи выбрали для испытаний различные нефтяные месторождения. В одном варианте нагнетали пар для нагрева нефтяных пластов. Затем вводили водорастворимый катализатор 0,2 кмоль на тонну пара и донор водорода в 0,1 м³ на тонну пара. Катализатор Fe(II) использовали с донором водорода или отдельно. Максимальное снижение вязкости

на 80% отмечено через 14 дней. Добычи нефти значительно увеличилась. Свойства добываемой нефти также были улучшены.

В другом варианте был использован нефтерастворимый катализатор – молибден. Раствор катализатора вместе с паром вводили в резервуар, после чего месторождение было закрыто на 7–10 дней. После воздействия катализатора наблюдалось снижение вязкости на 78,2%, уменьшалось содержание кислорода, серы и азота в нефти.

В следующем варианте использовался диспергированный катализатор – сульфонат железа. Было показано, что каталитический акватермолиз действительно помогает уменьшить вязкость и улучшить добычу нефти.

В работе отмечены небольшие различия между лабораторными исследованиями и полевыми испытаниями на нефтяном месторождении. Однако результаты показывают, что на самом деле использование катализатора в любой форме приводит к синергетическому эффекту – снижению вязкости тяжелой нефти и, следовательно, каталитический акватермолиз может быть эффективно использован для добычи нефти.

Из литературных источников следует, что для вовлечения в разработку альтернативных источников углеводородного сырья, обогащенных высокомолекулярными компонентами, наиболее эффективными являются тепловые методы, включающие гидротермальные и каталитические процессы. Наибольший выход жидких продуктов из нефте- и битумсодержащих пород наблюдается при температурах от 250 до 400 °С. В условиях протекания гидротермальных процессов возможно образование свободных радикалов и непредельных углеводородов, способствующих образованию продуктов полимеризации и коксообразования. Введение в гидротермальную систему дополнительного донора водорода приводит к ингибированию этих радикалов и увеличению выхода и качества жидких продуктов.

Лабораторные эксперименты по изучению процессов превращения органического вещества пород и тяжелой нефти, как правило, проводятся на конкретных объектах, интересующих исследователя. Причем различные авторы используют различные методологические подходы к данным исследованиям. Это не позволяет выявить общие черты и особенности поведения нефтяных флюидов в одинаковых условиях эксперимента. Несмотря на большой объем работ, выполненных в этом направлении информации не достаточно для создания новых эффективных технологий извлечения трудноизвлекаемых запасов. В этом плане глубокое изучение состава альтернативных источников углеводородного сырья и характера превращений их высокомолекулярных компонентов в различных природных и техногенных процессах может дать ценную информацию как для теории нефтеобразования, но и для разработки научных основ создания новых технологий добычи горючих ископаемых, приводящих изменению качества извлекаемых из пластов флюидов.

Таким образом, исследования в области разработки новых методов внутрипластового облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов с применением гидротермально-каталитических процессов или аква-термолиза представляются важными и актуальными. В развитие исследований в указанных направлениях особую важность приобретает изучение, в том числе на молекулярном уровне, процессов, происходящих при аква-термолизе тяжелого углеводородного сырья в различных вариантах тепловых воздействий с учетом структуры и генезиса различных литологических ловушек углеводородов и геолого-физических условий нефтяных залежей. Это позволит создать научные основы технологий нового поколения, поскольку преобразование нефти в промысловых условиях, в том числе в пласте, будет способствовать ее облегчению, снижению затрат при транспорте извлекаемой продукции, а также повышению эффективности ее переработки.

4.2. Влияние каталитического эффекта породообразующих минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти

В плане поиска оптимальных технологий, а также адаптации известных технологий к геолого-геохимическим условиям формирования залежи на конкретных месторождениях проведены исследования по изучению комплексного влияния гидротермальных и каталитических процессов на состав и свойства тяжелой пермской нефти в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на продуктивный пласт, в присутствии породообразующих минералов.

Объектом исследования служила тяжелая пермская нефть Ашальчинского месторождения с плотностью $0,9770 \text{ г/см}^3$ и содержанием общей серы 4,67%.

В качестве пористых сред исследовали: гидрофобный сорбент – силикагель (SiO_2), представляющий собой двуокись кремния (кремнезем) с высокоразвитой капиллярной структурой геля, и два вида глин: каолин – глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия и бентонит – коллоидная глина вулканического происхождения, состоящая в основном из минералов монтмориллонита.

Опыты проведены в замкнутой системе (автоклаве емкостью 1 л) при температуре $360 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов в присутствии воды и начальном давлении водорода 5 МПа. В работе показано, что протекание деструктивных реакций пиролиза тяжелых нефтей связано с образованием свободных радикалов. При этом количество активного водорода, образующегося при водном термолизе, является недостаточным для ингибирования свободных радикалов. Введение дополнительного донора водорода приво-

дит к увеличению выхода жидких углеводородов и снижению содержания олефинов, способных образовывать продукты полимеризации и коксообразные вещества. В связи с этим эксперименты проведены в атмосфере водорода. Соотношение нефти и породы в опытах соответствовало 1:1. Параллельно с «сухими» опытами (без воды) проводились опыты в присутствии воды, взятой в количестве 30% к весу твердого сорбента. По окончании экспериментов сорбент, пропитанный продуктами превращения нефти, подвергали экстракции смесью органических растворителей: хлороформ, бензол и изопропиловый спирт, взятых в соотношении 1:1:1, в аппарате Сокслета. Продукты опытов исследовали с применением комплекса физико-химических методов.

Методом термического анализа проведена оценка потенциального содержания нефти (ОВ) на твердом сорбенте до и после контакта ее с парогазовой смесью в реакторе (табл. 3.4). Из приведенных данных следует, что исходные сорбенты: силикагель и глинистые минералы содержат в своем составе органическое вещество от 2,1 до 3,2%. В зависимости от природы сорбента, содержание нефти на исследуемых сорбентах снижается: в «сухих» опытах (без воды) на 6,7–14,4%, в присутствии водной фазы – почти вдвое больше (на 12,4–26,7%). Вода снижает сорбционные свойства минералов. Наибольшей адсорбционной способностью в данных условиях опытов характеризуется глинистый минерал – бентонит. Бентонит способен проявлять молекулярно-сорбционные и ионообменные, главным образом, катионообменные свойства за счет ионов Na, Ca, Mg и др., а также обладает способностью сильно поглощать воду, увеличиваясь при этом в объеме в 12–15 раз. Кроме того, кристаллическая структура монтмориллонита, который является составной частью бентонита, легко трансформируется при изменении термобарических и гидрохимических условий, в частности, в бассейнах породообразования.

В присутствии водной фазы, по сравнению с «сухими» опытами, идет более интенсивная деструкция высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти на исследуемых сорбентах с новообразованных легких фракций. Об этом свидетельствует рост значений показателя фракционного состава $F(\Delta m_i/\Delta m_0)$ от 1,10 до 2,48 (табл. 4.1), характеризующего потери массы тяжелой нефти на I и II стадиях термоокислительной деструкции до и после их гидротермальной обработки исследуемых образцов. Процессы деструкции тяжелой нефти наиболее интенсивно протекают на силикагеле с образованием углеводородов и бентоните с образованием продуктов конденсации – асфальтенов.

В продуктах гидротермально-каталитических превращений тяжелой нефти снижается содержание смол – спирто-бензольных и бензольных при заметном увеличении содержания асфальтенов на глинистом минерале – бентоните (табл. 4.2). По сравнению с исходной нефтью содержание серы во всех экспериментах снижается. В присутствии воды снижается и

плотность экстрагируемой с сорбента нефти, но в «сухих» опытах плотность нефти увеличивается. Следует отметить заметное снижение плотности нефти при ее контакте с силикагелем, независимо от присутствия водной фазы. На силикагеле, по сравнению с глинистыми минералами, в продуктах опыта и более высокое содержание углеводородов. В данном эксперименте, по-видимому, проявляются в большей степени каталитические, а не адсорбционные свойства силикагеля, способствующие разрыву слабых сложно-эфирных связей смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием более легких углеводородов, которые не удерживаются этой породой. Об этом свидетельствуют более низкие, по сравнению с другими сорбентами, значения термического показателя $F (\Delta m_1/\Delta m_2)$ при одновременном улучшении качества извлекаемой из породы нефти, в составе которой почти в два раза снижается содержание смол и увеличивается содержание углеводородов с 57,3 до 77%.

Таблица 4.1. Характеристики продуктов гидротермально-каталитических превращений состава ашальчинской нефти на твердых сорбентах методом термического анализа

№ п/п	Объект, условия опытов: T = 360 °С, время – 5 ч, P _{изв} /P _{он}	Содержание, мас. %		Потери массы по стадиям деструкции, мас. %		F = $\Delta m_1/\Delta m_2$
		H ₂ O	Σ ОВ	170–400 °С, Δm_1	400–550 °С, Δm_2	
<i>Твердые сорбенты</i>						
1	Силикагель	2,8	2,1	1,1	1,0	1,10
2	Каолин	0,8	2,0	0,9	1,1	0,82
3	Бентонит	5,2	3,2	1,7	1,5	1,13
<i>Опыты в водородной среде</i>						
4	Нефть + силикагель, 5,7 МПа/12,7 МПа	8,4	35,6	18,8	16,8	1,12
5	Нефть + каолин, 5,8 МПа/11,9 МПа	8,1	36,6	21,8	14,8	1,47
6	Нефть + бентонит, 5,7 МПа/12,5 МПа	5,5	43,3	22,4	20,9	1,10
<i>Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы</i>						
7	Нефть + силикагель, 5,6 МПа/19,5 МПа	33,9	23,3	16,6	6,7	2,48
8	Нефть + каолин, 5,6 МПа/20,5 МПа	6,9	37,6	25,3	13,8	1,83
9	Нефть + бентонит, 5,9 МПа/21,7 МПа	19,2	36,4	25,8	10,6	2,43

Таблица 4.2. Компонентный состав ашальчинской нефти до и после гидротермально-каталитических превращений

№ п/п	Объект, условия опытов: T = 360 °С, время – 5 ч, P _{изв} /P _{он}	Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание серы S _{сер} , мас. %	Компонентный состав, мас. %				
				Углеводороды (масла)	Смолистые бензолы	спирто-бензол.	Σ смолы	Асф.
<i>Исходная нефть</i>								
1	Нефть	0,9770	4,67	57,3	23,6	13,3	36,9	5,8
<i>Опыты в водородной среде</i>								
2	Нефть + силикагель, 5,5 МПа/12,0 МПа	0,9393	2,80	77,0	12,0	4,5	16,5	6,5
3	Нефть + каолин, 5,8 МПа/12,7 МПа	0,9814	4,15	66,6	17,3	9,4	26,7	6,7
4	Нефть + бентонит, 6,0 5,7 МПа/12,7 МПа	0,9832	3,20	64,9	18,35	6,4	24,7	10,4
<i>Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы</i>								
5	Нефть + силикагель, 5,6 МПа/19,5 МПа	0,9447	4,1	71,5	17,0	4,5	21,5	5,0
6	Нефть + каолин, 5,6 МПа/20,3 МПа	0,9511	4,2	75,7	12,9	5,9	18,8	5,5
7	Нефть + бентонит, 5,9 МПа/21,7 МПа	0,9474	3,5	67,5	12,5	8,5	21,0	11,5

Термокаталитические превращения нефти на твердых сорбентах состоят из сложных процессов преобразования углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, связанных с реакциями перераспределения водорода. В результате образуются более легкие углеводороды, в том числе газы и n-алканы, а также продукты уплотнения, главным образом, смол и асфальтенов. В опытах новообразование смол не наблюдалось.

Термокаталитические превращения нефти на твердых сорбентах состоят из сложных процессов преобразования углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, связанных с реакциями перераспределения водорода. В результате образуются более легкие углеводороды, в том числе газы и n-алканы, а также продукты уплотнения, главным образом, смол и асфальтенов. В опытах новообразование смол не наблюдалось.

В продуктах опытов присутствуют новообразованные n-алканы состава C₁₀–C₃₀, которые в исходной нефти практически отсутствовали. Максимальные концентрации n-алканов приходятся на C₁₂, C₂₀ и C₂₁ (рис. 3.13 и 3.14). В безводной среде (рис. 4.1) наибольшая концентрация легких n-алканов во фракции C₉–C₁₅ в продуктах термально-каталитических пре-

вращений тяжелой нефти на силикагеле, на бентоните данная фракция содержится в небольших концентрациях.

В присутствии водной фазы (рис. 4.2) характер молекулярно-массового распределения новообразованных n-алканов более однотипный. Макси-

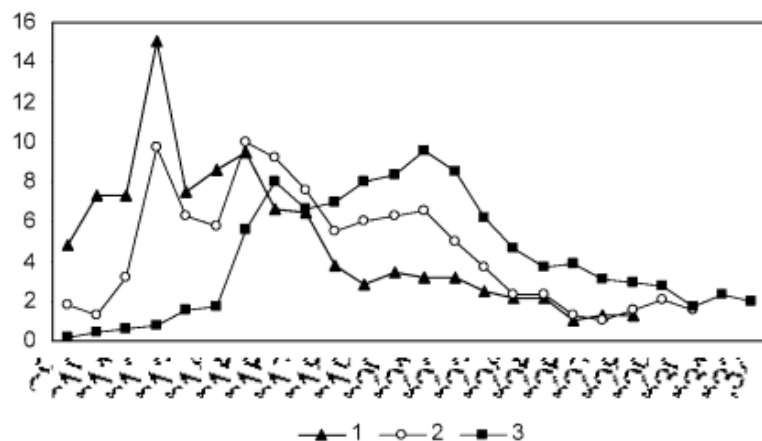


Рис. 4.1. Содержание n-алканов в продуктах термально-каталитических превращений ашальчинской нефти в водородной среде: 1 – на силикагеле, 2 – на каолине, 3 – на бентоните

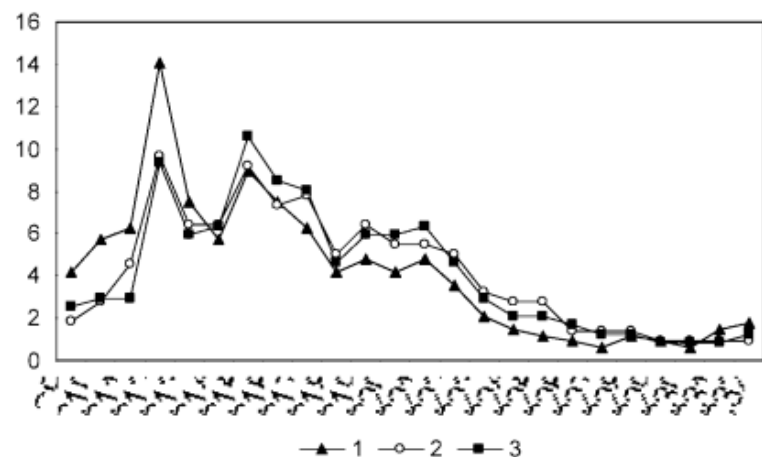


Рис. 4.2. Содержание n-алканов в продуктах гидротермально-каталитических превращений ашальчинской нефти в присутствии водорода и воды: 1 – на силикагеле, 2 – на каолине, 3 – на бентоните

мальные концентрации их во всех опытах практически совпадают, что свидетельствует об одном и том же механизме преобразования высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти на различных сорбентах.

Величина генетического показателя пристан/фитан сохраняется на уровне значений исходной нефти (0,67–0,72). Нами было показано [67, 70], что в аналогичных гидротермальных условиях, но в отсутствие твердых сорбентов, процессы преобразования ашальчинской нефти не сопровождаются заметным образованием n-алканов. Хотя при этом происходило снижение содержания спирто-бензольных смол и увеличение содержания углеводородных фракций. Следовательно, можно полагать, что образование n-алканов в присутствии твердых сорбентов связано и с их каталитическим эффектом.

Таблица 4.3. Термально-каталитические превращения состава ашальчинской нефти по данным ИК Фурье-спектроскопии

№ п/п	Объект, условия опытов, T = 360 °С, время – 5 ч, P _{исп} /P _{от}	Оптические плотности D в максимуме полос поглощения при ν, см ⁻¹						Спектральные коэффициенты*					
		1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<i>Исходная нефть</i>													
1	Нефть	0,001	0,005	0,030	0,353	0,152	0,016	0,031	0,97	0,01	0,43	6,12	0,05
<i>Опыты в водородной среде</i>													
2	Нефть + силикагель, 5,7 МПа/12,7 МПа	0,020	0,030	0,224	1,837	0,898	0,112	0,117	1,91	0,02	0,49	4,53	0,07
3	Нефть + каолин, 5,7 МПа/11,9 МПа	0,025	0,046	0,188	1,868	0,914	0,142	0,173	1,09	0,02	0,49	5,78	0,08
4	Нефть + бентонит, 5,7 МПа/6,5 МПа	0,041	0,056	0,162	1,523	0,787	0,142	0,137	1,18	0,04	0,52	5,70	0,09
<i>Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы</i>													
5	Нефть + силикагель, 5,6 МПа/19,5 МПа	0,020	0,051	0,198	1,645	0,807	0,178	0,162	1,22	0,03	0,49	4,89	0,11
6	Нефть + каолин, 5,6 МПа/20,3 МПа	0,025	0,051	0,193	1,868	0,929	0,117	0,201	0,96	0,03	0,50	5,85	0,06
7	Нефть + бентонит, 5,6 МПа/16,1 МПа	0,041	0,096	0,218	1,843	0,953	0,188	0,173	1,26	0,05	0,52	5,17	0,10
10	Нефть + бентонит, 5,6 МПа/21,7 МПа	0,041	0,091	0,228	1,812	0,919	0,223	0,157	1,45	0,05	0,51	4,72	0,12

* Спектральные показатели: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ – ароматичности; C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ – окисленности; C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ – разветвленности; C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ – алифатичности; C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ – осерненности.

В присутствии водной фазы в продуктах опытов сохраняется достаточно высокая концентрация изопреноидных углеводородов состава C_{19} (пристан) и C_{20} (фитан) относительно новообразованных n-алканов состава C_{17} и C_{18} . Это говорит о том, что реакции гомолитического разрыва – C–C-связей в данных условиях опытов не имеют широкого развития.

По данным молекулярной ИК Фурье спектроскопии (табл. 4.3), под воздействием гидротермально-каталитических процессов в структурно-групповом составе нефти увеличивается относительно содержание ароматических структур, о чем свидетельствует наличие в ИК спектрах интенсивной полосы поглощения при 1600 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями C–C связей ароматических колец, по сравнению с интенсивностью полосы поглощения при 720 см^{-1} , характеризующей число метиленовых (CH_2) групп в парафинах, что находит свое отражение в увеличении значений показателя ароматичности ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$). Наиболее интенсивное образование ароматических соединений имеет место в «сухих» опытах (водородная среда) на силикагеле, а в присутствии водорода и воды – на бентоните. Судя по некоторому увеличению значений спектральных показателей окисленности ($C_2 = D_{1710}/D_{1465}$) и осерненности ($C_5 = D_{1030}/D_{1465}$), происходит увеличение содержания кислородсодержащих карбонильных (CO) и сульфоксидных (SO) групп, что может быть связано с образованием более низкомолекулярных гетероатомных соединений в результате деструктивного распада высокомолекулярных S,N,O-содержащих смолисто-асфальтеновых компонентов.

Процесс газообразования сопутствовал всем экспериментам по гидротермально-каталитическому преобразованию тяжелой нефти на твердых сорбентах (рис. 4.3).

Газообразование происходило с различной интенсивностью в зависимости от условий опытов и природы сорбента. Поскольку опыты проведены в среде водорода, то в суммарном объеме газа превалировало его содержание, поэтому содержание газов состава C_1 – C_5 , образованных в процессе опытов, рассчитывали от общего объема. Новообразование газообразных продуктов, которые в исходной нефти отсутствовали, подтверждает протекание деструктивных процессов с отрывом коротких алифатических цепей с последующей их гидрогенизацией.

В «сухих» опытах (рис. 4.3 а) в составе газов в наибольших количествах содержится пропан и этан, за исключением силикагеля. На силикагеле наблюдается интенсивное образование метана, несколько меньшая концентрация этана и пропана.

Более интенсивное газообразование происходило в присутствии водной фазы, о чем свидетельствует увеличение доли этана и бутана (рис. 3.15 б) и значительное газообразование, доходящее в опытах с бентонитом до 72,9%.

При термокаталитических процессах [121], согласно теоретическим предпосылкам, из адсорбированного на твердой фазе слоя молекул нефтя-

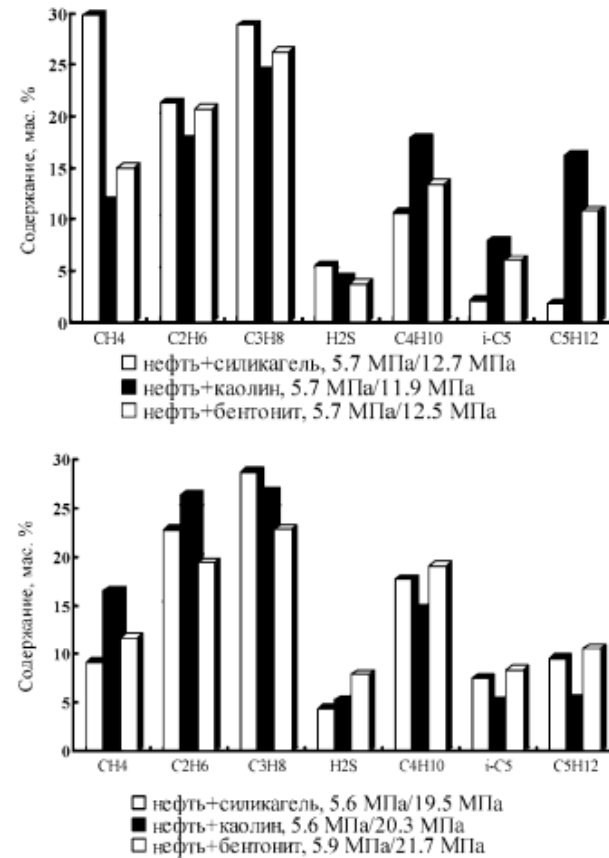


Рис. 4.3. Диаграмма состава газов, образованных в опытах с ашальчинской нефтью: а) опыты в водородной среде; б) опыты в водородной среде в присутствии водной фазы

ного флюида выделяется водород, который присоединяется к образующимся при расщеплении углеводородов радикалам и вследствие этого задерживает возникновение цепных реакций и дальнейший распад радикалов. Проведение опытов в водородной среде в присутствии водной фазы приводит к ингибированию деструктивных процессов, связанных с гомолитическим разрывом C–C-связей n-алканов и длинных алкильных заместителей в конденсированных структурах, о чем свидетельствует отсутствие в составе газов непредельных углеводородов. Наблюдается преимущественное образование низкомолекулярных углеводородов, что связано с предпочтительным отрывом алифатических фрагментов в результате деструкции

слабых гетероатомных связей. Отсутствие изобутана в газовых смесях говорит о том, что не наблюдаются процессы изомеризации парафинов.

4.3. Преобразования тяжелой нефти в гидротермально-каталитических процессах в присутствии донора водорода

Сложность в освоении значительных запасов природных битумов, высоковязких и сверхвязких нефтей связана, в первую очередь с тем, что их залежи по объему, геолого-промысловым условиям залегания, а также физико-химическим свойствам и химическому составу отличаются друг от друга в широких пределах [1, 2]. Как было уже рассмотрено выше (главы 1 и 2), залежи пермских флюидов залегают как в терригенных, так и в карбонатных отложениях и в зависимости от литолого-фациального состава пород – коллектор их свойства существенно меняются. Эти залежи могут быть освоены только с использованием тепловых методов воздействия на пласт, и с учетом влияния на процесс извлечения вмещающей породы. В связи с этим необходима разработка новых технологий облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов, в том числе, в пластовых условиях. Поэтому не случайно в этом направлении ведутся многочисленные научно-исследовательские работы, главная цель которых – перевод высокомолекулярных компонентов в легкокипящие углеводороды в результате тепловой обработки пласта с участием различных катализаторов конверсии и эти работы, как показывает литературный обзор, уже имеют выход на промышленные объекты [204, 205].

В данном разделе представлены результаты интересных исследований по гидротермально-каталитическим превращениям высоковязкой нефти или, как можно еще сказать, при каталитическом акватермолизе, выполненные объединенным коллективом под руководством Петрухиной Н.Н. [173]. Опыты проведены в присутствии нефтерастворимого никель- и кобальтсодержащего катализатора, протонодонора тетралина и породообразующего глинистого минерала – бентонита.

Целью настоящей работы являлось изучение характера превращений высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермолизе применительно к процессам внутрипластового и «наземного» облагораживания. Объект исследования – нефть Ашальчинского месторождения (Татарстан). В роли породообразующего минерала выступал каолин. Выбор проведения экспериментов в присутствии породы обусловлен, во-первых, каталитическим эффектом минералов в процессах акватермолиза [206–208], а во-вторых – возможными сорбционными свойствами по отношению к высокомолекулярным компонентам нефти и металлам [207].

В качестве нефтерастворимого катализатора использовали карбоксилаты никеля и кобальта, полученные обменной реакцией натриевых солей таллового масла и неорганических солей соответствующих металлов. Полученные карбоксилаты (резинаты) легко растворяются в нефти, бензине, тетралине. В данной работе катализатор вводили в нефть в растворе протонодонора – тетралина – в суммарном количестве 0,3% мас. металлов на нефть. Опыты по каталитическому акватермолизу осуществляли в автоклаве емкостью 1 л при температуре 300 °С в течение 5 ч при начальном давлении воздуха 1 атм. В автоклав загружали смесь нефти, каолина, тетралина и воды в соотношении 100:100:5:43 (масса нефти 100 г). Параллельно проводили опыт без катализатора и тетралина (некаталитический акватермолиз) при неизменных прочих условиях.

Извлеченный из реактора каолин, пропитанный нефтью, подвергали экстракции в аппарате Сокслета бензолом с целью отделения продуктов превращения от каолина и воды. Асфальтены отделяли осаждением 40-кратным избытком петролейного эфира (температура кипения 30–70 °С). Мальтены разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК; масла, смолы бензольные и спирто-бензольные элюировали соответственно смесью петролейного эфира и CCl_4 , бензолом и смесью бензол + изопропиловый спирт.

Таблица 4.4. Компонентный состав продуктов превращения ашальчинской нефти в каталитическом и некаталитическом акватермолизе

Образец	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Компонентный состав, % мас.				
		масла	смолы бензольные	смолы спирто-бензольные	суммарное содержание смол	асфальтены
Исходная нефть	960,0	55,27	25,27	13,46	38,37	6,00
Продукт акватермолиза:						
некаталитического	987,2	58,97	16,49	13,88	30,37	10,66
каталитического	953,6	71,56	13,29	8,77	22,06	6,38

Результаты анализа компонентного состава исходной нефти и продуктов ее конверсии приведены в табл. 4.4. Увеличение содержания масел и снижение содержания смол при акватермолизе обусловлено деструкцией высокомолекулярных компонентов [7–10]. В составе продуктов каталитического акватермолиза, по сравнению с исходной нефтью, значительно увеличивается содержание масел и почти в 2 раза снижается содержание смол. Эти изменения находят отражение в уменьшении плотности нефти с 960 до 953,6 кг/м³. Отметим, что снижение плотности не может быть обусловлено разбавлением нефти тетралином или продуктом его дегидрирования – нафталином, плотность которых (соответственно 973

и 1140 кг/м³) превышает плотность исходной нефти. Плотность нефти, содержащей 5% тетралина, равна 966,7 кг/м³.

Важно указать на существенное увеличение содержания асфальтенов (и небольшое увеличение плотности нефти) в эксперименте, не содержащем катализатора, по сравнению с каталитическим процессом. Каолин проявляет кислотные свойства, что способствует протеканию реакций, как крекинга, так и полимеризации, что в отсутствие источника водорода в системе ведет к образованию высокомолекулярных продуктов. Катализатор благоприятствует протеканию реакций с переносом водорода от тетралина и нафтенно-ароматических компонентов нефти, обладающих донорно-водородными свойствами, к свободным радикалам, тем самым обеспечивается их насыщение и предотвращается рекомбинация [209]. Также интенсифицируется протекание реакций гидрогенолиза связей углерод-гетероатом, гидрирования ароматических колец и частично деструкции связей С-С в молекулах смол и асфальтенов [147, 199]. Этот процесс, по видимому, имеет место при преобразовании тяжелой нефти на каолине в водородной среде (см. гл. 4.1)

Результаты фракционной разгонки исходной нефти и продукта каталитического акватермолиза при атмосферном давлении (4.4) показывают, что воздействие на тяжелую нефть катализатора и протонодонора в среде водяного пара приводит к новообразованию светлых фракций, которые в исходной нефти отсутствовали. Так, выход фракции 70–120 °С составляет 12,2%, выход фракции 70–200 °С увеличивается почти в 6 раз, выход фракции 70–250 °С возрастает с 6 до 29,5%. Таким образом, нефть вследствие новообразования углеводородов из сверхтяжелой превращается в более легкую, обогащенную бензиновыми и керосиновыми фракциями.

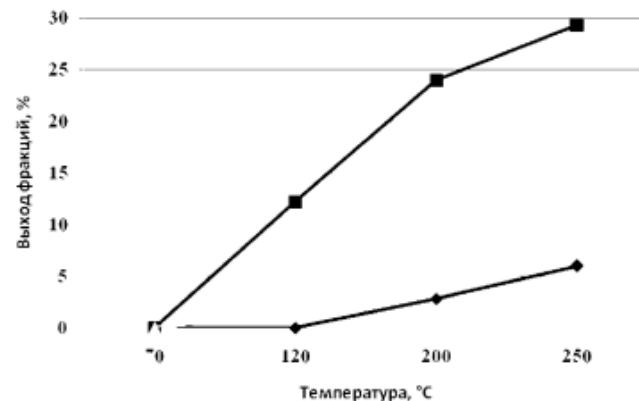


Рис. 4.4. Кривые атмосферной фракционной разгонки исходной нефти (1), продукта некаталитического (2) каталитического акватермолиза (3)

Согласно результатам реологических исследований, вязкость нефти при 5 °С при каталитическом преобразовании снижается с 11,8 до 0,186 Па·с при скорости сдвига 1 с⁻¹ и с 6,3 до 0,07 Па·с при скорости сдвига 320 с⁻¹, т.е. на 98%. Полученная степень снижения вязкости вполне согласуется с результатами каталитического акватермолиза в присутствии протонодонора, полученными другими исследователями: 86,7% в работе [199] и 99,3% в работе [210]. Столь значительное снижение вязкости обусловлено уменьшением содержания смол в 1,7 раза, увеличением содержания легких фракций, масел, а также ослаблением межмолекулярных взаимодействий агрегативных комбинаций вследствие появления в системе тетралина/нафталина, повышающей растворяющую способность дисперсионной среды и диспергирующей асфальтеновые агрегаты [48].

При гидротермальных превращениях имеет место увеличение ароматичности нефти и снижение алифатичности, о чем свидетельствуют значения спектральных показателей (табл. 4.5) и представленные на рис. 4.5 ИК спектры исследованных продуктов.

Таблица 4.5. Характеристика нефти и асфальтенов методом ИК Фурье спектроскопии

Образец	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения λ , см ⁻¹					Спектральные коэффициенты*				
	1600	1465	1380	1030	720	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
<i>Нефть</i>										
Исходная	0,19	1,99	1,02	0,05	0,23	0,87	0,01	0,51	6,26	0,03
Некаталитический акватермолиз	0,27	1,99	1,05	0,59	0,20	1,35	0,09	0,53	4,58	0,29
Каталитический акватермолиз	0,16	1,28	0,66	0,22	0,11	1,47	0,10	0,52	4,76	0,17
<i>Асфальтены</i>										
Исходные	0,81	1,99	1,04	0,27	0,28	2,89	0,05	0,52	1,63	0,14
Некаталитический акватермолиз	0,54	0,96	0,49	1,99	0,09	6,00	0,13	0,52	1,10	2,07
Каталитический акватермолиз	0,68	1,99	1,01	0,42	0,07	9,71	0,23	0,50	1,58	0,21

* $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ (алифатичности); $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности).

Ароматичность асфальтенов значительно возрастает за счет протекания реакций деструкции алифатических заместителей и конденсации ароматических колец в условиях рекомбинации радикалов. Для процесса

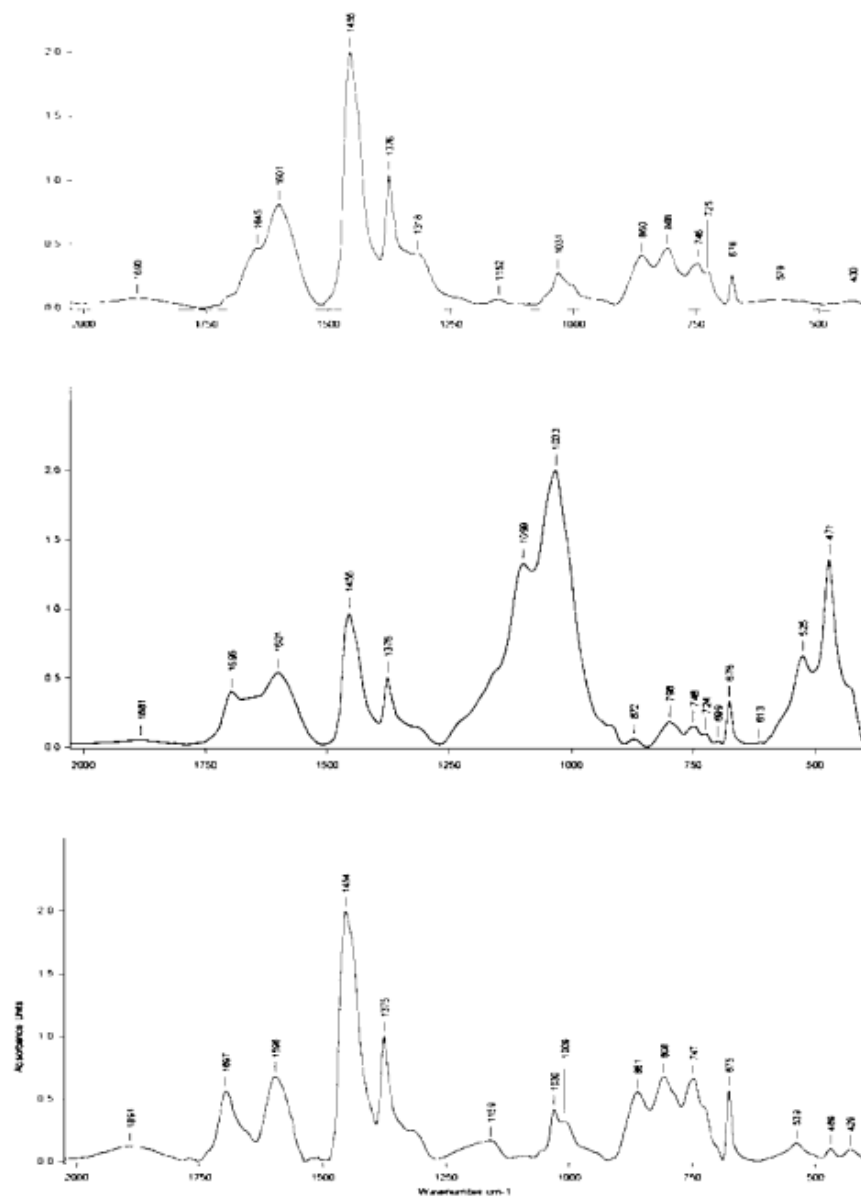


Рис. 4.5. ИК-спектры асфальтенов нефти: а – исходной; б, в – после некаталитического и каталитического акватермолиза

акватермолиза характерно увеличение показателя окисленности нефти и асфальтенов вследствие гидролиза связей углерод–гетероатом с образованием, в частности, фенолов и спиртов [196, 197, 147, 212]. Кроме того, увеличение показателя окисленности обусловлено проведением экспериментов в присутствии воздуха, что предполагает протекание при высоких температурах процессов окислительного крекинга. При некаталитическом акватермолизе заметное увеличение показателя осерненности, характеризующего содержание групп $-SO$, является причиной окисления сульфидов до сульфоксидов. Показатель разветвленности асфальтенов практически не изменяется, но снижается показатель алифатичности вследствие деструкции боковых цепей. В продуктах каталитического акватермолиза по сравнению с нативной нефтью возрастает содержание бициклических ароматических структур ($D_{865-880} + D_{745-770}$) [213] в связи с новообразованием нафталина из тетралина.

Анализируя спектры асфальтенов, отметим появление при акватермолизе полос поглощения в области $1701-1709\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям карбонильной группы, сопряженной с ароматическими структурами [213]. Возможность образования кислот, кетонов, альдегидов при высокотемпературных превращениях органических соединений в присутствии воды доказана в работе [196].

По данным метода хромато-масс-спектрометрии при некаталитическом акватермолизе происходит генерация низкомолекулярных гомологов $C_{13}-C_{18}$, максимум распределения, как и в исходной нефти, приходится на пристан C_{19} и фитан C_{20} . При каталитическом акватермолизе наблюдается еще более заметное новообразование n -алканов $C_{11}-C_{17}$ наряду с алканами $C_{20}-C_{30}$, распределение которых отличается от распределения их в нативной нефти. Отношение содержаний n -алканов $(C_{11}-C_{20})/(C_{21}-C_{34})$ для исходной нефти равно 3,43, в процессе некаталитического и каталитического акватермолиза возрастает до соответственно 5,68 и 4,71. Если в составе n -алканов $C_{19}-C_{28}$ исходной нефти преобладают нечетные, то в продуктах каталитического акватермолиза n -алканы $C_{19}-C_{28}$ с четным и нечетным числом атомов углерода распределены равномерно. Отношение $NЧ/Ч$ для n -алканов $C_{11}-C_{34}$ нативной нефти равно 0,8, не изменяется при некаталитическом акватермолизе, но возрастает до 0,87 при каталитическом преобразовании.

При акватермолизе возрастает содержание n -алкилциклогексанов $C_{12}-C_{17}$, $C_{19}-C_{21}$, максимум распределения не изменяется. Распределение n -алкилбензолов исходной нефти и продукта некаталитического преобразования носит бимодальный характер с максимумами C_{14} и C_{20} , тогда как в продукте каталитического акватермолиза n -алкилбензолы распределены унимодально с максимумом C_{14} . Увеличение содержания n -алкилбензолов C_{12} , C_{16} , C_{18} примерно в 5 раз при каталитическом преобразовании свидетельствует о наличии указанных углеводородов в связанном виде в моле-

кулах смол и асфальтенов [68]. Интенсивная генерация *n*-алкилбензолов в присутствии катализатора гидрогенолиза и тетралина, по-видимому, обусловлена протеканием процессов деструкции метиленовых и гетероатомных «мостиков», соединяющих отдельные ароматические фрагменты молекул смол и асфальтенов. Новообразование *n*-алканов, напротив, обусловлено отрывом боковых цепей от периферийных молекул асфальтенов.

Определенная из масс-спектров MALDI средняя молекулярная масса асфальтенов исходной нефти равна 1650, асфальтенов продуктов некаталитического и каталитического акватермолиза – соответственно 1720 и 1420. Небольшое увеличение молекулярной массы в случае некаталитического преобразования нефти, возможно, обусловлено интенсивным протеканием реакций окисления и полимеризации в кислой среде (каолин) при наличии в реакционной системе кислорода, в отсутствие протонодонора, что согласуется с данными [214]. Снижение средней молекулярной массы асфальтенов в процессе каталитического акватермолиза объясняется деструкцией алкильных заместителей и коррелирует с увеличением ароматичности, зафиксированным по данным ИК-спектроскопии.

По данным ЭПР анализа следует, что в результате протекания гидротермальных процессов уменьшается концентрация VO-порфиринов вследствие их термического разрушения. В каталитическом и некаталитическом процессе наблюдается значительное увеличение концентрации свободных радикалов вследствие протекания реакций деструкции и окислительных превращений. Это находит свое отражение в увеличении значений показателя R^*/V^{4+} с 3,43 до 6,36 (некаталитический акватермолиз) и 8,03 (каталитический акватермолиз).

В данной работе исследована устойчивость нефти к флокуляции [140]. Данный параметр асфальтенов мало изменяется в некаталитическом гидротермальном процессе: с 3,56 мл/г для исходной нефти до соответственно 3,66 мл/г, что возможно, обусловлено наличием мелкодисперсной глины в асфальтенах, препятствующей их агрегированию. Так, например, на ИК спектре асфальтенов данного опыта присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1000-1100 см^{-1} , характерная для породообразующих глинистых минералов. В то же время, при каталитическом акватермолизе устойчивость снижается до 1,42 мл/г, что обусловлено увеличением отношения асфальтены/смолы с 0,16 для исходной нефти до 0,29 для продукта каталитического превращения, значительным увеличением ароматичности асфальтенов и содержания в них парамагнитных центров.

В элементном составе нефти после опытов снижается атомное отношение $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$, соответственно: 1,75; 1,68 и 1,68. По сравнению с исходной нефтью в продуктах некаталитического и каталитического акватермолиза возрастает содержание кислорода, соответственно: 3,93; 6,12 и 7,64% мас., что коррелирует с данными ИК-спектроскопии и подтверждает увеличение ароматичности нефти и содержания кислородсодержащих

структур – продуктов высокотемпературного гидролиза. Для асфальтенов также характерно снижение отношения $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$ (1,12; 1,06 и 1,03 соответственно), снижается содержание серы (6,75; 4,7 и 6,2% мас.) и азота (1,54; 1,08 и 1,38% мас.), возрастает содержание кислорода.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, порода после каталитического акватермолиза содержит Co и Ni, отсутствующие в исходном каолине. Это свидетельствует об адсорбции металлов катализатора на породе. В нефти и асфальтенах после опыта кобальт отсутствует, но несколько повышается содержание никеля. Факт адсорбции катализатора на породе, вероятно в виде сульфидов металлов, поскольку содержание серы в породе также увеличивается, важен для промышленной реализации процесса каталитического внутрислоевого облагораживания высоковязкой нефти и природных битумов. Адсорбция металлов на породе позволит снизить дозировку катализатора и реализовать концепцию гетерогенного катализа внутри пласта, используемую в технологии CAPRI [215] без размещения гетерогенного катализатора вокруг добывающих скважин.

Согласно результатам термического анализа, исходная порода органическое вещество не содержит. Содержание органического вещества в породе, извлеченной из реактора, после экстракции бензолом составляет 2% для некаталитического и 1% для каталитического акватермолиза. Очевидно, в отсутствие в реакционной массе катализатора и протонодонора образуется больше коксоподобного остатка, который концентрируется в породе, тогда как перенос водорода от нефтеноароматического компонента в присутствии переходных металлов эффективно ингибирует коксообразование.

Хроматографический анализ газов, отобранных при открытии автоклава, выявил наличие метана, диоксида углерода – продукта деструкции кислородсодержащих веществ, образующихся при гидролизе. Содержание CO_2 в пробе газов каталитического акватермолиза – 14,69%. Важно отметить, что образование CO_2 благоприятно скажется на процессе нефтеизвлечения ввиду его растворения в нефти с повышением ее подвижности. При открытии автоклава также отмечался сильный запах сероводорода.

Результаты исследований по каталитическому акватермолизу тяжелой нефти [165], дают основание считать, что протонодонор и катализатор благоприятствуют протеканию реакций гидрогенолиза и гидрирования смолисто-асфальтеновых веществ с новообразованием легких фракций, углеводородных и неуглеводородных газов. Водная фаза обеспечивает протекание реакций гидролиза гетероатомных соединений, а также за счет высокой растворяющей способности при температуре 300 °C выступает как разбавитель, снижая концентрацию свободных радикалов в реакционной массе и препятствуя их рекомбинации. Дальнейшие исследования в области каталитического акватермолиза представляют интерес

и могут быть направлены на оптимизацию концентрации и поиск более доступных протонодоноров и катализаторов.

4.4. Влияние породообразующих минералов и каталитических добавок на преобразование высоковязкой нефти в модельной карбонатной системе

Более 150 месторождений тяжелых нефтей и природных битумов на территории Татарстана находятся не только в терригенных, но и карбонатных коллекторах, которые отличаются особенностями свойств своего структурно-порового пространства и находящихся в них флюидов. Карбонатные месторождения характеризуются низкими начальными пластовыми температурами, малой и средней глубиной залегания и низкими газовыми факторами. Интенсивность реакций уплотнения углеводородов нефти с образованием углистых веществ, коагулирующих поровое пространство пород коллекторов при паротепловом воздействии на пласт, значительно возрастает с увеличением температуры и давления. Фильтрационно-емкостные характеристики карбонатных пород, их термическая устойчивость в значительной мере определяются термобарическими условиями в пласте. От закачки паровоздушной смеси содержащей наноразмерные катализаторы и органические кислоты в пласт можно ожидать синергетического эффекта от термического, газового и гидродинамического воздействия. Это является важной предпосылкой целесообразности развития исследований в данном направлении.

На рис. 4.6 представлены термобарические условия в серии проведенных экспериментов, моделирующих влияние породообразующих минералов и каталитических добавок на свойства высоковязкой нефти при паротепловом воздействии в карбонатном коллекторе [216].

В качестве объекта исследований служила также нефть Ашальнинского месторождения, имеющая плотность $0,9715 \text{ г/см}^3$, вязкость 2771 МПа при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, с содержанием серы $3,9\%$. Нефть добыта с глубины до 110 м от дневной поверхности, где начальная пластовая температура составляет $8 \text{ }^\circ\text{C}$, давление $0,44 \text{ МПа}$.

Исследовали влияние на нефть различных минералов, входящие в состав нефтемещающих пород: карбонатная порода, состоящая из доломита и кальцита, следующего элементного состава: $\text{C} - 10,9\%$; $\text{N} - 2,31\%$; $\text{Fe} - 6,83\%$; $\text{Al} - 3,22\%$; $\text{Si} - 3,4\%$ (рис. 4.6 а, кривые 2, 4, 6 и рис. 4.6 б, кривая 1). Учитывая практически повсеместное присутствие в породах тонкодисперсных ассоциаций глинистых минералов, была выбрана бентонитовая глина химического состава: $\text{SiO}_2 - 58,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,4\%$; $\text{CaO} - 8,7\%$ (рис. 4.6 б, кривые 3 и 7). Оксид алюминия в составе глины обладает значительным каталитическим действием, его вводили

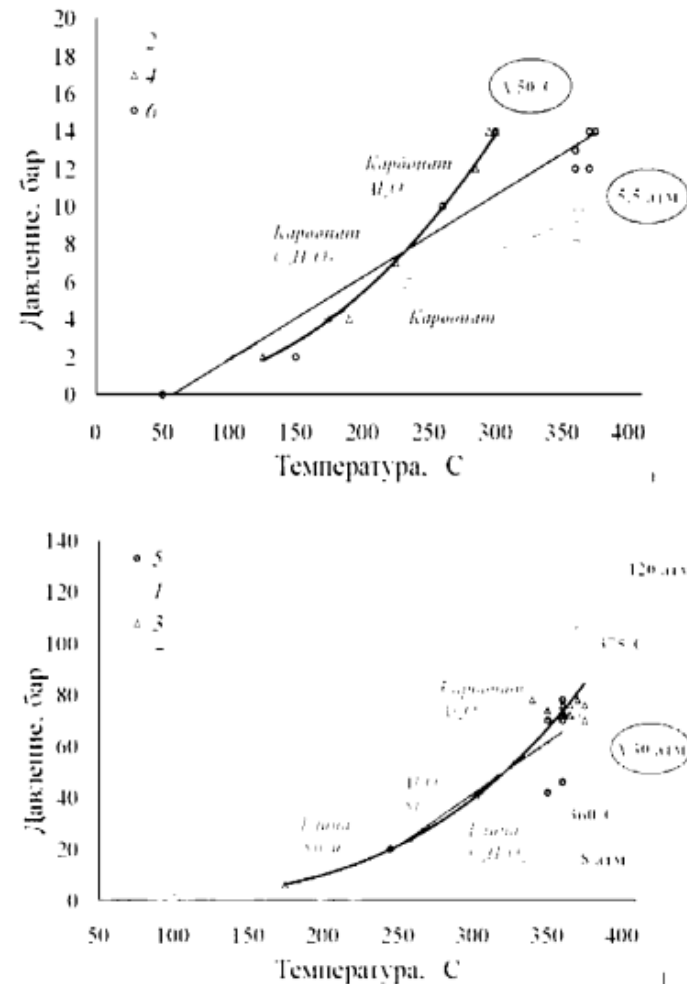


Рис. 4.6. Термобарические условия экспериментов, моделирующих паротепловое воздействие на тяжелую высоковязкую нефть

отдельно в нефть в количестве до $2,5\%$ в грубодисперсном состоянии до 25 мкм (рис. 3.16 а, кривая 4) и в наноразмерном состоянии до 40 нм (рис. 4.6 б, кривая 1).

Исследования по преобразованию высоковязкой нефти в присутствии минеральных добавок, входящих в состав нефтемещающих пород в условиях паротеплового воздействия на пласт проводили в лабораторном

реакторе периодического действия, выполненном из нержавеющей стали в воздушной среде в интервале температур 280–375 °С и выдерживали при заданной температуре 2,5 ч. Соотношение нефть : вода во всех экспериментах составляло 3:1. По литературным данным [192, 196, 197], вода при паротепловом воздействии на пласт является не только теплоносителем, но и оказывает влияние на состав преобразованной нефти. Минеральные добавки вводили через водную фазу в количестве 8% на нефть, предварительно увеличивая их площадь поверхности механохимическим активированием на ультразвуковой установке на частоте 22 кГц в течение 2 часов. С целью преодоления негативного влияния фильтрационно-емкостных свойств карбонатных пород при паротепловом воздействии на пласт, интересным представлялось использование паровоздушной смеси с содержанием некоторого количества органических кислот. В качестве органической кислоты была выбрана лимонная кислота (рис. 4.6 а, кривая б).

Инновационным решением поставленной задачи является использование комплексов и наноразмерных катализаторов переходных элементов для конверсии тяжелой нефти в условиях её добычи паротепловым методом [217]. С этой точки зрения в работе в качестве комплексов были выбраны соли Ni и Cu, проявляющие гидрирующие и дегидрирующие свойства (рис. 4.6 б, кривая 3). А также раствор Ni в наноразмерном состоянии стабилизированный полимерным поверхностно-активным веществом (рис. 4.6 б, кривая 5).

Кроме того, в качестве донора водорода в работе была исследована уксусная кислота $C_2H_4O_2$ (рис. 4.6 б, кривая 7), в результате диссоциации которой образуется ацетат-ион CH_3COO^- и протон H^+ . При температуре выше 300 °С, в результате термического декарбонилирования уксусной кислоты, выделяется диоксид углерода CO_2 , который, как указывалось выше, может способствовать более эффективному извлечению нефти из пласта. Проведение процесса конверсии тяжелой нефти в среде донора водорода обеспечивает снижение содержания смол и асфальтенов и уменьшение вязкости преобразованной нефти, способствует протеканию реакций гидрообессеривания, и позволяет уменьшить долю реакций уплотнения с образованием высокомолекулярных продуктов и углистых веществ. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.7–4.9.

Результаты исследований показали, что в ряде экспериментов под воздействием термобарических и каталитических факторов происходит образование легких углеводородов, в том числе n-алканов, которые в исходной нефти практически отсутствуют, однако их появление не приводит к заметному отклику в вязкостно-температурных свойствах преобразованной нефти (рис. 4.7).

В составе преобразованной нефти эксперимента 4 в присутствии добавок карбонатной породы и грубодисперсного Al_2O_3 (рис. 4.6) незначитель-

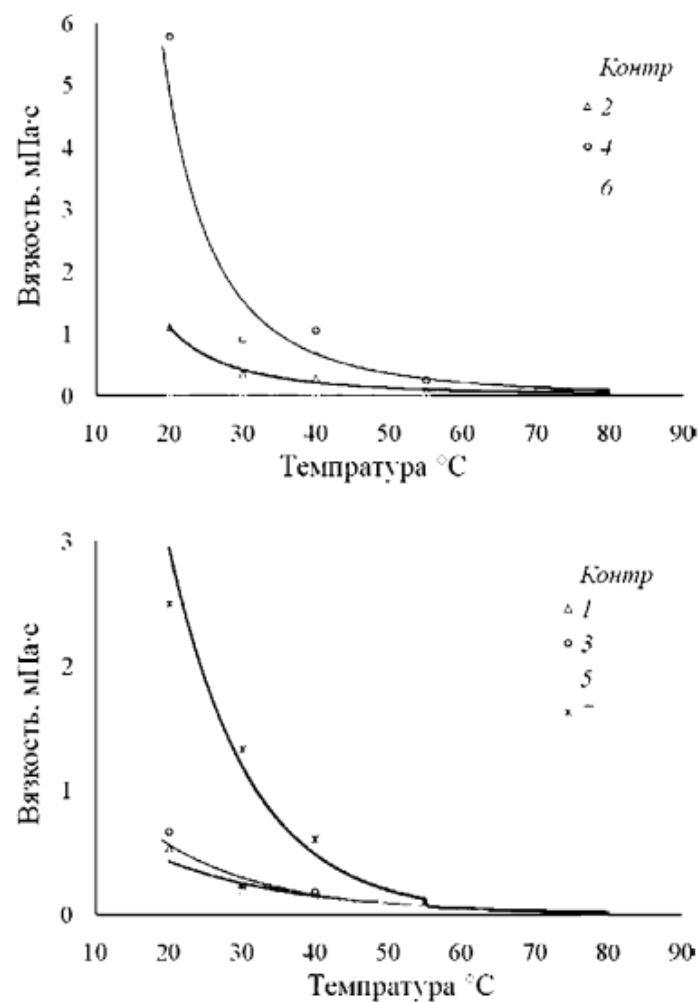


Рис. 4.7. Вязкостно-температурные зависимости исходной и преобразованной в модельных экспериментах тяжелой нефти

но увеличивается выход фракции до 200 °С, вместе с этим происходит резкое снижение содержания, более чем в 2 раза фракции 200–350 °С. При этом вязкость нефти увеличивается более чем на 50% (рис. 4.6 а, кривая 4) что может свидетельствовать о высокой скорости реакции поликонденсации в условиях данного эксперимента. По сравнению с исходной нефтью, в составе продуктов опытов, полученных в результате экспериментов 1,

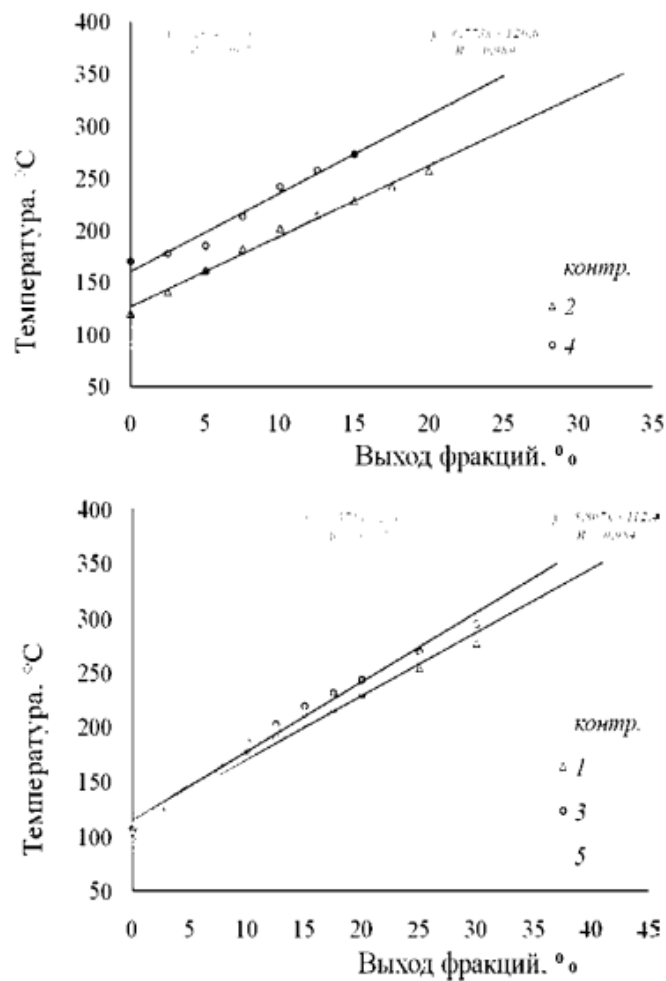


Рис. 4.8. Фракционный состав по температурам кипения исходной и преобразованной в модельных экспериментах тяжелой нефти

3, 5, увеличивается содержание дистиллятной фракции н.к.–200 °С с 12 до 14,5%, фракции 200–350 °С с 18 до 26%, конверсия тяжелых углеводородов нефти кипящих выше 350 °С в легкие углеводороды составила 17% (рис. 4.8 б). В составе бензиновых фракций преобразованных нефтей, за исключением 3 эксперимента, преобладают циклопентановые и изопрееноидные углеводороды. Во фракциях 200–350 °С, по сравнению

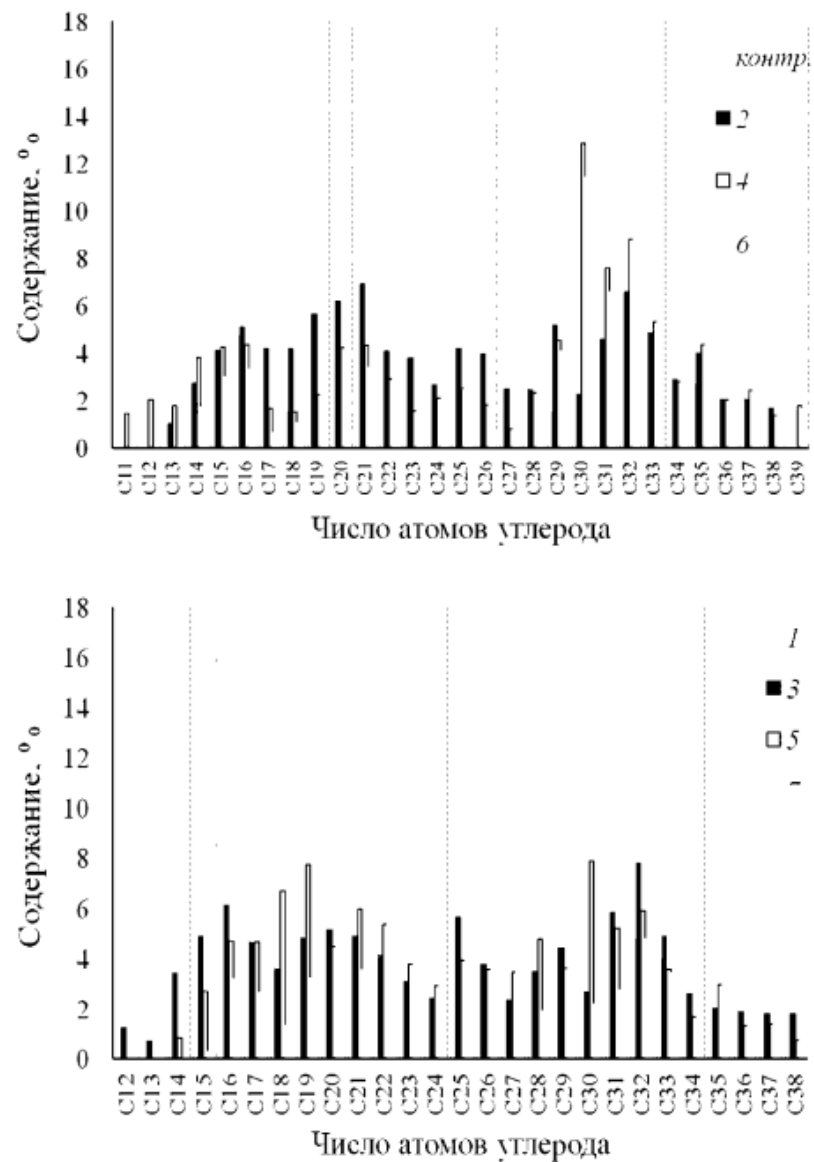


Рис. 4.9. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в исходной и преобразованной в модельных экспериментах тяжелой нефти

с исходной нефтью, возрастает содержание н-алканов состава C_{14} – C_{18} (рис. 4.9 б). Характерной особенностью продуктов превращения экспериментов 1, 3, 5, 7 является значительное перераспределение н-алканов состава C_{18} – C_{36} . Так в преобразованной нефти эксперимента 7 в составе алканов заметно увеличивается доля высокомолекулярных гомологов с числом атомов углерода более 22 (рис. 4.9 б).

Результаты исследований по преобразованию тяжелой нефти в модельных многофакторных экспериментах показали всю сложность протекающих в них термобарических процессов. Тем не менее, исследования, направленные на выявления закономерностей влияния термобарических условий паротеплового воздействия на фильтрационно-емкостные свойства низко проницаемых и неоднородных коллекторов реальных месторождений, с целью преодоления негативного их влияния, отношений закачиваемых в пласт паровоздушной смеси, наноразмерных катализаторов, органических кислот, представляются важными и актуальными.

Таким образом, результаты исследований по изучению каталитического эффекта минералов и доноров водорода и каталитических добавок на преобразование тяжелой нефти в гидротермальной системе в восстановительной среде показали направленность возможных процессов ее превращения в коллекторах с различным минеральным составом при применении тепловых методов и флюидных технологий. В условиях модельных экспериментов, активно вовлекаются в процесс деструкции смолисто-асфальтеновые компоненты, составляющие в балансе тяжелой нефти до 40%, с новообразованием легких углеводородных фракций и газообразных продуктов. Сорбционный и каталитический эффект минералов, восстановительная среда и наличие водной фазы способствуют протеканию процессов деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и, следовательно, увеличению нефтеотдачи продуктивных пластов.

4.5. Конверсия тяжелой нефти при различных температурах и содержании водной фазы в гидротермально-каталитической системе с использованием природного катализатора – гематита

Как было рассмотрено выше, в настоящее время перспективным направлением является разработка технологий по переводу тяжелых нефтей в маловязкие синтетические нефти в среде водяного пара присутствия различных катализаторов [83–88, 204–206, 209, 210]. Особый интерес представляют процессы переработки нефтяных остатков в легкокипящие углеводороды в среде паров воды в присутствии достаточно доступных железоксидных катализаторов. Так, в работе [122–126] рассмотрены процессы водного пиролиза высококипящих нефтяных остатков на по-

верхности природного минерала – гематита, содержащего оксиды железа, с образованием дистиллятных фракций. При взаимодействии с водяным паром оксиды железа восстанавливаются с образованием магнетита и выделением водорода по следующей реакции: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$, который участвует в реакциях гидрирования и гидрокрекинга. Привлекательность этого метода, по мнению вышеуказанных авторов, связана с невысокими требованиями к качеству сырья и возможностью использования недорогого катализатора в процессах конверсии сверхтяжелых нефтей при низких давлениях и в отсутствие водорода. В связи с этим исследования, направленные на глубокое изучение состава и свойств, высокомолекулярных компонентов альтернативных источников углеводородного сырья и выявление закономерностей их преобразования в гидротермально-каталитических системах являются важными и актуальными для разработки научных основ создания эффективных технологий их добычи и переработки.

Нами проведены лабораторные эксперименты по гидротермально-каталитической конверсии сверхтяжелой нефти Ашальчинского месторождения в закрытой системе при температурах: 210 °С, 250 °С и 300 °С при добавлении воды в реакционную систему в количестве 100, 20 и 6% относительно количества нефти, взятой в эксперимент, соответственно, для указанных температур. Использовали гематит, содержащий по данным элементного состава: 41% железа и 58% кремния с примесями некоторых других минералов. Начальное давление воздуха в системе составляло 2 МПа. При указанных температурах опытов давление паровоздушной смеси составляло 180 МПа. Поддержание максимального давления при всех температурах опытов регулировали снижением количества вводимой в систему воды, так как с увеличением температуры наблюдалось резкое повышение давления. Продолжительность эксперимента – 2 часа.

Результаты проведенных исследований показывают влияние температуры и содержания водной фазы на выход и качество продуктов конверсии тяжелой нефти в гидротермально-каталитических процессах, что находит свое отражение в изменении ее фракционного и компонентного состава (табл. 4.6 и 4.7).

Во всех опытах, независимо от температуры и количества вводимой в реакционную систему воды, по сравнению с исходной нефтью, увеличивается выход дистиллятных фракций до 250 °С и снижается, соответственно, содержание остатка выше 250 °С (табл. 4.6). Наибольшее содержание новообразованной бензиновой фракции 70–120 °С в продуктах опытов, полученных при температурах 210 и 250 °С: 39,3 и 37,3%, соответственно. При температуре 300 °С выход легкой фракции 70–120 °С, по сравнению с опытами 1 и 2 заметно снижается до 4,2%. Основная доля приходится на более высококипящие фракции с температурами кипения 120–200 °С (29,4%) и 200–250 °С (19,3%).

Таблица 4.6. Фракционный состав жидких продуктов конверсии ашальчинской нефти

Объект	Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание фракций, мас. %			
		н.к.–120 °С	120–200 °С	200–250 °С	ост. >250 °С
Нефть исходная	0,9725	отс.	2,8	3,2	94
Продукт конверсии нефти. Опыт 1 (Т = 210 °С, Р = 180 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)	0,9271	39,3	19,16	4,3	37,3
Продукт конверсии нефти. Опыт 2 (Т = 250 °С, Р = 180 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)	0,9253	37,2	22,5	8,4	31,9
Продукт конверсии нефти. Опыт 3 (Т = 300 °С, Р = 180 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)	0,8961	4,2	29,4	19,3	47,1

Таблица 4.7. Общая характеристика и компонентный состав продуктов конверсии нефти

№ п/п	Объект	Компонентный состав, мас. %							Содержание кокса
		УВ	СБ	ССБ	Σсмол	Асфальтены			
						Фр. А	Фр. Б	Σасф.	
<i>Нефть Ашальчинского месторождения (исходная)</i>									
1	Нефть	57,30	23,60	13,30	36,90	5,80	–	5,80	–
<i>Продукт опыта 1 (Т = 210 °С, Р = 180 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)</i>									
2	Нефть	77,14	11,48	6,81	18,28	4,57	–	4,57	–
<i>Продукт опыта 2 (Т = 250 °С, Р = 180 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)</i>									
3	Нефть	78,50	8,23	2,93	11,16	1,13	6,33	7,46	2,88
<i>Продукт опыта 3 (Т = 300 °С, Р = 17 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)</i>									
4	Нефть	59,61	12,00	1,56	13,56	1,92	0,03	1,95	24,88

УВ – углеводороды; СБ – смолы бензолные; ССБ – смолы спирто-бензолные; асф. – асфальтены; Фр. А – фракция растворимых в толуоле асфальтенов; Фр. Б – фракция нерастворимых в толуоле асфальтенов.

По данным компонентного состава увеличение содержания углеводородов в продуктах опытов происходит, главным образом, за счет деструкции смол бензолных и спирто-бензолных смол (табл. 4.7). Так, по сравнению с исходной нефтью, при температуре 210 °С почти в два раза, снижается содержание бензолных (с 23,6 до 12,62%) и спиртобен-

золных (с 13,3 до 5,68%) смол. Снижается и содержание асфальтенов с 5,8 до 4,1%, что приводит к снижению плотности нефти с 0,9725 до 0,9271 г/см³. Более низкая плотность жидких продуктов конверсии тяжелой нефти, полученных при более высоких температурах (без учета выпавших коксообразных продуктов): 0,9253 и 0,8961 г/см³. С увеличением температуры до 250 °С начинают протекать процессы новообразования асфальтенов, что приводит к увеличению их содержания с 5,8 до 7,46%. Асфальтены, осажденные по стандартной методике, петролейным эфиром, представлены 2 фракциями: фракцией А, содержащей «обычные» асфальтены (1,13%), и фракцией Б, которая включает более карбонизированные структуры типа карбенов и карбоидов (6,33%), нерастворимые в толуоле. В условиях данного опыта идет образование кокса, но не столь интенсивно (2,9%).

Поскольку продуктами термического разложения смол и последующей их конденсации являются асфальтены, то образование кокса, протекает, по-видимому, через стадию образования нерастворимых асфальтенов и связано с определенной их концентрацией в реакционной дисперсионной системе, при достижении которой они выпадают в осадок. Об этом свидетельствуют продукты конверсии тяжелой нефти, полученные в наиболее жестких условиях эксперимента при температуре 300 °С и минимальном количестве воды (6% на навеску нефти). В данных условиях происходит процесс интенсивного коксообразования с выходом кокса в количестве 24,88%, при этом наблюдается резкое снижение содержания фракции нерастворимых асфальтенов.

По данным ИК-спектрального анализа в продуктах конверсии ашальчинской нефти (табл. 4.8, рис. 4.10) происходит увеличение содержания ароматических структур и снижение содержания парафиновых структур, о чем свидетельствует возрастание значения показателя ароматичности ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) при снижении значения показателя парафинистости ($C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$). Наиболее заметные изменения в составе продуктов конверсии тяжелой нефти происходят при температурах 250 и 300 °С, вследствие протекания процессов деструкции алкильных цепей и дегидрирования алифатических фрагментов. Проведенный анализ ИК спектральных данных отдельных компонентов (масел, смол бензолных, смол спирто-бензолных, асфальтенов и кокса) исходной нефти и продуктов ее конверсии выявил как общие особенности в их строении, так и отличия (табл. 4.8).

Масла. Масла из продуктов опыта 1 (температура 210 °С) мало отличаются от масел исходной нефти, однако, степень их ароматичности (показатель C_1) несколько снижается при возрастании степени алифатичности (показатель C_4). Более существенные изменения в сторону роста ароматичности наблюдаются в маслах из продуктов опытов 2 и 3 (табл. 4.8). На ИК спектрах масел возрастает интенсивность полосы поглощения

при 1600 см⁻¹ (связь С=С в бензольном кольце), которая на спектре масел исходной нефти практически отсутствовала. Появляются полосы поглощения в области 730–900 см⁻¹ с максимумом при 745 см⁻¹, связанные с вибрацией 4 атомов водорода, прилегающих к ароматическому кольцу, а также с максимумами при 785, 812 см⁻¹, которые по данным работ [127–130] соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям связей С-Н конденсированных ароматических колец. Более узкие и интенсивные вышеуказанные полосы поглощения на ИК-спектрах продукта опыта 3 могут свидетельствовать [128] об образовании полиароматических структур. Кроме того, на спектрах масел появляется узкая полоса средней интенсивности при 1509 см⁻¹, указывающая на наличие в их составе азотсодержащих соединений гетероциклического строения [129], являющихся, по-видимому, продуктами деструкции смол и асфальтенов, а также широкая полоса поглощения 1100–1200 см⁻¹ в области колебаний кислородсодержащих эфирных С–О–С и спиртовых С–ОН групп.

Таблица 4.8. Характеристика продуктов термально-каталитических превращений ашальчинской нефти по данным ИК Фурье спектроскопии

Объект	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения, λ, см ⁻¹							Спектральные показатели*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<i>Нефть Ашальчинского месторождения (исходная)</i>												
Нефть	0	0	0,161	1,950	0,868	0,040	0,179	0,90	0	0,45	6,53	0,02
Масла	0,011	0,037	0,082	1,984	0,982	0,050	0,184	0,44	0,01	0,49	14,29	0,02
СБ	0,047	0,184	0,247	1,971	0,929	0,261	0,168	1,47	0,09	0,47	4,43	0,13
ССБ	0,208	0,518	0,529	1,971	0,971	0,390	0,211	2,51	0,26	0,49	2,23	0,20
Асфальтены	0,005	0,024	0,850	1,982	1,126	0,216	0,250	3,40	0,01	0,57	1,62	0,11
<i>Продукт опыта 1 (T = 210 °C, P = 180 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)</i>												
Продукт	0,016	0,068	0,184	1,961	0,974	0,063	0,176	1,04	0,03	0,50	6,24	0,03
Масла	0,008	0,013	0,068	1,976	0,913	0,047	0,190	0,36	0,01	0,46	16,12	0,02
СБ	0,045	0,121	0,240	1,974	0,947	0,168	0,218	1,10	0,06	0,48	4,87	0,09
ССБ	0,413	0,713	0,532	1,918	0,966	0,371	0,187	2,85	0,37	0,50	2,17	0,19
Асфальтены	0,000	0,063	0,553	1,447	0,774	0,208	0,092	6,00	0,04	0,53	1,57	0,14
<i>Продукт опыта 2 (T = 250 °C, P = 180 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)</i>												
Продукт	0,032	0,037	0,318	1,974	0,866	0,142	0,255	1,25	0,02	0,44	3,52	0,07

Окончание табл. 4.8

Объект	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения, λ, см ⁻¹							Спектральные показатели*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Масла	0,032	0,000	0,329	1,995	0,966	0,153	0,242	1,36	0	0,48	3,67	0,08
СБ	0,055	0,047	0,668	1,953	0,926	0,358	0,337	1,98	0,02	0,47	1,89	0,18
ССБ	0,755	1,695	1,221	1,534	1,211	0,355	0,047	25,76	1,10	0,79	1,03	0,23
Асфальтены:												
фр. А	0,211	1,200	1,850	1,984	1,161	0,474	0,232	7,99	0,60	0,58	0,75	0,24
фр. Б	0,000	0,000	1,971	1,645	1,192	0,408	0,611	3,23	0,00	0,72	0,91	0,25
Кокс	0,021	0,147	1,945	1,890	1,463	0,434	0,621	3,13	0,08	0,77	1,07	0,23
<i>Продукт опыта 3 (T = 300 °C, P = 180 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)</i>												
Продукт	0,045	0,166	0,805	1,921	0,811	0,318	0,305	2,64	0,09	0,42	1,39	0,17
Масла	0,042	0,026	0,724	1,958	0,990	0,287	0,237	3,06	0,01	0,51	1,69	0,15
СБ	0,032	0,008	0,729	1,618	0,671	0,345	0,466	1,56	0,005	0,41	1,56	0,21
ССБ	1,342	1,561	1,203	1,526	0,626	0,397	0,211	5,71	1,02	0,41	0,70	0,26
Асфальтены:												
фр. А	0,229	0,818	1,605	1,474	0,823	0,413	0,513	3,13	0,56	0,56	0,83	0,28
фр. Б	0,116	0,305	1,668	0,811	0,800	0,353	0,221	7,55	0,38	0,99	0,61	0,44
Кокс	0,074	0,116	1,047	0,382	0,524	0,190	1,079	0,97	0,30	1,37	1,53	0,50

* C₁ = D₁₆₀₂/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности)

Смолы бензольные. Изменения в структуре бензольных смол опыта 1 характеризуются, как и для масел, снижением степени их ароматичности при увеличении степени алифатичности, в то время как в смолах бензольных продуктов опыта 2 и 3 наблюдается обратное явление (табл. 4.8). На спектрах бензольных смол опытов 2 и 3 относительная интенсивность полосы поглощения при 1600 см⁻¹ возрастает при существенном снижении интенсивности полос поглощения алифатических структур при 1377 и 1459 см⁻¹, увеличивается интенсивность ароматического триплета в области 730–900 см⁻¹, что свидетельствует о протекании процессов с образованием конденсированных ароматических структур. Появление на спектрах бензольных смол широкой полосы в области 1100–1200 см⁻¹, как и на спектрах масел подтверждает протекание окислительных процессов в данных условиях опыта.

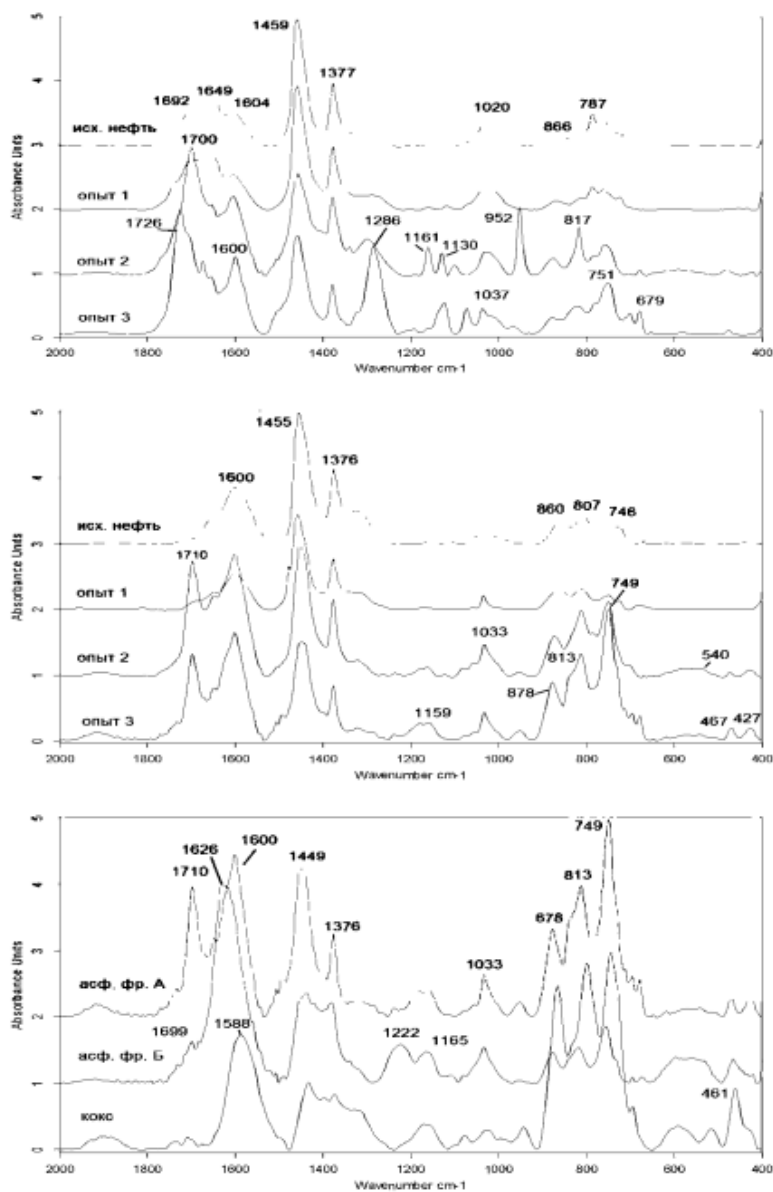


Рис. 4.10. ИК-спектры смолисто-асфальтеновых компонентов исходной нефти и продуктов ее конверсии: а) спирто-бензольные смолы; б) асфальтены (фр. А); в) асфальтены (фр. А и фр. Б); кокс из продуктов опыта 3

Смолы спирто-бензольные. По сравнению с исходной нефтью, в спирто-бензольных смолах продуктов ее конверсии заметно увеличивается степень ароматичности и окисленности, при снижении степени алифатичности (табл. 4.8). Наиболее существенное возрастание интенсивностей полос поглощения ароматических структур (1600 и $730\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и снижение интенсивностей полос поглощения алифатических структур (1377 и 1459 см^{-1}) происходит с увеличением температуры опытов (рис. 4.10 а). На спектрах этих смол существенно возрастает интенсивность полос поглощения кислородсодержащих структур при 1700 см^{-1} (карбонильных групп), в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (спиртов и эфиров), при 1030 см^{-1} (сульфоксидных групп), также появляется полоса поглощения при 1286 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям связей С-О в карбонильных группа [127–129].

Асфальтены. ИК-спектры асфальтенов исходной нефти и продуктов опытов (фр. А), по сравнению со смолами, характеризуются большими интенсивностями полос поглощения ароматических структур при 1600 см^{-1} и в области ароматического триплета при $730\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.20 б). Рост интенсивности соответствующих полос поглощения находит отражение в увеличении показателя ароматичности асфальтенов (табл. 4.8). Существенное увеличение интенсивностей полос поглощения при 1710 , $1100\text{--}1200$, 1030 , $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с повышением температуры опытов свидетельствует о протекании и окислительных процессов, сопровождающихся конденсацией ароматических колец.

Как было показано выше (табл. 4.7) асфальтены из продуктов опытов, полученных при температурах 250 и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, состоят из двух фракций: растворимой в толуоле (фр. А) и нерастворимой (фр. Б), включающей сильно карбонизированные структуры типа карбено-карбонидов (фр. Б). Кроме того, образуется кокс. Спектры нерастворимых асфальтенов (фр. Б) (рис. 3.20 в) отличаются от спектров обычных асфальтенов (фр. А) более высокой интенсивностью полос поглощения, характерных для ароматических структур (1600 и $730\text{--}900\text{ см}^{-1}$), а также отсутствием полос поглощения карбонильных групп при 1700 см^{-1} . В них менее интенсивными полосами поглощения сульфоксидных (1030 см^{-1}) и иных кислородсодержащих групп ($1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Относительно низкая интенсивность в спектрах нерастворимой фракции асфальтенов полос поглощения алифатических структур при 1449 , 1376 см^{-1} свидетельствует о том, что это высоко конденсированные структуры, характеризующиеся отсутствием алкильных заместителей, вследствие чего они и теряют свою растворимость в толуоле.

Кокс. По данным ИК спектров (рис. 4.10 в) кокс и нерастворимые в толуоле асфальтены близки по своей структуре. Они не содержат полосы поглощения карбонильных групп (1700 см^{-1}), в них меньшая интенсивность полос поглощения сульфоксидных (1030 см^{-1}), спиртовых

и эфирных групп (1100–1200 см⁻¹). Ароматический триплет в области 730–900 см⁻¹ на спектре кокса из продукта опыта 3 также интенсивен, но с менее выраженными максимумами при 878, 813 и 749 см⁻¹, чем на спектрах обычных и нерастворимых асфальтенов данного опыта. О процессах dealкилирования и дегидрирования, связанных с образованием нерастворимых асфальтенов и кокса показывает значительное снижение в их спектрах интенсивности полос поглощения алифатических структур. Важно отметить, что при температуре 250 °С в основном идет образование нерастворимых асфальтенов, а при 300 °С образование кокса (табл. 4.7). Можно полагать, что образование кокса на поверхности катализатора идет через стадию образования высоко карбонизированных веществ типа карбенов и карбоидов, которые при достижении определенной концентрации в дисперсной нефтяной системе выпадают из нее в коксообразный осадок.

Следует отметить, что высокие интенсивности полос поглощения ароматических структур (1600 и 730–900 см⁻¹) и низкие интенсивности полос поглощения алифатических структур (1377 и 1459 см⁻¹) в ИК спектрах отдельных компонентов не согласуются со значениями используемых нами спектральных показателей ароматичности ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) и алифатичности ($C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$) (табл. 4.8). Так, несмотря на высокое содержание ароматических структур в нерастворимых асфальтенах и коксе, а также в бензольных и спирто-бензольных смолах опыта 3, значения показателя ароматичности данных компонентов относительно невысокие, чем следовало ожидать. Это может быть вызвано наличием на ИК спектрах интенсивной широкой полосы поглощения ароматических структур в области 730–900 см⁻¹, что, не учитывается при расчете показателя ароматичности. Кроме того широкая полоса поглощения в вышеуказанной области приводит и к частичному перекрытию полосы поглощения алифатических цепей при 720 см⁻¹, интенсивность которой используется при вычислении показателя C_4 , характеризующего степень алифатичности исследуемых продуктов. Для анализа содержания длинных алкильных цепей также может быть использована полоса 685 см⁻¹, ее интенсивность на спектрах данных продуктов опытов весьма незначительна [130, 131]. Ввиду всего этого, анализ структурного состава асфальтенов и кокса проводился без учета значений спектральных показателей.

Известно, что кокс также является сложной дисперсной системой, в которой дисперсной фазой выступают кристаллические образования разных размеров, а дисперсионной средой – газообразная или жидкая фаза, заполняющая поры, из которых формируются адсорбционно-сольватные слои. В составе жидких продуктов, смытых с кокса (опыт 3) сольвентной экстракцией органическими растворителями, содержатся, как и в продуктах опыта: углеводороды, смолы бензольные, смолы спирто-бензольные и асфальтены, как растворимые, так и не растворимые. Но в отличие от исходного продукта конверсии данного опыта, в них меньше содер-

жание масел (35%), больше содержание смол (33%), особенно, спирто-бензольных (рис. 4.11). Значительное снижение содержания асфальтенов в продуктах опыта 3, по сравнению с опытом 2, по-видимому, связано с их адсорбцией и концентрацией в порах кокса, вместе с углеводородами и смолами, составляющими его адсорбционно-сольватные слои.

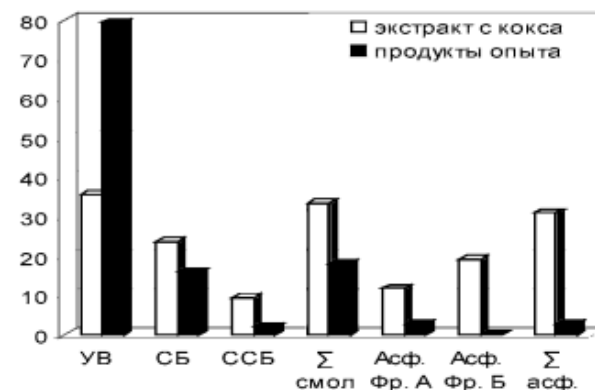


Рис. 4.11. Диаграмма распределения компонентов в продуктах опыта 3 и в органическом экстракте с кокса из данного опыта

Морфология поверхности коксообразного продукта представлена в виде аморфно-пористой структуры (рис. 4.12 а). Удаление жидкой фазы приводит к преобразованию первоначальной структуры поверхности кокса, вследствие удаления адсорбционно-сольватных слоев и разрушения его надмолекулярной структуры.

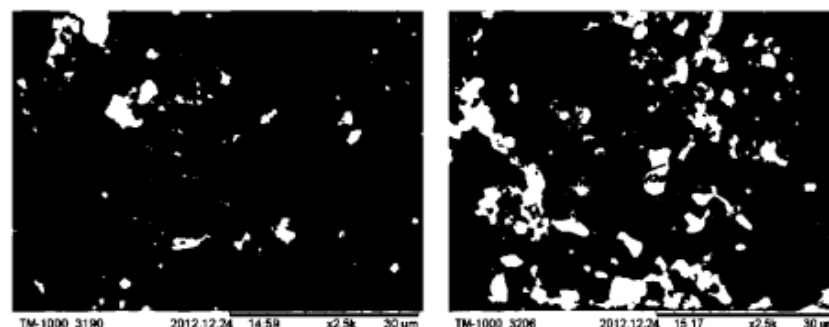


Рис. 4.12. Морфология поверхности коксообразных продуктов опыта 3 методом сканирующей электронной микроскопии: а) исходный кокс; б) кокс после экстракции органическими растворителями

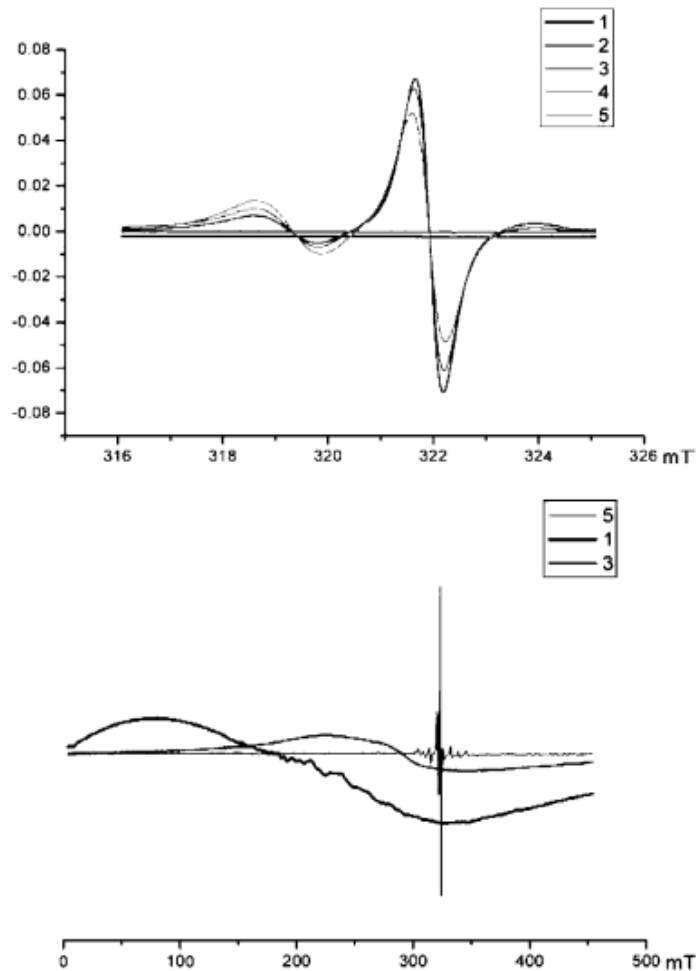


Рис. 4.13. ЭПР спектры асфальтенов и катализатора ашальчинской нефти до и после опыта: 1 – катализатор до опыта; 3 – катализатор после опыта; 4 – асфальтены из нефти; 5 – асфальтены из нефти после опыта; 2 – асфальтены из остатка >250 °С после опыта

Методами ЭПР и ИК спектроскопии (рис. 4.13 и 4.14) зарегистрированы превращения и в составе гематитового катализатора. Так, в ЭПР спектре исходного гематита в области от 0 до 500 мТ четко проявляется резонансная полоса, характерная для оксида железа (рис. 4.13 а). В ЭПР спектре катализатора, извлеченного из продуктов опыта, наблюдается

смещение резонансной полосы поглощения в область более высокой напряженности магнитного поля, что свидетельствует об образовании комплексов железа, таких как магнетит (III) – Fe_3O_4 , гидроксид (II) – $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Образование магнетита, как было указано выше, возможно в процессе гидротермально-каталитических преобразований нефти, вследствие взаимодействия восстановленного оксида железа с водяным паром при температуре ниже 570 °С [124]. Оксидам железа сопутствуют также гидроксиды железа. Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в чистом виде можно получить лишь тогда, когда растворы реагирующих веществ не содержат растворенного кислорода и если реакцию вести в инертной среде. На воздухе гидроксид железа (II) не устойчив и при соприкосновении с ним, переходит в гидроксид железа (III): $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$.

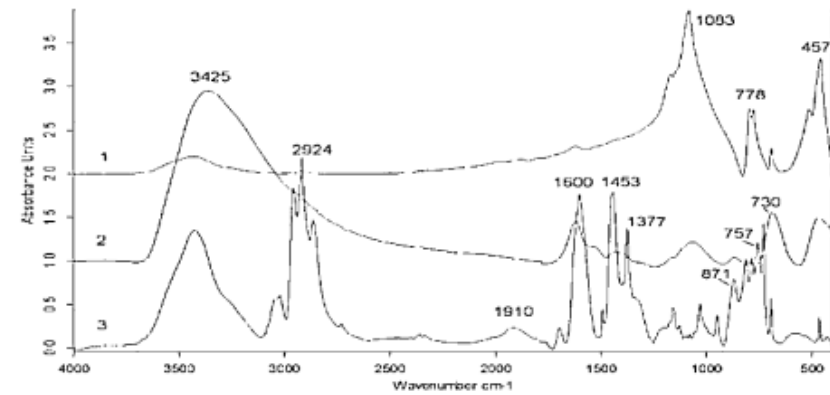


Рис. 4.14. ИК-спектры катализатора – гематита: 1) исходный катализатор; 2) катализатор после опыта 1) катализатор после опыта 3

Высокое содержание кокса на катализаторе, по данным метода ИК спектроскопии (рис. 4.14), из опыта 3. Присутствие на спектрах широкой интенсивной полосы при 3425 см^{-1} , которая отсутствовала на спектре исходного катализатора, также подтверждает образование комплексов железа таких, как магнетит (III) – Fe_3O_4 и гидроксиды железа. При низком содержании водной фазы в реакционной системе процессы окислительно-каталитического крекинга ведут к интенсивному образованию кокса на катализаторе, тем самым блокируя его активные центры и снижая его активность.

Деструктивные процессы, протекающие в гидротермально-каталитической системе, находят свое яркое отражение в изменениях структурного состава и свойств асфальтенов. По сравнению с асфальтенами исходной

нефти, наблюдается снижение значения показателя $H/C_{от}$, что свидетельствует о возрастающей степени карбонизированности их структуры по мере увеличения температуры опытов и снижения содержания воды в реакционной системе (табл. 4.9). Аналогичная тенденция снижения значений данного показателя наблюдается в направлении от асфальтенов фр. А к фр. Б и далее – к коксу. В асфальтенах продуктов опытов снижается содержание серы (с 5,82% до 4,06→3,55→3,40%), что подтверждает деструкцию асфальтенов по наименее устойчивым связям C–S.

Таблица 4.9. Элементный состав асфальтенов исходной нефти и твердых продуктов ее конверсии и катализатора

Объ- ект	Элементный состав, мас.%					Основные элементы методом РФА, отн.%									
	C	H	N	S	$H/C_{от}$	S	Si	Fe	V	Ni	Ca	Cu	Cr	Zn	
<i>Нефть Ашальчинского месторождения (исходная)</i>															
Фр. А	80,8	7,8	5,9	5,8	1,16	91,4	0,2	0,4	5,3	1,4	0	0	0	0	
<i>Продукт опыта 1 (T = 210 °C, P = 170 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)</i>															
Фр. А	76,2	6,6	5,7	4,1	1,05	95,4	0,4	0,6	2,7	0,5	0,6	0,2	0	0	
<i>Продукт опыта 2 (T = 250 °C, P = 170 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)</i>															
Фр. А	78,5	6,2	4,4	3,6	0,95	96,6	0,3	2,7	0	0	0	0,5	0	0,2	
Фр. Б	49,1	2,5	5,5	4,6	0,61	44,7	8,3	36,2	0,8	5,2	0,5	1,4	2,5	0	
Кокс	72,8	4,1	5,1	2,9	0,70	72,9	0,2	14,2	0,2	0,5	0,9	8,9	1,7	0	
<i>Продукт опыта 3 (T = 300 °C, P = 170 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)</i>															
Фр. А	80,0	5,5	4,4	3,4	0,82	97,7	0	1,15	0	0,1	0,6	0,3	0	0,1	
Фр. Б	82,6	4,1	2,2	3,2	0,60	72,4	0,2	13,0	0,4	0,7	3,4	7,4	0,9	1,4	
Кокс	42,0	1,4	3,3	3,2	0,40	56,6	8,1	19,7	1,1	1,8	1,3	5,4	4,4	0	

Примечание: Фракция А – асфальтены, растворимые в толуоле; Фракция Б – асфальтены, нерастворимые в толуоле.

По результатам элементного анализа методом РФА (табл. 4.9), основную часть состава исходных асфальтенов и продуктов опытов (без учета основных элементов входящих в состав их органической части: С, Н, N, O, составляет сера. Наибольшее ее содержание в обычных асфальтенах (фр. А). В исходных асфальтенах составляет 91,4% и увеличивается в продуктах опыта до 97,7%. В нерастворимой фракции (фр. Б) продуктов опытов содержание серы снижается (44,7–72,9%), при этом в коксе опыта 2 несколько возрастает, а опыта 3 снижается. Относительное содержание железа изменяется с 0,37 отн.% до 0,55; 2,67 и 1,15 отн.% – в асфальтенах опытов 1, 2 и 3, соответственно. Содержание серы в данных образцах

находится в обратной зависимости от содержания железа. Особенно высоко содержание железа в составе нерастворимых асфальтенов и кокса. Причем для продуктов опыта 2 характерно преобладание железа в нерастворимых асфальтенах, а для продуктов опыта 3 – в составе кокса, наряду с максимальным содержанием в данных продуктах кремния, никеля и хрома. Кальций и медь в максимальных концентрациях присутствуют в составе кокса опыта 2 и нерастворимых фракциях асфальтенов опыта 3. Тот факт, что в составе исходных асфальтенов не было обнаружено таких металлов, как кальций, медь, хром, цинк, скорее всего связано с их низкой концентрацией. Наличие этих микроэлементов в новообразованных нерастворимых фракциях продуктов опытов указывает на протекание деструктивных процессов асфальтенов с высвобождением из их структуры свободных микроэлементов с последующей концентрацией их, также как и катализатора в коксе, через промежуточную стадию их концентрирования в составе фр. Б нерастворимых асфальтенов. Это подтверждается характером распределением и других микроэлементов.

По сравнению с асфальтенами исходной нефти, содержание ванадия в асфальтенах продуктов опытов (фр. А) снижается почти в два раза с 5,3 до 2,7% при температуре 210 °C (опыт 1), при более высоких температурах опытов 250 и 300 °C содержание данного микроэлемента снижается до нулевых значений, что свидетельствует о разрушении ванадилпорфириновых комплексов, входящих в состав асфальтенов. Содержание никеля также снижается во фр. А асфальтенов, но наблюдается весьма высокая концентрация данного металла во фр. Б опыта 2 и коксе опыта 3. Остаточная концентрация ванадия также сохраняется в нерастворимой фракции асфальтенов и коксе.

Содержание металлов и гетероэлементов в сырье, как известно, существенно влияет на технологические процессы нефтедобычи и нефтепереработки [224]. Принимая во внимание современную тенденцию увеличения доли в нефтепереработке тяжелого углеводородного сырья, обогащенного высокомолекулярными компонентами, в которых в основном и концентрируются гетероэлементы и металлы, представляло интерес исследовать особенности их распределения по фракциям асфальтенов из продуктов термодеструктивной конверсии тяжелой нефти. По аналогии с ранее проведенными работами [55, 226] асфальтены из продуктов опытов были разделены методом сольвентной экстракции на: гептановую (А), толуольную (Б), нерастворимую в толуоле (В) фракции, отличающиеся по молекулярной массе, элементному и структурно-групповому составу. В работе [225] нами была установлена закономерность распределения общей серы и основных микроэлементов (Fe, V, Ni) по фракциям асфальтенов нефтей разных типов и выявлена важная роль данных элементов в формировании надмолекулярных структур асфальтенов. В работе [228] особое внимание было уделено выявлению закономерностей распределения серы, железа,

ванадия и никеля в асфальтенах продуктов конверсии тяжелой ашальчинской нефти, полученных при различных температурах опытов и различном содержании воды в реакционной системе с использованием в качестве катализатора гематита, содержащего оксид железа. Асфальтены, выделенных фракций а также коксообразные продукты, образованные при температурах 250 и 300 °С, исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре EDX-800HS2. Это в основном те же самые фракции, которые были рассмотрены выше (табл. 4.9), за исключением фракции А, содержащей обычные асфальтены. Асфальтены из продуктов опытов, осажденные по стандартной методике в 40 кратном количестве петролейного эфира, и последующей промывки от мальтенов в аппарате Сокслета были в дальнейшем подвергнуты длительной экстракции гептаном в течение 7–10 дней, с выделение углеводородной гептановой фракции. Характер распределения серы и микроэлементов Fe, V, Ni в исследованных фракциях представлен в виде диаграмм на рис. 4.15.

Наблюдается неоднородное распределение данных элементов по фракциям асфальтенов. Существенное содержание железа в коксе и фракциях нерастворимых асфальтенов обусловлено, как уже говорилось выше, присутствием в их составе катализатора. Сера, в отличие от исходной нефти, концентрируется как в гептановой, так и в толуольной фракциях. Некоторое увеличение содержания серы в нерастворимых компонентах продуктов опытов, по-видимому, связано с вторичными процессами с ее участием. Важно отметить, что часть серы и др. микроэлементов вымывается вместе с водой. Содержание ванадия и никеля в толуольной фракции асфальтенов продукта опыта, полученного при температуре 210 °С, снижается, а в толуольных фракциях асфальтенов, полученных при более высоких температурах – данные микроэлементы отсутствуют. Они концентрируются в нерастворимых фракциях асфальтенов и коксе. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее высокое содержание никеля приходится на новообразованные фракции нерастворимых асфальтенов опыта 2 и кокса опыта 3. Поскольку в работе [226] нами установлено, что образование кокса идет через стадию образования нерастворимых асфальтенов, что согласуется с данными работы [227] о формировании некой «мезофазы», через которую идет коксообразование, то можно предположить о важной роли микроэлементов в процессах коксообразования при конверсии тяжелой нефти.

Особый интерес представляют данные по выходу и составу гептановых экстрактов их асфальтенов ашальчинской нефти после ее конверсии в гидротермально-каталитической системе (табл. 4.10). По сравнению с асфальтенами исходной нефти выход гептановых экстрактов из асфальтенов продуктов опытов увеличивается почти в два раза, что отражает изменения в их структуре асфальтенов, свидетельствующие об увеличении расстояния между ароматическими слоями пачек и метиленовыми

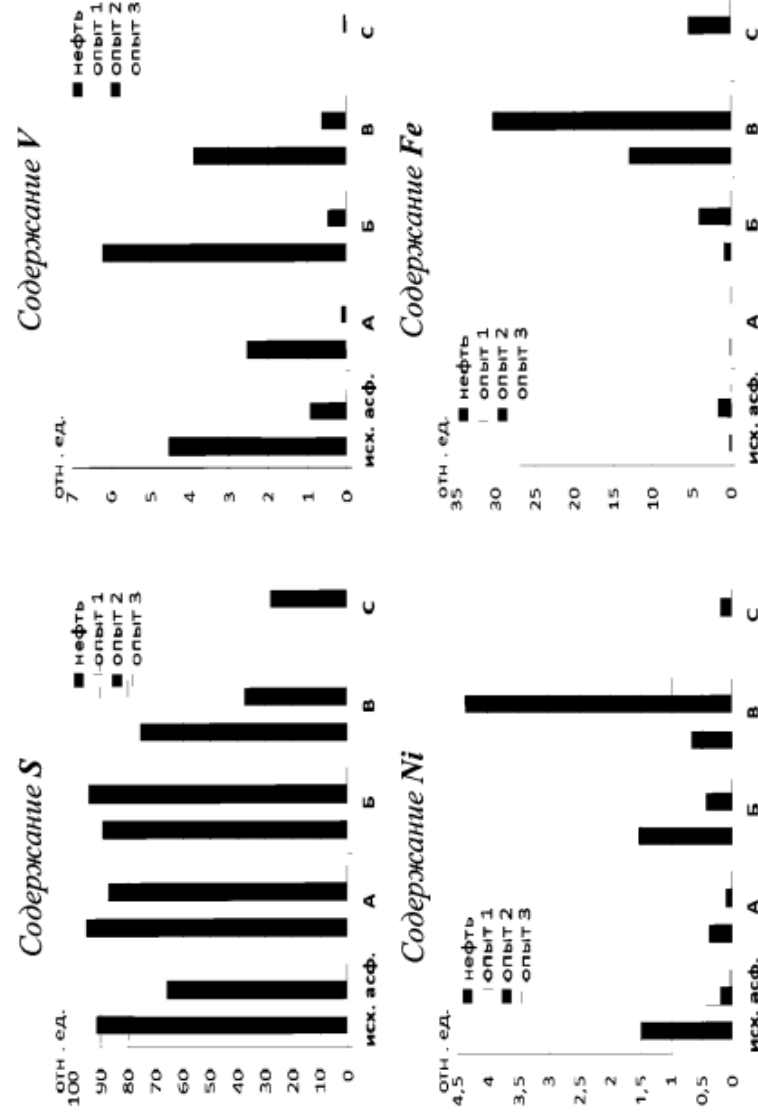


Рис. 4.15. Диаграммы распределения относительного содержания S, Fe, V, Ni в асфальтенах и их фракциях: А – гептановая, В – толуольная, В – фракция, нерастворимая в толуоле, С – кокс. Опыт 1 – 210 °С, опыт 2 – 250 °С, опыт 3 – 300 °С

звеньями в насыщенных фрагментах их структуры. Если в гептановом экстракте из исходных асфальтенов преобладают в основном бензольные и спирто-бензольные смолы, содержание которых составляет большую часть его состава 88,75%, то после воздействия на нефть гидротермально-каталитических факторов содержание спирто-бензольных смол в экстрактах снижается почти в два раза, увеличивается выход углеводородов. По сравнению с асфальтенами исходной нефти выход гептановых экстрактов из асфальтенов продуктов опытов увеличивается почти в два раза, что отражает изменения в их структуре асфальтенов, свидетельствующие об увеличении расстояния между ароматическими слоями пачек и метиленовыми звеньями в насыщенных фрагментах их структуры. Если в гептановом экстракте из исходных асфальтенов преобладают в основном бензольные и спирто-бензольные смолы, содержание которых составляет большую часть его состава 88,75%, то после воздействия на нефть гидротермально-каталитических факторов содержание спирто-бензольных смол в экстрактах снижается почти в два раза, увеличивается выход углеводородов.

Таблица 4.10. Выходы и компонентный состав гептановых экстрактов с асфальтенов ашальчинской нефти до и после опытов

№ п/п	Объект	Выход, мас. %	Компонентный состав, мас. %			
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол
1	Исходная нефть	9,07	11,25	42,50	46,25	88,75
2	Продукт опыта 1 (210 °С)	23,94	35,3	41,18	23,52	64,7
3	Продукт опыта 2 (250 °С)	26,79	44,0	31,33	24,67	56,0
4	Продукт опыта 3 (300 °С)	17,64	37,33	45,67	17,0	62,67

Примечание: УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные; ГЭ – гептановый экстракт с асфальтенов.

Наиболее высокое содержание углеводородов в гептановом экстракте с асфальтенов опыта 2. В нем, по сравнению с асфальтенами исходной нефти, снижается содержание смол, особенно спирто-бензольных смол. Однако, в составе продуктов опыта 3, проведенного при наиболее жестких условиях, несколько возрастает содержание бензольных смол, что свидетельствует о деструктивных процессах связанных с дегидрированием насыщенных структур. С увеличением температуры и снижением содержания водной фазы в системе эти процессы протекают, как было показано выше, более интенсивно, что приводит к формированию фракции нерастворимых асфальтенов, которые при определенной концентрации

склонны к образованию и осаждению коксообразных продуктов. Таким образом, в межслоевом пространстве асфальтенов сохраняется часть дисперсионной среды, но измененная процессами конверсии.

С применением метода порошковой рентгеновской дифракции [220–222] были исследованы структурные характеристики асфальтенов исходной нефти и фракций асфальтенов, образующихся в процессе термодифракционной конверсии тяжелой ашальчинской нефти, а также их фракций, характеризующих их фазовые переходы в данном процессе. По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 4.16), дифракционная кривая асфальтенов исходной ашальчинской нефти (фр. А, кривая 1) типична для рентгеноаморфной фазы, что отмечалось нами в работе [70] при исследовании превращений асфальтенов тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана в гидротермальных процессах. Дифрактограмма характеризуется практически одним средней интенсивности отражением с широким максимумом $2\theta = 15\text{--}27^\circ$, характеризующим алифатическую часть их структуры, и довольно четко выраженным со стороны больших углов отражением «плечом» около $2\theta = 25\text{--}27^\circ$, отражающим наличие в их структуре ароматической гексагональной сетки [4]. Соотношение в асфальтенах этих двух фаз зависит от природы нефти и воздействия на нее гидротермально-каталитических факторов.

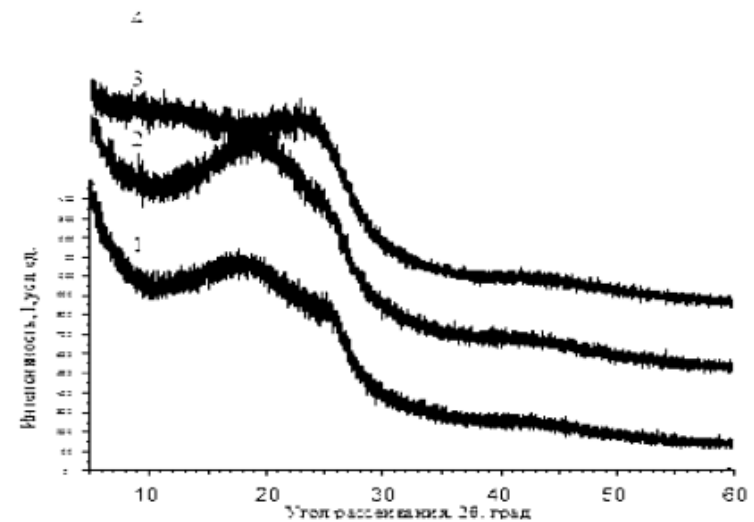


Рис. 4.16. Дифрактограммы асфальтенов ашальчинской нефти до и после гидротермально-каталитических ее превращений: 1 – исходные асфальтены; 2 – асфальтены опыта 1 (210 °С); 3 – асфальтены опыта 2 (250 °С); 4 – асфальтены опыта 3 (300 °С)

Для дифрактограммы асфальтенов опыта 1 (рис. 4.6, кривая 2) характерно относительное возрастание интенсивности «алифатической» части горба, по сравнению с исходными асфальтенами, что возможно связано с осаждением на их поверхности высокомолекулярных алифатических компонентов нефти, не подвергшихся еще при температуре 210 °С серьезным деструктивным процессам. Высокомолекулярные твердые алканы [191] присутствуют в нефтях и нефтесодержащих породах и осаждаются на асфальтенах, участвуя в образовании их надмолекулярных структур.

Из характера изменения дифрактограмм асфальтенов опытов 2 и 3, следует, что основной фазой асфальтенов также является рентгеноаморфное вещество, но происходит смещение положения максимума основного отражения в ароматическую область (рис. 4.15, кривые 3 и 4). Относительно высокая интенсивность ароматического плеча кривой при отсутствии практически полосы отражения, характерной для алифатических структур, для асфальтенов, полученных при более высоких температурах опытов 250 и 300 °С, свидетельствует о структурировании их в направлении карбонизации.

Анализ дифрактограмм асфальтенов опытов 2 и 3 и новообразованных твердых продуктов опытов: нерастворимых асфальтенов фр. Б и кокса показал (рис. 4.17), что интенсивность ароматического плеча на дифрактограмме нерастворимых асфальтенов (фр. Б) и кокса (фр. В) значительно выше интенсивности в аналогичной области дифрактограммы обычных асфальтенов (фр. А). Этот факт подтверждает образование высокоуглеродистых структур в результате отрыва периферийных алкильных заместителей от асфальтенов, вследствие чего они теряют способность растворяться в органических растворителях [70], как обычные асфальтены. Важно отметить и различия в структуре исследованных продуктов. Так, наибольшая интенсивность ароматического плеча характерна для дифрактограмм нерастворимых асфальтенов опыта 2 и кокса продуктов опыта 3. С учетом высоких выходов этих продуктов и данных рентгеноструктурного анализа, указывающих на сходство их структур, то можно полагать, что при достижении определенной концентрации «нерастворимые» асфальтены осаждаются из дисперсионной системы в виде коксообразных продуктов. Это согласуется с данными компонентного и микроэлементного состава.

На дифрактограмме нерастворимых асфальтенов фр. Б (рис. 4.17 а, кривая 2) наблюдаются интерференционные пики в области углов рассеяния $2\theta = 30-44^\circ$, а также $2\theta = 20-60^\circ$, характерные для кристаллической фазы. С использованием порошковой базы данных PDF-2 они идентифицированы как сульфид серы FeS и кварц (SiO₂), что очевидно связано с присутствием в данном образце примеси катализатора. Наличие интерференционных пиков на дифрактограмме кокса также указывает на

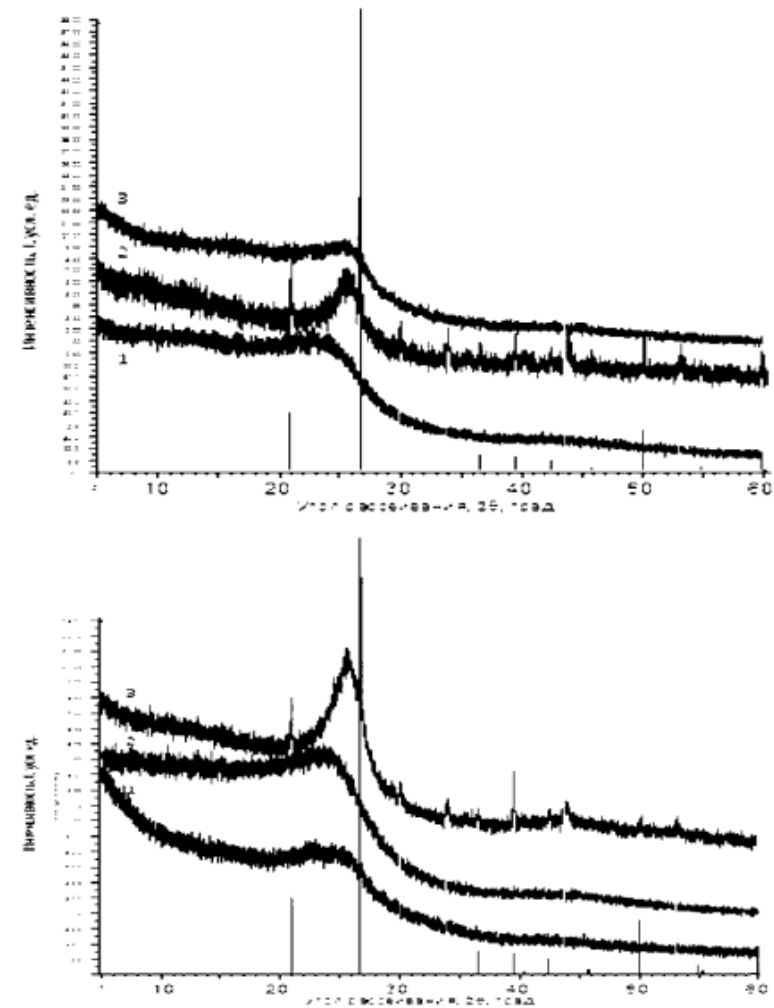


Рис. 4.17. Дифрактограммы твердых продуктов гидротермально-каталитических превращений ашальчинской нефти: а) опыт 2 (250 °С); б) опыт 3 (300 °С). 1 – фр. А; 2 – фр. Б; 3 – кокс

присутствие в нем катализатора, что согласуется с данными элементного анализа.

В работах [55, 67, 70, 141] нами установлено, что в структуре асфальтенов из тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана присут-

ствуется не только ассоциированная углеводородная фракция, включающая кристаллы парафинов с общей формулой $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m$, но и нерастворимая в органических растворителях органоминеральная фракция, содержащая кристаллические структуры, характерные для минералов. Сделано предположение о том, что минералы могут служить зародышевой фазой при формировании ассоциатов асфальтенов в дисперсных нефтяных системах. Вполне очевидна роль минеральных примесей, так же как и металлов в формировании надмолекулярных структур асфальтенов в термальных и гидротермальных каталитических процессах, что находит свое отражение в их фазовых переходах в класс твердых высокоуглеродистых веществ с последующим выпадением в виде осадка из дисперсионной системы.

В новообразованных асфальтенах с увеличением температуры процесса конверсии тяжелой нефти возрастает концентрация свободных радикалов (R^*) и снижается концентрация четырехвалентного ванадия (V^{+4}), входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов. Это находит свое отражение в увеличении значений показателя R^*/V^{+4} в асфальтенах фракции А: от 4,19 до 10,96 (опыт 1), до 117 (опыт 2) и до 231 (опыт 3), указывающих на более карбонизированную их структуру. Аномально высокие значения данного показателя для фракций нерастворимых асфальтенов и кокса, вследствие практически отсутствия в их составе ванадилпорфириновых комплексов.

Структурные изменения в асфальтенах отражаются и в значениях их молекулярных масс (рис. 4.18), определенных методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Молекулярная масса асфальтенов из продуктов конверсии тяжелой нефти снижается в асфальтенах фракции А: с 1760 до 1720 (опыт 1), до 1200 (опыт 2) и до 950 m/z (опыт 3). Чем выше температура и меньше содержание водной фазы, тем интенсивнее идут процессы карбонизации структуры асфальтенов и образование кокса.

По данным ГЖХ анализа продукт конверсии тяжелой ашальчинской нефти опыта 1 после отгонки легких фракций до 120 °С существенно не отличается от исходной нефти по относительному распределению изопреноидных алканов. Продукты конверсии, полученные при более высоких температурах 250 и 300 °С, представляют собой сложные смеси изомерных углеводородов различных классов, среди которых многие пики являются составными, включающими два и три компонента. Более определенное представление о составе и строении новообразованных углеводородов получено на основании масс-фрагментограмм фракций с температурой кипения 70–250 °С, сканированных по фрагментным ионам m/z 71 (алканы), 83 (нафтены) и 91 (ароматические углеводороды) [132, 133]. Изменения в составе нефти находят свое отражение и в изменении углеводородного состава фракций 70–250 °С (рис. 4.19–4.21).

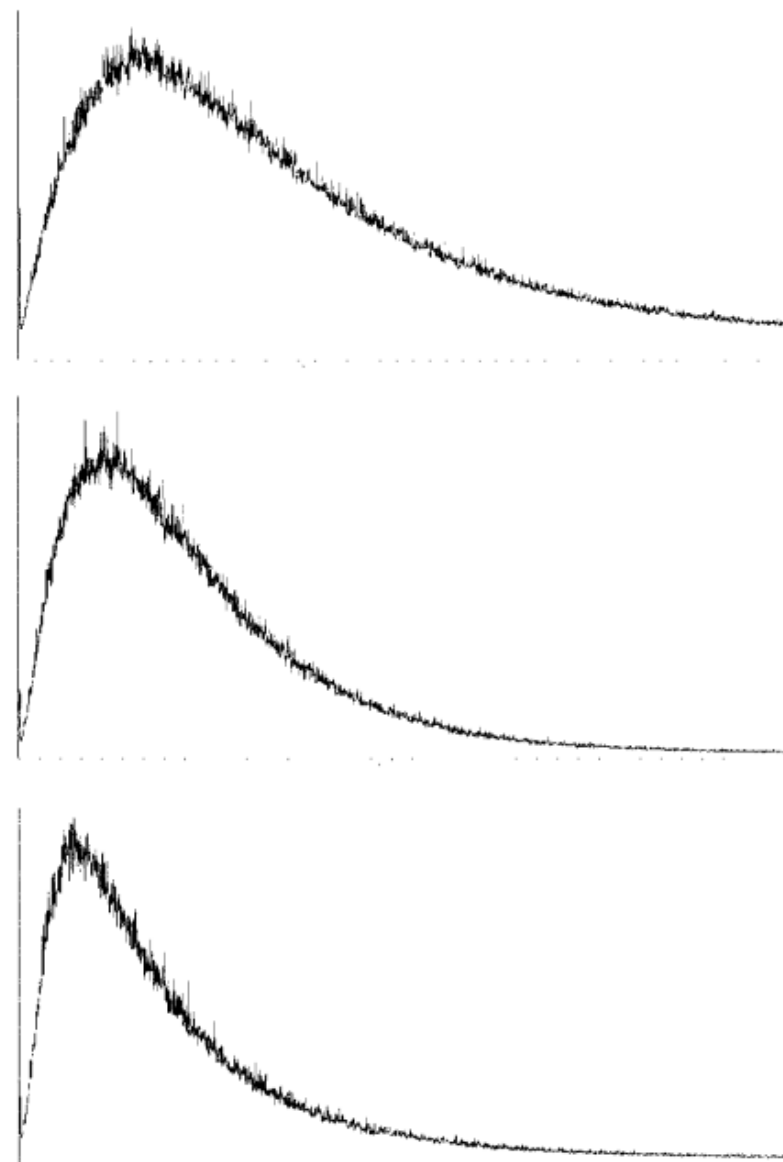


Рис. 4.18. Масс-спектрограммы МАЛДИ по (m/z): а) асфальтены ашальчинской нефти; б) асфальтены опыта 1 (210 °С); в) асфальтены опыта 2 (250 °С); г) асфальтены опыта 3 (300 °С)

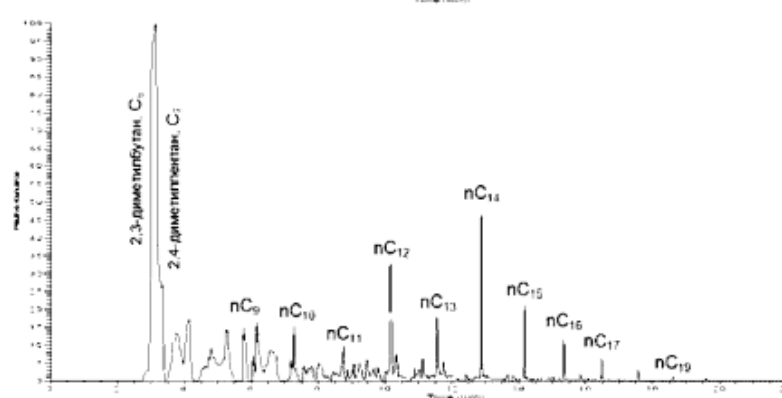
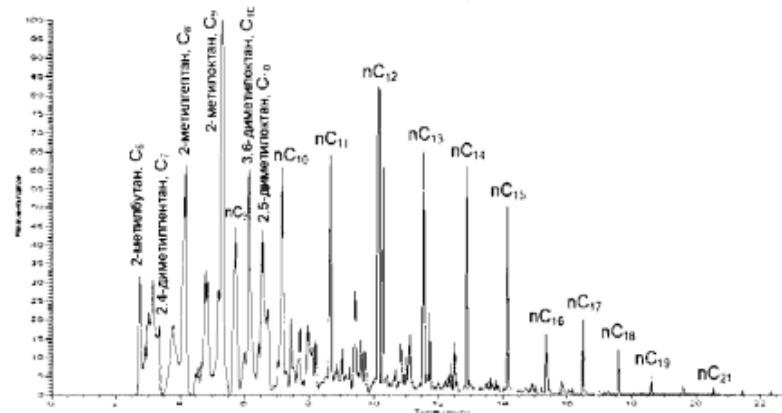
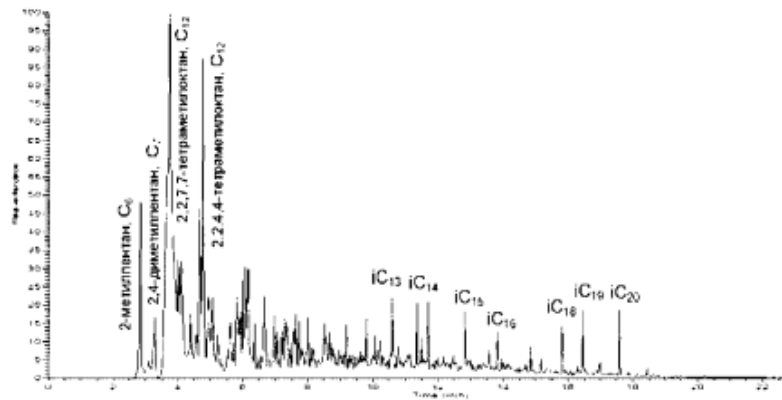


Рис. 4.19. Масс-фрагментогаммы фракций с температурой кипения 70–250 °С продуктов опытов по m/z 57: а) опыт 1; б) опыт 2; в) опыт 3

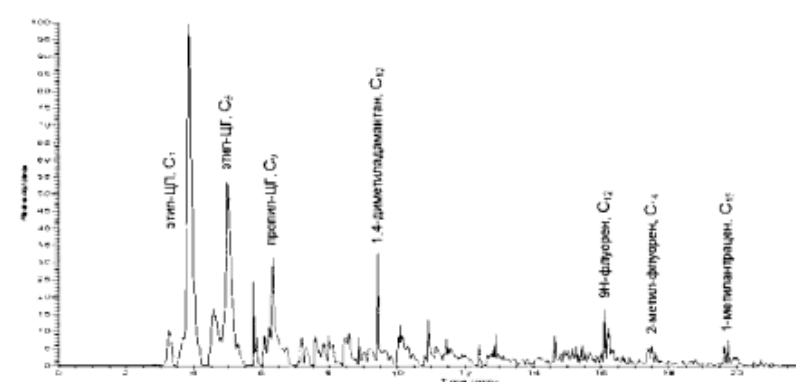
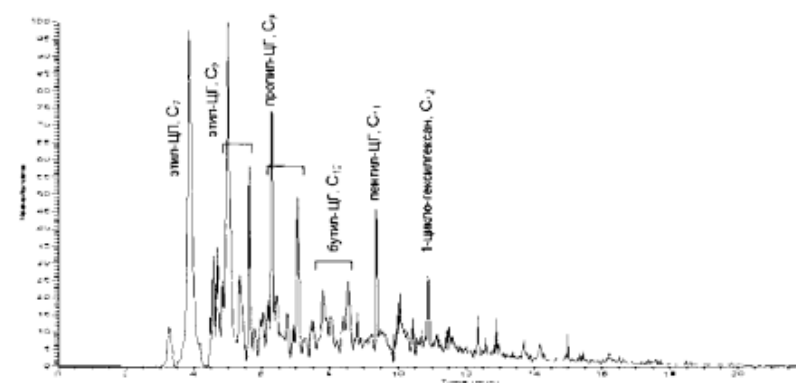
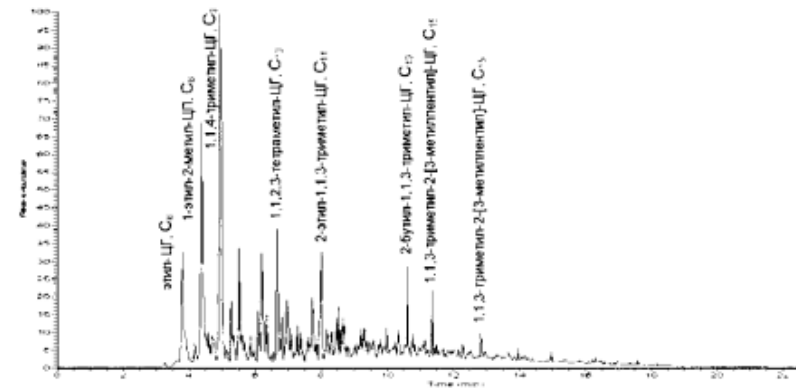


Рис. 4.20. Масс-фрагментогаммы фракций с температурой кипения 70–250 °С продуктов опытов по m/z 83: а) опыт 1; б) опыт 2; в) опыт 3

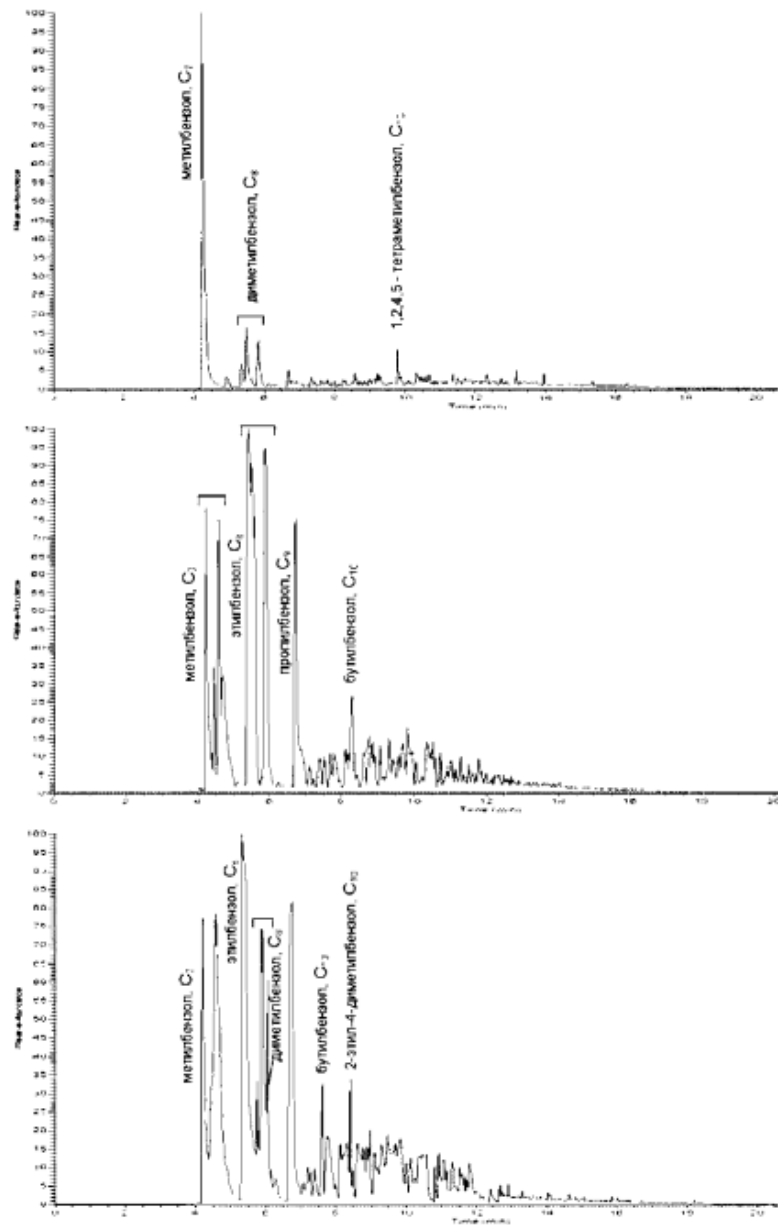


Рис. 4.21. Масс-фрагментограммы фракций с температурой кипения 70–250 °С продуктов опытов по m/z 91: а) опыт 1; б) опыт 2; в) опыт 3

Можно полагать, что при температуре 210 °С и достаточном содержании воды для образования свободного водорода процессы термокаталитической деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти: бензольных и спирто-бензольных смол и асфальтенов, возможно, и высокомолекулярных насыщенных и ароматических структур происходят по наименее слабым связям с образованием низкомолекулярных фрагментов с последующим их гидрированием, что приводит к новообразованию легких фракций, содержащих в основном три- и тетраметилзамещенные алканы и циклоалканы, без существенной деструкции изопреноидных алканов регулярного строения и заметного образования n -алканов (рис. 4.19 а).

С увеличением температуры до 250 °С идут процессы термокаталитической деструкции с образованием n -алканов состава C_{10} – C_{21} (опыт 2), о чем свидетельствует состав фракций 70–250 °С. В составе исходного продукта опыта присутствуют n -алканы состава C_{10} – C_{36} и выше. Содержание n -алканов заметно снижается при температуре 300 °С при явном преобладании в составе легкой фракции «четных» n -алканов состава C_{12} и C_{14} (рис. 4.19 б, в). В продуктах опытов, полученных при температурах 250 и 300 °С, увеличивается содержание моно-алкилзамещенных алканов и изомерных структур ароматических и нафтеновых углеводородов состава C_7 – C_{10} , свидетельствующих о протекании процессов дегидрирования и изомеризации (рис. 4.20 и 4.21).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали направления протекания реакций гидротермально-каталитических превращений высокомолекулярных компонентов сверхтяжелой нефти в присутствии природного оксидного катализатора – гематита и качество получаемых продуктов, а также возможность получения синтетической нефти с применением данного катализатора. Процессы деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти: бензольных и спирто-бензольных смол и асфальтенов, приводят к новообразованию светлых фракций, которые в исходной нефти отсутствовали. С увеличением температуры выход новообразованных фракций снижается, увеличивается содержание асфальтенов и кокса. Показана различная устойчивость компонентов нефти к процессам конверсии.

4.6. Моделирование процессов облагораживания состава тяжелых нефтей разных типов и твердых асфальтитов

Главная цель новых технологий облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов – перевод их высокомолекулярных компонентов в легкокипящие углеводороды непосредственно в продуктивном пласте в

результате его тепловой обработки с применением различных катализаторов конверсии [15, 84–90, 199, 205]. Но на данный момент все еще нет систематического подхода, позволяющего отслеживать химические процессы, происходящие в пласте, где облагораживающие агенты: водород, вода, катализатор – совместно взаимодействуют в сложном природном реакторе. Необходим также выбор режима теплового воздействия, учитывающий особенности фазового состава нефти во избежание нежелательных процессов, связанных с агрегированием асфальтенов и коксообразованием. Кроме того, детальные знания о превращениях тяжелой нефти в резервуаре, позволяют использовать ее химический состав в качестве индикатора продвижения пара или «фронта облагораживания» в недрах.

На примере тяжелых нефтей разных типов: Екатериновского, Ашальчинского и Олимпиадовского месторождений [57], а также природного асфальтита Спиридоновского месторождения проведены модельные эксперименты в более мягких термодинамических условиях при температуре 250 °С, характерной для паротеплового воздействия на пласт, и давлении паровоздушной смеси в системе не более 2 МПа. Выбор низкого давления связан с тем, что исследуемые нефти и битум залегают на сравнительно небольших глубинах в приповерхностных отложениях, что обуславливает более низкое пластовое давление, по сравнению с условиями залегания глубинных нефтей. Во всех опытах в качестве катализатора использовали железистый катализатор – гематит.

Тяжелые нефти. Под воздействием гидротермально-каталитических факторов (табл. 4.11), независимо от химического типа нефти идут аналогичные процессы, приводящие к облагораживанию их состава: увеличивается выход углеводородов за счет снижения в 1,5–2 раза содержания смол, в первую очередь, менее термически устойчивых спиртобензольных смол. Содержание асфальтенов, однако, несколько возрастает. При низком давлении в реакционной системе, изменения в составе нефтей не так существенны, как это имело место при гидротермальных процессах и конверсии ашальчинской нефти в аналогичных условиях, но при высоком давлении 180 МПа.

При анализе исходных нефтей и продуктов их превращений методом высокотемпературной газовой хроматографии выявлены некоторые особенности их состава. Так, оказалось, что в нефти Екатериновского месторождения типа Б¹, в которой отсутствуют н-алканы средних фракций, в заметных концентрациях содержатся высокомолекулярные н-алканы состава C₃₀–C₅₀. Изопреноидные алканы состава C₁₃–C₂₀ содержатся в крайне незначительных концентрациях, в основном в ее составе преобладают пентациклические углеводороды ряда гопана состава C₂₇–C₂₉.

В продуктах опыта содержание высокомолекулярных н-алканов снижается и появляются новообразованные н-алканы состава C₁₀–C₁₆, среди которых преобладают гомологи с четным числом атомов углерода.

Таблица 4.11. Компонентный состав тяжелых нефтей и продуктов их термодинамических превращений

№ п/п	Месторождение, № скважины	Глубина, м	Плотность при 20 °С, г/см ³	S _{общ} , мас. %	Компонентный состав, мас. %					Тип флюида
					УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.	
1	Екатериновское, 6072	315–325	1,0174	4,44	48,7	18,9	16,2	35,1	16,4	Б ¹
	Екатериновское*	–	–	–	56,0	17,3	9,9	27,2	16,8	Б ¹
2	Ашальчинское, 195	82	0,9770	4,67	63,2	18,7	11,6	30,3	6,5	Б ²
	Ашальчинское*	–	–	–	65,0	18,7	10,1	28,8	6,2	Б ²
3	Олимпиадовское, 247	128–228	0,9598	3,82	64,0	15,9	15,4	31,3	4,7	А ¹
	Олимпиадовское*	–	–	–	69,0	16,9	8,8	25,7	5,3	А ¹

Примечание: УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спиртобензольные; Асф. – асфальтены; * Продукты термодинамических превращений.

Изменения в составе нефти Ашальчинского месторождения, не так существенны, тип нефти не изменяется. Нефть Олимпиадовского месторождения по данным ГЖХ-анализа относится к нефтям парафинистого типа А¹, в ее составе преобладают н-алканы состава C₁₂–C₄₄ с максимальной концентрацией при C₁₇. В преобразованной нефти после опыта наблюдается появление легких алканов изопреноидного строения и ароматических углеводородов. Как и в продуктах конверсии других нефтей, преобладают н-алканы с четным числом углеродных атомов. Наличие или отсутствие «четности» среди н-алканов является отличительной особенностью термодинамических процессов.

По данным рентгеноструктурного анализа, элементного анализа и ИК Фурье спектроскопии степень ароматичности асфальтенов продуктов опытов преимущественно возрастает, что свидетельствует о карбонизации их структуры. Средняя молекулярная масса основной толуольной фракции асфальтенов (фр. Б) для исследованных типов нефтей, определенным методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI), меняется незначительно и неоднозначно. В процессе термодинамических превращений часть наиболее легких компонентов дисперсионной среды, находящаяся в межслоином пространстве асфальтенов преимущественно, масла, удаляется из межслоиного пространства асфальтенов, что находит свое отражение в снижении выходов гептановых экстрактов и в данных их компонентного состава. Так, в составе гептановых экстрактов с асфальтенов екатериновской и ашальчинской

нефтей типа B¹ и B² увеличивается содержание спирто-бензольных смол примерно в 1,5 раза, в то время как для асфальтенов олимпиадовской нефти типа A¹ наблюдается иная закономерность: а именно, в составе гептанового экстракта, как и в самой нефти, после опыта увеличивается содержание масел и снижается содержание спирто-бензольных смол. Важным является факт наличия в гептановых фракциях асфальтенов высокомолекулярных n-алканов. Особенно высоко их содержание в асфальтенах исходной екатериновской нефти типа B¹, в то время как в самой нефти они практически отсутствуют. После гидротермального воздействия на нефть в составе асфальтенов, также как и в составе, их дисперсионной среды, присутствуют более низкомолекулярные n-алканы, с явным преобладанием среди них гомологов с четным числом атомов углерода.

Результаты данных экспериментов с нефтями разных типов показали, что в сравнительно мягких термодинамических условиях идут процессы облагораживания состава тяжелых нефтей, что находит свое отражение в изменении их компонентного состава, физико-химических свойств и дисперсного строения. Преобладание в составе продуктов опытов n-алканов с четным числом атомов углерода может быть использовано в качестве индикатора протекания термодинамических превращений.

Асфальтиты. По оценкам Международного энергетического агентства, общие запасы нефти и газа на планете составляют почти 10 трлн. баррелей, в дополнение к этому еще практически такое же количество нетрадиционных углеводородов, в основном это нефтеносные пески и сланцы [18, 134, 327]. Но, в реальности, существующие на сегодняшний день технологии, позволяют произвести только 5–10 трлн баррелей. В ОАО «Татнефть» очень серьезно занимается опытно-промышленной разработкой технологий добычи тяжелых нефтей, но запасы углеводородов, сосредоточенных в битуминозных породах, еще лежат еще нетронутыми под землей и чтобы их извлечь, ключевую роль должны сыграть технологии.

В последние несколько десятилетий были разработаны и протестированы новые технологии, которые внедрены в разработку нефтеносных песков в провинции Альберта в Канаде. О существовании нефтеносных песков в Альберте знали еще в середине XVIII века. А с конца XIX века миллионы долларов были потрачены на попытки произвести нефть из нефтеносных песков. Сегодня эти новые технологии позволяют делать то, что раньше считалось невозможным, – прибыльно производить нефть и газ из нетрадиционных источников углеводородов, при этом обеспечивая минимальное воздействие на окружающую среду. Компания Шелл предполагает дальнейшую модернизацию добывающих и перерабатывающих мощностей ориентировать на развитие собственной добычи концерна, как посредством карьерной разработки нефтеносных песчаников, так и посредством обработки на месте залегания. В отличие от обычных

месторождений, нефтеносные песчаники залегают непосредственно под земной поверхностью. Получение нефти из битумов, которые содержатся в нефтеносных песчаниках Канады, обходится значительно дороже получения нефти из других источников (для получения одного барреля нефти требуются две тонны нефтеносных песчаников). Возможность рентабельной переработки данного ресурса обеспечивается современными технологическими достижениями, а также высокими ценами на нефть. Добыча битумов на карьере «Маскег-Ривер» осуществляется открытым способом с использованием едва ли не самой крупномасштабной в мире землеройной и транспортной техники. Гигантские грузовики грузоподъемностью до 400 тонн доставляют насыщенные нефтью песчаники на перерабатывающую установку, где песчаники смешиваются с подогретой водой и нефть отделяется от песка. Полученное сырье разжижается и транспортируется по нефтепроводу на перерабатывающую установку, которая производит из нее синтетическую нефть. По сравнению с традиционными методами прирост конечного продукта составляет 21%. Следует отметить, что перерабатывающая установка выбрасывает в атмосферу незначительное количество CO₂, высокоуглеродистый кокс в отходах отсутствует. Из производимой таким образом нефти можно получать чистое, высококачественное бензиновое и дизельное топливо с низким содержанием серы, твердых частиц, а также ароматических углеводородов.

В отличие от нефтей, под воздействием термодинамических факторов при невысоком давлении, в составе асфальтита увеличивается почти в 4 раза содержание углеводородов, снижается содержания наименее термически устойчивых спиртобензольных смол, а также асфальтенов. Содержание бензольных смол несколько возрастает. Но их содержание, как и в исходном асфальтите, сравнительно не велико, что следует из данных компонентного состава (рис. 4.22). Состав асфальтита оказался ме-

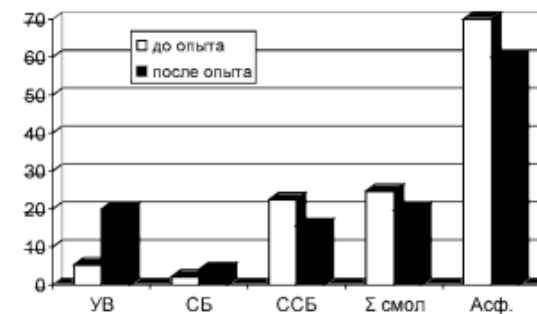


Рис. 4.22. Диаграмма распределения компонентов в составе спиридоновского асфальтита до и после гидротермально-каталитических превращений

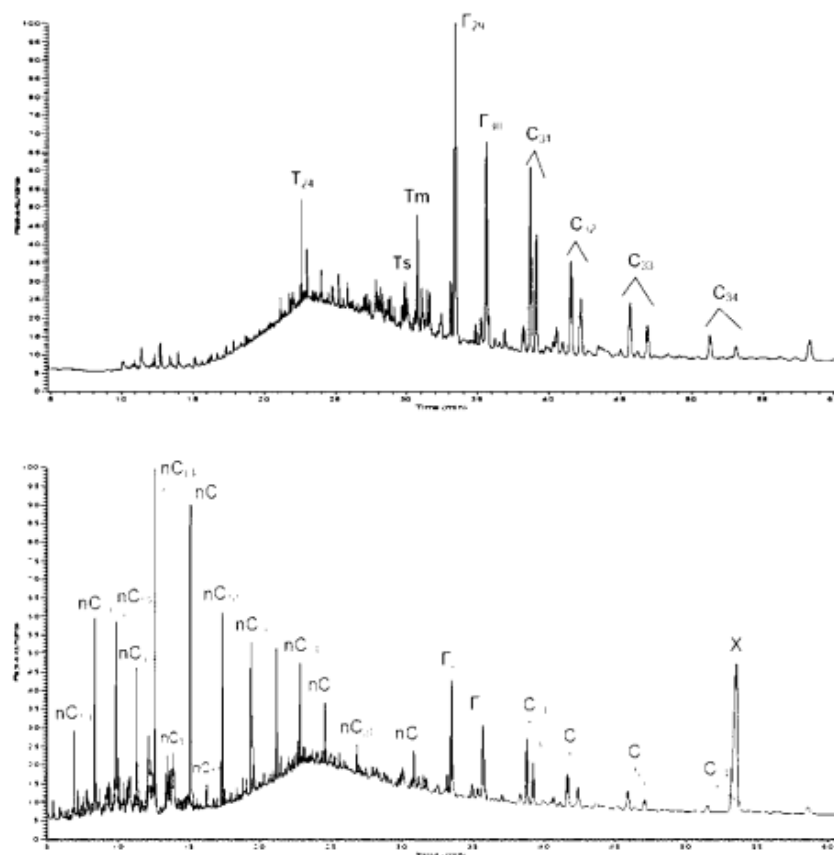


Рис. 4.23. Хроматограммы по ТИС углеводородных фракций Спиридоновского асфальтита: а) до опыта б) после опыта

нее устойчив в термокаталитических процессах, по-видимому, вследствие его изменения в природных условиях вторичными низкотемпературными биохимическими процессами, приведшими к накоплению в его составе термически неустойчивых смолисто-асфальтеновых компонентов.

Спиридоновский асфальтит относится к химическому типу Б¹ и характеризуется низким содержанием алканов как нормального, так и изопреноидного строения (рис. 4.23 а). В продуктах опыта (рис. 4.23 б) существенно возрастает содержание *n*-алканов C₁₀–C₃₀ при явном преобладании среди них гомологов с четным числом атомов углерода в молекуле, что согласуется с результатами исследований по гидротермальным превращениям данного асфальтита. Величина показателя К, после опы-

та снижается до 0,20, что связано с образованием *n*-алканов, при этом, существенное уменьшение значения показателя Ф/*n*-C₁₈, по сравнению со значением показателя П/*n*-C₁₇, которое практически не меняется, указывает на преобладание *n*-алканов с четным числом атомов углерода. Максимальная концентрация приходится на *n*-алканы состава C₁₄ и C₁₆. Содержание гопанов состава C₂₇–C₃₅ относительно *n*-алканов заметно снижается, но относительное распределение их сохраняется, как и в исходном асфальтите.

Масс-фрагментограммы по ионам *m/z* 142, 156, 170, 184 свидетельствуют о наличии в составе масел продукта конверсии асфальтита присутствуют моно-, ди-, триметилнафталины, которые есть и в исходном битуме. В продуктах опыта появляются тетраметилнафталины, которые отсутствовали в составе исходного битума. В результате сканирования по ионам *m/z* 178, 192, 206, 220 обнаружено присутствие фенантронов в исследуемых образцах. В продуктах опыта наблюдается появление новых соединений, проявляющихся в более низкомолекулярной области на масс-фрагментограммах, снятых по ионам *m/z* 178 и 220; и триароматические соединения с более высокой молекулярной массой. Сканирование по ионам *m/z* 217, 231, 245, 259, 273 показало наличие в составе асфальтита как насыщенных стеранов (C₂₇), так и триароматических стероидов состава C₂₈–C₃₁ [62], причем на масс-фрагментограмме по *m/z* 245 также идентифицируется в продуктах опыта группа новообразованных углеводородов в более низкомолекулярной области.

Сопоставление значений спектральных показателей показало, что продукт конверсии асфальтита в целом, по сравнению с исходным асфальтитом, характеризуется несколько меньшей степенью ароматичности (рис. 4.24), о чем свидетельствует более низкое значение соответствующего показателя C₁ (7,35 против 6,97). Это подтверждается и наличием в продукте опыта *n*-алканов. Продукты опыта характеризуются более низкой степенью осерненности, о чем свидетельствует снижение значения показателя C₅, что также подтверждается данными элементного анализа. Значение показателя разветвленности (C₃) несколько уменьшается. Анализ ИК спектров компонентов продуктов опытов показал, что в маслах наблюдается снижение значения показателя окисленности C₂. В смолах, особенно спирто-бензольных, наоборот, увеличивается содержание ароматических структур, возрастает степень их окисленности, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп при 1740 см⁻¹ и 1710 см⁻¹. В спектре бензольных смол продуктов опыта появляются полосы в области 1200–1100 см⁻¹, соответствующие спиртам и эфирам, что также подтверждает протекание окислительных процессов в данных условиях опыта, которые находят свое отражение в структурно-групповом составе продуктов конверсии смол и асфальтенов.

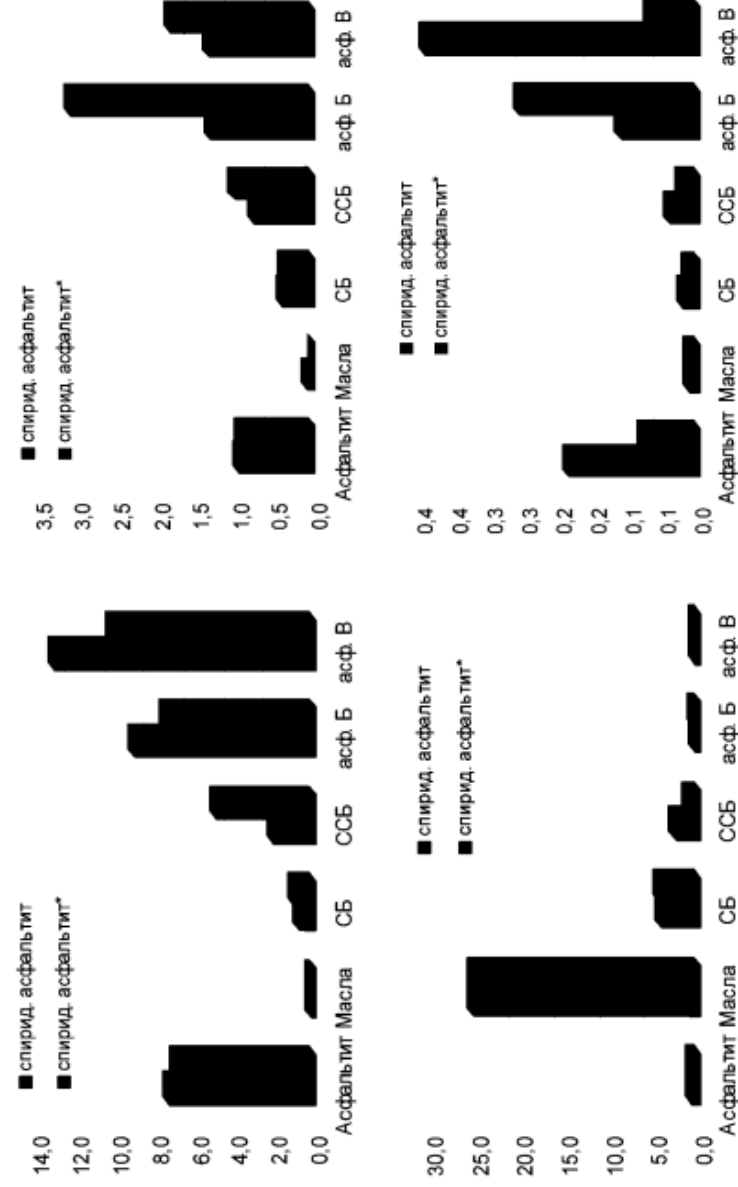


Рис. 4.24. Диаграмма изменения значений спектральных показателей: а) ароматичности $C_1 = D_{1650}/D_{226}$; б) окисленности $C_2 = D_{1170}/D_{1465}$; в) алифатичности $C_3 = (D_{720} + D_{1165})/D_{1605}$; г) осерненности $C_4 = D_{1030}/D_{465}$

По данным элементного состава содержание серы в асфальтенах существенно снижается, также снижается и содержание азота в нерастворимой фракции асфальтенов, при некотором возрастании его содержания в толуольной фракции (фр. Б) асфальтенов. Для продуктов опытов характерно возрастание значения показателя ароматичности H/C_{ar} , что подтверждает образование углеводородных фракций. В продуктах опыта увеличивается содержание металлов: меди, ванадия, никеля. Возрастание содержания железа и кремния в составе нерастворимой фракции асфальтенов после опыта обусловлено, скорее всего, присутствием в их составе катализатора.

В гептановой фракции асфальтенов продуктов опыта (рис. 4.26) несколько возрастает содержание более низкомолекулярных гомологов, при этом показатель нечетности в низкомолекулярной области $CP1$ $n-C_{11}-C_{21}$ увеличивается примерно вдвое (но по-прежнему <1), указывая на менее резкое преобладание гомологов с четным числом атомов углерода, чем в аналогичной фракции асфальтенов исходного асфальтита. Кроме того, присутствуют неидентифицированные пики.

Морфология асфальтенов после опыта также существенно меняется (рис. 4.27). На микрофотографиях асфальтенов спиридоновского асфальтита после термокаталитических превращений, как растворимых, так и не растворимых, наблюдается укрупнение частиц, возможно, в результате их спекания. Поверхность асфальтенов становится менее однородной. По-

возрастание степени ароматичности основной толуольной фракции асфальтенов отражается и в результатах ЭПР-спектроскопии (рис. 4.25). Увеличивается концентрация свободных радикалов, по сравнению с содержанием четырехвалентного ванадия, входящего в порфириновые структуры.

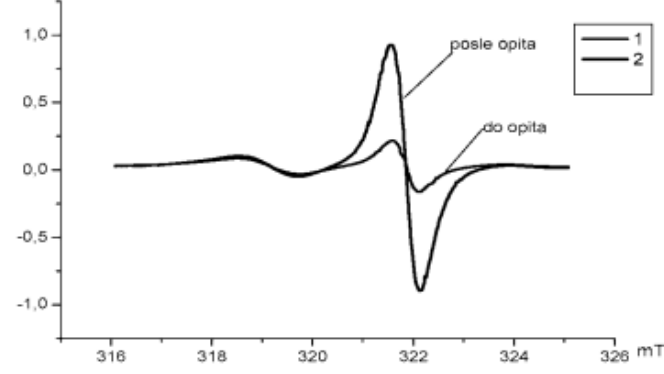


Рис. 4.25. ЭПР спектры асфальтенов Спиридоновского битума: 1 – асфальтены до опыта; 2 – асфальтены после опыта

верхность нерастворимых асфальтенов до и после опыта характеризуется наличием разнородных включений, очевидно, являющихся неорганическими соединениями, такими как соли и металлы.

Таким образом, результаты проведенных исследований по преобразованию состава пермских флюидов в гидротермально-каталитических системах с применением природных оксидных катализаторов показали возможность облагораживания состава как тяжелых нефтей, так и твердых битумов – типа асфальтитов, путем разбавления их состава более легкими новообразованными углеводородами, вследствие деструкции их высокомолекулярных компонентов.

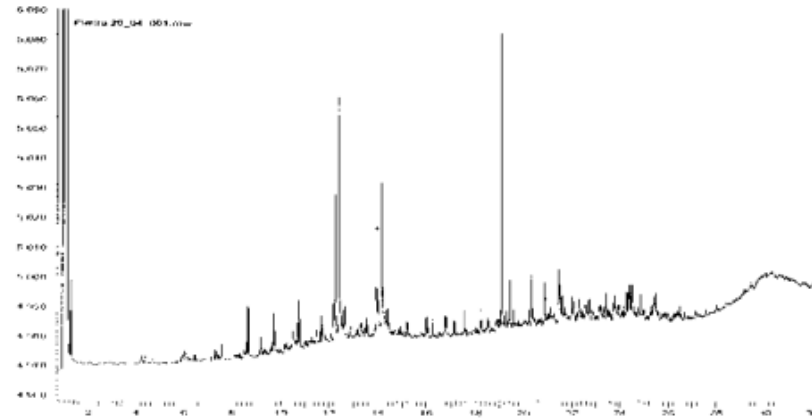
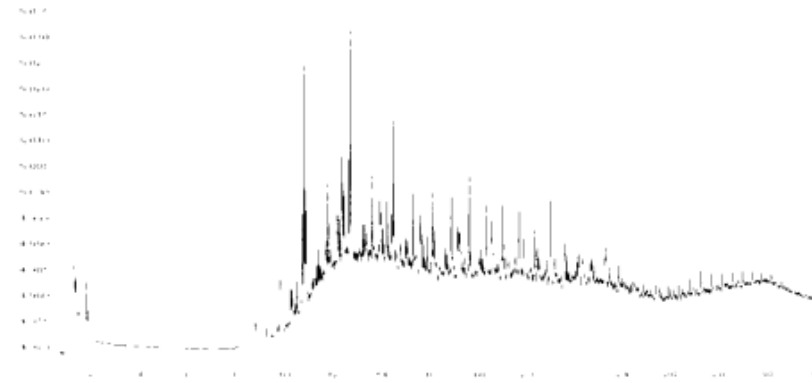


Рис. 4.26. ГЖХ гелтановых экстрактов с асфальтенов спиридоновского битума: а) до опыта; б) после опыта

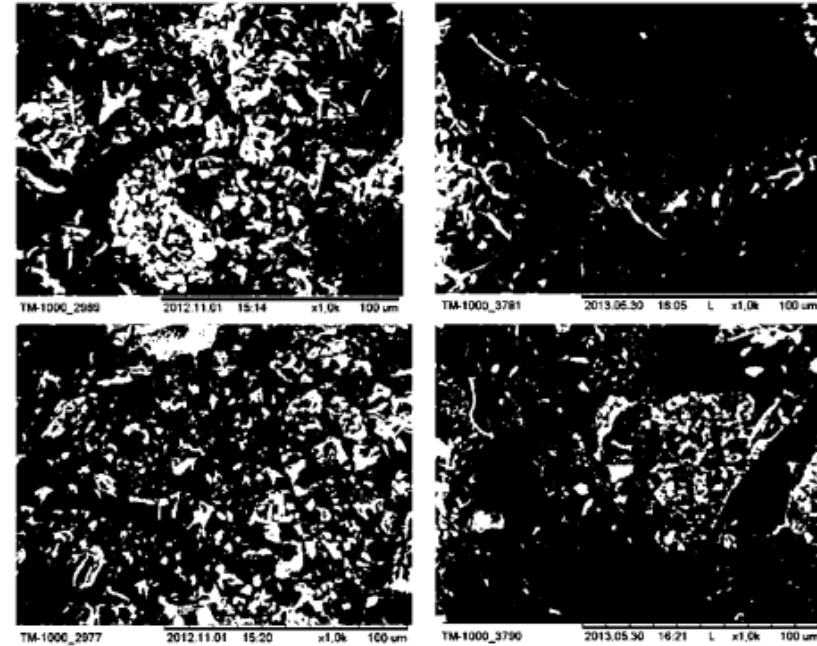


Рис. 4.27. Микрофотографии поверхности асфальтенов спиридоновского асфальтита до (1) и после (2) термокаталитических превращений: а – фракция А, асфальтенов, растворимых в толуоле; б – фракция Б, нерастворимых в толуоле асфальтенов

4.7. Влияние микроволнового воздействия на битуминозную породу и состав извлекаемых углеводородов

Согласно данным геологических служб США и Канады, только в Северной Америке запасы углеводородов, содержащиеся в нетрадиционных источниках, больше, чем запасы традиционных нефти и газа всего Ближневосточного региона, более 1 трлн баррелей в Канаде и столько же в США. Хотя это и огромные запасы, их разработка – дело большой сложности. Россия также располагает существенными запасами сверхтяжелых нефтей и природных битумов, в том числе, и в районах добычи нефти [1–3]. Несмотря на то, что в распределенном фонде недр числятся крупные месторождения тяжелых нефтей, их промышленное освоение идет медленными темпами, а месторождения природных битумов – находятся в стадии становления. Одна из основных причин – низкая рентабельность их освоения. По мне-

нию специалистов [2] в рыночных условиях промышленно-значимыми считаются рентабельные запасы месторождений углеводородов. Следовательно, для пополнения ресурсной базы углеводородов за счет нетрадиционных видов углеводородного сырья необходим поиск и промышленное внедрение экономически выгодных технологий их освоения.

Методы добычи природных битумов связаны в основном с двумя проблемами:

1) неблагоприятные коллекторские свойства – низкая теплопроводность, малая проницаемость, отсутствие пластовой энергии;

2) органическая часть битуминозных пластов находится в малоподвижном состоянии.

Увеличение нефтеотдачи из битуминозных пластов при закачке теплоносителя достигается за счет снижения вязкости флюида под воздействием тепла. За период опытно-промышленной разработки месторождений природных битумов на территории Татарстана разработаны и прошли апробацию ряд технологий, включающих внутрислоевого горения, тепловое воздействие на пласт путем закачки пара и парагаза и др. [3]. В последние годы особый интерес привлекают интегрированные технологии, совмещающие тепловое воздействие на продуктивный пласт с волновыми процессами [238–236]. Применение микроволнового воздействия для нагрева пластов с низкой теплопроводностью и малой проницаемостью, содержащих малоподвижную тяжелую нефть или неподвижный природный битум, является одним из перспективных направлений в создании новых и совершенствовании существующих технологий [236].

В работе [17], на примере шугуровского битуминозного песчаника, нами показано, что при микроволновом воздействии на битуминозную породу с увеличением первоначального количества воды в системе до 60% и продолжительности эксперимента до 30 мин – выход битума увеличивается. В данном разделе представлены результаты экспериментов по микроволновой обработке битуминозных пород и выделенных из них асфальтенов при первоначальном содержании воды в системе – 60% к весу исходной породы. В аналогичных условиях проведена микроволновая обработка асфальтенов.

Жидкие продукты опытов извлекали из породы и смывали с асфальтенов смесью растворителей, состоящей из хлороформа, бензола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1:1:1 по объему, в аппарате Сокслета. Содержание экстрактов оценивали весовым способом к весу исходной навески.

Битуминозные породы. Исследованные образцы битуминозных песчаников с Шугуровского и Спиридоновского месторождений отличаются содержанием органического вещества в породе (табл. 4.12). Так, в образце 1 (Шугуровское месторождение) содержание органического вещества составляет 6,1%, в то время как в образце 2 (Спиридоновское месторож-

дение) его содержание почти в 2 раза ниже и составляет 3,7%. Более тяжелым фракционным составом отличается органическое вещество пород Шугуровского месторождения. Для сравнительной характеристики фракционного состава органического вещества использовали показатель $F = m_1/m_2$, характеризующий отношение потерь массы на различных стадиях деструкции.

Таблица 4.12. Характеристика битуминозных пород до и после микроволнового воздействия по данным термического анализа

Режимы микроволновой обработки*	Содержание ОВ в породе, % мас.				Потери массы по стадиям деструкции ОВ, % мас.		
	воды	Σ ОВ	НОВ	РОВ	m ₁ I стадия	m ₂ II стадия	F ₁ = m ₁ /m ₂
<i>Шугуровский битум</i>							
1. Битуминозная порода до обработки	0,6	6,1	0,8	5,3	2,5	3,6	0,69
1.1. Время – 15 мин, T = 145 °C	0,2	6,3	0,9	5,4	2,5	3,8	0,66
1.2. Время – 30 мин, T = 230 °C	0,3	5,7	1,1	4,6	2,7	4,4	0,61
1.3. Время – 60 мин, T = 360 °C	0,3	5,0	1,5	3,5	1,5	3,5	0,43
<i>Спиридоновский битум</i>							
2. Битуминозная порода до обработки	1,5	3,7	1,3	2,4	1,5	1,9	0,8
2.1. Время – 15 мин, T = 145 °C	0,5	3,5	1,6	1,9	1,5	1,5	1,0
2.2. Время – 30 мин, T = 230 °C	0,4	3,2	1,7	1,5	1,4	1,8	0,8
2.3. Время – 60 мин, T = 360 °C	0,1	2,7	2,3	0,4	0,9	1,8	0,5

После микроволновой обработки битуминозных пород в различных режимах (от 15 мин до 60 мин) наблюдаются определенные изменения в вещественном составе. Во-первых, удаляется из породы вода. Содержание воды после микроволновой обработки составляет от сотых долей до 1,5%. Во-вторых, идет снижение содержания органического вещества в породе и утяжеление его фракционного состава. Особенно это заметно при длительном микроволновом воздействии (60 мин) на породу и сильном ее прогреве до 360 °C, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов. В-третьих, выявляются некоторые особенности протекания микроволновых процессов, в зависимости от вещественного состава пород и типа битума, находящегося в данной породе.

Общей закономерностью микроволнового воздействия на битуминозные породы является снижение растворимого органического вещества с увеличением доли нерастворимого органического вещества (НОВ) в породах при увеличении длительности эксперимента до 60 мин. Особенно ярко проявляется это в случае битуминозной породы Спиридоновского месторождения. Длительное воздействие в течение 60 мин приводит к снижению растворимого органического вещества в породе с 2,4 до 0,4% и увеличению в ней содержания нерастворимого органического вещества с 1,3 до 2,3%, что, по-видимому, обусловлено различной природой исходных битумов.

Таблица 4.13. Компонентный состав битумов из битуминозных пород до и после микроволнового воздействия

Режимы микроволновой обработки*	Компонентный состав, мас. %					Отношения	
	УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.	СБ/ССБ	Смопы/Асф.
<i>Шугуровское месторождение</i>							
1. Экстракт из породы до обработки	34,00	19,21	33,00	52,21	13,79	0,58	3,78
1.1. Время – 15 мин, T = 145 °С	39,54	19,53	25,81	45,34	15,12	0,75	3,00
1.2. Время – 30 мин, T = 230 °С	31,05	18,07	23,95	42,02	26,89	0,75	1,56
1.3. Время – 60 мин, T = 360 °С	25,86	18,25	22,05	40,30	33,84	0,83	1,19
<i>Спиридоновское месторождение</i>							
2. Экстракт из породы до обработки	5,40	2,20	22,6	24,80	69,80	0,10	0,36
2.1. Время – 15 мин, T = 145 °С	6,86	2,36	25,01	27,37	65,77	0,09	0,42
2.2. Время – 30 мин, T = 230 °С	7,32	2,44	34,96	37,40	55,28	0,07	0,68
2.3. Время – 60 мин, T = 360 °С	26,24	6,48	34,85	41,33	32,43	0,19	1,27
<i>Экстракт спиридоновского битума</i>							
3. Время – 60 мин, T = 360 °С	6,06	3,25	10,34	13,59	Σ 80,35	0,31	0,17
					фр. А 26,00	фр. Б 54,35	

Примечание: УВ – углеводороды, СБ – смолы бензольные, ССБ – смолы спиртобензольные. Асф. – асфальтены; фр. А – фракция асфальтенов, растворимых в бензоле; фр. Б – фракция асфальтенов, нерастворимых в бензоле.

По компонентному составу шугуровский битум (образец 1) относится к классу малайт, а спиридоновский битум (образец 2) – к классу твердых асфальтитов из-за высокого содержания в его составе асфальтенов и смол (табл. 4.13).

Высокое содержание асфальтенов сохраняется и в продуктах превращения данного битума при микроволновом воздействии. Образец битума 1, в отличие от образца 2, характеризуется более низким содержанием асфальтенов (13,79% против 69,80%), большим содержанием смол (52,21% против 24,80%) и углеводов (34,00% против 5,40%). В том и другом битуме содержание спиртобензольных смол преобладает над содержанием бензольных смол. В результате кратковременного микроволнового воздействия (15 мин) в 1 образце увеличивается содержание углеводов и снижается содержание спиртобензольных смол. С увеличением времени опыта до 60 мин наблюдается увеличение содержания асфальтенов, снижение спиртобензольных смол и углеводов.

В аналогичном режиме микроволновой обработки битуминозного песчаника Спиридоновского месторождения, в составе битума заметно уменьшается содержание асфальтенов, но увеличивается общее содержание смол. При длительном воздействии в течение 60 минут ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) в составе извлеченных из породы продуктов, по сравнению с исходным битумом, заметно увеличивается содержание углеводов, бензольных и спирто-бензольных смол и почти в два раза снижается содержание асфальтенов. При этом в породе, как было указано выше, в два раза увеличивается содержание нерастворимого органического вещества. По данным метода ИК спектроскопии (табл. 4.14), спиридоновский битум характеризуется высокими значениями показателей ароматичности и окисленности, в то время как в структуре Шугуровского битума преобладают парафиновые структуры. Независимо от типа битумов, с увеличением продолжительности микроволнового воздействия, в их средней молекуле увеличивается доля ароматических структур при одновременном уменьшении парафиновых структур, о чем свидетельствуют значения спектральных показателей: ароматичности ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) и парафинистости ($C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$), а также увеличиваются значения показателя окисленности ($C_2 = D_{1710}/D_{1465}$). Можно полагать, что при высоких температурах микроволновое воздействие приводит к протеканию процессов окислительного крекинга.

Обращает на себя внимание состав продукта микроволнового воздействия на битуминозную породу Спиридоновского битума. Несмотря на сравнительно высокую степень его ароматичности и природной окисленности, с увеличением интенсивности микроволнового воздействия 60 мин), в его составе увеличивается содержание парафиновых структур, что подтверждается значением показателя парафинистости (C_4) и данными ГЖХ анализа (табл. 4.14, рис. 4.28).

Таблица 4.14. Характеристика экстрактов из битуминозных пород до и после микроволнового воздействия по данным ИК Фурье спектроскопии

Режимы микроволновой обработки*	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения λ , см ⁻¹							Спектральные показатели*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<i>Битум из пород Шугуровского месторождения</i>												
1. Экстракт из породы до обработки	0,07	0,29	0,27	1,959	0,95	0,29	0,22	1,26	0,15	0,49	4,28	0,15
1.1. Время – 15 мин, T = 145 °C	0,09	0,33	0,28	1,91	0,87	0,31	0,18	1,60	0,17	0,46	3,70	0,16
1.2. Время – 30 мин, T = 230 °C	0,27	0,54	0,40	1,97	0,92	0,27	0,21	1,88	0,27	0,47	2,84	0,14
1.3. Время – 60 мин, T = 360 °C	0,42	1,04	0,54	1,86	0,89	0,23	0,27	2,02	0,56	0,48	2,13	0,13
<i>Битум из пород Спиридоновского месторождения</i>												
2. Экстракт из породы до обработки	0,78	1,89	1,38	1,78	1,10	0,36	0,21	6,58	1,06	0,62	0,95	0,20
2.1. Время – 15 мин, T = 145 °C	0,80	1,86	1,48	1,92	1,10	0,28	0,22	6,67	0,97	0,57	0,89	0,15
2.2. Время – 30 мин, T = 230 °C	0,87	1,91	1,37	1,58	0,89	0,14	0,16	8,29	1,21	0,57	0,79	0,09
2.3. Время – 60 мин, T = 360 °C	1,19	1,99	0,63	1,04	0,62	0,10	0,09	6,69	1,90	0,59	1,13	0,09
<i>Экстракт Спиридоновского битума</i>												
3. Время – 60 мин, T = 360 °C	0,86	1,84	1,80	1,92	1,05	0,20	0,23	7,99	1,51	0,87	0,71	0,17

* C₁ = D₁₆₁₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₁₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆ (осерненности).

По данным ГЖХ анализа в составе спиридоновского битума происходит увеличение содержания н-алканов состава C₁₀–C₁₆ относительно их высокомолекулярных гомологов состава C₂₃–C₂₉, а также увеличение содержания н-алканов относительно содержания пентациклических гопанов состава C₂₉–C₃₅ (рис. 4.28). В интервале н-С₁₃–C₂₆ наблюдается преобладание н-алканов с четным числом углеродных атомов, по сравнению с н-алканами с нечетным числом углеродных атомов, как и в исходном битуме. Важно отметить, что преобладание четных н-алканов наблюдалось и в продуктах гидротермальных преобразований данного битума [67, 70].

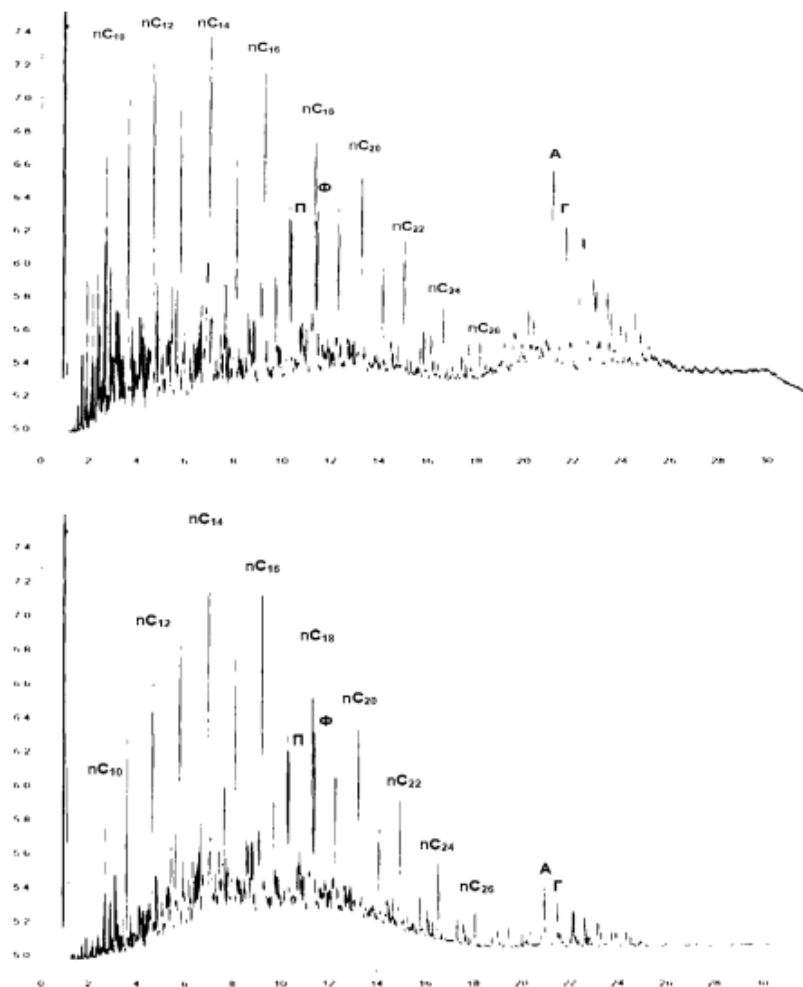
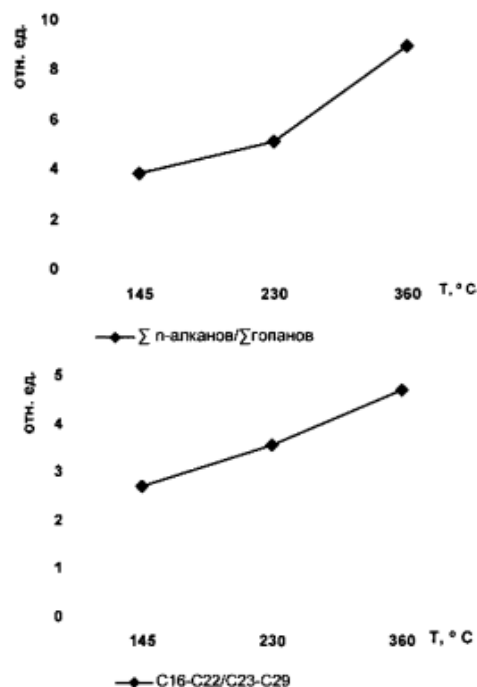


Рис. 4.28. Хроматограммы углеводородных фракций спиридоновского битума после микроволновой обработки битуминозной породы в течение разного времени: а) 15 мин (145 °C), б) 60 мин (230 °C), П – пристан, Ф – фитан, А – адиянтан, Г – гопан

Изменения в углеводородном составе битума находят свое отражение в увеличении значений хроматографических показателей Σ н-алканов/ Σ гопанов (рис. 4.29) с 3,86 до 8,96 и C₁₆–C₂₂/C₂₃–C₂₉ с 2,71–4,70. Микроволновое воздействие не приводит к изменению значений генетического показателя пристан/фитан, которое сохраняется на уровне 0,87–0,92.

Рис. 4.29. Изменение хроматографических показателей масел спиридоновского битума Σ n-алканов/ Σ голанов и $C_{16}-C_{22}/C_{23}-C_{29}$ в зависимости от температуры опыта



С учетом температурного фактора, связанного с длительностью эксперимента, можно предполагать, что извлекается наиболее легкая термически преобразованная часть битума, а асфальтены претерпевают термические преобразования, приводящие к образованию нерастворимых углистых веществ, которые не извлекаются из породы.

Для выяснения этого факта, в аналогичных условиях был проведен опыт по микроволновой обработке спиридоновского битума, предварительно экстрагированного из породы, а также выделенных из него асфальтенов (табл. 4.16). В продуктах микроволновой обработки битума в течение 60 мин оказалось высокое содержание асфальтеноподобных веществ (80,35%), которые состоят из двух фракций: одна из которых (фракция А), в количестве 26% содержит растворимые в бензоле асфальтены, то есть обычные асфальтены, а другая (фракция Б) содержит нерастворимые в бензоле вещества (54,35%) типа карбенов и карбонидов.

Асфальтены. Микроволновая обработка непосредственно асфальтенов в аналогичных условиях эксперимента приводит к тем же самым результатам: происходят существенные изменения структуры и свойств асфальтенов, приводящих к изменению их фазового состава. Большая часть состава асфальтенов, теряет основной признак асфальтенов – рас-

творимость в ароматических растворителях, и переходит в класс нерастворимых веществ типа карбенов и карбонидов. Наличие растворимых и нерастворимых (preasphaltenes) компонентов асфальтенов в продуктах их термокаталитических превращений так же установлено в работе [238]. Протекание процессов карбонизации структуры асфальтенов под воздействием температурного фактора и микроволнового излучения подтверждается данными элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии (табл. 4.15–4.17, рис. 4.30). По данным элементного анализа (табл. 4.15), в структуре асфальтенов снижается содержание азота и увеличивается содержание фосфора, железа и алюминия. Содержание серы остается достаточно высоким. Сера, по-видимому, участвует в процессах поликонденсации их структуры.

Таблица 4.15. Элементный состав асфальтенов спиридоновского битума до и после микроволновой обработки

Режимы микроволновой обработки*	C	H	N	P	S	Si	Fe	Al	H/C _{ар}
Асфальтены до обработки	71,25	8,68	1,77	0,22	7,82	0,20	0,40	0,19	1,46
Время – 15 мин, T = 145 °C	72,62	6,50	1,18	0,97	7,72	0,86	1,75	0,84	1,07
Время – 20 мин, T = 208 °C	72,38	6,59	1,07	0,61	7,64	0,55	1,10	0,53	1,09
Время – 30 мин, T = 230 °C	71,26	7,93	1,11	0,74	6,64	6,67	1,33	0,64	1,33
Время – 60 мин, T = 360 °C: Фракция А	75,22	8,60	0	0	8,86	–	–	–	1,37
Фракция Б	71,94	7,51	0	0,48	8,79	0,44	0,88	0,42	1,25

Данные спектрального анализа подтверждают структурные изменения в асфальтенах при микроволновом воздействии в направлении их поликонденсации и дальнейшей карбонизации (табл. 4.16). Асфальтены фракции Б, нерастворимые в обычных для них растворителях, по сравнению с асфальтенами фракции А, содержат больше ароматических фрагментов, кислородных и сульфоксидных групп.

Высокая степень ароматичности асфальтенов фракции Б подтверждается данными ЭПР анализа (рис. 4.30). В асфальтенах после различных режимов их микроволновой обработки увеличивается концентрация свободных радикалов (R^*) относительно четырехвалентного ванадия (V^{4+}), входящего в состав порфириновых комплексов. Это приводит к увеличению значений показателя R^*/V^{4+} , однако для режимов обработки от 15 до 30 мин изменения незначительны. Для асфальтенов, подвергшихся более длительной микроволновой обработке, значения показателя R^*/V^{4+} существенно повышаются. Причем, для карбонизированных нерастворимых асфальтенов (фракция Б) – до весьма высоких значений: от 11,80 и 15,28, соответственно.

Таблица 4.16. Характеристика асфальтенов спиридоновского битума до и после микроволнового воздействия по данным ИК Фурье спектроскопии

Режимы микроволновой обработки*	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения λ , см ⁻¹							Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Асфальтены спиридоновского битума												
Асфальтены до обработки	0,87	1,92	1,76	1,45	0,99	0,37	0,19	9,32	1,31	0,68	0,67	0,25
Время – 15 мин, T = 145 °С	0,89	1,86	1,62	1,50	0,94	0,31	0,15	11,08	1,24	0,63	0,67	0,21
Время – 20 мин, T = 208 °С	0,86	1,39	1,77	1,62	1,02	0,29	0,16	11,26	1,19	0,62	0,66	0,18
Время – 30 мин, T = 230 °С	0,71	1,81	1,59	1,61	1,16	0,30	0,14	11,49	1,12	0,72	0,82	0,19
Время – 60 мин, T = 360 °С: Фр. А	0,90	1,89	1,28	1,74	0,84	0,20	0,21	6,22	1,09	0,48	0,82	0,12
Фр. Б	0,78	1,77	1,98	1,50	1,23	0,53	0,22	8,99	1,18	0,82	0,73	0,35
Асфальтены из экстракта спиридоновского битума												
Время – 60 мин, T = 360 °С: Фр. А	0,82	1,84	1,55	1,74	0,97	0,17	0,19	6,81	0,95	0,50	0,83	0,10
Фр. Б	0,86	1,84	1,80	1,92	1,05	0,20	0,23	9,09	1,15	0,76	0,75	0,11

* C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности).

При добыче и переработке тяжелых нефтей и природных битумов важную роль играют асфальтены. Асфальтены представляют собой весьма сложные полициклические структуры, углеродный скелет которых содержит нафтеновые, ароматические и гетероатомные циклы с алифатическими радикалами. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиболее характерные заместители в циклах – алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и функциональных групп, например, кислородсодержащих группировок: карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и эфирных, а также сульфоксидных и меркаптогрупп. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой ассоциаты плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм. В нефтяных и битумных системах асфальтены способны адсорбировать смолы, парафины и другие высокомолекулярные углеводороды, которые образуют сольватную оболочку их надмолекулярной структуры [19, 20].

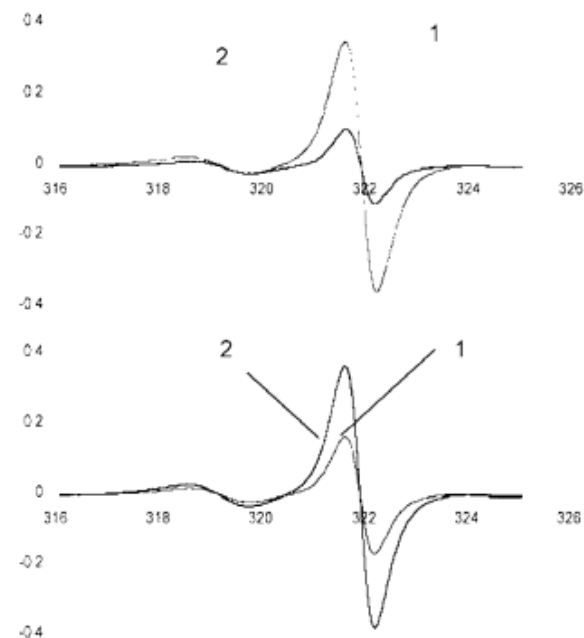


Рис. 4.30. ЭПР спектры асфальтенов: а) после их микроволновой обработки (60 мин); б) после микроволновой обработки битума (60 мин). 1 – растворимые в бензоле асфальтены (фракция А); 2 – нерастворимых асфальтены (фракция Б)

Микроволновое воздействие на асфальтены приводит к разрушению их надмолекулярных ассоциатов, в результате чего они теряют от 2,67 до 5,26% своей массы в виде растворимого органического экстракта (табл. 4.18) и их структура, следовательно, приобретает более карбонизированный характер.

Углеводородная фракция, экстрагируемая с асфальтенов после микроволнового воздействия на них, так же как и с исходных асфальтенов характеризуются высоким содержанием спирто-бензольных смол, склонных к ассоциации. Содержание углеводородов и бензольных смол, как и в исходном битуме достаточно низкое. Резкое увеличение содержания бензольных и снижение содержания спирто-бензольных смол в наиболее длительном эксперименте, сопровождающемся подъемом температуры до 360 °С свидетельствует не только об ослаблении межмолекулярных связей ассоциированных с асфальтенами фрагментов смол и других высокомолекулярных компонентов, но и о протекании процессов термической их деструкция [70]. По данным хромато-масс-спектрометрии в жидких продуктах конверсии асфальтенов присутствуют n-алканы состава C₁₃–C₃₅ (m/z 71) и в заметных концентрациях – n-алкены (m/z 69) состава C₁₆,

C_{18} и C_{20} (рис. 4.31). Это подтверждает наличие длинных алифатических цепей в структуре асфальтенов и их нестабильность в условиях микроволнового воздействия, так же как это имеет место в гидротермальных и гидротермально-каталитических процессах. Наблюдается общая закономерность: среди n -алканов состава C_{14} – C_{26} преобладают гомологи с четным числом атомов углерода. Среди высокомолекулярных гомологов преобладают n -алканы состава C_{27} и C_{29} с нечетным числом атомов углерода.

Таблица 4.18. Компонентный состав экстрактов с асфальтенов Спиридоновского битума после их микроволновой обработки

№	Режимы микроволновой обработки*	Выход экстракта	Компонентный состав, мас. %				
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол	СБ/ССБ
1	Время – 15 мин, H_2O – 200%, $T = 145^\circ C$	2,67	15,52	4,06	80,42	84,48	0,05
2	Время – 20 мин, H_2O – 200%, $T = 208^\circ C$	4,05	15,70	3,50	80,80	84,30	0,04
3	Время – 30 мин, H_2O – 200%, $T = 230^\circ C$	5,26	16,98	1,94	81,08	83,02	0,02
4	Время – 60 мин, H_2O – 200%, $T = 360^\circ C$	4,98	16,43	24,76	58,81	83,57	0,42

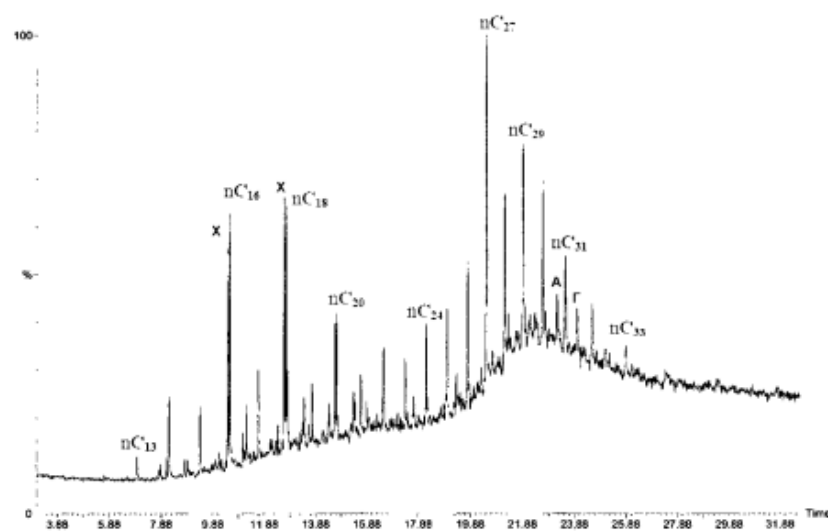


Рис. 4.31. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) углеводородной фракции асфальтенов спиридоновского битума после микроволновой их обработки в течение 30 мин при температуре $360^\circ C$. nC_{13} – nC_{33} – n -алканы, X – непредельные алканы

Результаты исследований показали, что основное влияние на извлечение битумов из битуминозных пород в процессе микроволнового воздействия оказывают исходный тип битума и время воздействия, связанное с температурным фактором. Более эффективным является кратковременное микроволновое воздействие, которое приводит к увеличению выхода экстракта, при одновременном увеличении в его составе углеводородов, и снижению содержания асфальтенов, увеличивается степень ароматичности и окисленности извлекаемых из пород битумов. Длительное воздействие на битуминозную породу, сопровождающееся увеличением влияния температурного фактора, приводит к снижению извлечения органического вещества и образованию, в случае твердого асфальтита, нерастворимых углистых веществ типа карбенов и карбонидов, не извлекаемых из породы. Здесь следует иметь ввиду, что опыты проходили в воздушной среде при сильной циркуляции воздуха в реакционной зоне. Микроволновая обработка асфальтенов приводит к разрушению их надмолекулярной структуры, в результате чего они теряют часть своей массы в виде органического экстракта, и их структура приобретает более карбонизированный характер.

В настоящее время разрабатываются новые комплексные методы увеличения нефтеотдачи пласта, совмещающие тепловые методы воздействия на пласт с волновыми. Данная работа показала, что микроволновая обработка пласта может использоваться как перспективное направление совершенствования существующих технологий. О необходимости масштабных научных и прикладных междисциплинарных исследований предопределяющих разработку новых проектов и направлениях совместных научно – исследовательских работ специалистами в различных областях знаний указывается в работе [151].

В качестве примера авторы работы [151] приводят основные положения проекта под условным названием «Разработка методов конверсии тяжелых углеводородов в пласте и технологий извлечения тяжелых нефтей и природных битумов путем внутрипластового их преобразования, в том числе с применением нанодисперсных катализаторов». Ланная программа направлена на изыскание эффективных доступных катализаторов гидрогенолиза, каталитического крекинга и др.; изучение явления синергизма при использовании разных катализаторов и их композиций; выявление влияния доноров водорода, а также термобарических условий, pH среды, типа нефтесодержащей породы, минерализации водной фазы и др. на характеристики продуктов конверсии тяжелой нефти или природных битумов. Предварительные эксперименты показывают перспективность решения поставленных задач и возможность создания новых эффективных технологий освоения тяжелого углеводородного сырья.

Глава 5

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПРИ ИХ КОМПЛЕКСНОМ ОСВОЕНИИ

Разум, однажды расширивший свои границы, никогда не вернется в прежние.

Альберт Эйнштейн

Вовлечение высоковязких нефтей и природных битумов в традиционную переработку является основной задачей ближайшего времени [24]. Хорошо известно, что тяжелые нефти и природные битумы – комплексное углеводородное сырье, перспективное для производства моторных топлив, масел различного назначения, дорожных и строительных битумов, элементарной серы, мастик, лаков, смазок, сульфонов и сульфоксидов, редких металлов и др. [24]. Удовлетворительное качество товарной продукции, получаемой из природных битумов, наряду с возрастающими потребностями в углеводородном сырье и высокими ценами на него, обуславливает перспективы их добычи, несмотря на ее более высокую себестоимость, по сравнению с добычей нефти. Переработка такого тяжелого углеводородного сырья, как отмечалось выше, сопряжена с определенными трудностями и они отражаются в схемах переработки.

5.1. Основные направления переработки тяжелой нефти и природных битумов

Для решения вопроса переработки, рационального и экономного использования любого углеводородного сырья необходимо не просто улучшать известные углубляющие процессы (термический, каталитический и гидрокрекинг), а изменить отношение к существующим технологиям нефтепереработки. Необходимо разработать новый подход или новое направление глубокой переработки углеводородного сырья, которое позволит осуществить безостаточную конверсию любого углеводородного сырья (жидкого, твердого, газообразного) в целевые легкие углеводороды.

В настоящее время известны два основных процесса углубленной переработки – термический и каталитический крекинг (включая гидрокрекинг).

Термический крекинг известен очень давно, стоимость процесса и оборудования вполне приемлемая. Недостатки процесса – плохая управляемость, малый пробег оборудования вследствие его коксования, недостаточное качество получаемых продуктов, много непредельных соединений, в том числе газообразных, которые потом ведут к нестабильности получаемых товарных продуктов, их окислению, осмолению двигателей и т.д. Практически, сейчас термический крекинг широко не используется, только в процессах коксования, но при сернистом сырье получается высокосернистый кокс, который не востребован.

В настоящее время наиболее широко распространены каталитические процессы углубленной переработки. Однако даже они «не могут предложить достаточно привлекательный технико-экономический баланс для многих нефтепереработчиков при переработке самых тяжелых видов сырья, так как крекирование до стадии кокса было и остается основополагающим компонентом при переработке остатков тяжелой нефти. Главным недостатком – очень высокая стоимость процесса и для установок малой и средней мощности процесс себя не оправдывает. Тяжелые нефтяные остатки непосредственно контактируют с катализатором и очень быстро приводят к отравлению, осмолению и коксованию активной поверхности любого катализатора, что удорожает процесс и получаемые продукты [16, 24].

Эти процессы применяются в нефтепереработке многие десятилетия, и практически нет промышленной реализации новых процессов, которые при сохранении необходимого качества получаемых продуктов позволили бы снизить стоимость оборудования и процесса и, как следствие – стоимость получаемых продуктов. Кроме того, при условии ограничения запасов нефти необходимо довести глубину переработки (считается по выходу легких светлых продуктов) без учета потерь и неорганических примесей практически до 100%.

Наибольшее применение в переработке нефти с привлечением внешнего водорода имеет процесс гидрокрекинга. Он не так широко используется, как каталитический крекинг, т.к. еще дороже и имеет те же недостатки – тяжелые нефтяные остатки непосредственно контактируют с катализатором процесса и это приводит к отравлению и коксованию активной поверхности любого катализатора. Необходимость постоянного изготовления и обновления катализаторов, оперативная их смена и утилизация требует дополнительных капитальных и эксплуатационных затрат и повышает себестоимость процесса переработки и получаемой продукции.

Разрабатываемые в настоящее время в мире технологии по переработке природных битумов в «синтетическую» нефть базируются на комбинировании традиционных методов переработки нефтяных остатков, таких

как коксование, крекинг, гидроочистка, удаление серы. Типовые схемы переработки природных битумов, как правило, включают на начальной стадии блок атмосферной перегонки, затем блок вакуумной перегонки. Гудрон направляется в зависимости от технологических целей на какой-либо из вторичных процессов: висбрекинг, деасфальтизации, коксования или их комбинацию (рис. 5.1) [3]. Чаще всего для этих целей применяют процесс замедленного коксования тяжелой части нефти. В то же время многие ученые сходятся во мнении, что специфические свойства природных битумов указывают на то, что классические способы вторичной переработки традиционных нефтей малоэффективны.

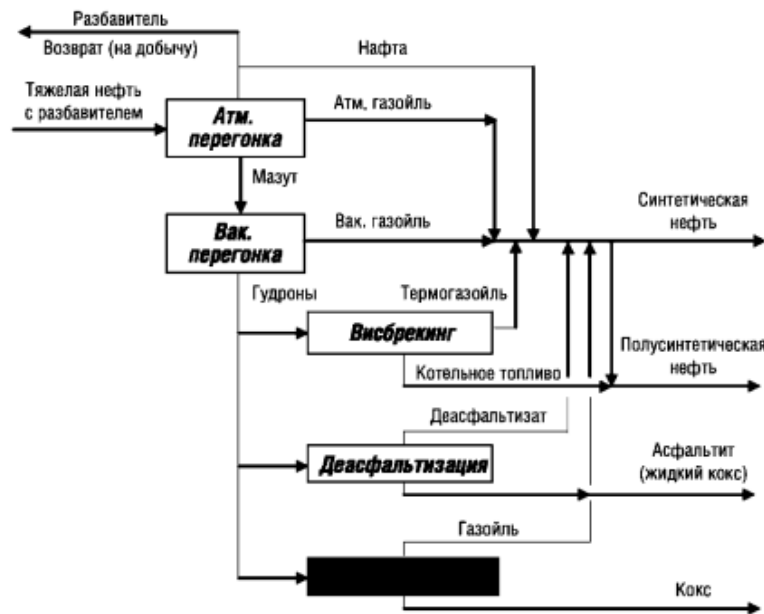


Рис. 5.1. Типовая схема базовых технологий переработки тяжелых нефтей в синтетическую нефть

Полноценную высококачественную малосернистую синтетическую нефть без недистиллируемых остатков способны обеспечить процессы глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, прежде всего коксование и крекинг при необходимости в сочетании с гидроочисткой дистиллятных фракций.

В Канаде на предприятии «Suncor» ключевым процессом переработки природного битума в «синтетическую» нефть является замедленное кок-

сование [2]. Вместе с коксом получают смесь жидких продуктов с выходом 79% на сырье, которую затем разделяют на ряд фракций: бензиновую, керосино-газойлевую и тяжелую газойлевую. Они проходят отдельную гидроочистку и вновь смешиваются, образуя «синтетическую» нефть с плотностью 0,865 г/см³, коксуемостью 0,2%, с содержанием серы 0,1%. Для нее характерно относительно низкое содержание бензиновой фракции не более 20% при высокой доле среднего дистиллята до 50%.

Рядом ученых отмечается [3, 4] неприменимость процесса коксования к высокосернистым тяжелым нефтям и природным битумам, поскольку получаемый высокосернистый кокс не находит квалифицированного применения, кроме того сам процесс замедленного коксования весьма энергоемок, экологически грязен и в малотоннажном варианте характеризуется низкой нормой рентабельности.

На комплексе «Suncrude» в Канаде, технологическая схема переработки битума в целом аналогична схеме предприятия «Suncor» [2]. Отличие заключается в том, что вместо замедленного коксования здесь используется коксование в псевдооживленном слое с последующей газификацией кокса по технологии процесса «Флексикокинга». При этом выход синтетической нефти на исходный битум достигает 85%. Преимуществом «Флексикокинга», помимо более высокого выхода жидких продуктов, является возможность превращения кокса в газ, который используется в качестве энергетического топлива. В последние годы появились и более новые варианты схем переработки природных битумов, основу которых стали составлять процессы висбрекинга, деасфальтизации, гидрокрекинга остатков, гидроочистки газойлей и газификации тяжелого нефтяного сырья.

Использование процесса гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья исключает необходимость в гидроочистке дистиллятов, образующих «синтетическую нефть». В качестве наиболее оптимального варианта рекомендуется гидрокрекинг с относительно низкой степенью конверсии битума 55–65% [4]. «Синтетическая» нефть полученная в результате гидрокрекинга природного битума Татарстана при температуре 450 °С, давлении 3 МПа в присутствии алюмо-кобальт-молибденового катализатора, рециркулята и разбавителя характеризуется содержанием фракций, выкипающих до 350 °С – 78% и содержанием серы до 0,3%. При этом остаток гидрокрекинга может служить сырьем для установки «Флексикокинга» обеспечивая существенное снижение экологически вредных выбросов диоксида серы.

В предложенной в работе [3] схеме переработки тяжелых нефтей в синтетическую нефть основным блоком является технология висбрекинга мазута интегрированная с атмосферной перегонкой тяжелого сырья и получившим название «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ». Висбрекинг заключается в мягком термическом крекинге в сокинг-камерах мазута после атмосфер-

ной колонны. Авторами также указывается возможность дополнительно подвода физической энергии в процесс висбрекинга в виде акустической кавитации. Поэтому в литературе иногда встречается также термин «термоакустический висбрекинг» (рис. 5.2). Разработанная технология позволяет получить около 70% синтетической нефти с увеличением выхода бензиновых фракций на 20% и дизельных – на 17% по сравнению с исходной нефтью, и около 30% остатка. Остаточный продукт после блока термополиконденсации имеет плотность 990–1000 кг/м³ и по качеству соответствует наиболее ликвидным маркам дорожных битумов.

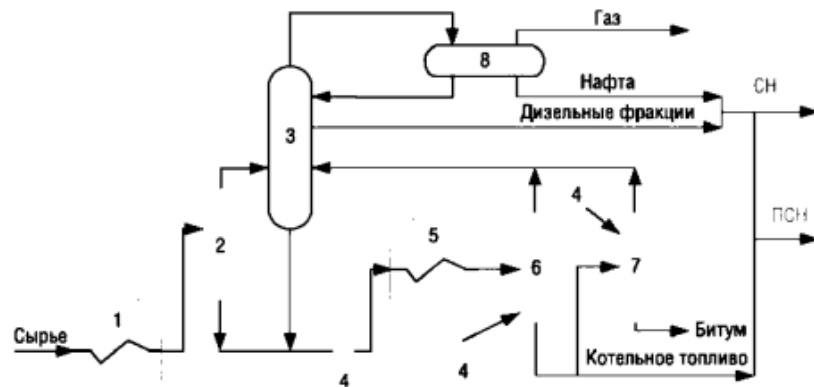


Рис. 5.2. Принципиальная схема «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ»

1 – печь висбрекинга, 2 – реактор-сепаратор, 3 – атмосферная ректификационная колонна, 4 – кавитационно-акустические насосы, 5 – реакционная печь, 6 – реактор термолиза, 7 – реактор термополиконденсации, 8 – сепаратор

В качестве основного варианта глубокой переработки тяжелых нефтей и природных битумов предлагается новый процесс гидроконверсии нефтяных остатков тяжелых нефтей, разработанный под научным руководством академика РАН С.Н. Хаджиева (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) [5, 6]. Данный процесс протекает в среде водорода при давлении 6,5–7,0 МПа, температуре 450 °С, и позволяет получать до 60–80% жидкой фракции углеводородов. Процесс направлен на снижение капитальных и эксплуатационных затрат за счет сокращения потребления водорода, снижения давления и температуры по сравнению с традиционными процессами гидрокрекинга при одновременном повышении выхода целевых продуктов – топливных фракций. В процессе гидроконверсии в отличие от всех ранее известных каталитических процессов, использующих гетерогенные катализаторы размерами от 10 микрон до десятков миллиметров, разработан и испытан процесс, предусматривающий синтез и использование наноразмерных

катализаторов [7]. Активные наноразмерные частицы этой каталитической системы формируются в реакционной среде непосредственно в зоне реакции смешением исходного сырья с водным раствором прекурсоров катализатора в микроколичестве 0,001–0,05% на сырье. Достигнуты высокие выходы светлых продуктов, выкипающих до 580 °С, степень обессеривания продуктов реакции составила порядка 60%.

Достаточно интересной является технология радиационно-термического крекинга тяжелого углеводородного сырья, разработанная специалистами Института физической химии РАН. Данная технология представляет собой совмещение процессов термических превращений и высокоэнергетического ионизирующего излучения. Для ионизации сырья используется установка электронно-лучевой обработки, которая используется для разрушения высокомолекулярных углеводородов с длинными алкильными заместителями до более коротких, с одновременным насыщением водородом разорванных молекулярных связей. Процесс осуществляется при температуре 375–425 °С, доза облучения ускоренными электронами составляет 11 кГр и обладают преимуществом в сравнении с традиционным гидрокрекингом: отсутствует необходимость в водороде, т.к. в результате облучения водород образуется в виде радикалов из водяных паров и благодаря образованию радикалов в сырье увеличивается степень его конверсии. Продуктом переработки по данной технологии является «синтетическая нефть».

Предложен вариант переработки природных битумов, получивший название DRB («Donor Refined Bitumen»), где от битума предварительно отгоняют дистиллятные фракции, а остаток с температурой кипения выше 500 °С смешивают с растворителем – донором водорода. В качестве последнего используют циркулирующий продукт процесса, который предварительно гидрируют для восстановления донорной способности. Гидрокрекинг смеси производят при температуре 410–460 °С и давлении 3,5–5,5 МПа, при этом степень конверсии достигает 70%. При смешении конечного продукта с легкими фракциями битума получают синтетическую нефть, которая не содержит остаточных фракций. Однако применение гидрокрекинга как основного процесса переработки природных битумов требует более высокого расхода водорода и привлечения значительных ресурсов природного газа или другого углеводородного сырья для его получения.

Каталитический гидрокрекинг в присутствии донора водорода может стать новым методом переработки тяжелых нефтей и природных битумов. Проведение процессов термолиза, крекинга в среде донора водорода позволяет не только снизить вязкость тяжелой нефти, но и блокировать свободные радикалы, образующиеся в результате деструкции высокомолекулярных углеводородов, ингибируя реакции полимеризации уменьшить долю реакций уплотнения с образованием кокса [8]. Донор водо-

рода также способствует разрыву связей C–S в молекулах гетероатомных соединений, т.е. приводит к протеканию реакций гидрообессеривания. В качестве доноров водорода в научных работах часто используются муравьиная кислота, тетралин, дегидроантрацен, циклогексилфенол представляющие и другие достаточно дорогостоящие и дефицитные соединения. В этой связи необходим поиск новых, более доступных и дешевых соединений, способных выступать в качестве доноров водорода в термических процессах переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Поэтому не случайно данные процессы стали находить свое применение в технологиях, предусматривающих облагораживание состава тяжелой нефти непосредственно в пластовых условиях

Поскольку тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы не являются отдельным рыночным сырьем, как традиционная нефть или газ, для их реализации необходимо применение дополнительных технологических процессов позволяющих поучать синтетическую нефть, являющаяся альтернативой классической нефти либо ценные товарные нефтепродукты. В связи с этим создание новых эффективных технологий подготовки на промысле и переработки нетрадиционного углеводородного сырья является актуальной задачей, решение которой позволит значительно улучшить воспроизводство сырьевой базы России за счет экономически рентабельного вовлечения в разработку месторождений сверх тяжелых нефтей и природных битумов.

Пионером в переработке природных битумов является Канада, где с 1967 г. действовали два завода фирмы «Санкор» (в Мак-Мари) мощностью по 2,2 млн т/год по конечному продукту «синтетической нефти» [17]. В настоящее время переработкой природных битумов занимаются фирмы «Синкруд» и «Санкор». Фирмой «Синкруд» в 1995 г. выработано 12 млн т «синтетической» нефти. Ежедневно добывается примерно 500 тыс. т/сут. природных битумов, причем около 2 т добываемого сырья должно быть переработано, чтобы получить 0,15 т «синтетической» нефти. Доля экстракции органического вещества из породы составила 90%. Две коксовые установки производительностью до 18 тыс. т/сут работают с межремонтным периодом 2 года. Фирмой «Санкор» в 1995 г. было произведено 4,5 млн т продукции. Ряд других компаний уже начали или начинают добычу природных битумов («Канада Галф Рисерч», «Джапан Канада Ойл Сэндо», «Гибсон Петролум» и др.). Пока все вместе они добывают около 2 млн т, но добыча расширяется. В ближайшие годы производство «синтетической» нефти в Канаде достигнет 20 млн т/год. Производство ванадия V₂O₅ в Венесуэле – свыше 1600 т/год, следовательно, переработка природных битумов здесь ведется в больших масштабах, хотя нет точных данных о ее объемах.

Технология переработки природных битумов включает в себя: извлечение битума из породы; коксование битума; гидрооблагораживание про-

дуктов коксования; получение «синтетической» нефти и ее переработка в смеси с обычной нефтью.

Одна из важнейших проблем переработки природных битумов – извлечение органической массы из породы. Существует три способа извлечения:

а) отпарка горячей (85 °С) водой во вращающихся барабанах с последующей экстракцией битума из воды бензином. Степень извлечения битума достигает 90% при содержании битума в породе 11% и более, но резко снижается при содержании битума меньше 11%. Этот метод наиболее распространен в Канаде, хотя он и имеет существенные недостатки: большой выход влажного шлама, загрязненного остатками органической массы и щелочью, а также загрязнение, окружающей среды шламом;

б) измельчение нефтебитуминозной породы и после этого – прямая экстракция битума органическими растворителями (бензином, керосином, хлороорганическими растворителями). У этого способа есть свои не менее серьезные недостатки: низкая степень извлечения битума, составляющая 60–80%; большие потери ценного растворителя с породой; огромные затраты на регенерацию растворителя, поскольку кратности экстракции огромны;

в) измельчение нефтебитуминозной породы и после этого непосредственная термокаталитическая переработка природных битумов в кипящем слое продувкой CO₂ с водяным паром. Температура процесса – от 100 до 500 °С, расход CO₂ + H₂O – до 100% на органическую массу природных битумов. Степень извлечения органического вещества достигает 95–96%. Получаемый продукт имеет молекулярную массу 170–280, содержит 3–27% олефинов; коксуемость его 2–4%.

Способы «б» и «в» пока применяются ограниченно или не вышли из стадии пилотных испытаний («в»), причем последний способ наиболее перспективен, как экологически более чистый.

Ниже приведены характеристики получаемой «синтетической» нефти:

Плотность, кг/м ³	865
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	3
Выкипает, % (об.):	
до C ₅	4
C ₅ –195 °С	18
195–345 °С	47
345–500 °С	31
Содержание, %:	
серы	0,08
азота	0.03

В исходном битуме содержится умеренное количество ванадия, причем почти весь он сосредоточен в золе, из которой может быть выделен известным методом.

В результате переработки природных битумов получают следующие продукты:

- газ углеводородный C_1-C_4 в количестве 8–9% на битум, в том числе при коксовании – 4–5%, при гидроочистке – 1–2% и при переработке «синтетической» нефти – 2–3%;

- кокс замедленного коксования в количестве 25–30% на битум (если коксование непрерывное в кипящем слое, то выход кокса меньше 20–25%; кокс идет дальше на газификацию с отбором синтез-газа, его очисткой и затем синтезом углеводородов C_1-C_{30} или метанола;

- гидроочищенный бензин в количестве 15–20% на битум (компонент «синтетической» нефти);

- гидроочищенное дизельное топливо в количестве 45–50% на битум (компонент «синтетической» нефти);

- гидроочищенный вакуумный газойль в количестве 25–30% на битум (компонент «синтетической» нефти).

Технологии получения топлив и масел из природных битумов только начинают использоваться в переработке органических веществ. Быстрое внедрение этих технологий будет достигнуто только тогда, когда цены на нефть и газ сильно возрастут в 3–5 раз и более.

В настоящее время мировой опыт базируется примерно на 20 процессах облагораживания природных битумов, месторождения которых находятся на различных стадиях освоения [17]. Однако если рассматривать проекты, вышедшие на промышленный уровень, то необходимо констатировать, что применяются технологии, традиционно используемые для переработки тяжелых остатков: коксование, гидрогенизация, деасфальтизация.

В настоящее время идет дискуссия по поводу выбора оптимального пути повышения соотношения водород: углерод. Многие исследователи, в частности специалисты Foster Wheeler, считают перспективным применение замедленного коксования. Преимущество процесса – отсутствие производства водорода, что заметно снижает капитальные вложения. Однако невысокое качество продуктов по содержанию серы, непредельных углеводородов, проблемы с применением низкосортного угля все более ограничивают использование данной технологии.

Идея по созданию комплексов по совместной добыче и переработке высоковязких нефтей и природных битумов, территориально близко расположенных или совпадающих в плане с переработкой, обсуждается и в российской печати [1–18]. Предлагаются различные схемы по комплексной переработке сырья с получением не только традиционных много-тоннажных продуктов (растворителей, дизельного топлива, масел, битума) и малотоннажных (лаков, мастики, смягчителей резинотехнических изделий) продуктов, но и нетрадиционных – нефтяных сульфоксидов и сульфонов.

На комплексе нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов «ТАНЕКО» в г. Нижнекамске республики Татарстан в 2013 году в режим комплексного опробования была введена первая комбинированной установки гидрокрекинга. Переработка нефти на «ТАНЕКО» в текущем году должна привесить 8,5 миллионов тонн. Приоритетным инвестиционным проектом ОАО «ТАИФ-НК» является производство комплекса по глубокой переработке тяжелых остатков нефтеперерабатывающего завода на основе процесса Veba Combi Cracking. Реализация проекта позволит увеличить глубину переработки нефти до уровня не ниже 95%, увеличить производство дизельного топлива, прямогонного бензина и углеводородных газов для нефтехимии. При этом планируется исключение выпуска всех видов мазута, гудрона и вакуумного газойля. С установкой данного комплекса связываются и перспективы переработки тяжелой высоковязкой нефти, добыча которой ведется в настоящее время на Ашальчинском месторождении. Так на Ашальчинском месторождении в 2013 году извлечено 145 тысяч тонн этого сырья, всего же здесь добыто 326 тысяч тонн сверхвязкой нефти.

Для решения вопроса переработки, рационального и экономного использования тяжелых нефтей и природных битумов в качестве альтернативного углеводородного сырья необходимо не просто улучшать известные углубляющие процессы (термический, каталитический и гидрокрекинг), а необходимо знать состав сырья и возможные его превращения в различных физических и химических процессах. Только с этих позиций можно изменить отношение к существующим технологиям нефтепереработки и к созданию новых.

5.2. Температурно-вязкостные характеристики сверхтяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Целенаправленное изучение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы в Республике Татарстан начато в еще в 1970 году. Опытно-промышленная разработка тепловыми методами велась на Сугушлинском, Мордово-Кармальском, Ашальчинском, Горском и других месторождениях. Начиная с 1978 года полигоном для отработки новых технологий добычи стали Мордово-Кармальское и Ашальчинское месторождения. В 1992 году годовая добыча сверхтяжелой нефти достигла на них 23 тыс. т. Однако в 1993 году Ашальчинское месторождение было законсервировано. Добыча велась только на Мордово-Кармальском месторождении, где благодаря использованию метода внутрислоевого горения с помощью термогазового генератора было добыто около 200 тыс. т нефти. С начала текущего десятилетия предпринимались попытки начать разработку данного месторождения с применением зарубежных, в основном канадских, технологий. В июне 2001 года в разработку было вновь введено Ашальчинское

месторождение, но из-за недостатка средств эти работы были прекращены. В 2006 году «Татнефть» возобновила опытно-промышленную разработку месторождения по собственной парогравитационной технологии с применением горизонтальных скважин [21, 115]. В настоящее время с применением термогравитационного метода добыча нефти на Ашальчинском месторождении ведется на уровне 53 тонн в сутки и более [4].

Свойства нефти в пределах месторождения изменяются в широких пределах: плотность – от 951 до 1070 кг/м³, вязкость при пластовой температуре (8 °С) достигает 44027 мПа·с, содержание смол в нефти от 20,2 до 91,5%, асфальтенов – от 6,5 до 18,1%, парафина – от 0,09 до 0,7% [153]. Добыча, транспорт и переработка такой нефти сопряжена с определенными сложностями из-за особенностей ее состава и свойств, в частности, реологических. Вязкость является важной физической константой, определяющей характер нефти и ее эксплуатационные свойства, и в значительной степени определяется структурой и молекулярной массой составляющих нефть углеводородов.

В связи с неоднородностью состава и свойств тяжелой нефти по площади и разрезу Ашальчинского месторождения, представляло интерес провести исследования ее реологических свойств от температуры. Температурно-вязкостные характеристики нефти важно знать не только при выявлении ее химической природы, но и при адаптации современных тепловых технологий добычи к конкретным условиям залежи, а также при ее транспортировке и переработки.

Таблица 5.1. Характеристика добываемых нефтей и экстрактов из песчаников уфимского яруса Ашальчинского месторождения

№ скв.	Глубина отбора, м	Сод. в породе, мас.%	Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание		Компонентный состав, мас.%				
				S _{общ.} , мас.%	VO-порфиринов мг/100 г	УВ (мас-ла)	Смолы		Всего смол	Асф.
						СБ	ССБ			
Добываемые нефти										
82	75–97,6	–	0,9472	2,84	36,9	65,4	17,2	10,7	27,9	6,7
75	73–77	–	0,9779	4,13	76,1	62,2	18,6	11,3	29,9	7,9
Экстракты из пород										
458	97	13,8	0,9753	4,80	99,2	52,3	27,1	13,9	41,0	6,7
то же	98	11,6	0,9837	4,79	103,5	51,5	27,9	13,9	41,8	6,7
–*	105	13,9	0,9789	4,20	66,6	51,5	24,5	13,5	38,0	10,5
4796'	1170–1177	5,4	0,9544	3,66	69,3	57,2	25,3	8,7	34,0	8,8

Примечание: УВ – углеводороды, СБ – смолы бензолные, ССБ – смолы спиртобензолные, АСФ – асфальтены, * – Нефть из турнейского яруса.

Объектом исследования служили образцы тяжелой нефти из разных скважин и нефтенасыщенных пород из продуктивной толщи (табл. 5.1). Реологические свойства тяжелой нефти из скв. 82 и 75 и экстрактов из пород (скв. 458) из интервала глубин 97–105 м исследовали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» по ГОСТ 25276-82 с использованием коаксиальных цилиндров, обеспечивающих высокую однородность напряженного состояния исследуемых образцов. Исследования выполнены в температурном интервале от 10 до 90 °С. Определение кинематической и расчет динамической вязкости проводили по ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94).

Зависимости, приведенные на рис. 5.3 указывают на монотонное повышение вязкости тяжелой нефти из разных скважин при снижении температуры. Тем не менее, для исследованных образцов нефтей наблюдаются различия в температурных интервалах начала увеличения их вязкости. Так, для наиболее легкой нефти из скв. 82 увеличение вязкости наблюдается в области температур 30–40 °С. Для других исследованных нефтей заметное увеличение вязкости происходит в области более высоких температур – 50–60 °С, что связано с отличительными особенностями их состава. Нефть из скв. 82 характеризуется достаточно высокой плотностью 0,9472 г/см³, в компонентном составе на долю масел приходится 65,4%, содержание смол – 27,9%, асфальтенов – 6,7%. Отличительной особенностью данной нефти является присутствие в ней алканов нормального и изопреноидного строения, по относительному распределению которых она относится к химическому типу А².

Более высокой вязкостью обладают нефтяные экстракты из пород (скв. 458) с глубин 97, 98 и 105 м и добываемая пластовая нефть из скв. 75,

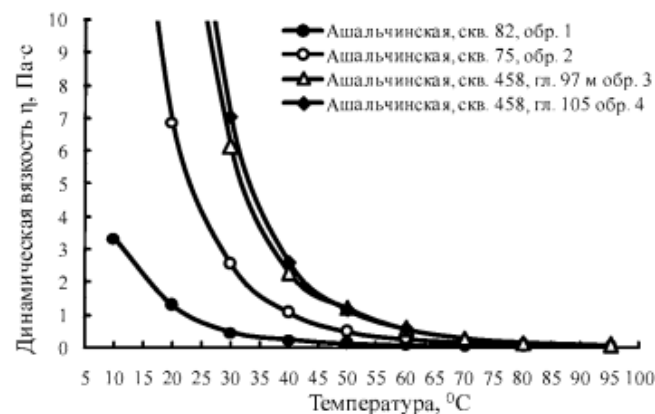


Рис. 5.3. Зависимости динамической вязкости нефти Ашальчинского месторождения из разных скважин от температуры

относящиеся к химическому типу Б². В отличие от менее вязкой нефти типа А² (скв. 82), в них практически отсутствуют n-алканы и фракции легких углеводородов. Известно, что главной причиной возрастания вязкости различных нефтей при постоянной температуре является увеличение в их составе парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ, отличающихся высокими молекулярными массами и сложным строением. Поскольку различия в содержании смол и асфальтенов для нефтей двух типов из скважин 82 и 75 не столь существенны (табл. 5.1), то можно полагать, что характерные различия в температурных зависимостях их вязкости обусловлены, главным образом, наличием или отсутствием в них n-алканов. В составе экстрактов из пород (скв. 458) более 40% приходится на смолисто-асфальтеновые компоненты, что оказывает определенное влияние и на их реологические свойства, по которым они отличаются от нефтей из продуктивных скважин. Несмотря на заметные различия в компонентном составе и физико-химических свойствах, практически все исследованные образцы представляют собой сложно структурированные системы, обладающие как внешними, так и внутримолекулярными слабо построенными структурами, определяющими их реологические свойства. Различный характер деформаций в исследуемых образцах виден из зависимостей динамической вязкости исследованных образцов нефти от напряжения сдвига при температурах от 10 до 90 °С (рис. 5.4–5.6).

Общая динамика разрушения их структур наблюдается уже при температурах 20–30 °С и незначительных напряжениях сдвига 70–100 Па. Имеющиеся различия в характере изменения динамической вязкости мо-

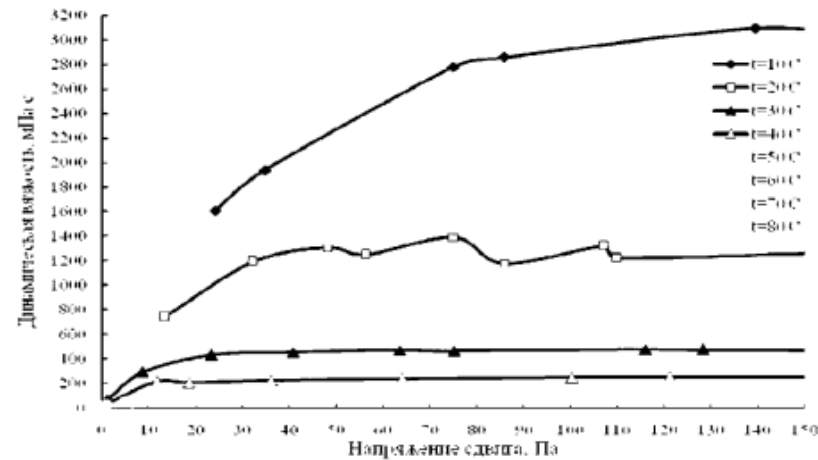


Рис. 5.4 Зависимость динамической вязкости ашальчинской нефти (скв. 82, тип А²) от напряжения сдвига при различных температурах

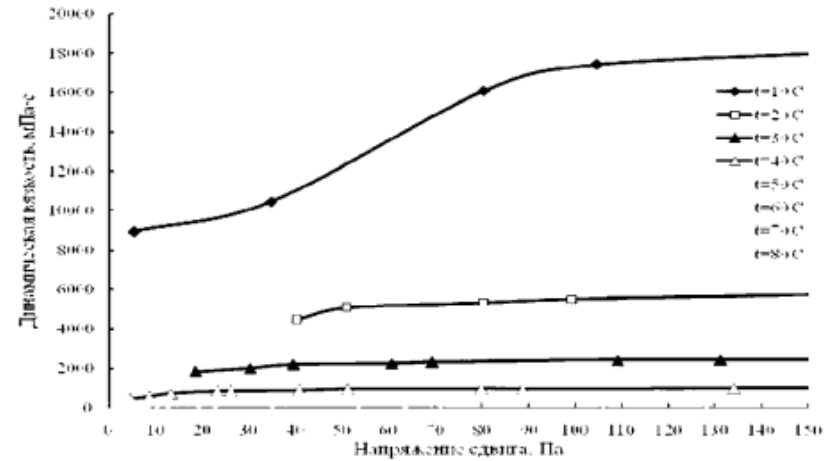


Рис. 5.5. Зависимость динамической вязкости ашальчинской нефти (скв. 75, тип Б²) от напряжения сдвига при различных температурах

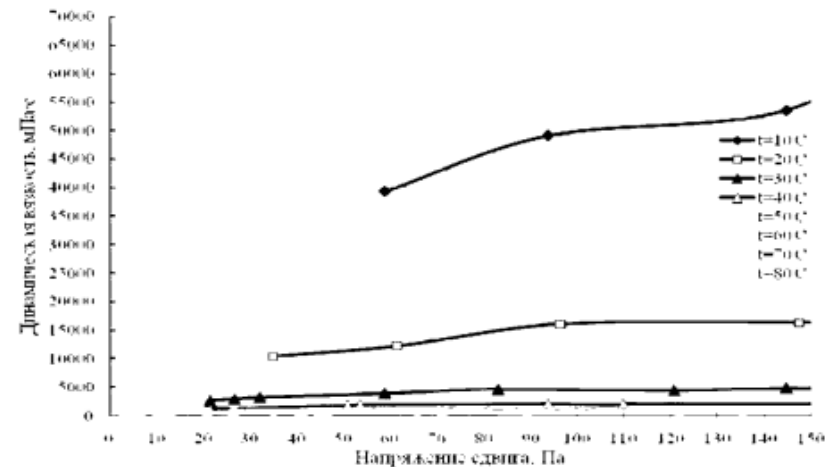


Рис. 5.6. Зависимость динамической вязкости экстракта из пород (скв. 458, тип Б²) от напряжения сдвига при различных температурах

гут быть объяснены различиями в их строении, что определяет несколько иной механизм структурирования этих сложных нефтяных систем. Так, кристаллы парафина в нефти из скв. 82 могут выступать в качестве за-

родышеобразователей в нефтяной дисперсной системе, что способствует появлению сложных надмолекулярных образований. Это приводит к отличительным особенностям изменения структурно-механических свойств данной нефти, по мере понижения температуры застывания системы. Вторичное разрушение внутримолекулярных структур отмечено при температурах 55–75 °С, что близко к температуре плавления твердых парафинов. Переход от аномального к ньютоновскому течению, в данном случае, происходит при напряжении сдвига от 30 до 70 Па. При температуре от 80 °С и выше все образцы нефтей проявляют пластические свойства ньютоновских жидкостей. При температурах 30–50 °С нефть ведет себя как высокопластичная жидкость, а при 10–20 °С как псевдопластичная. Неньютоновские свойства нефти оказывают существенное влияние на коэффициент вытеснения нефти водой и нефтеотдачу пласта при его разработке.

Полученные результаты подтверждают приведенные в работе [65] данные о том, что для тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана наблюдаются предельные напряжения сдвига, проявляющиеся в снижении вязкости до некоторого предела при достижении определенной величины градиента скорости, что означает начало разрушения имеющихся в нефтяной системе структур при достижении определенного напряжения сдвига. Особенно явно структурно-механические свойства жидкостей проявляются при низких вязкостях, достигающих величин более 10 Па·с.

Таким образом, на примере образцов нефтей, отобранных из скважин и экстрактов из пород Ашальчинского месторождения выявлены зависимости изменения их вязкости при различных температурах и напряжениях сдвига. Показано, что степень структурирования и механическая прочность исследованных флюидов под действием тепла определяется в значительной степени химическим составом, а именно, содержанием n-алканов и смолисто-асфальтеновых веществ, отражающим степень их природной преобразованности. Эти особенности состава находят свое отражение в коллоидно-химических изменениях системы на уровне межмолекулярных взаимодействий. Зависимость вязкости нефти при различных температурах от напряжения сдвига или градиента давления необходимо учитывать при решении задач по фильтрации сверхтяжелых нефтей в пористой среде при разработке месторождений с применением тепловых методов, а также при их транспортировке и добыче.

5.3. Потенциал высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения как сырья для нефтепереработки

Вопрос о возможности получения ценных продуктов из тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана, возник еще в середине 70-х годов.

В то время их запасы были оценены примерно в 7 млрд т. В ряде работ [8–24] было показано, что мы имеем дело с новым видом комплексного, многоцелевого углеводородного сырья.

В соответствии с Единой Унифицированной Программой исследования нефтей, как сырья для нефтепереработки, был определен фракционный состав тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения (рис. 5.7). Исследованный образец нефти характеризуется плотностью 0,9715 г/см³ и следующим групповым составом: масла 54,4%, смолы бензольные 24,2%, смолы спиртобензольные 13,3%, асфальтены 7,5%, с содержанием механических примесей 0,6% и общим содержанием воды 2,5%. По химической классификации Ал.А. Петрова [45] нефть относится к типу Б², который показывает преобладание в её составе разветвленных алканов над нормальными, с общим содержанием наftenов до 60%. Согласно ГОСТ Р 51858-2002 данная нефть имеет высокую плотность и относится к битуминозному типу. К нефтям этого типа относятся тяжелые нефти с плотностью более 0,8993 г/см³. По технологической классификации нефтей ГОСТ 912-66, шифр ашальчинской нефти следующий: Ш Т₃ М₁ И₂ П₁, что указывает на её высокий потенциал для производства минеральных масел.

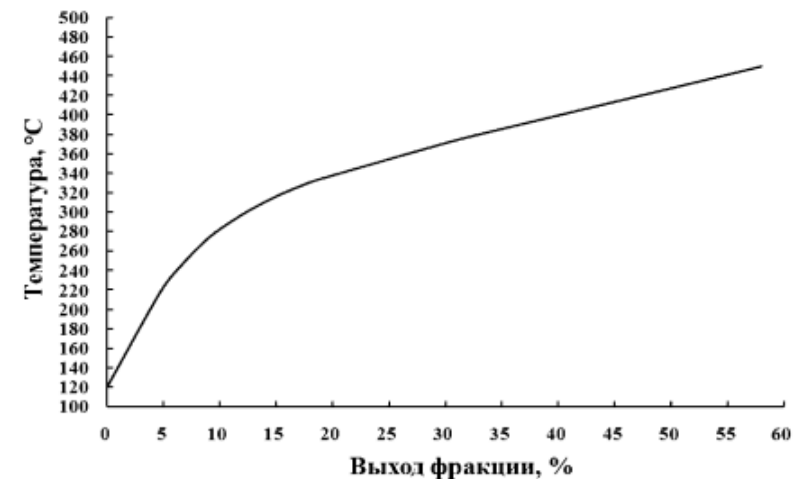


Рис. 5.7. ИТК нефти Ашальчинского месторождения

Температура начала кипения исследуемой нефти 120 °С. В нефти практически отсутствуют легкие бензиновые и керосиновые фракции. Содержание дизельной фракции 200–350 °С достигает 25%, а выход широкой масляной фракции 350–450 °С составляет 22%. Обращает на себя

внимание высокий выход мазута – 78% и гудрона – 34%. Общие свойства прямогонных фракций нефти представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Общие свойства прямогонных фракций ашальчинской нефти

Температура выкипания фракции, °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	Коэффициент преломления, n_D^{20}	Молекулярная масса, а.е.м.	Содержание серы, %	Вязкость кинематическая, м ² /с		
					при 20 °С	при 50 °С	при 100 °С
120–200 (бензиновая)	0,7549	1,4205	135	–	1,1	0,8	–
120–240 (керосиновая)	0,7929	1,4384	155	–	2,6	1,9	–
200–350 (дизельная)	0,8741	1,4752	215	3,7	8,5	5,1	–
350–450 (масляная)	0,9552	1,5305	335	3,9	–	45,8	8,9

С увеличением температуры кипения фракций закономерно увеличиваются плотность, показатель преломления, молекулярная масса и кинематическая вязкость в зависимости с градиентом по температуре. Высокая плотность топливных фракций нефти выходит за характерные пределы плотности у аналогичных фракций традиционных нефтей: бензиновая 0.710–0.750 г/см³, керосиновая 0.750–0.780 г/см³, дизельная 0.800–0.850 г/см³. Это может косвенно свидетельствовать о большем содержании в их составе ареновых и циклоалкановых соединений. Кинематическая вязкость фракций нефти так же превосходит значения соответствующие фракциям легких нефтей. Вместе с тем индекс вязкости узких масляных фракций в интервале температур кипения 350–450 °С достаточно высок и изменяется в пределах от 108 до 116. Необходимо так же отметить неудовлетворительно высокое содержание серы, как в самой нефти, так и в её фракциях.

На рис. 5.8 представлены зависимости выходов отдельных углеводородных фракций, полученных вытеснительной хроматографией на силикагеле АСКГ, от показателя преломления, позволяющие рассчитать компонентный состав прямогонных фракций ашальчинской нефти.

К парафино-нафтеновым (ПН) углеводородам относили углеводороды с показателем преломления n_D^{20} до 1,4800, ароматические углеводороды в свою очередь условно делили на три группы: «легкие» с n_D^{20} 1,4800–1,5300, «средние» – 1,5300–1,5500 и «тяжелые» свыше 1,5500. С увеличением температуры кипения фракций снижается содержание парафино-нафтеновых углеводородов от 99% для фракции 120–240 °С до 42% во фракции 200–350 °С (рис. 4.8). Резко возрастает содержание ароматических углеводородов при переходе от фракции 200–350 °С (60%) к фракции 350–450 °С (99%).

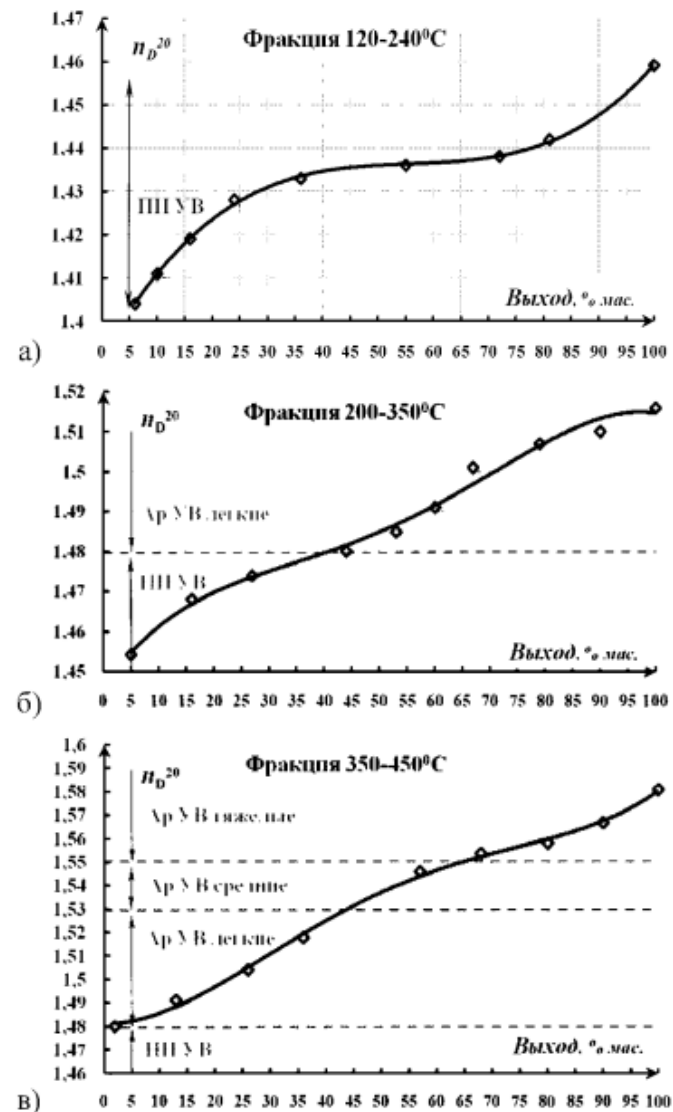


Рис. 5.8. Зависимости выходов углеводородных фракций от их показателя преломления

Исследование углеводородного состава нефти и её фракций проводили методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии на газожидкостном хромато-масс-спектрометре PerkinElmer TurboMass Gold

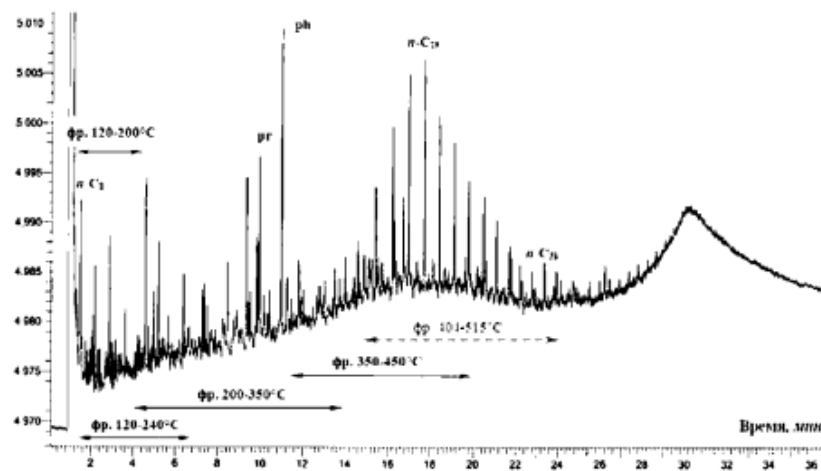


Рис. 5.9. Хроматограмма ашальчинской нефти с дифференциацией областей кипения отдельных фракций

GS/MS. Так, хроматограмма ашальчинской нефти (рис. 5.9) отличается от хроматограмм легких нефтей отсутствием углеводородов в низкипящей области, *n*-алканов и в заметных количествах изопреноидных алканов. Высокипящая область хроматограммы имеет нафтеновый фон, где доминируют пентациклические алканы состава C_{27} – C_{38} . При сопоставлении хроматограмм нефти и ее фракций заметно налегание температур кипения последних.

По данным газовой хромато-масс-спектрометрии в составе фракций 220–300 °С, характеризующих среднюю часть нефти, практически отсутствуют *n*-алканы, основные пики на хроматограммах принадлежат изопреноидным углеводородам регулярного строения состава C_{14} – C_{20} , высокие пики – пристан *pr* (C_{19}) и фитан *ph* (C_{20}). В области кипения фракции 120–200 °С были обнаружены и другие высокооктановые компоненты, такие как метилбензол и этилбензол, 1-метил-1-пропилбензол. В составе масляной фракции 350–450 °С, судя по хроматограмме, присутствуют *n*-алканы состава C_{26} – C_{31} . Это указывает на неудовлетворительные низкотемпературные свойства масел и на необходимость включения в схему переработки процесса депарафинизации. В данной фракции в высоких концентрациях так же содержатся высокомолекулярные пентациклические структуры – гопаны состава C_{27} – C_{35} , наиболее же высокие концентрации приходится на адриантан C_{29} и гопан C_{30} .

В составе бензиновой фракции 120–200 °С (рис. 5.10) практически отсутствуют в заметных концентрациях углеводороды нормального строения, ее состав предопределен циклопентановыми и структурами

изопреноидного строения. Для получения высококачественного бензина, полученные топливные фракции необходимо подвергнуть гидроочистке с целью удаления серы, азота, кислорода, смолистых соединений. После гидроочистки бензиновая и керосиновая фракция ашальчинской нефти будет представлять собой ценное сырье, содержащие легкие изопарафиновые углеводороды, для производства синтетического каучука, алкила-

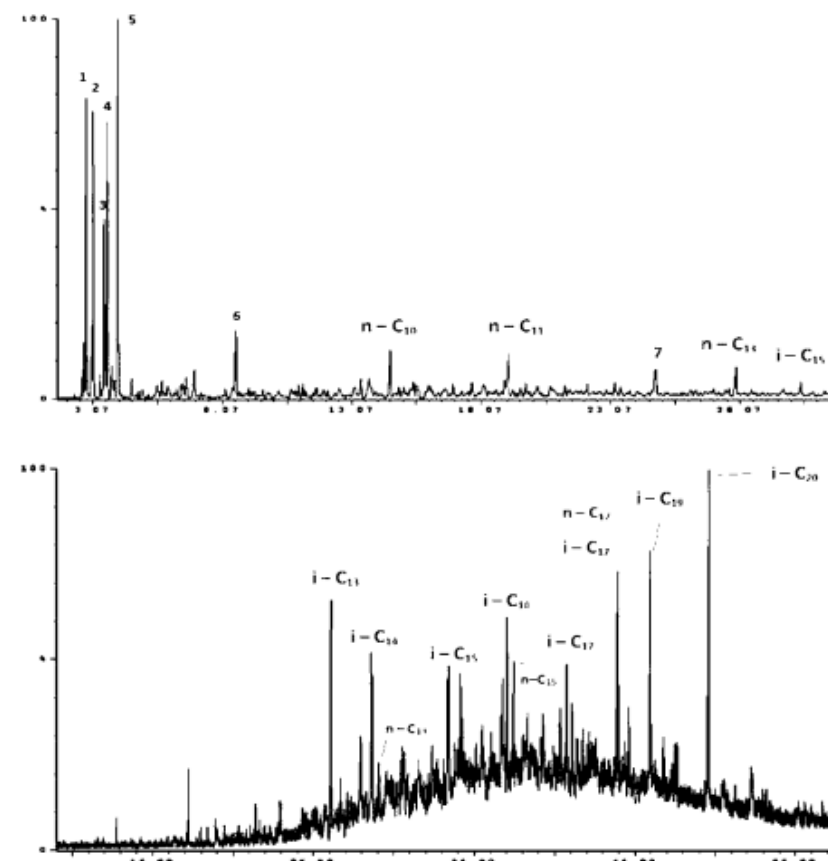


Рис. 5.10. Хроматограммы дистиллятных фракций ашальчинской нефти: а) фракция 140–220 °С, (1–2, 4-диметилгексан, 2–1,2,4-триметилциклопентан, 3–1,2,4-триметилциклопентан, 4–1,2,3-триметилциклопентан, 5–2-метилгептан, 6–1,2-диметил-3-этилциклопентан, 7–1-метил-3-пропилбензол; б) фракция 220–300 °С, *i*- C_{13} –2,9-диметилундекан, *i*- C_{14} –2,10-диметилундекан, *i*- C_{15} –2,6,10-триметилдодекан, *i*- C_{16} –2-метилпентадекан, *i*- C_{17} –3-метилгексадекан, *i*- C_{18} –3-метилгептадекан, *i*- C_{19} –2,4,6,8-тетраметилпентадекан, *i*- C_{20} –2,6,10,14-тетраметилгексадекан

та – высокооктанового компонента к автомобильным бензинам. Правда процесс гидроочистки не так уж дешев, и у него есть еще один недостаток: эта операция практически не изменяет углеводородный состав фракций, однако в случае бензиновой и керосиновой фракции ашальчинской нефти в этом нет необходимости. Характерной особенностью состава дизельной фракции нефти, выкипающей с 220 до 300 °С является высокая концентрация в ее составе углеводородов тритерпанового ряда, что заметно снижает цетановое число топлива, уменьшая время задержки его самовоспламенения, низкое содержание высокомолекулярных n-алканов положительно сказывается на его низкотемпературных свойствах.

Интерес к детальному изучению индивидуального углеводородного состава высококипящих фракций нефти (общее содержание фракции 300–450 °С в нефти – 41%) обусловлен их все большим вовлечением в современные инновационные технологии переработки нефти. С помощью масс-спектрометрии, удалось произвести расшифровку 81 нефтяных углеводородов на хроматограммах фракций с температурами кипения в интервале от 300 до 450 °С (рис. 5.11). Эти углеводороды элюируются 68 пиками, из которых только 33 соответствуют индивидуальному углеводороду, остальные представляют собой смесевые пики 2–7 соединений. Количественное распределение таких соединений, выходящих одним пиком, отражает своеобразие исследуемого объекта, и знание возможного места элюирования определенного углеводорода во фракции, даже в смеси с другими, также представляет интерес для дальнейших поисков закономерностей распределения углеводородов в нефтях.

Характерной особенностью парафинафтеновых углеводородов широкой масляной фракции 300–420 °С является высокая концентрация алканов нормального строения C_{16} – C_{34} , нафтеновые углеводороды на хроматограмме выходят в виде горба с многочисленными пиками. Парафинафтеновые углеводороды представлены главным образом нафтеновыми углеводородами с различным числом колец с длинными алкильными заместителями, в то время как ароматические углеводороды, в высококипящих фракциях, состоят в основном из полициклических нафтоароматических структур с короткими боковыми цепями.

Одним из основных желаемыми компонентами масляных фракций нефти являются нафтеновые углеводороды, улучшающие вязкостно-температурные характеристики масла. Основная часть ароматических углеводородов в масляных фракциях нефти представляет собой нафтоароматические соединения с меньшим числом атомов углерода в боковых цепях. Присутствие в составе масла бициклических структур приводит к росту вязкости, незначительному снижению индекса вязкости и улучшению низкотемпературных свойств. Высокое содержание ароматических соединений в масляных фракциях 300–420 °С и 420–450 °С (табл. 5.7) делает невозможным использование для их облагораживания традиционных технологий

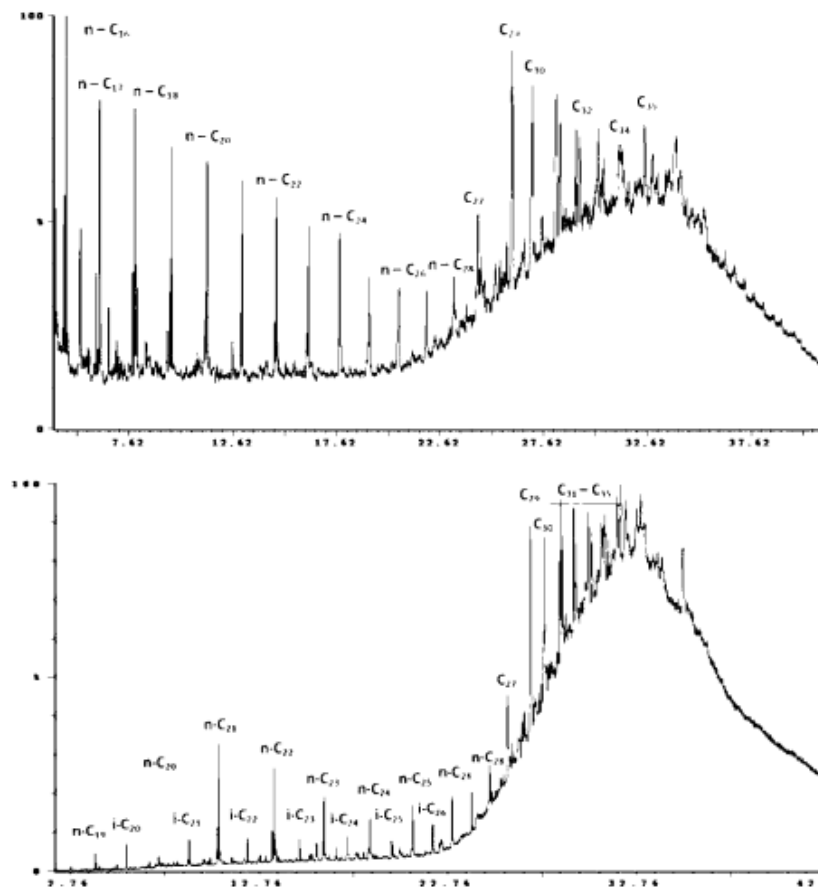


Рис. 5.11. Хроматограммы дистиллятных фракций ашальчинской нефти: а) фракция 300–420 °С, i-C – изопреноидные алканы, C_{27} – трисноргопан, C_{30} – норгопан (адиантан), C_{30} – C_{35} – пентациклические терпаны (гопаны); б) фракция 420–450 °С, i- C_n – метилзамещенные изомеры

селективной и серноокислотной очистки, т.к. это приведет к переводу значительного количества углеводородов масляной фракции в экстракт – трудно утилизируемый побочный продукт процесса. Таким образом, невозможно использовать сочетание процессов селективной очистки и гидроочистки, которое широко используется в производстве масел из сернистых и тяжелых нефтей на современных нефтеперерабатывающих заводах.

В процессах получения высококачественных базовых масел хромато-масс-спектрометрический анализ является необходимым инструментом,

так как позволяет определять углеводородный состав на молекулярном уровне и знание этого состава позволяет прогнозировать наиболее рентабельные процессы их очистки, с оптимальным выбором селективных растворителей и состава катализаторов в экстракционных и каталитических процессах их облагораживания. Углубленное исследование углеводородного состава дистиллятных фракций дает возможность правильно оценить нефть в отношении направления ее переработки для рентабельного получения товарных нефтепродуктов и ценного сырья для нефтехимических процессов. Знание углеводородного состава высоковязкой нефти и ее дистиллятных фракций позволяет также решать главные вопросы освоения тяжелого вида углеводородного сырья: обосновывать использование тех или иных методов добычи, проводить сортировку сырья и определять варианты и схемы переработки.

В соответствии с Единой Унифицированной Программой исследования нефтей, для оценки структурно-группового состава фракций выкипающих выше 220 °С, разработан метод *n-d-M*, позволяющий определить распределение углеводородных атомов по ароматическим, нафтеновым и парафиновым структурам (табл. 5.3). К классу ароматических углеводородов условно относят соединения, содержащие хотя бы одно ароматическое кольцо, к классу нафтеновых углеводородов – содержащие хотя бы одно нафтеновое кольцо, к классу парафиновых углеводородов – не содержащие ни ароматического, ни нафтенового кольца, ни непредельных связей. В результате расчетов смесь углеводородов, составляющих исследуемую нефтяную фракцию, представляют в виде одной «усредненной молекулы».

Таблица 5.3. Структурно-групповой состав фракций по методу *n-d-M*

Температура выкипания фракции, °С	Массовая доля углерода, %				Число колец в «средней молекуле»		
	C_x	$C_{ар}$	C_n	C_a	K_0	$K_{ар}$	K_n
220–300	62,5	4,7	57,8	37,5	1,6	0,1	1,5
220–320	57,3	5,7	51,6	42,7	1,7	0,15	1,55
300–320	75,9	13,4	62,5	24,2	1,9	0,3	1,6
320–350	55,6	16,4	39,2	44,4	1,8	0,5	1,3
320–380	58,7	19,1	39,6	41,3	2,0	0,6	1,4
350–420	51,9	22,6	29,4	48,0	2,2	0,8	1,4
380–420	52,6	26,1	26,5	47,4	2,4	1,0	1,4
420–450	31,1	30,2	0,9	68,9	2,6	1,4	1,2

Примечание. Массовая доля углерода: C_x – в кольчатых структурах, $C_{ар}$ – в ароматических кольцах, C_n – в циклоалкановых структурах, C_a – в алкильных заместителях. Число колец в «средней молекуле»: K_0 – общее число, $K_{ар}$ – ароматических колец, K_n – циклоалкановых колец.

Существует два метода интерпретации результатов структурно-группового анализа. Первый состоит в определении числа углеродных атомов в ароматических (% $C_{ар}$), нафтеновых (% C_n) и парафиновых (% C_a) структурах, причем все выражают в расчете на 100 углеродных атомов образца. Другой метод интерпретации заключается в определении числа колец (или цепей) в гипотетической «усредненной молекуле» образца. В силу известной условности этих методов они не могут дать исчерпывающего представления о химической природе масла.

В исследованных фракциях, выкипающих до 420 °С, преобладают нафтеновые структуры. С увеличением температуры кипения фракций повышается количество углерода в ароматических молекулах с уменьшением углерода в нафтеновых молекулах, увеличение общего числа колец происходит за счет появления ароматических структур. В насыщенной части масляных фракций с увеличением температуры кипения алифатическая часть средней молекулы увеличивается, циклическая часть, соответственно уменьшается. Обращает на себя внимание изменение содержания углеродных атомов в нафтеновых структурах фракций и среднее число нафтеновых колец в этих фракциях. С повышением температуры кипения от фракций 300–320 °С до 350–420 °С доля углеродных атомов в нафтеновых структурах резко уменьшается (62,5% масс и 32,5% масс соответственно), в то время как среднее число нафтеновых колец меняется слабо (1,6 и 1,5). Это, можно объяснить тем, что во фракции 350–420 °С увеличивается количество (пятичленных колец) полициклических ароматических углеводородов; 16,4–26,1% углерода находится в ароматических циклах; в «усредненной» молекуле масла содержится 0,5–0,8 ароматических колец. Увеличение ароматических циклических соединений и уменьшение числа атомов углерода в боковых цепях ведет к сильной зависимости вязкости фракции от температуры, и как следствие к снижению индекса вязкости.

Исследование структурного состава полученных фракций ашальчинской нефти проводили методом инфракрасной спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре «Tensor-27» (Bruker), с определением относительной интенсивности полос поглощения, характерных для колебаний парафиновых структур при 720 см⁻¹ (метиленовые группы $CH_2 > 4$), ароматических структур при 1600 см⁻¹ (C=C связи), кислородсодержащих соединений: при 1710 см⁻¹ (карбонильные C=O-группы в кислотах), 1740 см⁻¹ (карбоксилатные COO-группы в эфирах), при 1030 см⁻¹ (сульфоксидные S=O-группы), с последующим расчетом спектральных коэффициентов (табл. 5.4).

Исследованные фракции нефти по данным ИК-Фурье спектроскопии отличаются различной интенсивностью характеристических полос в спектрах и характеризуются различными значениями спектральных коэффициентов (табл. 5.4). Наиболее высоким уровнем ароматичности (C_1)

характеризуется фракция 200–350 °С, что подтверждается данными компонентного состава (рис. 5.2) и свидетельствует о высоком содержании в ней ароматических структур. Наименьшее содержание парафиновых фрагментов (C_4) наблюдается во фракции 350–450 °С. Доля осерненности (C_5), отражающая долю S=O-связей в сульфоксидных фрагментах, во фракциях достаточно высока, за исключением фракции 200–350 °С. Наиболее высокий показатель «алифатичности», показывающий долю C–H-связей в алифатических структурах по отношению к ароматическим C=C-связям, зафиксировано во фракциях 120–200 °С и 120–240 °С.

Таблица 5.4. Характеристика фракций ашальчинской нефти по данным ИК Фурье спектроскопии

Температура выкипания фракции, °С	Пиковая интенсивность в максимуме поглощения v, см ⁻¹							Спектральные коэффициенты*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Нефть	0,021	0,032	0,094	0,682	0,400	0,071	0,082	11,4	0,47	5,86	51,2	1,04
120–200	0,022	0,021	0,028	0,710	0,402	0,054	0,049	5,71	0,29	5,66	161	0,76
120–240	0,024	0,017	0,030	0,710	0,401	0,057	0,050	6,00	0,24	5,65	150	0,80
200–350	0,016	0,018	0,058	0,801	0,455	0,055	0,036	16,1	0,22	5,68	84,6	0,69
350–450	0,008	0,013	0,052	0,547	0,302	0,048	0,051	10,2	0,24	5,52	67,8	0,88

* Спектральные коэффициенты: $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$ (алифатичности); $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности).

Характерной особенностью светлых фракций ашальчинской нефти является высокая концентрация в них разветвленных алканов, непредельных углеводородов и алкилбензолов. Содержание алкенов снижается с увеличением средней температуры кипения фракций, их наличие характерно для продуктов крекинга, что свидетельствует о деструктивных методах добычи данной нефти и служат основной причиной низкого качества топливных фракции. К недостаткам топливных фракций так же можно отнести большое содержание серы, и высокие показатели вязкости, характеризующие прокачиваемость полученных на их основе топлив. Вместе с тем изоалканы и алкилбензолы содержащиеся в топливных фракциях имеют высокие октановые числа. Целесообразнее для фракций от 120 до 300 °С применение процесса гидроочистки с последующим фракционированием на более узкие фракции 120–140 °С (сырьё для производства бензола) и 120–240 °С (высокооктановый компонент бензиновых и керосиновых фракций).

Общая дизельная фракция 200–350 °С из ашальчинской нефти, с выходом 25%, вследствие своего углеводородного состава (практическое отсутствие парафиновых углеводородов и высокое содержание серы) обладает низким значением цетанового числа, в сравнении с дизельным топливом из традиционных нефтей. Поскольку наиболее высокими цетановыми числами обладают нормальные парафиновые углеводороды, причем с повышением их молекулярной массы оно повышается, а по мере разветвления – снижается. Таким образом, для получения дизельного топлива из фракции ашальчинской нефти 200–350 °С, после обязательной стадии гидроочистки (ввиду большого содержания серы) необходимо компаундирование присадками или компонентами, повышающими цетановое число. Преимуществом же дизельной фракции ашальчинской нефти является практическое отсутствие в её составе высокомолекулярных n-алканов, что может свидетельствовать о хороших низкотемпературных свойствах. Фракция нефти 350–450 °С, несмотря на высокий их выход, являются наименее ценным сырьем для установок каталитического крекинга ввиду больших концентраций в их составе полициклических ароматических углеводородов и серы, что приводит к высокой коксуемости и к резкому снижению активности используемых в процессе катализаторов.

Физико-химические характеристики и углеводородный состав вакуумных фракций нефти указывают на возможность получения из них высококачественных базовых масел. Сопоставление данных углеводородного, структурно-группового и компонентного анализа свидетельствует о том, что во фракции 350–450 °С, парафинонафтенковые соединения представлены главным образом высокомолекулярными алканами и нафтеновыми углеводородами с различным числом колец, в то время как ароматические углеводороды состоят преимущественно из полициклических нафтеноароматических структур с короткими боковыми цепями. Достаточно большое содержание ароматических углеводородов в высокотемпературных фракциях, приводит к заключению о невозможности использования для улучшения их качественного состава, традиционных процессов селективной очистки, т.к. будет безвозвратно потеряна значительная их часть. Экстракционные процессы очистки селективными растворителями целесообразнее использовать для маловязких фракций с температурами кипения до 350 °С. Тем не менее базовые масла, полученные перколяционным методом (в качестве адсорбента использовали крупнозернистый силикагель марки АСКГ и отбеливающую глину) из высокотемпературных масляных фракций ашальчинской нефти, характеризовались меньшей кинематической вязкостью по сравнению с исходными фракциями, но большими значениями ИВ. Этот факт можно объяснить тем, что полициклические ароматические углеводороды, удаленные в процессе очистки, обладают значительно большей вязкостью, чем нафтеновые углеводороды. В то

время как очистка фракции 300–350 °С незначительно отразилась на ее вязкостных характеристиках.

Высокое содержание смол и ароматических углеводородов с отрицательным индексом вязкости в высококипящих масляных фракциях, а также большое содержание серы (от 2 до 6%) указывает на необходимость включения в схему получения масел на их основе гидрокаталитических процессов. Гидроочистка при 350 °С и давлении 27 МПа остаточной масляной фракции выше 240 °С, протекающая в две стадии, в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора с введением в реакционную зону кислород-содержащих органических соединений до 5%, приводит к снижению в полученном масле сернистых соединений с 1,66 до 0,28% [154]. Полученное масло после II стадий гидроочистки, по классификации API соответствует III группе.

Тяжелый нефтяной остаток ашальчинской нефти выше 450 °С (гудрон) по своим физико-механическим свойствам характеризуется низкой температурой размягчения 33 °С, высоким значением пенетрации – 101 мм⁻¹, незначительным изменением массы после прогрева – 0,19%, и имеет следующий компонентный состав: асфальтены 11,2%, смолы 58% и углеводороды 30,8% [98, 99]. Введение в гудрон, в качестве модифицирующей добавки, 1% сополимера этилена с винилацетатом (с содержанием эфирных групп до 27%) привело к соответствию его эксплуатационных показателей требованиям ГОСТ 22245-90 на битумы дорожного назначения.

Таблица 5.5. Выходы и температура застывания углеводородных фракций из природных битумов различных типов

Месторождение, № скважины	Тип битума	Выход фракций, мас. %			Температура застывания, °С		
		Керосиновая 150–250 °С	Дизельная 250–350 °С	Остаток выше 350 °С	Керосиновая 150–250 °С	Дизельная 250–350 °С	Остаток выше 350 °С
Бавлинское, скв. 313*	A ¹	20.9	11.6	67.5	-50	-21	+24
Ашальчинское, скв. 82	A ²	10.3	13.6	76.1	-71	-43	+19
Ашальчинское, скв. 75	B ²	6.5	14.9	78.6	-99	-65	-10
Ашальчинское, скв. 195	B ²	3.8	6.5	89.7	-95	-57	-16
Ашальчинское, скв. 195, после ПТВ	B ²	7.7	11.4	80.9	-97	-63	-20

* Легкая нефть из пашийских отложений верхнего девона.

Приведенные в табл. 5.5 данные показывают, как различная степень природной и техногенной преобразованности тяжелой ашальчинской нефти может влиять на выход керосиновых, дизельных и остаточных углеводородных фракций (выше 350 °С) и температуру их застывания. Для сравнения приведены аналогичные параметры легкой парафинистой нефти Бавлинского месторождения.

5.4. Свойства базовых масел из тяжелых нефтей и природных битумов в зависимости от степени их природной преобразованности

В работах было установлено [135–140], что насыщенные углеводороды масляных фракций исследованных образцов тяжелых нефтей обладают очень пологой температурной кривой вязкости и, полученные экстракционные и базовые масла являются высокоиндексными. Выходы масляных фракций из природных битумов Татарстана значительно превышают таковые из нефтей, являющихся традиционным сырьем для производства смазочных масел.

Для разработки прогнозных критериев оценки технологических качеств тяжелых нефтей и природных битумов выявлены отличительные особенности состава и свойств базовых масел и их узких фракций, выделенных термодиффузией из тяжелых нефтей разных химических типов [44], находящихся на различных стадиях природной биохимической преобразованности (табл. 5.6).

Таблица 5.6 Характеристика термодиффузионных фракций остаточных базовых масел из тяжелых нефтей различных химических типов

Номер фракции	Показатель преломления (n _D ²⁰)	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость мм ² /с при температурах		ИВ	T _{заст.} , °С
			40 °С	100 °С		
1	2	3	4	5	6	7
<i>Ашальчинское месторождение, скв. 82 (тип А²)</i>						
Исходное масло	1,4970	0,8987	62,39	10,33	123	19
1	-	-	-	-	-	-
2	1,4689	0,8398	12,47	3,58	185	25
3	1,4711	0,8587	14,87	3,94	172	26
4	1,4771	0,8639	20,60	5,77	186	23
5	1,4840	0,8811	33,85	7,35	156	15
6	1,4949	0,9027	72,19	10,24	152	4

Окончание табл. 5.6

1	2	3	4	5	6	7
7	1,4990	0,9068	87,37	18,76	119	-2
8	1,5041	0,9203	127,55	12,25	84	-8
9	1,5085	0,9256	193,68	15,05	71	-7
10	1,5113	0,9353	235,85	16,23	60	-7
11	1,5180	0,9447	464,52	20,89	23	-6
<i>Ашальчинское месторождение, скв. 195 (тип Б²)</i>						
Исходное масло	1,4888	0,8862	42,0	7,11	96,0	-16
1	1,4678	0,8436	16,7	3,74	115,9	2
2	1,4712	0,8525	19,8	4,23	124,3	-3
3	1,4751	0,8592	23,08	4,58	116,7	-6
4	1,4811	0,8704	30,62	5,27	96,6	-12
5	1,4838	0,8779	37,35	5,70	88,1	-14
6	1,4900	0,8896	60,89	7,28	71,3	-31
7	1,4918	0,8929	68,72	8,09	79,5	-38
8	1,4935	0,8985	78,34	8,21	61,8	-38
9	1,4964	0,9032	100,15	9,30	54,2	-38
10	1,5000	0,9119	139,18	12,21	70,9	-38
11	1,4955	0,9210	176,70	14,78	78,8	-35
<i>Екатериновское месторождение, скв. 6072 (тип Б¹)</i>						
Исходное масло	1,5001	0,9063	89,33	9,857	87	-5
1	1,4781	-	-	-	-	14
2	1,4812	0,8741	35,34	6,194	122	7
3	1,4879	0,8862	49,44	7,267	106	2
4	1,4960	0,8991	70,81	8,52	89	-6
5	1,4981	0,9055	92,86	9,793	80	-12
6	1,5041	0,9137	128,4	11,60	70	-26
7	1,5050	0,9160	136,9	12,21	73	-26
8	1,5069	0,9188	151,1	13,33	78	-26
9	1,5079	0,9206	172,07	13,44	62	-30
10	1,5099	0,9256	207,19	15,27	65	-30
11	1,5103	0,9336	273,9	19,10	75	-28

Примечание. ИВ рассчитан по ГОСТ 25371-82.

Схема, предусматривающая определение потенциального содержания базовых масел включает следующие стадии:

1) атмосферно-вакуумную разгонку на фракцию н.к.–350 °С и остаток выше 350 °С;

2) деасфальтизацию остатка выше 350 °С 10 кратным объемом петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С;

3) получение экстракционных масел экстракцией деасфальтизата с силикагеля АСК в аппарате непрерывного действия горячим петролейным эфиром вышеуказанного фракционного состава с последующим выделением двух групп смол – бензолных и спирто-бензолных;

4) жидкостно-адсорбционное разделение экстракционных масел на парафино-нафтенные (ПН) углеводороды с n_D^{20} до 1,4800, легкую ароматику (МЦА) с n_D^{20} 1,4800–1,5300 и среднюю ароматику (БЦА) с n_D^{20} 1,5300–1,5500.

5) смешением парафино-нафтенных углеводородов с легкой ароматикой были получены остаточные базовые масла [140].

Исследованные тяжелые нефти характеризуются близким содержанием базовых масел в остатке выше 350 °С, выход которых на исходную нефть составляет от 23,7 до 26,4%. При переходе от объектов типа А² к типу Б¹ закономерно возрастают плотности и показатели преломления этих масел (табл. 5.2). Лучшие масла по температуре застывания (минус 35 °С) были получены из нефти типа Б² (скв. 195), а по индексу вязкости (185) – из нефти А² (скв. 82) Ашальчинского месторождения, что связано с различным содержанием в них n-алканов, которые в процессе биodeградации практически полностью исчезли из нефти типа Б², но присутствуют в значительных количествах в нефти типа А². Базовое масло, из наиболее биodeградирующей нефти типа Б¹ Екатериновского месторождения, несмотря на отсутствие в ее составе алканов нормального строения, характеризуется сравнительно высокой температурой застывания (-4 °С) и наиболее низким индексом вязкости 71. Различная степень природной преобразованности пермских битумов находит свое отражение и в свойствах более узких масляных фракций, полученных методом термической диффузии (табл. 5.5).

Термодиффузионное разделение проведено на аппарате конструкции СКБ ИНХС. После 50 часового термодиффузионного разделения были отобраны 11 фракций от каждого образца исходного масла. Сравнительный анализ выделенных термодиффузионных фракций показал, что сверху вниз по длине колонки (от 1 до 11 фракции) происходит закономерное увеличение показателя преломления (рис. 5.12), плотности (рис. 5.13), вязкости масел (рис. 5.14) и температуры застывания (рис. 5.15). В их составе возрастает содержание углерода в нафтенных структурах.

Парафиновые углеводороды, в том числе n-алканы, концентрируются в верхней части термодиффузионной колонки, то есть во фракциях масел

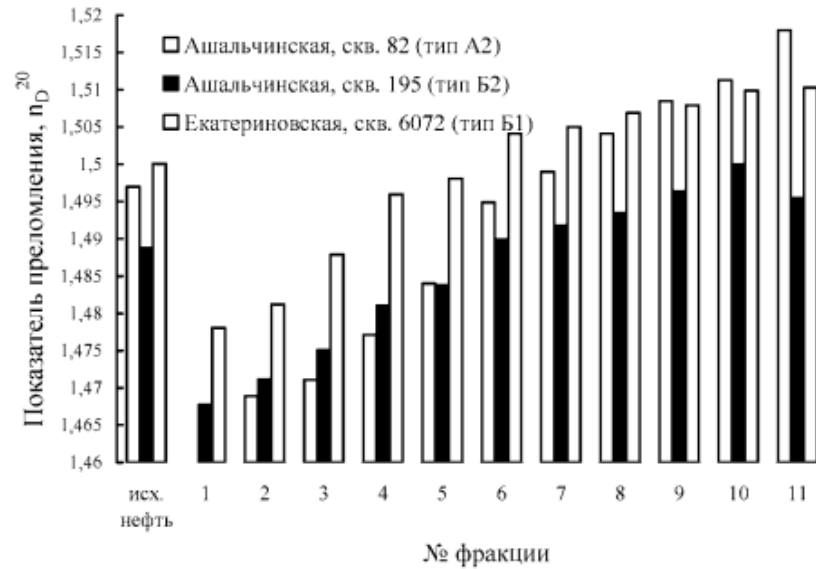


Рис. 5.12. Диаграмма распределения значений показателя преломления (n_D^{20}) в термодиффузионных фракциях масел из нефтей разных типов

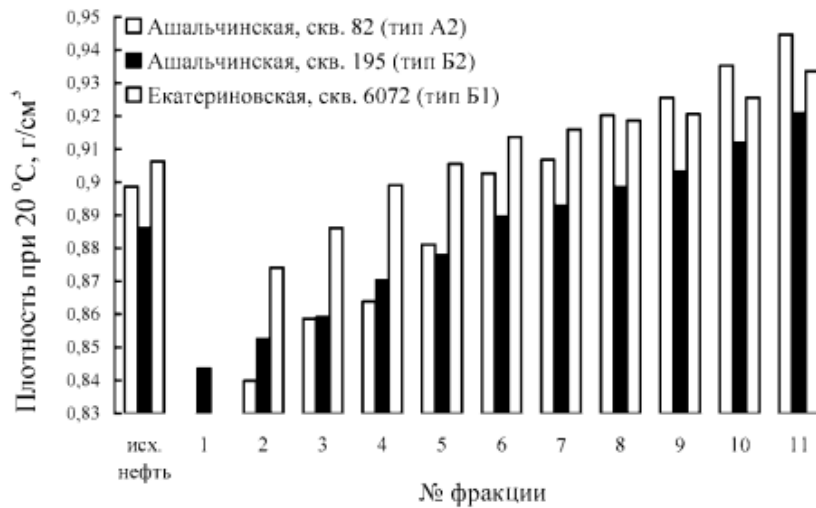


Рис. 5.13. Диаграмма распределения значений плотности в термодиффузионных фракциях масел из нефтей разных типов

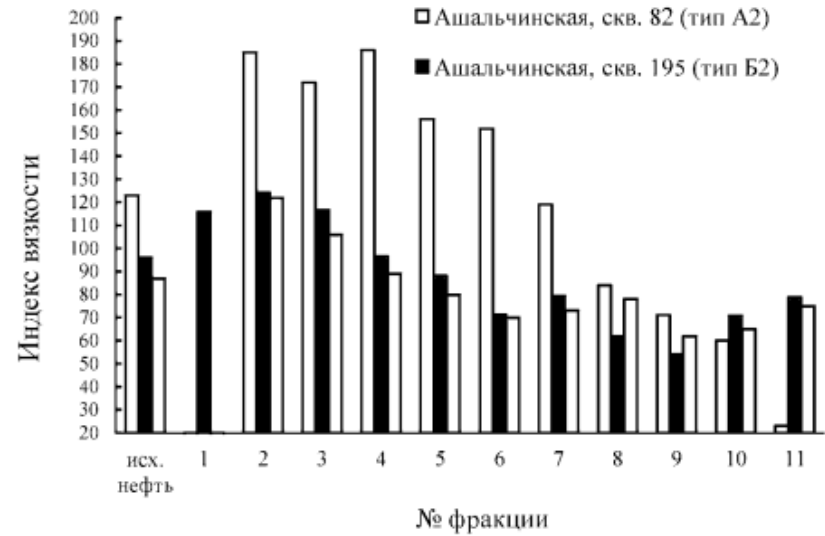


Рис. 5.14. Диаграмма распределения значений ИВ термодиффузионных фракций масел из нефтей разных типов

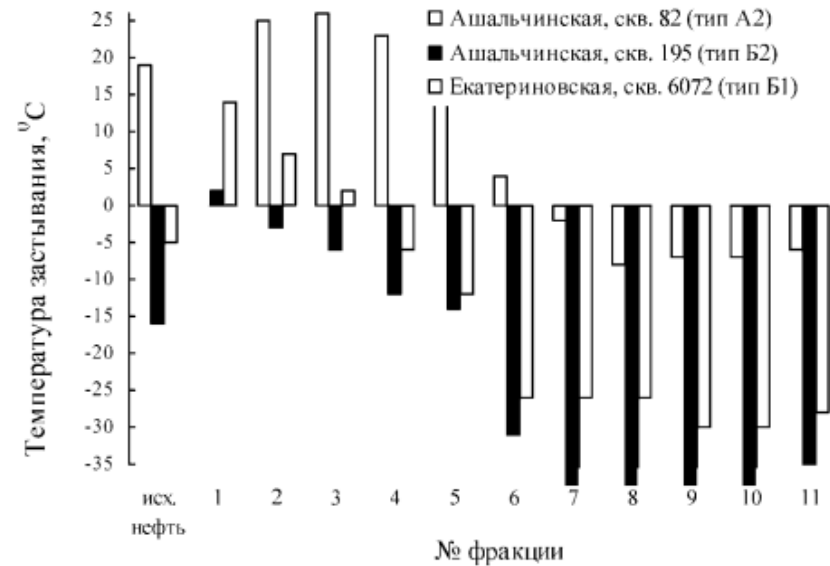


Рис. 5.15. Диаграмма распределения значений температуры застывания в термодиффузионных фракциях масел из нефтей разных типов

с максимально высоким индексом вязкости и наиболее высокой температурой застывания. Внизу колонки, напротив, – углеводороды с низким индексом вязкости. В зависимости от степени биохимической преобразованности тяжелой нефти, области концентрирования высококачественных масел с низкой температурой застывания и высоким индексом вязкости по разрезу колонны резко различаются (рис. 5.7 и 5.8), что свидетельствует о различных потенциальных возможностях нефтей разных типов.

Так, если из ашальчинской нефти типа Б² могут быть получены как высокоиндексные, так и низкозастывающие масла с температурой застывания порядка минус 30–35 °С, то для получения низкозастывающих масел ашальчинская нефть типа А² является менее подходящей. Для использования данного масла в северных районах, его необходимо депарафинизировать или применять депрессорные присадки. Эта нефть более всего подходит для производства высокоиндексных масел для работы при плюсовых температурах (выше 20 °С). Результаты разделения базового масла екатериновской нефти типа Б¹ показали, что, несмотря на достаточно высокую температуру его застывания (минус 5 °С), масла из нижних 6 термодиффузионных фракций по свойствам близки к аналогичным фракциям, полученным из ашальчинской нефти типа Б². Судя по свойствам и температурам застывания верхних трех фракций, в этой нефти присутствуют углеводороды, характеризующиеся и достаточно высокой температурой застывания (+2 °С)–(+14 °С). Поскольку n-алканы в нефтях типа Б¹ отсутствуют, то вполне возможно, что это изопарафиновые и нафтено-ароматические структуры с длинными алкильными цепями. Однако их содержание в исходном масле не столь велико, чтобы обеспечить его высокий индекс вязкости. В ряду исследованных фракций из тяжелых нефтей различных типов наблюдаются сильные корреляционные связи между легко определяемыми показателями их преломления и плотности с индексами вязкости и температурой застывания (рис. 5.16–5.18), что позволяет использовать данные зависимости для прогнозирования технологических качеств масляных фракций на основании достаточно краткой информации об их составе.

Масляные фракции нефтей разных типов показывают обратную зависимость индексов вязкости от плотности, что характерно для аналоговых масел прошедших стадию очистки селективными растворителями (рафинаты), состоящих в основной своей массе из парафинонафтеновых углеводородов.

Таким образом, различная степень биохимической деградации нефти находит свое отражение в температурах застывания, индексах вязкости и термоокислительной стабильности базовых масел. С увеличением степени биохимической деградации нефти возрастают значения плотности, показателя преломления и молекулярной массы масел. При этом индекс вязкости масел и их температура застывания снижаются, увеличивается и их термоокислительная стабильность.

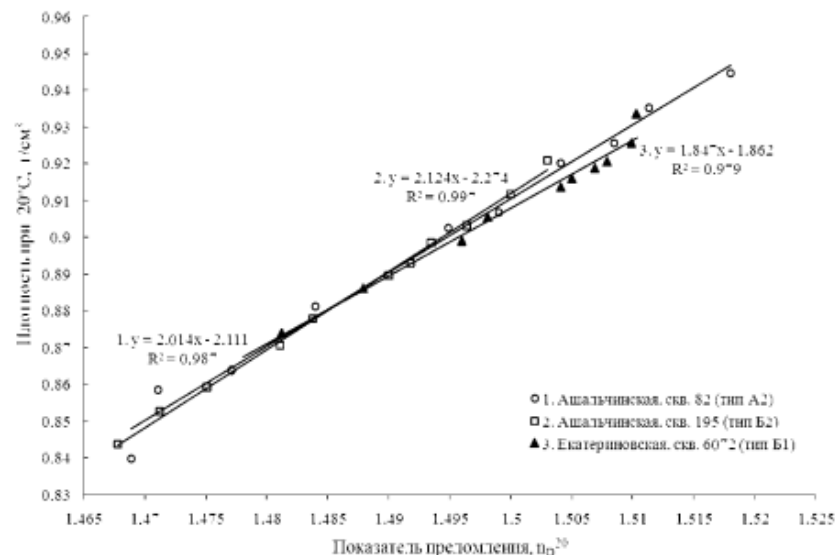


Рис. 5.16. Зависимость между показателем преломления и плотностью в ряду исследованных масляных фракций нефтей разных типов

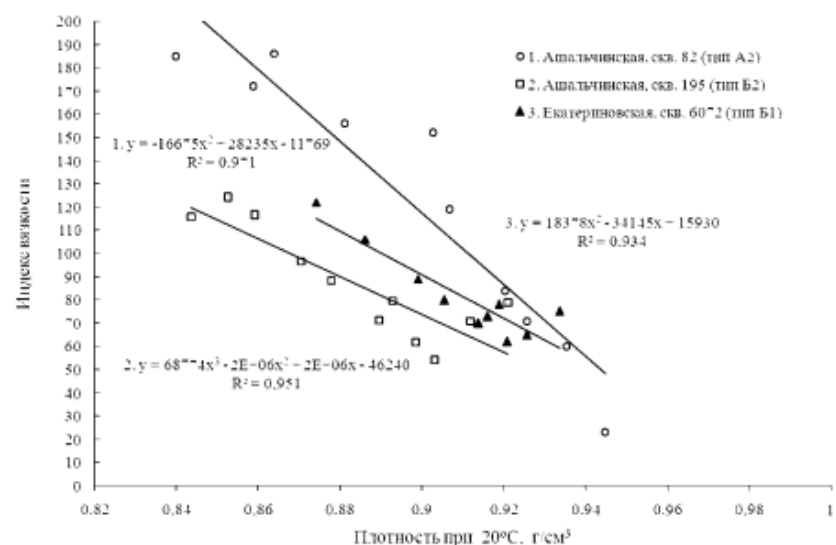


Рис. 5.17. Зависимость между показателем плотности и индексом вязкости в ряду исследованных масляных фракций нефтей разных типов

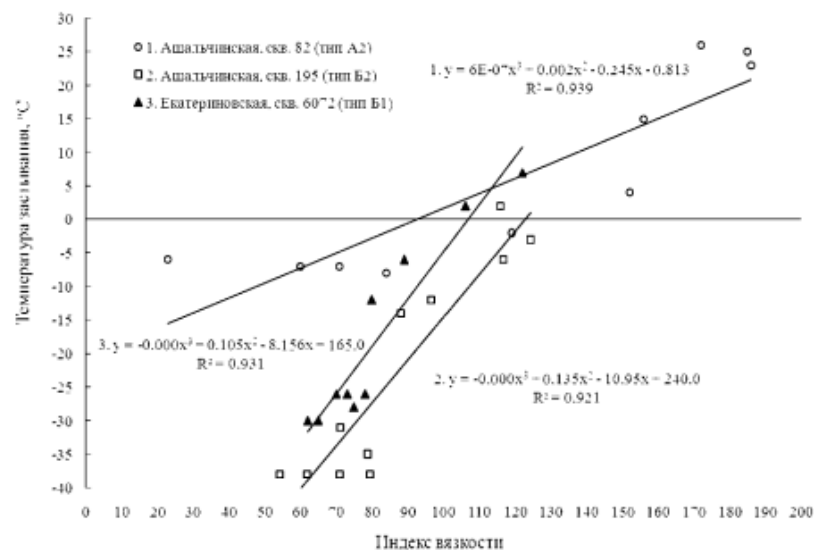


Рис. 5.18. Зависимость между индексом вязкости и температурой застывания в ряду исследованных фракций нефтей разных типов

В ряду исследованных фракций масел из тяжелых нефтей различных типов наблюдаются корреляции показателей преломления и плотности с индексами вязкости и температурой застывания. Выявленные зависимости можно использовать для прогнозирования технологических свойств масляных фракций на основании достаточно краткой информации об их составе и свойствах. Исследования показали, что с одной стороны, неоднородность состава тяжелых нефтей является недостатком данного сырья, а с другой стороны, разнообразие составов тяжелых нефтей расширяет их потенциальные возможности для производства смазочных материалов, как путем подбора исходного сырья, так и путем компаундирования различных фракций.

С целью выявления возможности получения высококачественных промышленных масел с использованием катализаторов гидрообессеривания [13] изучали состав и свойства экстрагированного масла, полученного из остатка >240 °С тяжелой ашальчинской нефти, после двух стадий его гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом и алюмоплатиновом катализаторах (табл. 4.6). Процесс проводили при температуре 340–350 °С и давлении 27 МПа. Результаты исследования показали, что алюмокобальтмолибденовый катализатор достаточно эффективен и в процессе гидроочистки экстрагированных и базовых масел, получен-

ных из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения. Деструктивные процессы, протекающие при гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, приводят к изменению свойств и группового состава исходных масел. Снижаются показатель преломления, плотность и вязкость исследованных масел, что связано с уменьшением содержания в них БЦА и увеличением содержания МЦА и парафино-нафтеновых углеводородов. На I стадии гидроочистки заметно увеличивается индекс вязкости масла, и повышается его температура застывания. На II стадии гидроочистки индекс вязкости и температура застывания существенно не изменяются. Полученное после двух стадий гидроочистки на Al–Co–Mo катализаторе экстракционное масло имеет слегка желтоватый цвет, индекс вязкости 88 и отличается достаточно низкой температурой застывания (–16 °С). Содержание серы в масле снизилось с 1,15 до 0,26% мас., т. е. более чем в 3 раза.

Применение алюмоплатинового катализатора (табл. 5.6) позволило снизить содержание серы в конечном продукте до 0,035% мас. и получить высококачественное техническое белое масло с индексом вязкости 121 и температурой застывания –22 °С. Полученное с применением гидрогенизационных процессов масло из тяжелой ашальчинской нефти по ряду характеристик соответствует требованиям ГОСТ 4225–76 на парфюмерное масло. Оно имеет плотность не более 880 кг/м³, вязкость при 50 °С в требуемых пределах (16,5–23 мм²/с), прозрачно при 5 °С, что обусловлено отсутствием в нем высокомолекулярных n-парафинов. По этим же параметрам требованиям ГОСТ на парфюмерное масло соответствует и базовое масло до и после I стадии его гидроочистки (табл. 5.7). Более того, парафино-нафтеновые концентраты базовых и экстрагированных масел до и после гидроочистки, по сути, представляют собой белые масла, которые только по содержанию серы не соответствуют требованиям на парфюмерные и медицинские масла.

Исследование содержания серы в 23-градусных фракций базового масла, полученного из остатка >240 °С ашальчинской нефти, до и после I стадии гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе показало (рис. 5.19 и 5.20), что сера во всех фракциях распределяется крайне неравномерно. Соединения серы, в зависимости от температуры кипения фракций, характеризуются различной устойчивостью в процессах гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Реакционная способность соединений серы различна. Она уменьшается в ряду: сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. Основной тип соединений серы, выкипающих в пределах 330–380 °С – алкилдибензотиофены, которые трудно подвергаются гидрогенолизу, что имеет место и в нашем случае. Наиболее высокое содержание серы после гидроочистки сохраняется во фракции 332–354 °С (0,24% мас.) и в остатке >376 °С (1,65% мас.). Поэтому увеличение конца кипения выше 360 °С

Таблица 5.7. Характеристика экстрагированного и базового масел после различных стадий гидроочистки

Объект исследования	Выход продукта на исходное масло, % мас.	Состав продукта, % мас.			Показатель преломления при 20 °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость, мм ² /с, при температуре, °С			Индекс вязкости	Содержание серы, % мас.	Температура застывания, °С
		ПН	МЦА	БЦА			40	50	100			
Экстрагированное масло из остатка >240 °С												
Сырье (экстрагированное масло)	100	52,6	17,9	29,5	1,5031	907,8	45,32	28,84	6,31	81	1,15	-28
Продукт гидроочистки на катализаторе Al-Co-Mo												
I стадии	84	62,9	29,7	7,4	1,4870	881,7	21,78	18,84	5,49	135	0,68	-23
II стадии	78	71,2	19,8	9,0	1,4840	876,5	25,78	-	4,63	88	0,26	-16
Продукт гидроочистки на катализаторе Al-Pt												
I стадии	74	71,9	19,8	8,3	1,4837	876,3	25,0	-	4,68	106	0,18	-18
II стадии	70	73,4	19,9	6,7	1,4800	876,0	21,66	15,95	4,45	121	0,035	-22
Базовое масло из остатка >240 °С												
Сырье (базовое масло)	70,5	74,6	25,4	0	1,4861	876,6	20,72	17,20	4,26	114	0,98	-20,5
ПН углеводороды из базового масла	51,8	100	0	0	1,4772	869,6	28,38	19,94	15,02	182	-	-29
Продукт I стадии гидроочистки на катализаторе Al-Co-Mo	92,6	67,9	32,1	0	1,4853	877,0	26,59	16,02	4,87	108	0,37	-25
ПН углеводороды из продукта I стадии гидроочистки	62,9	100	0	0	1,4733	861,9	25,43	18,00	4,81	111	-	-20

будет сильно влиять на реакционную способность сырья при гидрообессеривании. Значительно меньше проблем будет возникать при гидрообессеривании дистиллятных фракций. Содержание серы во фракциях, выкипающих в пределах 240–286 °С, при гидроочистке практически снижается до нулевых значений.

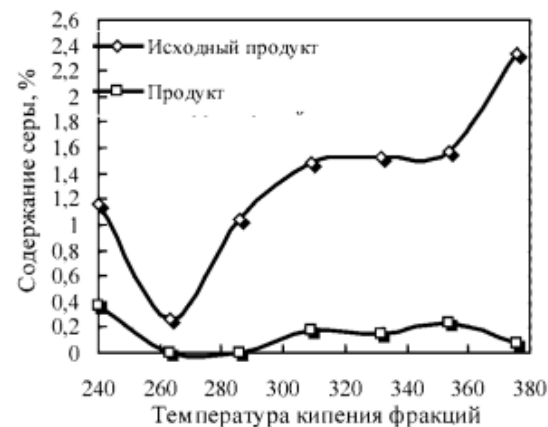


Рис. 5.19. Зависимость содержания серы в 23-градусных фракциях масла от температуры их выкипания до и после I стадии гидроочистки: 1, 2 – соответственно сырье и продукт гидроочистки

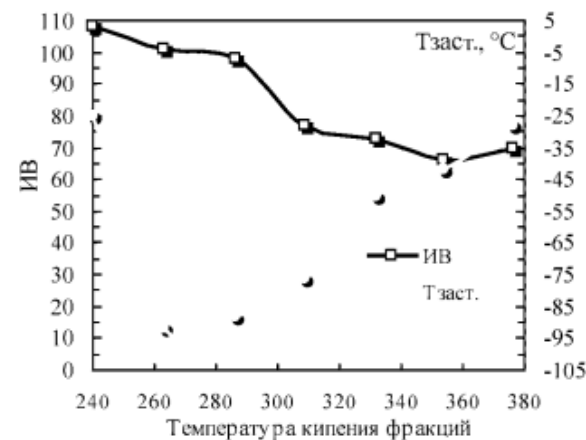


Рис. 5.20. Зависимость изменения индекса вязкости (1) и температуры застывания (2) 23-градусных фракций масла от температуры их выкипания

Особый интерес представляют закономерности изменения индекса вязкости и температуры застывания фракций по мере увеличения температуры выкипания 23-градусных фракций (рис. 5.20). Температуры застывания фракций, выкипающих в пределах 240–354 °С, очень низкие: от –92 до –42 °С. Повышение температуры застывания масляных фракций с увеличением температуры их выкипания, сопровождается снижением индекса вязкости, температуры застывания фракций по мере увеличения температуры выкипания 23-градусных фракций.

Температуры застывания фракций, выкипающих в пределах 240–354 °С, очень низкие: от –92 до –42 °С. Повышение температуры застывания масляных фракций с увеличением температуры их выкипания, сопровождается снижением индекса вязкости. Выявленные закономерности изменения содержания серы, индекса вязкости и температуры застывания 23-градусных фракций базового масла по мере увеличения температуры их выкипания могут быть использованы при выборе сырья для производства белых масел требуемого качества, а также при проработке технологических аспектов процессов гидрообессеривания и гидрирования масел.

Таким образом, результаты исследований показывают возможность проведения оценки и выбора исходного сырья по его пригодности для получения базовых масел оптимального качества и состава. На примере тяжелой ашальчинской нефти показано, что экстракционные и базовые масла, полученные сольвентной очисткой, характеризуются высокими значениями индекса вязкости и по данному параметру соответствуют требованиям ГОСТ 20799-88 на масла индустриальные марок И20-А, И40-А, И-5А. Применение гидрогенизационных процессов с использованием алюмокобальтмолибденового и алюмоплатинового катализаторов позволило снизить содержание серы в конечном продукте до достаточно низких значений и получить высококачественное техническое индустриальное масло с высоким индексом вязкости и низкой температурой застывания. Результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения белых технических и парфюмерных масел из высокосернистых нефтей и битумов Татарстана.

5.5. Влияние структурного состава асфальтенов на эксплуатационные свойства пластических смазок

Для улучшения эксплуатационных характеристик смазочных композиций [140–142] в их состав включают наполнители, представляющие собой твердые вещества, нерастворимые в масле, как правило, неорганического происхождения: (дисульфид молибдена, графит, слюда, тальк, порошки металлов, полимерные материалы и др.). Однако применение смазывающих композиций с этими наполнителями выявило и их недостатки, та-

кие как агрегирование продуктов механического и коррозионного износа, которые увеличивают скорость разрушения трущихся поверхностей, разупрочнение структуры смазочного материала, плохой отвод тепла от смазываемых деталей. В работах [48] в качестве твердых дисперсных наполнителей использовали смолисто-асфальтеновые концентраты. В связи с этим представляло интерес оценить влияние асфальтенов из нефтей разных типов на свойства смазочных композиций. Для сравнительных сопоставлений проведена модификация асфальтенами и техническим углем серийно выпускаемой смазки ЦИАТИМ-201 и углеводородной смазки, приготовленной на основе очищенной масляной фракции из остатка выше 350 °С тяжелой нефти Ашальчинского месторождения [135].

Физико-химические характеристики образцов исследованных смазок, модифицированных асфальтенами и углём, представлены в табл. 5.8.

Разный фракционный состав асфальтенов, определяющий их отличительные особенности из нефтей разных типов, влияет и на их способность повышать смазочные свойства модифицированных смазок.

Таблица 5.8. Физико-химические характеристики образцов углеводородной смазки на основе базового масла ашальчинской нефти с разными наполнителями

Состав углеводородной смазки	Показатели				
	Внешний вид	Температура каплепадения, °С	Температура сползания, °С	Испаряемость в чашечках-испарителях при 120 °С, 1 ч, %	Верхний предел рабочей температуры, °С
Углеводородная смазка	Однородная мазь без комков тёмно-коричневого цвета	42	42	10	25
Углеводородная смазка + асфальтены	Однородная мазь без комков чёрного цвета	62	58	4	40
Углеводородная смазка + уголь	Однородная мазь без комков чёрного цвета	64	60	3	45
Смазка консервационная, ГОСТ 19537-83	Густая липкая мазь коричневого цвета	60	50	–	50

Проведенные исследования показали способность асфальтенов улучшать смазочные свойства модифицированных ими смазок. Так, введение асфальтенов из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (тип Б²), также как и технического угля в углеводородную смазку повышает прочность ее структуры, что связано с их способностью образовывать про-

странственную структурную сетку (гель) в дисперсных системах. При повышенной температуре увеличивается температура сползания (с 42 до 58 °С) и каплепадения смазки (от 42 до 62 °С), т.е. на 60% от первоначального значения. Модификация асфальтенами, так же как и углем, приводит к значительному увеличению возможного верхнего температурного предела работоспособности данной смазывающей композиции почти в 2 раза: с 25 до 40 и 45 °С, соответственно, а также к снижению ее испаряемости при температуре 120 °С. Углеводородная смазка имеет запас прочности по ряду эксплуатационных показателей, соответствующих консервационной смазке по ГОСТ 19537-83, незначительно уступая по верхнему пределу рабочей температуры.

Для оценки качества разрабатываемых смазочных композиций особое внимание уделено исследованию их реологических свойств на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2. Исследовали экспериментальные зависимости между эффективной вязкостью и скоростью сдвига при двух температурах: при температуре 50 °С, при которой прочность структуры смазки сохраняется и выявляются различия, обусловленные особенностями состава асфальтенов из нефтей разных типов; и температуре 80 °С – экстремальной для рабочего предела исследованных смазок (рис. 5.21–5.23).

Наблюдается общая закономерность в изменении реологических свойств технической смазки ЦИАТИМ-201 (рис. 5.21 и 5.22) и углеводородной смазки (рис. 5.23) при введении в их состав твердых дисперсных наполнителей, в виде асфальтенов и угля, проявляющаяся в увеличении их структурной динамической вязкости. Улучшаются и вязкостно-температурные свойства смазок в зависимости от скорости сдвига, что выражается в малых значениях градиента структурной вязкости от температуры при постоянной скорости сдвига.

Выявляются отличительные особенности в свойствах модифицированных смазок в зависимости от состава и свойств асфальтенов и типа исходной тяжелой нефти и природного битума. Так, смазка ЦИАТИМ-201, компаундированная асфальтенами из тяжелой екатериновской нефти (тип Б¹), по реологическим свойствам близка к исходной смазке, в то время как смазка с асфальтенами из спиридоновского асфальтита, в которых значительное количество нерастворимой в толуоле органоминеральной фракции (фракция 3), имеет более высокие показатели структурной вязкости и ее температурного градиента (рис. 5.21). Особенно заметны различия при использовании асфальтенов из нефти типа Б² Ашальчинского месторождения (рис. 5.22), предварительно очищенных от коллоидной фракции, содержащей высокомолекулярные углеводороды и смолы, склонных к образованию надмолекулярных структур [141].

Из приведенных реологических зависимостей динамической вязкости исследованных образцов углеводородной смазки от скорости сдвига (рис. 5.23) следует, что асфальтены из нефтей различных типов также

повышают структурную вязкость модифицированной смазки при 50 °С и 80 °С. Наибольшей вязкостью при 50 °С отличается смазка, модифицированная техническим углем.

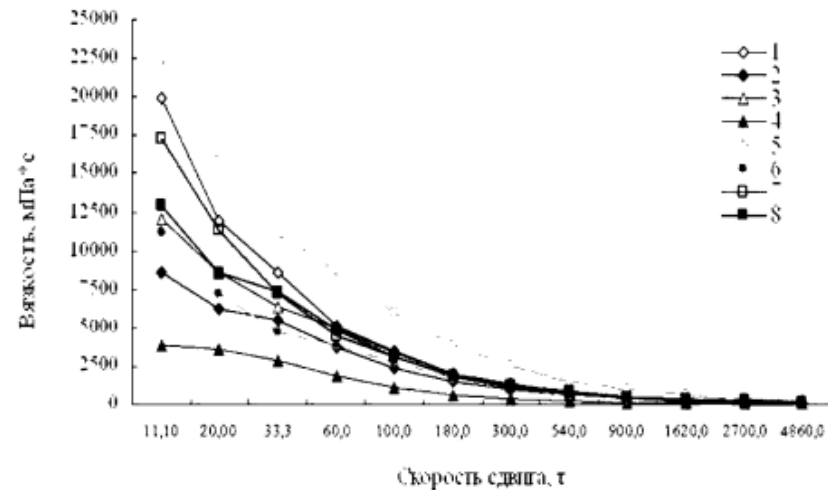


Рис. 5.21. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при 50 и 80 °С, соответственно, для модифицированной асфальтенами смазки ЦИАТИМ-201: 1 и 2 – исходная смазка; 3 и 4 – смазка с асфальтенами екатериновской нефти; 5 и 6 – с асфальтенами спиридоновского битума; 7 и 8 – с асфальтенами ашальчинской нефти

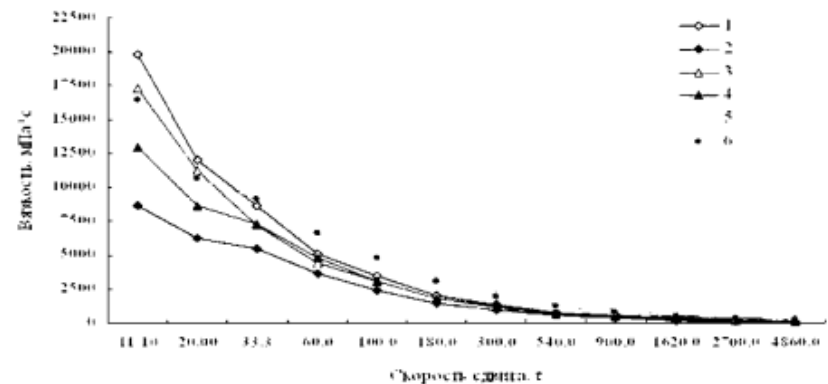


Рис. 5.22. Зависимость динамической вязкости компаундированных смазок от скорости сдвига при температурах 50 и 8 °С, соответственно: 1 и 2 – смазка ЦИАТИМ-201; 3 и 4 – смазка ЦИАТИМ-201 с асфальтенами ашальчинской нефти; 5 и 6 – смазка ЦИАТИМ-201 с асфальтенами ашальчинской нефти, очищенными от неколлоидной фракции

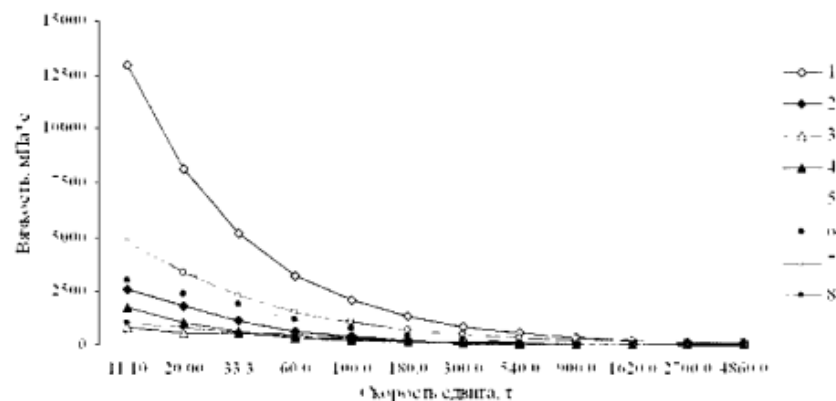


Рис. 5.23. Зависимость динамической вязкости образцов углеводородной смазки от скорости сдвига при температурах 50 и 80 °С, соответственно: 1 и 2 – углеводородная смазка + уголь; 3 и 4 углеводородная смазка; 5 и 6 углеводородная смазка + асфальтены; 7 и 8 – углеводородная смазка + асфальтены очищенные

Различия в вязкости исследованных образцов углеводородной смазки особенно заметны при температуре 50 °С. При температуре 80 °С эти различия сглаживаются (рис. 5.23), что связано с разрушением структуры смазки при высоких скоростях сдвига. Можно видеть, что смазка с асфальтенами ашальчинской нефти (обр. 2 и 3) отличается более высокой остаточной вязкостью при 80 °С, по сравнению со смазкой, модифицированной углем (обр. 4), используемым в промышленности в качестве твердого дисперсного наполнителя смазочных композиций.

Таким образом выявлены особенности состава и структуры асфальтенов из тяжелых высоковязких нефтей разных химических типов А¹, Б² и Б¹ из пермских отложений Татарстана и выделенных из них фракций. Показано, что асфальтены неоднородны по своему составу и отличаются содержанием отдельных фракций, их элементарным составом и молекулярной массой, а также концентрацией свободных радикалов, увеличивающейся по мере карбонизации их структуры.

Исследование свойств смазочных композиций, модифицированных данными асфальтенами, показало принципиальную возможность их использования в качестве дисперсных наполнителей смазочных консервационных материалов и их способность повышать структурную динамическую вязкость консервационных смазок, а также улучшать их реологические свойства с увеличением температуры и скорости сдвига. При разработке смазочных композиций необходимо учитывать отличительные особенности состава и структуры асфальтенов, определяемые типом тяжелого углеводородного сырья.

5.6. Использование природного асфальтита в качестве модификатора структурирования вяжущих материалов

На сегодняшний день до 70% выпускаемых в России битумов не соответствуют по ассортименту и качеству требованиям современного рынка, и в первую очередь это касается битумов дорожного, строительного и специального назначения [142, 143]. Недостаточное качество битумов ведет к преждевременному износу дорожных покрытий и, в итоге приводит к увеличению капитальных затрат на проведение трудоемких ремонтных работ. Положение усугубляется непрерывным увеличением грузоподъемности и интенсивности движения транспортных средств, приводящим к значительному росту динамических нагрузок на дорожное покрытие и тем самым повышению требований к качеству битума. Одним из перспективных направлений улучшения качества низкокачественных нефтяных битумов является введение в состав битумов различных добавок и модификаторов, которые существенно изменяют структуру битумов и улучшают их технологические параметры [23, 60, 143], а также получение дорожных битумов на основе тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов путем подбора подходящего сырья.

Таблица 5.9. Компонентный состав исходных и компаундированных битумов

№ опыта	Продукт и условия опыта	Компонентный состав, мас. %					Отношения	
		УВ	СБ	ССБ	∑ смол	Асф.	СБ/ССБ	Смолы/Асф.
<i>Исходные битумы</i>								
	Исходный деасфальтизат остатка выше 420 °С ашальчинской нефти	45,86	40,34	12,07	52,41	1,72	3,34	30,47
	Асфальтит	8,7	3,3	27,3	30,6	60,7	0,12	0,50
<i>Продукты компаундирования</i>								
1.1	деасфальтизат + 10% асфальтита, t = 220 °С	44,90	33,16	13,78	46,94	8,16	2,4	5,75
1.2	деасфальтизат + 20% асфальтита, t = 240 °С	34,85	33,84	19,19	53,03	12,12	1,76	4,37
1.3	деасфальтизат + 30% асфальтита, t = 230 °С	26,47	30,88	22,55	53,43	20,1	1,37	2,66

С целью изучения возможности получения качественных вяжущих материалов на основе высокомолекулярных фракций или остатков от перегонки тяжелых высоковязких пермских нефтей проведено компаундирование остатка выше 420 °С (гудрона) тяжелой нефти Ашальчинского

месторождения с природным асфальтитом Спиридоновского месторождения (табл. 5.9). Деасфальтизированный остаток выше 420 °С получен вакуумной перегонкой тяжелой нефти при 10 мм. рт. ст. и последующим осаждением из него асфальтенов. Исследуемый асфальтит с плотностью 0,9981 г/см³ и содержанием серы 2,43%, с низким содержанием масел и высоким содержанием асфальтенов является продуктом природного окисления. В его составе практически отсутствуют н-алканы, а содержание спирто-бензольных смол в три раза преобладает над содержанием смол бензольных.

Компаундирование проводили при температуре 220 °С путем введения в состав деасфальтизата от 10 до 30% асфальтита при температуре 250 °С. Время проведения опыта – 3 часа. Исследование товарных свойств битумов осуществляли по ГОСТ 22245-90 на битумы нефтяные вязкие.

Результаты элементного анализа компаундированных битумов показали отличительные особенности их состава от количества вводимого асфальтита (табл. 4.10). Исходные битумы и продукты их компаундирования отличаются содержанием углерода, водорода, азота, серы, фосфора, кремния, алюминия и железа.

Таблица 5.10. Элементный состав исходных и компаундированных битумов

Продукты и условия опыта	C	H	N	P	S	Si	Al	Fe	H/C _{эф}
<i>Исходные продукты</i>									
Деасфальтизат Ашальчинской нефти (остаток выше 420 °С)	79,75	9,05	1,20	0,32	5,17	0,29	0,28	0,58	1,36
Природный асфальтит	71,14	6,95	8,70	0,22	6,69	0,20	0,40	0,19	1,17
<i>Компаундированные битумы</i>									
(деасфальтизат + 10% асфальтита). T = 220 °С	78,42	10,20	-	-	4,82	-	-	-	1,56
(деасфальтизат + 20% асфальтита). T = 240 °С	77,79	10,52	-	-	5,35	-	-	-	1,62
(деасфальтизат + 30% асфальтита) T = 230 °С	81,00	8,72	1,59	-	5,26	-	-	-	1,29

Из анализа физико-механических показателей компаундированных битумов (табл. 5.11) следует, что введение асфальтита в товарный битум приводит к снижению значений его пенетрации (рис. 5.24), вследствие увеличения твердости битума. Температура размягчения битума с увеличением содержания асфальтита также увеличивается (рис. 5.25), подтверждая образование пространственной структурной сетки битума.

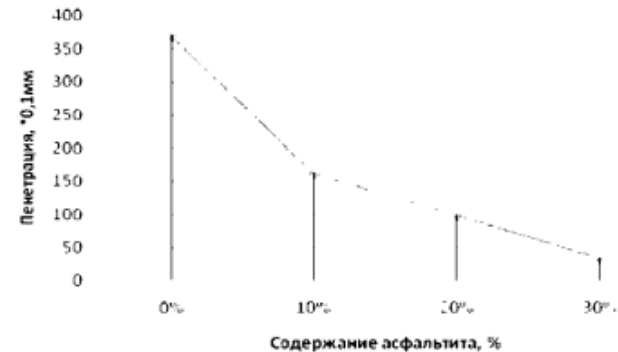


Рис. 5.24. Зависимость изменения показателя пенетрации от содержания асфальтита в битуме

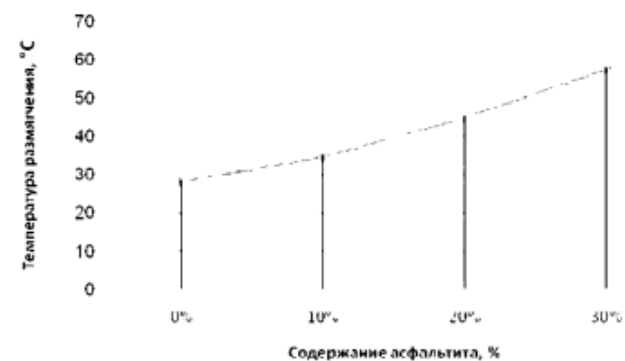


Рис. 5.25. Зависимость изменения температуры размягчения от содержания асфальтита в битуме

Сравнение показало (табл. 5.11), что компаундированный битум с 10% асфальтита соответствует по пенетрации дорожному битуму марок БНД 130/200 и БН 130/200, но не соответствует по температуре размягчения. Битум с 20% асфальтита соответствует и по пенетрации и по температуре размягчения дорожному битуму марок БНД 90/130 и БН 90/130. Последний образец с 30% асфальтита отвечает требованиям ГОСТа по температуре размягчения всем маркам дорожных битумов, но не отвечает им по показателю пенетрации. В этом плане требуется разработка новых подходов и приемов к производству компаундированных материалов требуемых качеств.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения дорожных битумов различных марок из тяжелой нефти Ашальчинско-

го месторождения и последующего их компаундирования природным асфальтитом, минуя стадию окисления и значительно сократив продолжительность процесса производства битумов и, стало быть, его энергоёмкость и стоимость. Можно полагать, что компаундированные битумы, полученные при 220 °С, будут проявлять свои стабильные свойства и в процессе их эксплуатации. Кроме того, процесс компаундирования очень удобен, так как битумы можно готовить на любом расстоянии от нефтеперерабатывающих заводов.

Таблица 5.11. Физико-химические показатели компаундированных битумов

Объект и условия опыта	Физико-механические показатели битумов					Примечание (соответствие требованиями ГОСТ 22245-90 на битумы нефтяные вязкие)
	Пенетрация, °0,1мм		Температура размягчения, °С		Адгезия	
	Результаты опыта	Среднее значение	Результаты опыта	Среднее значение		
Деасфальтизат ашальчинская нефть (остаток выше 420 °С)	375 364 371	368,67	28,3	28,3	3	-
Опыт 1.1 (деасфальтизат + 10% асфальтита) T = 220 °С	160 160 165	161,67	34,6 34,8	34,7	2	По пенетрации соответствует маркам БНД 130/200, БН 130/200
Опыт 1.2 (деасфальтизат + 20% асфальтита) T = 220 °С	100 95 98,5	97,83	44 46	45	1	По пенетрации и температуре размягчения соответствует маркам БНД 90/130, БН 90/130
Опыт 1.3 (деасфальтизат + 30% асфальтита) T = 220 °С	30 32 32 37	32,75	57,3 57,9	57,6	1	По температуре размягчения соответствует всем маркам дорожных битумов

В работе [60] показано, что, зная зависимость химического состава и свойств битумов от химического состава исходной нефти, возможно путем рационального подбора сырья и надлежащей технологии получить битумы с требуемым содержанием компонентов определенного состава и свойств, и, следовательно, с необходимым комплексом структурно-механических свойств, в частности, для дорожного строительства. Такая точка зрения согласуется с нашими понятиями о глубоком исследовании состава и свойств тяжелых нефтей и природных битумов с целью разработки информативных прогнозных критериев оценки их технологических свойств, для получения инновационных товарных продуктов необходимых потребительских качеств, на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистические цифры не управляют миром, но показывают, как им управлять.

Иоган Вольфганг Гете

В России накоплен большой научный, экспериментальный и промышленный материал, полученный при изучении геолого-геохимических и геолого-геофизических условий формирования традиционных месторождений, а также в процессах их разработки с применением новых технологий и методов увеличения нефтеотдачи пластов. В значительно меньшей степени решаются теоретические и практические задачи, связанные с освоением нетрадиционных источников углеводородного сырья, к которым относятся тяжелые нефти и природные битумы. Если месторождения тяжелых нефтей находятся на стадиях опытно-промышленного освоения, то залежи природных битумов остаются еще не тронутыми под землей, на стадии научно-исследовательских изысканий возможностей их освоения. Для разработки новых технологий, их применения, испытания и совершенствования с учетом особенностей геологического строения и свойств коллекторов и находящихся в них флюидов, необходим объективный анализ, как теоретического материала, так и практических данных, полученных в опытно-промышленных и лабораторных экспериментах. Одним из важных доводов полезности этих исследований и научных обобщений являются результаты научных исследований, обобщенные в данной монографии. В результате обобщения геолого-геохимического материала об условиях залегания месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов основных нефте- битуминозных комплексов пермской системы, а также данных о составе и свойствах находящихся в них флюидах, выявлены закономерности в изменении их технологических свойств с параметрами, характеризующими нефтегенерационный потенциал вмещающих пород и их фильтрационно-емкостные свойства. Сделан вывод о том, что генезис пермских флюидов связан с парафинистыми нефтями нижележащих глубинных толщ и с влиянием миграционных и вторичных процессов в местах их скопления, что предопределило отличительные особенности их состава и свойств. Эта точка зрения подтверждена результатами более глубоких исследований, как углеводородного состава данных флюидов, так и структурного и фракционного состава их асфаль-

тенов, которые, как показывают исследования последних лет, сохраняют и несут генетическую информацию о первичной, не измененной вторичными процессами нефти. Полученные результаты, во-первых, показывают связь технологических свойств пермских флюидов с процессами, протекающими в местах их скопления, в частности, с микробной деградацией, во-вторых, расширяют информацию о возможных направлениях поиска углеводородов на территории Татарстана. Обоснована важность исследований по изучению влияния процессов седиментации на формирование нефтемещающих коллекторов и на сохранность в них углеводородных флюидов. Показана также необходимость учета влияния природы тяжелой нефти и степени ее биохимической преобразованности на выбор методов ее добычи и переработки. В плане комплексного освоения пермских флюидов на территории Татарстана представляются определенный интерес, результаты экспериментальных исследований по преобразованию сверхтяжелых нефтей разных типов и органического вещества битуминозных пород в гидротермальных и гидротермально-каталитических процессах применительно к пластовым условиям. Показана перспективность этих исследований в плане создания новых технологий извлечения тяжелых нефтей и битумов из пород и обогащения их состава непосредственно в пластовых условиях. Еще раз мы видим, что тяжелые нефти в пермских отложениях Татарстана это уникальное углеводородное сырье для производства топлив, смазочных материалов и дорожных битумов, потенциальные возможности которого еще далеко не исчерпаны и даже не изучены. Результаты проведенных исследований способствуют развитию теоретических представлений о формировании и генезисе нетрадиционных источников углеводородного сырья в геолого-геохимических процессах нефтегазообразования, протекающих в недрах Земли, и вносят определенный вклад в разработку научных основ прогнозной оценки технологических качеств тяжелых нефтей и природных битумов при их комплексном освоении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилова Е. Тяжелые нефти России // *The Chemical Journal*. 2008. Декабрь. С. 34–37.
2. Искрицкая Н.И. Экономическая эффективность инноваций ВНИГРИ при освоении месторождений высоковязких нефтей и природных битумов // *Электрон. журнал ФГУП «ВНИГРИ» Нефтегазовые технологии. Теория и практика*. С.-Петербург. 2006. № 1. [Электронный ресурс], режим доступа <http://www.ngtr.ru>, свободный.
3. Макаревич В.Н., Искрицкая Н.И., Богословский С.А. Ресурсный потенциал тяжелых нефтей Российской Федерации: перспективы освоения // *Электронный журнал ФГУП «ВНИГРИ» Нефтегазовые технологии. Теория и практика*. С.-Петербург. 2010. Т. 5. № 2. [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.ngtr.ru>, свободный.
4. Программа развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан на 2010–2014 гг. Казань: ОАО «Татнефтехиминвест холдинг», 2009. – 261 с.
5. Разработка Программы освоения ресурсов природных битумов Республики Татарстан на период до 2020 года. Отчет ОАО «Татнефтехиминвест холдинг». Казань, 2005. – 120 с.
6. Программа развития топливно-энергетического комплекса (ТЭК) Республики Татарстан на 2006–2020 годы (закон РТ от 13.01.2007 г. № 7-ЗРТ).
7. Разработка сводной программы освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов республики Татарстан на период до 2020 года. Казань: АН РТ, 2010. – 320 с. В 2-х кн. ГК № 9.3/10 от 16.04.2010 г. с МЭПР РТ.
8. Хисамов Р.С., Абдулмазитов Р.Г., Зарипов А.Т., Ибатуллина С.И. Этапы освоения залежей битума в Республике Татарстан // *Нефтяное хозяйство* 2007. №7. С. 43–45
9. Дияшев Р.Н. Об оценках ресурсов и запасов тяжелых нефтей и битумов на землях Татарстана // *Материалы Междун. научно-практ. конф. «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов»*, 4–6 сентября 2007. Казань: ФЭН. 2007. С. 211–219.
10. Хисамов Р.С., Боровский М.Я., Гатиятуллин Н.С. Геофизические методы поисков и разведки месторождений природных битумов в Республике Татарстан / Под ред. Р.С. Хисамова. Казань: Фэн, 2007. – 247 с.
11. Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности / Учебн. пособие. Казань: Фэн. 2005. – 688 с.
12. Успенский Б.В., Валеева. Геология месторождений природных битумов Татарстана. Казань: «ООО «ПР Гард», 2008. – 349 с.
13. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х. и др. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. – 304 с.
14. Курочкин А.К., Топтыгин С.П. Синтетическая нефть. Безостаточная технология переработки тяжелых российских нефтей на промыслах // *Сфера Нефтегаз*. 2010. № 1. С. 92–104.
15. Производство синтетической нефти. Обзор технологий и перспективы применения в России. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL <http://pronedra.ru/oil/2011/10/06/proizvodstvo-sinteticheskoy-nefti/>, свободный (дата обращения 18.10.2011).

16. *Николин И.В.* Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. 2007. № 2. С. 54–67.
17. *Хисамов Р.С.* Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. М.: Недра. 2004. – 638 с.
18. *Абдулхаиров Р.М., Ахунов Р.М., Гареев Р.З., Янгузарова З.А.* Современные технологии и технические средства добычи природных битумов в Татарстане // Нефтяное хозяйство. 2006. № 11. С. 85–87.
19. *Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Космачева Т.Ф., Гафиятуллин С.С., Хамидуллин М.С., Теляшев Э.Г.* Развитие технологий подготовки и использования природных битумов месторождений Татарстана // Нефтяное хозяйство. 2007. № 7. С. 94–97.
20. *Байбаков Н.К., Гарушев А.Г.* Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. – М.: Недра. 1988. – 343 с.
21. *Судьякин С.Н., Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Судьякин А.Н.* Концепция сбора подготовки и транспорта сверхвязких нефтей в ОАО «Татнефть» // Нефтяное хозяйство. 2010. № 7. С. 61–64.
22. *Копылов А.Ю., Козин В.Г., Кашаев Р.С., Хуснутдинов И.Ш.* Исследование механизма деасфальтизации природных битумов ацетоном // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 277–281.
23. *Кемалов А.Ф., Кемалов А.Ф.* Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем (учебное пособие). Казань: КГТУ, 2008. – 472 с.
24. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова и др. – Казань: Изд-во «ФЭН» Академии Наук РТ. 2012. – 396 с.
25. *Абдуллин Н.Г., Аминов Л.З., Мельников С.Н. и др.* Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Волго-Уральской области. Т. III. Татарская АССР. Труды Ин-та геологии и разработки горючих ископаемых. – М.: Недра, 1979. 168 с.
26. *Абдуллин Н.Г., Бадамшин Э.З., Муслимов Р.Х.* Перспективы поисков нефти в карбонатных отложениях Татарского свода. – Казань: Издательство Казанского ун-та. 1982. – 135 с.
27. *Бадьянов В.А., Гурьянов Г.Н.* Условия залегания нефти залежей нижнего карбона Бавлинского месторождения. – Труды ТатНИИ, вып. 4. Бугульма, 1962.
28. *Миропольская Г.Л., Герасимова Е.Т., Логинова В.Н., Тузова Л.С.* Нефтеносность девона востока Татарии. Т. 2. – Литология и фации / Тр. КФАН СССР. – Вып. 6. 1960.
29. *Бадьянов В.А.* Методика корреляции продуктивных пластов в условиях значительной фациальной изменчивости // НТС ВНИИ. Серия «Добыча». – 1964. – № 24.
30. *Бадьянов В.А., Порман Ю.С.* Об оптимальном расчленении и корреляции горизонта Д Ромашкинского месторождения // Труды ТатНИПИнефть. – Л.: Недра, 1967. – Вып. X.
31. *Шельнова А.К., Желтова А.Н., Блудорова Е.А.* Типы разрезов нижнего карбона, развитые на территории Татарской АССР. – ДАН СССР: Т. 171. – № 2. – 1966.
32. *Шельнова А.К., Антропов И.А. и др.* Уточнение стратиграфии, литологии и фаций нижнего карбона и карбонатной части девона Камско-Кинельской впадины и Северного купола Татарского свода. – КГЭ: Труды ТИГР, 1968.
33. *Шельнова А.К., Кузнецов Ю.И. и др.* Литологическое и палеонтологическое изучение, составление заключений, разрезов, корреляционных схем, карт мощностей, фаций карбонноугольных образований по материалам бурения за 1960–1961 гг. и предшествующих лет. – КГЭ. – Казань, 1966.
34. *Крашенинников Г.Ф.* Методика палеогеографических исследований на основе фациального анализа // Вопросы седиментации. – М.: Гостоптехиздат, 1960.
35. *Крашенинников Г.Ф.* Некоторые вопросы современной методики палеогеографических исследований. – Изд. АН СССР; Серг. Геол. – № 6. – 1962.
36. *Шакиров А.Н.* Геологические основы применения методов увеличения нефтеотдачи в продуктивных отложениях палеозоя Татарстана. – СПб.: Недра. 2003. – 372 с.
37. *Муслимов Р.Х., Шавалиев А.М., Хисамов Р.Б., Юсупов И.Г.* Геология, разработка и эксплуатация Ромашкинского нефтяного месторождения. Тт. 1.2. М., ВНИИО-ЭНГ, 1995. – 490 с.
38. *Дияшев Р.Н.* Механизмы негативных последствий совместной разработки нефтяных пластов. Казань: изд-во Казан. ун-та, 2004. – 191 с.
39. *Хамидуллин Ф.Ф., Амерханов И.И., Шаймарданов Р.А.* Физико-химические свойства и составы пластовых нефтей при дифференциальном разгазировании на месторождениях Республики Татарстан. Справочник. – Казань: Мастер Лайн. 2000. 344 с.
40. *Хамидуллин Ф.Ф., Гибадуллин А.А., Амерханов И.И.* Геологические свойства нефтей и водонефтяных эмульсий на месторождениях Республики Татарстан. Справочник. – Бугульма: ГУП «Бугульминская типография». 2001. – 557 с.
41. *Муслимов Р.Х., Войтович Е.Д., Бадамшин Э.З., Лебедев Н.П., Смелков В.М., Успенский Б.В.* Размещение и освоение ресурсов природных битумов // Геология нефти и газа. 1995. С.
42. *Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Якубсон К.И.* Технологические качества природных битумов Татарстана в зависимости от геохимических характеристик их состава // Нефтяное хозяйство. 2008. № 1. С. 22–27.
43. *Шаргородский И.Е., Ахметшин А.З., Зинатова М.Ф.* Применение геоинформационных систем для выделения перспективных структур шешминского горизонта пермской системы в Республике Татарстан. Инновации и технологии в разведке, добыче и переработке нефти и газа. Материалы Междунар. научно-практич. Конф. – Казань: Изд-во «ФЭН» АН РТ, 2010. – С. 450–453.
44. *Малофеев В.В.* Геологическое обоснование эффективности освоения месторождений сверхвязких нефтей и природных битумов Татарстана. Автореф. диссертации. М., 2011. – 24 с.
45. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
46. *Сюняев З.И.* Нефтяной углерод / З.И. Сюняев. – М.: Химия. 1980. – 272 с.
47. *Евдокимов И.Н.* Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев // Учебное пособие РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., – 2007. – Ч. 1. – 58 с.
48. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника. 2000. – 336 с.
49. *Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. и др.* Структурная организация нефтей на поздней стадии разработки месторождения // Технологии нефти и газа. 2006. № 4. С. 28.
50. *Miller J. T., Fisher R. B., Thiyagarajan P. et al.* Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene // Energy & Fuels – 1998. – № 12. – P. 1290–1298.
51. *Perez-Hernandez R., Mendoza-Anaya D., Mondragon-Galicia G. et al.* Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane // Fuel – 2003. – № 82. – P. 977–982.
52. *Trejo F., Centeno G., Ancheyta J.* Precipitation fractionation and characterization of asphaltenes // Fuel – 2004. – № 83. – P. 2169–2175.

53. Spiecker P. M., Gawrys K. L., Trail C. B. et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2003. – № 220. – P. 9–27.
54. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A. et al. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes // *Fuel.* – 2001. – № 80. P. 1131–1146.
55. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Морозов В.И., Губайдуллин А.Т. Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана // *Вестник КТУ.* – 2011. – № 3. – С. 180–186.
56. Насиров Р.Н. Прогнозирование залежи нефти в разрезах скважин на основе изучения содержания Mn^{2+} в горных породах // *Нефтяное хозяйство.* 1992. № 11. С. 16–17.
57. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Косачев И.П., Самгузалина А.И., Баширцева Н.Ю., Романов Г.В. Исследование процессов облагораживания тяжелых нефтей в пласте на основании изменений их состава и физико-химических свойств // *Материалы Междунар. научно-практич. Конф. «Проблемы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии»*, 4–6 сентября, Казань, 2013. – С. 161–164.
58. Chaitan W.B., Graterol V.R. A Gravity Investigation of the Pitch Lake of Trinidad and Tobago [*Электронный ресурс*] // Geological Society of Trinidad & Tobago. — Режим доступа: <http://www.gstt.org/geology/pitch%20lake.htm> (дата размещения статьи: 17.04.2011г.).
59. Асфальтовое озеро Пич-Лейк в Тринидаде и Тобаго [*Электронный ресурс*] // Он-лайн библиотека Сторожевой башни. – Режим доступа: <http://wol.jw.org/ru/wol/d/r2/lp-w/102003729>
60. Сираев Р.Ф., Петров С.М., Каюкова Г.П. и др. Получение модифицированного битума на основе вакуумного остатка высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения // *Вестник КТУ.* 2011. № 9. С. 196–200.
61. Пуанова С.А., Виноградова Т.Л. Незрелые нефти морских глубоководных фаций: физико-химические свойства, углеводородный и микроэлементный состав // *Геохимия.* 2010. № 11. С. 1214–1223.
62. Леш А.Ю., Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М., Пересыткин В.И., Дулов Л.Е. Белые столбы Покинутаго города // *Природа.* 2002. № 12. С. 40–46.
63. Лившиц С.Х. Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов // *Известия Российской академии наук.* 2009. Т. 70. № 3. С. 261–265.
64. Mullins O.C., H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barre, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare. Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model // *Energy Fuels.* 2012. Vol. 26. № 7. P. 3986–4003.
65. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана. – М.: ГЕОС. 2009. – 487 с.
66. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. – Кн. 1. – 392 с.
67. Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В. Состав высокомолекулярных компонентов нефте- и битумосодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений // *Нефтехимия.* 2011. № 4. С. 243–253.
68. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. – 184 с.
69. Меленевский В.И., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С. Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей восточной Сибири – индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // *Нефтехимия.* 2009. Т. 49. № 4. С. 292–299.
70. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов / Г.П. Каюкова // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16.
71. Байбаков Н.К., Гарушев А.Р., Антониади Д.Г. и [др.]. Термические методы добычи нефти в России и за рубежом – М.: ВНИИОЭНГ, 1995. – 181 с.
72. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов – М.: Недра. 1985. – 308 с.
73. Антониади Д.Г., Аржанов Ф.Г., Гарушев А.Р. и др. Применение термических методов добычи нефти на месторождениях СНГ // *Нефтяное хозяйство.* 1993. № 10. С. 24–29.
74. Амелин И.Д. Внутрипластовое горение – М.: Недра, 1980. – 230 с.
75. Золотухин А.Б. Проектирование разработки нефтяных месторождений с применением внутрипластового горения – М.: МИНГ, 1986. – 73 с.
76. Ramey H.J. A Current Look at Thermal Recovery // *Fuel.* – 2000. – №31. – P. 2739–2746.
77. Бурже Ж.П., Сурио М., Камбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов – М.: Недра, 1988. – 424 с.
78. Кудинов В.И. Совершенствование тепловых методов разработки месторождений высоковязких нефтей – М.: Нефть и газ, 1996. – 284 с.
79. Kamath V.A. Simulation study of steam-assisted gravity drainage process in ungnar sand reservoir / V.A. Kamath, D.G. Hatzignaiou // Western Regional Meeting held in Anchorage. – Alaska: U.S.A., 1993. – P. 75–89.
80. Mendoza H.A., Finol J.J., Butle R.M. SAGD, pilot test in Venezuela // Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Caracas. – Venezuela: – 1999. – P. 21–29.
81. Butler R. Thermal Recovery of Oil and Bitumen. – New-Jersey, 1991. – 249 p.
82. Хисамов Р.С. Опыт ОАО «Татнефть» в добыче высоковязких битуминозных нефтей // *Георесурсы.* 2007. №3. С. 8–10.
83. Бенич А.Р., Складорова З.П. Закономерности изменения состава высоковязкой нефти, добываемой с помощью паротеплового воздействия (на примере Усинского месторождения Республики Коми) // *Химия нефти и газа: материалы III Междунар. конф.* – Томск: STT, 1997. – Т. 1. – С. 70–72.
84. Пат. 6016868 А US 7Е 21В 43/24. Способ получения синтетической сырой нефти из тяжелых углеводородов, добываемых с использованием внутрипластового гидрокрекинга / Gregoli A.A., Rimmer D.P., заявитель и патентообладатель World Energy Systems, Incorporated; заявл. 20.05.2000; опубл. 25.01.2002. Бюл. № 24 (I ч). – 28 с.
85. Заявка на пат. РФ 2003108598/03. Способ повышения интенсивности добычи природного газа или нефти / Шарыгин В.С., заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Институт Севзапэнергостроякт»; заявл. 24.03.2003; опубл. 20.09.2004.
86. Пат. 2004115632/03. Термообработка углеводородсодержащего пласта по месту залегания и повышения качества получаемых флюидов перед последующей обработкой / Веллингтон С.Л., Магавкар А.М., Райан Р.Ч., заявитель и патентообладатель Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппинг Б.В. (NL); заявл. 24.10.2002; опубл. 27.10.2005. Бюл. № 24 (I ч). – 20 с.
87. Simoneit B.R.T. Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems // *Appl. Geochemistry.* 1990. V. 5. P. 3–48.
88. Пат. WO 03/036030 A2. In situ thermal processing of a hydrocarbon containing formation and upgrading of produced fluids prior to further treatment / Ajay M., Ryan R.C., заявитель и патентообладатель Shell International; заявл. 26.04.2002; опубл. 01.05.2003. Бюл. № 24. – 21 с.

89. *Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Усков С.И.* Состав и образование гидротермальной нефти (обзор) // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 1. С. 3–16.
90. *Багдасарова М.В.* Гидротермальные системы в недрах нефтегазоносных бассейнов и проблемы поисков залежей в фундаменте // Прогноз нефтегазоносности фундамента молодых и древних платформ: материалы Междунар. практич. конф. – Казань: КГУ, 2001. – С. 9–12.
91. *Багдасарова М.В.* Роль гидротермальных процессов при формировании коллекторов нефти и газа // Геология нефти и газа. 1997. № 9. С. 28–33.
92. *Короновский Н.В.* Гидротермальные образования в океанах // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 55–62.
93. *Коробов А.Д., Коробова Л.А.* Гидротермальные процессы в погребенных палеорифтах Западной Сибири и их роль в доломитизации известняков и насыщении пород фундамента нефтью // Геология нефти и газа. 2005. № 3. С. 37–46.
94. *Рокосов Ю.В.* О новых направлениях исследований в органической геохимии // Нефтехимия. 1997. Т. 1. № 1. С. 17–21.
95. *Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Усков С.И.* и [др.] Моделирование превращений органического вещества в гидротермальную нефть (обзор) // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. № 4. С. 243–257.
96. *Востриков А.А.* Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Известия академии наук. Сер. хим. 2001. № 8. С. 1406–1408.
97. *Lewan M.D.* Experiments on the role of water in petroleum formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. № 17. P. 3691–3723.
98. *Симонейт Б.Р.Т.* Основные направления геохимии – М.: Наука, 1995. – 236 с.
99. *Оганов К.А., Мазка С.А.* Физические свойства горячей воды и перспективы использования их для повышения нефтеотдачи // Тепловые методы добычи нефти: материалы выездной сессии Научного совета по проблемам разработки нефтяных месторождений АН СССР и Научно-технического совета Министерства нефтяной промышленности. – М.: Наука, 1973. – С. 167–173.
100. *Александров А.А., Оганов К.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Справочник. – М.: МЭИ, 1999. – 168 с.
101. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40.
102. *Shaw J.M.* Toward common generalized phase diagrams for asphaltene containing hydrocarbon fluids // *Fuel Chemistry Division Preprints*. 2002. № 47(1). P. 1813–1817.
103. *Mansoori G.A., Jiang T.S., Kawanaka S.* Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing // *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 1988. V. 13. № 1. P. 17–33.
104. *Yui S.M., Sanford E.C.* Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28. P. 1278–1284.
105. *Shen L., Zhang D.K.* An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed / L. Shen, D.K. Zhang // Elsevier Science Ltd. – 2003. – V. 34. – P. 465–472.
106. *Dickinson W.* Horizontal radials enhance oil productions from a thermal project / W. Dickinson, E. Dickinson, H. Dykstra et [al.] // *Oil & Gas Journal*. – 1992. – №4. – P. 116–124.
107. *Lewan M.D.* Sulphur-radical control on petroleum formation rates // *Geological Survey*. – 1998. – №8. – P. 164–166.
108. Моделирование процессов катагенеза ОВ и нефтегазообразование / Под ред. Е.А. Глебовской. – Л.: Недра, 1984. – 139 с.
109. *Антипенко В.Р.* Превращение смолисто-асфальтеновых веществ в условиях моделирующих тепловые методы повышения нефтеотдачи / В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, Г.С. Певнева и [др.] // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – №6. – С. 419–427.
110. *Бушнев Д.А.* Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, С.Н. Шанина и [др.] // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – №6. – С. 449–458.
111. *Гордадзе Г.Н.* Термолит органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии / Г.Н. Гордадзе. – М.: ИГиРГИ. 2002. – 336 с.
112. *Гордадзе Г.Н.* Генерация насыщенных углеводородов – биомаркеров при термолитизе смол и асфальтенов нефтей / Г.Н. Гордадзе, Г.В. Русинова // Нефтехимия. – 2003. – № 5. – С. 342–355.
113. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Косачев И.П., Ситдикова Л.М., Романов Г.В.* Состав продуктов гидротермальной деструкции органического вещества доломитовых пород // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы освоения», 12–14 ноября 2013. Москва: ГЕОС, 2013. С. 91–94.
114. *Паренаго О.П.* Химический состав нефти. Обнаружение и идентификация непредельных углеводородов // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 5. – С. 328–338.
115. *Смирнов М.Б.* Общая характеристика строения непредельных углеводородов нефтей по данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C / М.Б. Смирнов, В.А. Мелихов, О.П. Паренаго и [др.] // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – № 6. – С. 482–487.
116. *Каюкова Г.П., Курбский Г.П., Лифанова Е.В.* и [др.]. Влияние паротеплового метода добычи на свойства высокомолекулярных компонентов тяжелой Ашальчинской // Нефтехимия. – 1993. – №1. – С. 19–29.
117. *Каюкова Г.П.* Превращения природных битумов при гидротермальных процессах / Г.П. Каюкова, А.М. Киямова, Л.З. Нигмедзянова и [др.] // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 2. – С. 105–109.
118. *Каюкова Г.П.* Превращение остаточной нефти продуктивных пластов Ромашкинского месторождения при гидротермальном воздействии / Г.П. Каюкова, А.М. Киямова, Л.З. Нигмедзянова и [др.] // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – №5. – С. 349–361.
119. *Zhou Z.* Hydrothermal stability of the clay minerals from the Clearwater reservoirs at cold lake, Alberta / Z. Zhou, W.D. Gunter, B. Kadatz et [al.] // 6th Unitar Intern. conf. on Heavy Crude & Tar Sands. – USA. – 1995. – P. 27–35.
120. *Fan H.* The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils / H. Fan, Y. Zhang, Y. Lin // *Fuel*. – 2004. – №83. – P. 2035–2039.
121. *Левшунова С.П.* Особенности нефтегазообразования в карбонатных отложениях различного генезиса / С.П. Левшунова // Генезис нефти и газа: материалы VII Междунар. конф. – М.: ГЕОС. 2003. – С. 176–177.
122. *Hyne J.B.* Aquathermolysis of Heavy Oils // J.B. Hyne, J.W. Greidanus, J.D. Tyrer // In: 2nd Int. Conf. «The Future of Heavy Crude and Tar Sands». Caracas, Venezuela, 7–17 February 1982. – New York: McGraw Hill, 1984. – P. 404–411.
123. Патент 2475637 РФ, МПК E21B 43/24 B82B 1/00 Способ диспергирования нанокатализаторов в нефтеносные пласты (варианты): / Лэнгдон Д.И., УЭР Чарльз Х. – №2009131453/03: заявл. 18.01.2008; опубл. 20.02.2013 Бюл. № 5.
124. *Шарьгов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В.* и др. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 5. – С. 287.
125. In-Situ Techniques for Recovery of Oil Sands Using Teledyne Isco Syringe Pumps // Syringe Pump Application Note AN12. – 28 September, 2012.
126. *Randall H., Doepper R., Renken A.* Modeling CO oxidation on silica-supported iron oxide under transient conditions // *Industry Engineering Chemical Resources*. 1997. N 36. P. 2996–3001.

127. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–875.
128. *Ковалева О.В.* Превращения природных битумов при их термолитизе // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 459–465.
129. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. – 55 с.
130. *Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е.* Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. № 4. С. 369–386.
131. *Сюняев З.И.* Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. – 295 с.
132. *Иванова И.К.* Моноалкилбензолы в нефтях венд-кембрийский отложений // Нефтяное дело. 2008. Интернет ресурс: <http://www.ogbus.ru>. С. 1–10. Режим доступа 01.04.2013./
133. *Алексеев А.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование триароматических стероидов в нефтях и горючих сланцах Алданской антеклизы (Сибирская платформа) / А.Г. Алексеев, И.К. Иванова, О.Н. Чалай, И.Н. Зуева, В.А. Каширцев // Наука и образование. 2005. – № 4 (40). – С. 44–47.
134. «Татнефть» увеличивает дебит на Ашальчинском месторождении сверхвязкой нефти. Oil&Gas Journal Russia. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL <http://www.ogj.ru/news/2012/03/538/>. свободный (дата обращения 26.03.2012).
135. Пат. 2064008 Российской Федерация, МПК С10М169/04, С10М169/04, С10М159:04, С10N30:06. Смазочная композиция [Текст] / Галимов Р.А., Мингазетдинов Ф.А., Романов Г.В., Закиев Ф.А., Ракутин Ю.В.; заявитель и патентообладатель Галимов Равкат Абдулахатович. – № 93053265/04; заявл. 24.11.93; опубл. 20.07.9
136. Технический анализ топлив и масел. Под редакцией А.И. Скобло. Москва. Ленинград: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1951. – 567 с.
137. *Докшанин С.Г.* Повышение свойств пластичных смазочных материалов применением ультрадисперсного наполнителя [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://science-bsea.narod.ru/2012/mashin_2012/dokshanim_pov.htm
138. *Манг Т., Дрезель У.* Смазки. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. 2-англ. изд. под ред. В.М. Школьниковой – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.
139. *Вайнтток В.В., Смирнова Н.С., Скобельцин А.С.* Из истории создания пластичных смазок. Научные и прикладные исследования // Технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 47
140. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Романов Г.В.* Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения // Технология топлив и масел. – 2012. – № 4. – С. 9–15.
141. *Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Морозов В.И., Романов Г.В.* Влияние структурного состава асфальтенов на эксплуатационные свойства пластических смазок // Журнал нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 7. С. 27–34.
142. *Петров С.М., Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Романов Г.В.* Масла и смазочные композиции на основе тяжелой нефти Ашальчинского месторождения // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 4. С. 36–40.
143. *Кемалов Р.А., Петров С.М., Кемалов А.Ф.* Изучение превращений компонентов модификатора для битумных материалов // Технологии нефти и газа, 2007. № 5. С. 11.
144. *Каюкова Г.П., Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А., Романов Г.В.* Процессы формирования состава природных битумов в поверхностных отложениях осадочной толщи // Новые идеи поиска, разведки и разработки нефтяных месторождений. Тр. науч.-практ. конф. VII Междунар. выставки «Нефть, газ – 2000», 5–7 сентября 2000. – Казань: Экоцентр, 2000. Т. 1. С. 352–357.
145. *Каюкова Г.П., Егорова К.В., Заринова С.К., Наумова Р.П., Габитова Р.К.* Преобразование тяжелой нефти в процессе химической и биологической деградации в почве // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 92–102.
146. *Каюкова Г.П., Гордадзе Г.Н., Мухаметшин Р.З., Вандюкова И.И., Егорова К.В., Муталалова Р.И., Романов Г.В.* Сравнение состава углеводородных скоплений в осадочной толще Ашальчинского месторождения // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 414–428.
147. *Любименко В. А., Петрухина Н. Н., Туманян Б. П., Колесников И. М.* Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии // ХТТМ. – 2012. № 4. С. 27–33.
148. *Курбский Г.П., Козьро В.И., Хамитова Р.Г., Каюкова Г.П., Клеев А.М., Маргулис Б.Я.* Исследование Мордово-Кармальной нефти и продуктов ее термического превращения в пласте // Успехи газовой хроматографии. – Казань: ПК им. Якуба, 1978. – Вып. V. – С. 108–114.
149. *Вагдергауз М.С.* Продукты термического воздействия на битуминозный пласт. – Саратов: Издательство Саратовского университета, 1986. – 105 с.
150. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Романов Г.В., Сахибгареев И.Р.* Особенности изменения состава высоковязкой нефти в процессе эксплуатации Мордово-Кармального месторождения // Нефтяное хозяйство. 2012. № 1. С. 78–81.
151. *Туманян Б.П., Романов Г.В., Нургалеев Д.К., Каюкова Г.П., Петрухина Н.Н.* Перспективные аспекты преобразования высоковязких нефтей и природных битумов в промысловых условиях // ХТТМ. 2014. № 3. С.
152. *Каюкова Г.П., Петров С.П., Успенский Б.В., Абдрафикова И.М., Романов Г.В.* Особенности изменения технологических параметров состава тяжелых нефтей от коллекторских свойств продуктивных отложений // Материалы Всероссийской конференция с международным участием «Нетрадиционные ресурсы углеводородов. Распространение, генезис, прогнозы, перспективы освоения», 12–14 ноября 2013. Москва: ГЕОС, 2013. С. 87–90.
153. *Боксерман А.А.* Термогазовый метод увеличения нефтеотдачи // Георесурсы. 2007. № 3 (22). С. 18–20.
154. *Grantham P.J., Workfield L.L.* Variation in Sterane Carbon Number Distribution of Marine Source Rock Derived Crude Oils through Geological Time // Org. Geochem. 1988. Vol. 1. P. 61–73.
155. *Красавина Т.Н., Оношко И.С.* Применение термического анализа для диагностики твердых битумов / Т.Н. Красавина // Литология и полезные ископаемые. – 1969. – № 3. – С. 160–165.
156. *Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Морозов В.И., Сахибгареев И.Р., Баширцева Н.Ю.* Сравнительный анализ фракционного состава асфальтенов сверхтяжелых нефтей и природного асфальтита // Материалы VIII Междунар. конф. «Химия нефти и газа», 24–28 сентября 2012. Томск: Томский государственный университет. 2012. С. 78–83.
157. *Милешина А.Г., Калинин М.К., Сафонова Г.И.* Изменение нефтей при фильтрации через породы. – М.: Недра, 1983. – 171 с.
158. *Butz T.* Application of petroleum asphaltens in cracking under hydrogen / T. Butz, H.H. Oelert // Fuel. – 1995. – V 74. – № 11. – P. 1671–1676.
159. *Коваленко Е.Ю., Сергуин В.П., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* Особенности структуры макромолекул асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 6. С. 40–44.
160. *Mullins O.C., Betancourt S.S., Cribbs M.E., Dubost F.X., Creek J.L., Andrews A.B., Venkataramanan L.* The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs // Energy & Fuels. 2007. N. 21. P. 2785–2794.

161. Zuo J.Y., Mullins O.C., Dong C., Zhang, D. Modeling of Asphaltene Grading in Oil Reservoirs // *Natural Resources*. 2010, N 1, P. 19–27.
162. Schwager I., Farmanian P.A., Kwan J.T., Weinberg V.A., Yen T.F. Characterization of the microstructure and macrostructure of coal-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectrometry and X-ray diffraction // *Anal. Chemistry*. 1983, No. 55, P. 42–45.
163. Ten F.Y., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Journal of Analytical chemistry*, Oct. 1961, Vol. 33, No. 11, P. 1587–1594.
164. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: ЛГУ, 1980. 172 с.
165. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*. 2011, N 384, P. 145–149.
166. Вee о добыче нефти и газа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.neftrus.com/uslovija-zaleganiya-nefti-i-gaza>, свободный.
167. Сердюченко С.Р., Таимова Б.А., Талабаев Е.И. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 273 с.
168. Пуанова С.А. Микроэлементы в нефтях и их использование при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений // *Нефтехимия*. 2001. Т. 41. С. 185–193.
169. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Абушаева В.В. и др. Закономерности распределения ванадия, никеля и их порфириновых комплексов в нефтяных компонентах // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30. № 2. С. 170–174.
170. Evdokimov I.N. Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content // *Fuel*. 2005, V. 84, P. 13–28.
171. Camacho-Bragado G.A., Santiago P., Marin-Almazo M. Fullerene structures derived from oil asphaltenes // *Carbon*. 2002, № 40, P. 2761–2766.
172. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Некоторые существенные несоответствия состава органического вещества нефтематеринских толщ с нефтями // *Материалы VI Междунар. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр»*, М.: ГЕОС, 2002, Кн. 1. С. 135.
173. Николаев М.В., Халабуда Ю.Э. Инновации в обеспечении конкурентоспособности региона (на примере освоения ресурсов природных битумов в РТ) / М.В. Николаев, – Казань: Изд-во Казан-го ун-та, 2012. – 173 с.
174. Бахтизина Н.В. Состояние и перспективы развития добычи и производства нетрадиционных нефтей // *Научно-технический вестник ОАО «НК «РОСНЕФТЬ»*. – 2011. № 3. С. 30–35.
175. Малофеев В.В. Зависимость размещения горизонтальных и вертикальных скважин от геолого-физических особенностей месторождения при разработке высоковязких нефтей методом SAGD // *Ученые записки АГНИ. – Том VII. Альметьевск: АГНИ. – 2010. – С. 73–76.*
176. Новая технология добычи нефти из битуминозных песков (технология N-Solv) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vseonefti.ru/upstream/tehnologija-n-solv.html>, свободный.
177. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngfr.ru/article.html.106>, свободный.
178. Плазмохимическая технология переработки нефти [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ee-mash.ru/plazmohimtech/technologies/index.html>, свободный.
179. Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review // *Energy Fuels*. 2010, № 24, P. 2809–2816.
180. Desouky S., Al sabagh A., Betiha M., Badawi A., Ghanem A., and Khalil S. Catalytic Aquathermolysis of Egyptian Heavy Crude Oil I // *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering*. 2013, № 8, P. 144–149.
181. Hashemi R. Experimental Study of Simultaneous Atabasca Bitumen Recovery and Upgrading Using Ultradispersed Catalysts Injection / R. Hashemi., P. Pereira-Almao // *Canadian Unconventional Resources Conference*, 15–17 November 2011, Alberta, Canada. SPE-149257-MS.
182. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С. и др. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железокобальтового катализатора, синтезированными in situ в углеводородной среде // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 88–94.
183. Насиров Р.Н. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия / Р.Н. Насиров. – М.: Недра, 1993. – 123 с.
184. МАЛДИ спектроскопия сложных соединений: учебно-методическое пособие / Нижегородский гос. ун-т: сост. М. А. Ходорковский. – Нижний Новгород, 2010. – 20 с.
185. Богомолов А.И., Темяко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
186. Wenlong Qin, Zengli Xiao. Researches on Upgrading of Heavy Crude Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Oil-Soluble Catalyst // *Advanced Materials Research*. – 2013. – V. 608–609. – P. 1428–1432.
187. Zhao F., Liu Y., Wu Y. et al. Research on the Asphaltene Structure and Thermal Analysis in Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil // *Key Engineering Materials*. – 2011. – V. 474–476. P. 893–897.
188. Каюкова Г.П., Низмедзянова Л.З., Романов Г.В. и др. Превращение тяжелой нефти и органического вещества карбонатных коллекторов под влиянием гидротермальных процессов // *Нефтехимия*. – 2005 – Т. 45. – № 4. – С. 252–261.
189. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей // *ЭКО*. № 1, 2012. С. 35–40.
190. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. Стратегия развития нефтебитумного комплекса Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов // *Нефть. Газ. Новации*. 2012, № 2. С. 21–29.
191. Hong Z., Guanghui H., Cuishan Z., Peirong W., Yongxin Y. The quantitation and origin of C₄₀ n-alkanes in crude oil and source rocks // *Organic Geochemistry*. 2003, No 34, P. 1037–1046.
192. Takeuchi Y., Miyamoto D., Kishita A. et al. The Role of Supercritical Water on On-site Bitumen Upgrading System // In: *Petroleum Society's 8th Canadian International Petroleum Conference (58th Annual Technical Meeting)*, 12–14 June 2007, Calgary, Alberta, Canada.
193. Li-Qun Zhao, Zhen-Min Cheng, Yong Ding et al. Experimental Study on Vacuum Residue Upgrading through Pyrolysis in Supercritical Water // *Energy & Fuels*. – 2006. – V. 20. – P. 2067–2071.
194. Киямова А. М., Каюкова Г. П., Морозов В. И. и др. Трансформация асфальтовых компонентов нефти и природных битумов при гидротермальной обработке в открытой системе // *Технологии нефти и газа*. – 2007. – № 1. – С. 40–47.
195. Kruse A., Dinjus E. Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant. Properties and Synthesis Reactions // *J. of Supercritical Fluids*. – 2007. – V. 39. – P. 362–380.
196. Katritzky A. R., Nichols D. A., Siskin M. et al. Reactions in High-Temperature Aqueous Media // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101(4). – P. 837–892.
197. Katritzky A. R., Allin S. M. Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water // *Acc. Chem. Res.* – 1996. – V. 29. – P. 399–406.

198. Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Some Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands. 2. Influence of pH on the High Temperature Hydrolysis of Tetrahydrothiophene and Thiophene // *Fuel*. – 1984. – V. 63. – P. 125–128.
199. Liu Y., Fan H. The Effect of Hydrogen Donor Additive on the Viscosity of Heavy Oil during Steam Stimulation // *Energy & Fuels*. – 2002. – V. 16. – P. 842–846.
200. Fan H., Liu Y. Downhole Catalyst Upgrades Heavy Oil // *Oil & Gas Journal*. – 2002. – V. 100. – N 11. – P. 60–62.
201. Фацзунь Чжао, Юнцзинь Лю, Юнбинь Ву и др. Исследование каталитического акватермолиза тяжелой нефти в присутствии донора водорода // ХТТМ. – 2012. – № 4. – С. 16–21.
202. Chen Y., Wang Y., Wu C. et al. Laboratory Experiments and Field Tests of an Amphiphilic Metallic Chelate for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil // *Energy & Fuels*. – 2008. – V. 22. – P. 1502–1508.
203. Chao K., Chen Y., Liu H. et al. Laboratory Experiments and Field Test of a Difunctional Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – P. 1152–1159.
204. Wen S., Zhao Y., Liu Y. et al. A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation // 2007 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 28 February – 2 March 2007, Houston. – SPE 106180.
205. Jiang S., Liu Y., Zhong L. In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment under Steam Injection Conditions // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2–4 February 2005, Houston. – SPE 91973.
206. Fan H., Zhang Y., Lin Y. The Catalytic Effects of Minerals on Aquathermolysis of Heavy Oils // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – P. 2035–2039.
207. Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Сахибгареев И.Р. и др. Влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти // Технологии нефти и газа. – 2012. – № 5. – С. 43–48.
208. Siskin M., Brons G. Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds // *Energy & Fuels*. – 1990. – V. 4. – N. 5. – P. 482–488.
209. Gould K. A., Wiehe I. A. Natural Hydrogen Donors in Petroleum Resids // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21. – P. 1199–1204.
210. Chen Y., Yang C., Wang Y. Gemini Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2010. – V. 89. – P. 159–165.
211. Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Фосс Л.Е., Косачев И.П., Мусин Р.З., Рамазанова А.И. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермолизе // Технологии топлив и масел. 2014. С. 45–48.
212. Siskin M., Brons G., Vaughn S.N. Aqueous Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters // *Energy & Fuels*. – 1990. – V. 4. – P. 488–492.
213. Соколова А.Г., Надиров Н. К., Чеботаревский А. Э. Инфракрасные спектры нефтей и природных битумов Прикаспийской впадины. – М.: ГАНГ. 1997. – 182 с.
214. Yufeng Y., Shuyuan L., Fuchen D. Change of Asphaltene and Resin Properties after Catalytic Aquathermolysis // *Pet. Sci.* – 2009. – N 6. – P. 194–200.
215. Moore R. G., Mehta S. A., Belgrave J. D. M. et al. A Downhole Catalytic Upgrading Process for Heavy Oil Using In Situ Combustion // 47th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society in Calgary, Alberta, Canada, 10–12 June 1996.
216. Петров С.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Вахин А.В., Ибрагимова Д.А., Гусамов И.И., Каралин Э.А. Баширцева Н.Ю. Преобразования высоковязкой нефти в карбонатной породе при использовании паротеплового метода извлечения // Материалы Междунар. научно-практич. Конф. «Трудноизвлекаемые и нетрадиционные запасы углеводородов: опыт, прогнозы». 3–5 сентября 2014. – Казань: Фэн, 2014. С. .
217. Ходжиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // *Нефтехимия*. 2011. Т 51. № 1. С. 3–16.
218. Петров С.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Борисов Д.Н., Абдрафикова И.М. Превращения высоковязкой нефти под действием катализаторов в пористой карбонатной среде // Материалы Всероссий. конф. с Междунар. участием «Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы освоения». – Москва: ГЕОС, 2013. – С. 209–212.
219. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Косачев И.П., Самигуллина А.И., Баширцева Н.Ю., Романов Г.В. Исследование процессов облагораживания тяжелых нефтей в пласте на основании изменений их состава и физико-химических свойств // Материалы Междунар. научно-практич. конф. «Проблемы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии». – Казань: ФЭН, 2013. – С. 161–164.
220. Shirokoff J. W., Siddiqui M. N., Ali M. F. Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction // *Energy & Fuels*. 1997. V. 11. N. 3. P. 561–565.
221. Тулеуберди Е., Султанов Ф.Р., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К., Хасеинов К.А., Досжанов Е.О., Мансуров З.А. Изучение структуры и состава асфальтенов, осажденных из битумов // Междунар. науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 5–7 июня 2013 г. – Алма-Ата, 2013. – С. 342–348.
222. Schwager I., Farmanian P.A., Kwan J.T., Weinberg V.A., Yen T.F. Characterization of the microstructure and macrostructure of coal-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectrometry and X-ray diffraction // *Analytical Chemistry*. 1983. No. 55. P. 42–45.
223. Ten F.Y., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Journal of Analytical chemistry*. Oct. 1961. Vol. 33. No. 11. P. 1587–1594.
224. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
225. Абдрафикова И.М., Рамазанова А.И., Каюкова Г.П. и др. Закономерности распределения серы и микроэлементов (Fe, V, Ni) в асфальтенах и их фракциях методом рентгенофлуоресцентного анализа // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Нефтегазопереработка – 2013». – Уфа: Изд. ГУП ИНХП РБ, 2013. – С. 203–204.
226. Абдрафикова И.М., Рамазанова А.И., Каюкова Г.П. и др. Структурно-групповой состав продуктов конверсии тяжелой Ашальчинской нефти методом ИК Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 7. – С. 237–242.
227. Зайцева О.В., Магамадов Э.Э., Кадиев Х.М. и др. Исследование структурных превращений молекул асфальтенов в процессе гидроконверсии гудрона при различных температурах в присутствии наноразмерных частиц дисульфида // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53. – № 5. – С. 349–356.
228. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Ганеева Ю.М., Горячих Д.В. Влияние микроволнового воздействия на извлечение и состав природных битумов из битуминозных пород и свойства их асфальтенов // Экспозиция Нефть Газ. 2013 № 5 (30) сентябрь. С. 27–33.
229. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия. Колосс, 2004. – 465 с.
230. Рахманкулов Д.Л., Бибулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавикуова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. – 220 с.
231. Саяхов Ф.Л., Маганов Р.У., Ковалева Л.А. Применение электромагнитного воздействия при добыче высоковязких нефтей // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 1998. № 1. С. 35–39.
232. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я., Салихов Ю.Б. Физико-технические основы электромагнитной технологии извлечения нетрадиционных углеводородов // Вестник БГУ. 2001. № 1.

233. Батурин Ю.Я. Технологическая схема разработки Русского месторождения. Тюмень: Отчет СибНИИИП по
234. Дворецкий Д.С., Нагорнов С.А., Ермаков А.А., Неизвестная С.В. Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2012. № 39. С. 136–143.
235. Иванов Б.Н., Гурьянов А.И., Гумеров А.М. Волновые процессы и технологии добычи и подготовки нефти. Казань: Издательство «ФЭН» АН РТ, 2009. 400 с.
236. El harfi K., Mokhlisse A., Chana M.B., Outzourhit A. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. Fuel. 2000. № 7. Т. 79. P. 733–742.
237. Каюкова Г.П., Рамазанова А.И., Петров С.М., Успенский Б.В. Битумопроявления в поверхностных отложениях осадочной толщи: генезис, проблемы освоения // Материалы научно-практической конференции «Трудноизвлекаемые и нетрадиционные запасы углеводородов: опыт и прогнозы», 3–5 сентября 2014. Казань
238. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes // Fuel. 2001. № 80. P. 1131–1146.