

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Институт химии нефти СО РАН, Томск

Министерство науки и высшего образования РФ, Москва

Сибирское отделение РАН, Новосибирск

Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы,
Москва

Администрация Томской области, Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук, Улан-
Батор (Монголия)

Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии НИ ТГУ, Томск

Технологическая платформа «Технологии добычи и использования
углеводородов», Москва

Технологическая платформа «Глубокая переработка углеводородных
ресурсов», Москва

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

АЛТУНИНА Любовь Константиновна, Томск, Россия

Сопредседатель

ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович, Томск, Россия

Заместитель председателя

КРАСНОЯРОВА Наталья Алексеевна, Томск, Россия

Члены оргкомитета

Андреев Д.В. , Пермь, Россия	Максимов А.Л. , Москва, Россия
Дьяконов В.А. , Уфа, Россия	Носков А.С. , Новосибирск, Россия
Каширцев В.А. , Новосибирск, Россия	Телин А.Г. , Уфа, Россия
Кемалов А.Ф. , Казань, Россия	Чесноков Н.В. , Красноярск, Россия
Конторович А.Э. , Новосибирск, Россия	Чертенков М.В. , Москва, Россия
Лавренев А.В. , Новосибирск, Россия	Лакатош И. , Мишкольц, Венгрия
Лихолобов В.А. , Омск, Россия	Цэвээнжав Д. , Улан-Батор, Монголия

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Лихолобов В.А., ИППУ СО РАН, Омск, Россия
Коваленко Е.Ю., ИХН СО РАН, Томск, Россия

Заместитель председателя:

Мин Р.С., ИХН СО РАН, Томск, Россия

Члены комитета:

Головко А.К. - ИХН СО РАН, Томск, Россия	Савиных Ю.В. - ИХН СО РАН, Томск, Россия
Коботаева Н.С. - ИХН СО РАН, Томск, Россия	Сагаченко Т.А. - ИХН СО РАН, Томск, Россия
Манжай В.Н. - ИХН СО РАН, Томск, Россия	Чешкова С.В. - ИХН СО РАН, Томск, Россия

ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Красноярова Н.А. ИХН СО РАН, Томск, Россия

Ученый секретарь:

Свириденко Н.Н. ИХН СО РАН, Томск, Россия

Члены комитета:

Коваленко Е.Ю.	Харькова Н.С.	Очередько А.Н.
Кожевников И.С.	Овсянникова В.С.	Фофанцева М.В.
Воронцовская Н.Г.	Савинова И.А.	Корчагин В.А.

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

Пленарные доклады

DOI: 10.17223/9785946218412/444

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ГЕЛИ И ЗОЛИ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

¹Алтунина Л.К., ¹Кувшинов В.А., ¹Кувшинов И.В., ¹Стасьева Л.А.,

²Чертенков М.В., ³Андреев Д.В., ³Карманов А.Ю.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», г.Москва

³Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в Перми
alk@ipc.tsc.ru

Для эффективного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти, в том числе высоковязкой нефти, и дальнейшего увеличения ее добычи представляется перспективным широкомасштабное применение новых комплексных технологий увеличения нефтеотдачи, сочетающих базовое воздействие на пласт закачкой воды или водяного пара с физико-химическими методами, увеличивающими охват пласта и коэффициент нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки [1].

В ИХН СО РАН созданы «интеллектуальные» композиции с регулируемой вязкостью, плотностью и щелочностью: термотропные неорганические и полимерные золе- и гелеобразующие композиции, а также нефтевытесняющие композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) для закачки в нефтяные пласты с целью увеличения нефтеотдачи, снижения обводненности добывающих скважин и интенсификации добычи нефти в осложненных условиях эксплуатации [1, 2]. В развитие этих работ создана многофункциональная химическая композиция на основе ПАВ с регулируемой вязкостью и щелочностью, низким межфазным натяжением и высокой буферной емкостью в диапазоне 2.5-10 ед. рН, высокой нефтевытесняющей способностью в области температур 20-250 °С, низкозастывающая, совместимая с минерализованными пластовыми водами, увеличивающая проницаемость пластов-коллекторов. В 2019 г. планируются ее промысловые испытания.

В последние годы созданы новые наноструктурированные гелеобразующие композиции для ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи при заводнении и паротепловом воздействии с двумя гелеобразующими компонентами – полимерным и неорганическим, образующие непосредственно в пласте связнодисперсные наноразмерные структуры типа «гель-в-геле» с улучшенными реологическими характеристиками и структурно-механическими свойствами. Высокотемпературная (60-200 °С) гелеобразующая композиция на основе системы «соль Al – простой эфир целлюлозы – карбамид – вода» при нагревании, за счет фазового перехода, сначала образует полимерный гель, а затем внутри него по механизму гидролитической поликонденсации, инициируемой продуктами гидролиза карбамида, возникает гель гидроксида Al, то есть связнодисперсная наноразмерная структура типа «гель-в-геле». Новая низкотемпературная (20-40 °С) гелеобразующая композиция на основе системы «поливиниловый спирт – полиол – многоосновная кислота – соль Al – карбамид – алифатический амин – вода» в пласте также образует связнодисперсные наноразмерные структуры типа «гель-в-геле».

Успешно проведены опытно-промышленные испытания композиций на Усинском месторождении высоковязкой нефти, республика Коми. Композиции эффективно блокируют поступление воды в добывающую скважину. После их закачки наблюдалось снижение обводненности на 12-40 % и увеличение дебитов по нефти на 116 т/мес. на скважину.

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 261-277.

2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А., Чертенков М.В., Шкрабюк Л.С., Андреев Д.В. Физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи пермокарбонатной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 7. – С. 26–29.

DOI: 10.17223/9785946218412/445

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В НЕФТЕДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ
НЕТРАДИЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Носков А.С., Казаков М.О., Добрынкин Н.М.

Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск, Россия

bic@catalysis.ru

Запасы нетрадиционного углеводородного сырья (тяжелой нефти, битуминозных песков и углеродистых сланцев) значительно превышают ресурсы традиционной нефти. Это ставит задачу разработки методов вовлечения нетрадиционного сырья в нефтепереработку.

В представленном докладе приводятся результаты исследования каталитических процессов превращения тяжелых углеводородов (в т.ч. асфальтенов) на неорганических породах нефтяных пластов. Протекание таких каталитических процессов позволяет влиять на вязкость тяжелых нефтей. Окисление легких углеводородов на неорганических матрицах обеспечивает увеличение температуры в нефтяных пластах и также влияет на нефтеотдачу. В докладе приводятся экспериментальные данные о процессах каталитического окисления углеводородов на неорганических породах.

Особое внимание в докладе уделено процессам гидрогенизации битуминозных пород и углеродистых сланцев. Показано, что процессы гидрогенизации эффективно протекают при их обработке водородом.

Неорганические матрицы битуминозных пород и углеродистых сланцев выполняют роль катализаторов, что обеспечивает практически полное превращение тяжелого углеводородного сырья в среднестиллятные нефтяные фракции и вакуумный газойль. В ходе таких процессов также происходит снижение содержания серы в 2,5-3 раза.

Полученные результаты могут служить основой для разработки новых процессов переработки битуминозных пород и углеродистых сланцев.

DOI: 10.17223/9785946218412/446

НОВАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ДОКТРИНА В НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ

Запивалов Н.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
ipgg@ipgg.sbras.ru*

Нефтегазонасыщенный пласт представляет собой целостную систему двух взаимосвязанных подсистем: породы (минералы) и флюиды (нефть, газ, вода). Залежь нефти – это «живая» флюидопородная система, свойства и параметры которой способны быстро изменяться в непрерывном режиме под действием природных и техногенных факторов в соответствии с законами спонтанной саморегуляции. Залежь нефти может сформироваться, расформироваться и вновь образоваться. Запасы нефти и газа могут быстро восполняться либо за счет вновь образующихся углеводородных масс внутри системы, либо за счет дополнительного притока из других частей земной коры. Поэтому, как подтверждают данные в разных регионах мира, многие нефтегазовые скопления являются молодыми [1].

В результате многолетней научной и практической работы в нефтяной геологии автор пришел к следующим принципиальным выводам:

- Углеводороды встречаются повсеместно и будут всегда.
- Нафтидогенез имеет очаговый характер; никаких особых региональных нефтематеринских пластов нет.
- Критический порог возмущения флюидонасыщенной системы определяется величиной депрессии на пласт: $P_{пл} - P_{заб} \leq 5 \div 8 \text{ МПа}$ [2].
- Формула энергетического состояния залежи: $dI/dP = I/S_v$; S_v – плотность энтропии [1].
- Предложена концепция реабилитационных циклов для восстановления энергетического потенциала системы [2].

Следует сосредоточить усилия для извлечения остаточной (трудноизвлекаемой) нефти. Ее количество сейчас достигает 55-70% от разведанных запасов. Для этого необходимы принципиально новые концепции и технологии [3].

В разведке и добыче нефти много неопределенностей и рисков. Их можно символически описать следующим образом: $P = Ч + Г_1 + Г_2 + Г_3 + Т_1 + Т_2 + Э + К + Ф + П$, где Ч – человеческий фактор: профессионализм кадров всех уровней, включая менеджмент; $Г_1, Г_2, Г_3$ – геологическая, геофизическая и географическая информация в полном объеме, с обобщающими моделями; $Т_1, Т_2$ – техника и технология с учетом инновационных методик и систем эффективного управления производственными процессами; Э, К – экологические факторы, природные катастрофы; Ф – финансовые возможности; П – политические факторы. Снижению рисков будет способствовать организация опытных нефтяных полигонов, позволяющих осуществлять комплексное натурное моделирование [4].

1. Запивалов Н.П., Попов И.П. Флюидодинамические модели залежей нефти и газа. – Новосибирск: Гео, 2003. – 198 с. – ISBN 5-7692-0616-0.
2. Запивалов Н.П. Динамика жизни нефтяного месторождения // Известия Томского политехнического университета. – Томск: 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 206–211.
3. Zapivalov N.P. Improved Oil Recovery vs. Enhanced Oil Recovery. In: Enhanced Oil Recovery: Methods, Economic Benefits and Impacts on the Environment. – Editors: Alicia Knight. – Nova Publishers, Inc., New-York, 2015. – Pp.81-94. – ISBN: 978-1-63463-943-9.
4. Запивалов Н.П. Как лечить «уставшие» месторождения // Недра и ТЭК Сибири: информационно-аналитический отраслевой журнал. – 2019. – № 4, с. 22-24.

DOI: 10.17223/9785946218412/447

ПАРАДОКСЫ ФИЗИКО-ХИМИИ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА

Телин А.Г.

*Общество с ограниченной ответственностью
«Уфимский Научно-Технический Центр», Уфа
TelinAG@ufntc.ru*

В докладе будут представлены результаты работ по фильтрации эмульсий, а также сшитых полимерных систем, не подчиняющиеся закону линейной фильтрации Дарси. Показано, что в случае, когда имеют место химические превращения фильтрующихся жидкостей, меняющие их физические свойства (такие, как вязкость, пластичность, упругость, адсорбционная способность), отклонения от линейного закона весьма существенны [1, 2]. Также при фильтрации в пористой среде активные жидкости (кислоты, щёлочи) кардинально меняют структуру порового пространства. Кроме того, растворение горной породы, осаждение твёрдых частиц при солеобразовании – всё это изменяет во времени коэффициент проницаемости.

В нефтепромысловой практике закачка активных жидкостей происходит повсеместно, что требует учёта подобных нелинейных эффектов в дизайне обработки скважин и в определении эффективности технологии.

С позиции механохимии объясняются сверханомалии вязкости гелевых структур и эффект селективности по проницаемости при их закачке для выравнивания профиля приёмистости.

Рассматриваются вопросы фильтрации нефти и воды в сверхнизкопроницаемых коллекторах, также не подчиняющиеся линейному закону Дарси [3].

Все экспериментальные данные получены при физическом моделировании на натуральных кернах с соблюдением пластовых условий, на идеальной модели трещины, а также ячейке Хили-Шоу.

1. Ахметов А., Телин А., Глухов В., Мавлетов М., Силин М., Гаевой Е., Магадов Р., Хлобыстов Д., Байкова Е. Особенности течения высококонцентрированных обратных водонефтяных эмульсий в трещинах и пористых средах // Технологии ТЭК. - №4. – 2003. - С. 54-58.
2. Ф. Э. Сафаров, Е. И. Гусарова, Д. В. Каразеев, И. Р. Арсланов, А. Г. Телин, В. А. Докичев. Получение гидрогелей полиакриламида для ограничения водопритоков при разработке нефтегазовых месторождений // ЖПХ. - 2018. - Т. 91. № 5. - С. 755-759.
3. В. А. Байков, А. В. Колонских, А. К. Макатров, М. Е. Политов, А. Г. Телин, А. В. Якасов. Нестационарная фильтрация в сверхнизкопроницаемых коллекторах при низких градиентах давлений // Нефтяное хозяйство. - № 10. – 2013. – С. 52-56.

DOI: 10.17223/9785946218412/448

AGE OF CHEMISTRY IN OIL AND GAS RECOVERY

^{1,2}Lakatos I., ¹Lakatos-Szabo J., ^{1,2}Szentes G.

¹Research Institute of Applied Earth Sciences, University of Miskolc

²HAS/UM Geoengineering Research Group, Miskolc, Hungary

As the worldwide oil and gas consumption continues to grow, we are facing with unprecedented challenges: how will we be able to meet the world hydrocarbon demand throughout the 21st century. Although the present dominance of fossil fuels will be much less in the future, the hydrocarbons will probably remain indispensable for the humankind. Unfortunately, the recovery rate of conventional hydrocarbons is unacceptably low (~35%) at present and its improvement is highly limited using traditional production technologies. Under these circumstances, the basic alternatives are the following: further increase of recovery efficiency and replace of conventional hydrocarbons with unconventional ones. Despite attractive features of the later alternative (shale/tar sand oil, shale/tight sand gas, hydrates and CBM) it is a stunning circumstance that the recovery efficiency of unconventional hydrocarbons is often less than 10%.

Numerous, and gradually increasing number of papers prove that wider and routine application of advanced chemical methods will become inevitable part of production methods in the coming years, and emblematic authors postulate that all intensive technology are partly or fully based on chemical mechanisms. Since the present comprehension and interpretation of recovery methods seems to be obsolete and patchy, new interdisciplinary approach is necessary to step forward smart flooding and stimulation technologies, and chemistry, more exactly *oilfield chemistry* will play a fundamental role to realize those goals. Oilfield chemistry is a multidisciplinary branch of sciences integrating the knowledge of reservoir engineering, production engineering chemistry, and chemical engineering and many more. Mission of oilfield chemistry is to increase the recovery efficiency up to a possible ultimate limit making available the explored hydrocarbon resources and thus, meeting the global demand of humankind as long as possible. This new branch of engineering science deals with special and unique feature in respect to the source of problems, scientific approach, development, and practical application of technologies. Oilfield chemistry is focusing on processes taking place

- at high pressure and temperature,
- in multiphase (oil/water/gas/rock) systems,
- in heterogeneous porous and fractured reservoirs, and
- under dynamic conditions.

The oilfield chemistry already became a core element of exploration (geochemistry), drilling (mud chemistry), stimulation (fracturing, acidizing, bottomhole clean-up), productivity and injectivity improvement (chemical selective shutoff and conformance treatment), mitigation of formation damage (scale and corrosion chemistry, paraffin and asphaltene removal). In addition, IOR/EOR chemistry (chemical, gas and thermal and microbial methods), water management (water chemistry), phase separation and enrichment in surface facilities (emulsion and suspension breaking) are also part of enhanced chemical methods. Further, chemistry also has fundamental role in recovery of unconventional hydrocarbons by leaching and extraction of heavy oils and bitumens, tapping gas from tight sand shale reservoirs and basin concentrated gas accumulation, methane production from coal seams, chemical decomposition of hydrates, etc. All these areas will be addressed in the presentation focusing on the state-of-the-art and the predicted importance of chemicals and chemical technologies in the coming years. In addition a brand new classification of enhanced methods will be discussed using thermodynamic approaches. Namely, it will be indicated that "Age of Chemistry" is already alive, and chemistry will have a strong and beneficial effect on innovation of the upstream sector of the petroleum industry.

DOI: 10.17223/9785946218412/449

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Непомнящий А.А., Федорова Е.Д.
Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Омск
lavr@ihcp.ru

Сегодня нефть составляет основу энергетики и ряда других отраслей мировой промышленности, в том числе и российской. При этом моторные топлива являются основными продуктами переработки нефти, составляя 50-80% от общего объема продукции нефтеперерабатывающих заводов. В XXI веке нефтепереработка претерпевает значительные изменения, обусловленные увеличением глубины переработки нефти, вовлечением нетрадиционных нефтяных запасов, а также повышением качества моторных топлив и масел, в том числе для удовлетворения экологических требований.

Прямая перегонка долгое время была единственным способом переработки нефти, но с ростом потребности в бензине ее эффективность (выход бензина составлял 20-25 мас%) перестала удовлетворять существующий спрос. В конце XIX - начале XX в.в. был разработан процесс термического крекинга нефти, позволивший увеличить выход бензина до 70 мас%. С этого времени началась эпоха вторичных процессов нефтепереработки, таких как каталитический крекинг, риформинг, алкилирование и др., позволивших значительно улучшить не только выход, но и качество моторных топлив.

Повышение внимания к экологической безопасности товарных бензинов и дизельных топлив, связанной с ограничениями на содержание в них ароматических углеводородов и соединений серы, вызвало увеличение спроса на такие процессы нефтепереработки, как олигомеризация легких алкенов C₂-C₄, алкилирование изобутана и др. Дополнительные возможности получения компонентов экологически чистых моторных топлив связаны с процессами гидроизомеризации бензолсодержащих нефтяных фракций.

В промышленных процессах олигомеризации пропилена и бутенов, а так же алкилирования изобутана алкенами используются кислотные катализаторы («твердая фосфорная кислота», сульфоновые смолы, H₂SO₄, HF), которые обладают рядом принципиальных недостатков, а именно ограниченной регенерацией, низкой термостабильностью, токсичностью и коррозионной агрессивностью. В качестве перспективных гетерогенных кислотных и полифункциональных катализаторов для олигомеризации алкенов C₂-C₄, алкилирования изобутана бутенами, а также гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций могут быть использованы материалы на основе анион-модифицированных оксидов металлов, в частности борат- и сульфатсодержащие оксиды алюминия и циркония, а также их композиции. Преимуществами использования подобных катализаторов помимо активности и селективности могут быть простота получения в промышленных условиях, низкая стоимость и термическая стабильность, обеспечивающая возможность проведения многократной окислительной регенерации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

DOI: 10.17223/9785946218412/450

**НАУЧНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

Лихолобов В.А.

Федеральный исследовательский центр

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

likholobov47@mail.ru

В современном представлении технический углерод является углеродным наноматериалом, построенным из углеродных наноразмерных глобул диаметром от 10 до 100 нм, образованных из углеродных кластеров графитоподобной структуры, при этом углеродные наноглобулы могут срастаться в гроздья (агрегаты), содержащие до нескольких сотен таких глобул. Свойства этого материала зависят от размера наноглобул, формы агрегатов (нитевидные, разветвленные), числа глобул вокруг определенной глобулы (т.н. координационного числа) и от ряда других параметров (например, субструктурных характеристик первичных наноглобул, концентрации на поверхности кислородсодержащих функциональных групп и др.). Определяющими в формировании этих свойств являются условия синтеза технического углерода из углеводородов путём их окислительного пиролиза – высокие, порядка 1300 – 1700 °С, температуры и малые, порядка нескольких миллисекунд, времена контакта, не позволяющие варьировать в широких пределах потребительские свойства образующихся углеродных материалов. Поэтому, для расширения областей применения технического углерода в синтезе функциональных материалов необходимо разрабатывать методы т.н. «постреакторной» обработки (функционализации) частиц технического углерода путём их i) поверхностного или объёмного низкотемпературного модифицирования или ii) воздействия на них мощных источников энергии.

В докладе рассмотрены результаты исследований по функционализации технического углерода разных марок с целью создания современных материалов для различных областей применения. Рассмотрены: а) углеродные пигменты – класс специальных марок наноглобулярного углерода, обладающие свойством окрашивания поверхности в составе водных или масляных суспензий, или объёма - путём компаундирования; б) углеродные аэрогели – новый класс низкоплотных углеродных материалов, обладающих очень высокой пористостью, вследствие чего они перспективны для создания абсорбентов (например, для ликвидации разливов нефти), теплоизоляторов, шумопоглощающих материалов и др., в) углеродные медицинские сорбенты с «настроенными» биоспецифическими свойствами для борьбы с патогенными микроорганизмами с развитой устойчивостью к антибиотикам и антимикотинам (т.е. борьбы с антибиотикорезистентными штаммами), г) углеродные материалы, сочетающие в себе одновременно и высокую удельную поверхность, и высокую электропроводность, для электродов автономных электрохимических систем получения и хранения энергии (батареи, аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы и др.), д) материалы, построенные из углеродных оболочечных наночастиц с внутренними полостями, образующихся при воздействии на исходные глобулярные частицы технического углерода импульсного или непрерывного пучка электронов различной энергии вплоть до релятивистских (для электрокаталитических и сенсорных систем и др.).

DOI: 10.17223/9785946218412/451

Нелинейная мезомеханика материалов для арктических приложений

^{1,2}Панин В.Е., ¹Егорушкин В.Е.,

¹Сурикова Н.С., ¹Деревягина Л.С., ^{1,2}Панин С.В.

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*
paninve@ispms.tsc.ru

1. В общепринятой мезомеханике материалов рассматриваются трансляционно-ротационные моды пластической деформации в иерархии масштабов [макро-+микро]. В настоящей работе теоретически и экспериментально показано, что в мезомеханике арктических материалов принципиально важную роль играет однородно распределенная кривизна кристаллической решетки и трансляционно-ротационные моды пластического течения в интервале мезомасштабов [микро-+нано] механизмом пластической дисторсии.

2. Разработана нелинейная калибровочная теория самосогласованного развития пластических ротаций на мезоскопических масштабных уровнях, учитывающая кривизну решетки и роль электронной подсистемы на наномасштабном уровне. Самоорганизация мезоскопических трансляционно-ротационных мод пластического течения в широком интервале масштабов [макро-+нано] лежит в основе высокоэффективных релаксационных процессов в арктических материалах в условиях низких температур.

3. Проведено систематическое экспериментальное исследование механического поведения арктических сталей с ОЦК и ГЦК структурами, в которых создано однородное распределение кривизны решетки. Показано сохранение высокой ударной вязкости материалов до температур минус 70°C, когда сталь с ОЦК структурой разрушается хрупко. Наномасштабная мезосубструктура в зонах кривизны решетки многократно повышает усталостную долговечность арктических сталей и исключает их хладноломкость.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг» Минобрнауки РФ; Соглашение № 05.583.21.0089, идентификатор проекта RFMEFI58318X0089.

1. Panin V.E., Egorushkin V.E., Elsukova T.F., Surikova N.S., Pochivalov Y.I., Panin A.V. Multiscale Translation-Rotation Plastic Flow in Polycrystals. In: Schmauder S., Chen CS., Chawla K. et al (eds) Handbook of Mechanics of Materials. Springer, Singapore https://doi.org/10.1007/978-981-10-6855-3_77-1.

2. Sih G.C., Panin V.E., Panin S.V. Multiscale mesomechanics of spacetime directional variance of energy absorbed and expelled // Physical Mesomechanics. – 2018. – Vol. 20. – No 4.

Секция А. Физико-химические
и микробиологические методы увеличения
нефтеотдачи, газо-и конденсатоотдачи, в том
числе для месторождений с трудно извлекаемыми
запасами. Новые технологии обработки
призабойной зоны нефтяных и газовых скважин.
Проблемы добычи, подготовки и транспорта
высоковязких и высокопарафинистых нефтей,
проблемы освоения нефтегазовых месторождений
Арктического региона.

DOI: 10.17223/9785946218412/452

ВЯЗКОУПРУГИЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

Дмитриева З.Т.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
ztd@ipc.tsc.*

В нефтяной индустрии вязкоупругие жидкости (ВУЖ) используют в технологических процессах: гидравлического разрыва газо- и нефтеносных пластов, бурения скважин, изоляции призабойной зоны пласта [1-2]. ВУЖ по требованиям технологий должны быть тиксотропными и термотропными. Главное требование, – экономическая и сырьевая доступность ВУЖ. Обнаружен неизвестный ранее эффект значительного увеличения динамической вязкости и термомеханической стабильности водомасляных эмульсий, полученных в присутствии сверхкритического (избыточного) содержания воды, в сравнении с тем же составом эмульсий, приготовленных в условии равновесного количества воды. Наблюдается закономерность в изменении состава эмульсий, - чем больше избыток воды задаётся экспериментом, тем меньше её эмульсируется с маслом (10W30, табл.). Например, вязкость эмульсий 8 и 12 изменяется: 342.4 и 549.7 Па*с (50⁰С); 330.2 и 526.0 Па*с (70⁰С). Они текут при сдвиговом напряжении 200 – 280 Па без изменения вязкости. В этих же условиях эмульсии 21 и 25 текут при напряжении 200 – 280 Па с уменьшением вязкости на 30 - 45 %. Экспериментально найдена аналогичная закономерность в увеличении вязкости и стабильности эмульсий, полученных на основе масел: Камаз, Автол, М8В, И-12 – И-40, 5W40, Rimula D, Shell в условии сверхкритического содержания воды в процессе эмульсации. Технология увеличения вязкости и стабильности водомасляных эмульсий не отягощена применением дорогостоящих и токсичных реагентов.

Таблица. Вязкость эмульсии в зависимости от способа её получения при 20⁰С

Эмульсия	Кол-во воды, взятое в эмульсацию, %мас.	Кол-во воды, вошедшее в эмульсию, %мас.	Вязкость эмульсии с избытком воды, Па·с	Эмульсия	Вязкость эмульсии с равновесным кол-ом воды, Па·с
1	86.0	62.3	232.4	14	40.6
2	85.7	65.4	323.6	15	55.8
3	85.6	64.9	330.8	16	52.6
4	85.5	63.2	349.3	17	75.9
5	85.4	63.1	344.6	18	71.5
6	85.0	71.0	357.0	19	73.6
7	84.7	72.0	331.0	20	86.0
8	84.5	76.2	340.0	21	105.2
9	84.0	78.5	346.0	22	190.0
10	83.0	80.3	405.0	23	297.3
11	82.9	81.0	389.7	24	378.0
12	82.7	82.0	548.5	25	451.0
13	82.5	82.5	595.0	26	595.0

1. Каневская Р.Д. Зарубежный и отечественный опыт применения гидроразрыва пласта. М.: ВНИИОЭНГ, 1998. - 40 с.
2. Tudor R., Poleschuk A. Low-viscosity, low-temperature fracture fluids // J. Canad. Petrol. Technol. – 1996. – Vol. 35. - № 7. – P.31-36.

DOI: 10.17223/9785946218412/453

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕРОВ

Манжай В.Н., Фуфаева М.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

maria81@ipc.tsc.ru

Добыча и транспорт продукции от добывающих скважин до установок подготовки нефти осуществляется в подавляющем большинстве случаев в виде водонефтяной эмульсии. При разработке месторождений с высоковязкой нефтью, аномальные свойства которой обусловлены высоким содержанием асфальтенов, смол и парафинов, эмульсии чаще всего являются «обратными» системами (В/М). Для технологически грамотной перекачки таких эмульсий требуется максимально полная информация об их реологических свойствах.

На устойчивость и специфические свойства эмульсий существенное влияние также оказывает и присутствие синтетических полимеров. Высоковязкие нефти и их «обратные» эмульсии с добавками полимеров обладают неньютоновскими свойствами (рис. 1 и 2).

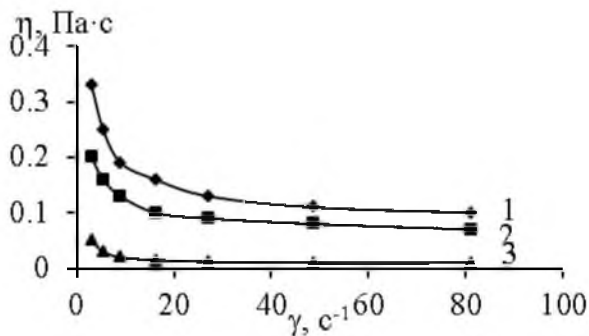


Рис. 1 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для различных систем:

1. Эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды);
2. Эмульсия В/М (10% нефти и 90% воды);
3. Обезвоженная нефть (при $\dot{\gamma} \rightarrow 100\text{ с}^{-1}$, вязкость $\eta \sim 10\text{ мПа}\cdot\text{с}$ и $\rho = 850\text{ кг/м}^3$)

Содержание в нефти ВМС:

Асфальтены – 3%; Смолы – 8%;

Парафины – 2 %

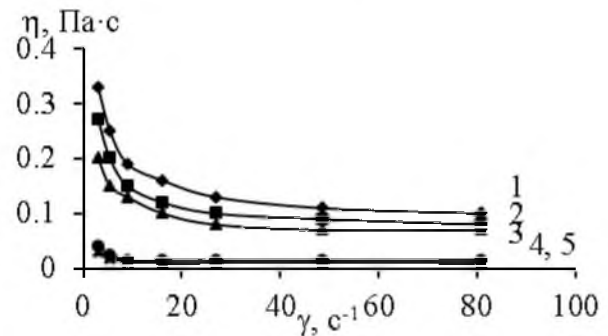


Рис. 2 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для различных систем:

1. Эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды);
2. Эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды) с добавкой полиакриламида ПАА ($0,02\text{ кг/м}^3$);
3. Эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды) с добавкой полигексена ПГ ($0,02\text{ кг/м}^3$);
4. Раствор ПГ в нефти ($0,02\text{ кг/м}^3$);
5. Раствор ПАА в воде ($0,02\text{ кг/м}^3$)

Интересной особенностью эмульсий с малыми добавками полимеров является экспериментально наблюдаемый факт не увеличения, а наоборот, уменьшения вязкости таких эмульсий (рис. 2, кривые 2 и 3). Причиной тому является то, что полимерные макромолекулы являются флокулянтами смол и асфальтенов (ВМС нефти) и выводят их из дисперсионной среды эмульсии в поверхностный слой стабилизированных капель воды (рис. 4 и 5 – черная окантовка капель воды), тем самым снижая вязкость коллоидной системы.

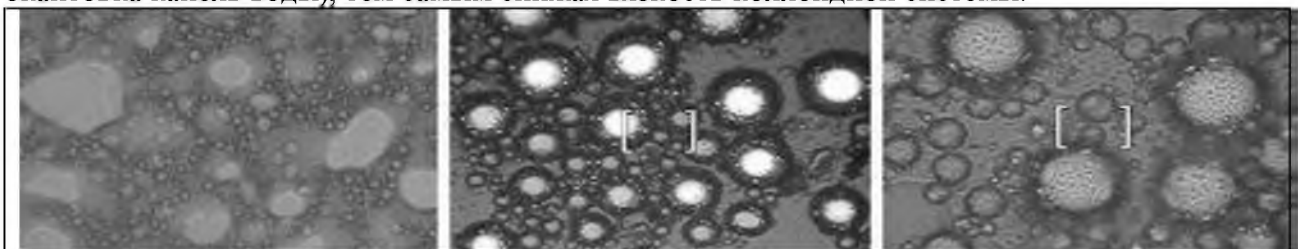


Рис. 3 – Водонефтяная эмульсия (50% нефти и 50% воды)

Рис. 4 – «Обратная» эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды) + ПАА

Рис. 5 – «Обратная» эмульсия В/М (50% нефти и 50% воды) + ПГ

DOI: 10.17223/9785946218412/454

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГИДРАТА МЕТАНА И КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ МЕТОДОМ «ХОЛОДНОГО СТЕРЖНЯ»

^{1,2,3}Стопорев А.С., ^{1,2}Манаков А.Ю.

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

²*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Россия, Новосибирск*

³*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва, Россия
stopor89@bk.ru*

Газовые гидраты – это соединения включения, в которых каркас хозяина, образованный молекулами воды, включает гостевые молекулы (метан, этан, пропан, углекислый газ и т. д.) [1]. Предотвращение образования гидратов является актуальной задачей при добыче и транспортировке многофазных потоков нефть–газ–пластовый рассол. Понимание взаимодействия гидратов с компонентами нефти при промысловых условиях на более детальном уровне требуется для разработки эффективных способов борьбы с твердыми отложениями (гидрат–АСПО; их предупреждение и ликвидация) в подобных системах. Поскольку нефть представляет собой сложную смесь, необходимо выяснить, какие именно компоненты нефти могут адсорбироваться на поверхности газогидрата и склонны образовывать с ним совместные отложения. Хотя многие соединения образуют гидраты кубической структуры I или II подобно метану или попутному нефтяному газу, соответственно, механизм образования гидратов и их поверхностные свойства могут значительно различаться в зависимости от типа гидратообразователя. Ранее подобные исследования проводились на модельных гидратах (например, гидрат фреона [2]), которые позволяют проводить исследования при атмосферном давлении. Представляет значительный интерес установить зависимость типа адсорбируемых и совместно выпадающих с гидратом соединений нефти от структуры гидрата и гидратообразующего агента. Нами была разработана и изготовлена установка для получения агломератов гидрата и нефтяных компонентов, позволяющая решать указанные выше задачи. Установка представляет собой «холодный стержень», способный работать в среде с высоким газовым давлением. Насколько нам известно, подобных исследований с гидратами метана и природного газа ранее не проводилось. Методика эксперимента была разработана и апробирована на гидрате метана. Более детальные исследования предполагается выполнить в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 17-17-01085).

1. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. – CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, 2008. – 752 p.
2. Borgund A.E., Hoiland S., Barth T., Fotland P., Askvik, K.M. Molecular analysis of petroleum derived compounds that adsorb onto gas hydrate surfaces // Applied Geochemistry. – 2009. – № 24. – P. 777–786.

DOI: 10.17223/9785946218412/455

СПОСОБ ОЦЕНКИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЯЗКОУПРУГИХ КРИОГЕЛЕЙ

Фуфаева М.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

maria81@ipc.tsc.ru

Решение задачи освоения природных ресурсов Арктики осложняется экстремальными климатическими условиями, предъявляющими повышенные требования к используемым технологиям и материалам. Перспективным конструкционным материалом для разработки новых технологий обустройства и ремонта добывающих скважин, у которых вследствие выхода на поверхность теплой нефти образуются приустьевые воронки (провалы грунта), являются криогели.

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания ($T < 0^\circ\text{C}$) и последующего их оттаивания в области положительных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела – криогели, способные к большим обратимым деформациям. Свойства твердых тел принято оценивать модулем упругости (G). Упругие свойства криогелей исследовали на установке, принцип работы которой основан на реологической модели Максвелла (рис. 1). Результаты представлены на рис. 2

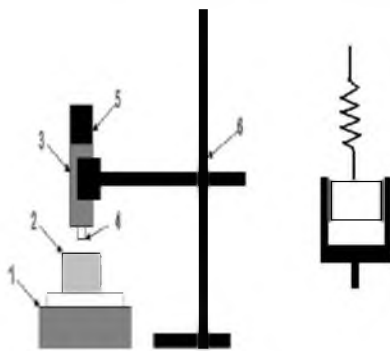


Рис. 1 – Установка, функционирующая на основе реологической модели Максвелла $\tau = \tau_0 \cdot \exp(-t/\theta)$

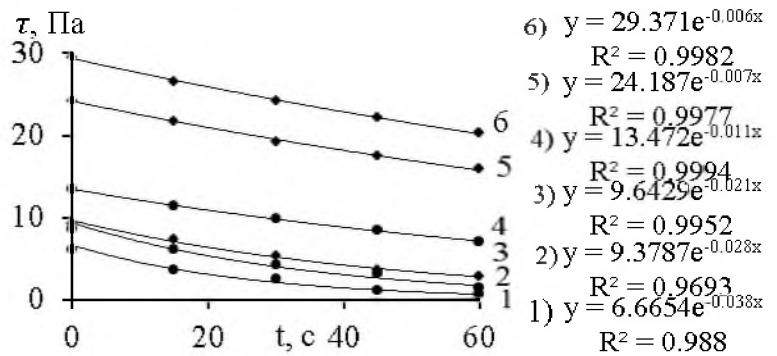


Рис. 2 – Зависимость напряжения от времени в криогелях, на основе растворов ПВС ($M = 75 \cdot 10^3$). Концентрация ПВС: 1 – 5 %; 2 – 6 %; 3 – 7 %; 4 – 8 %; 5 – 9 %; 6 – 10 %.

При проведении экспериментов исследователи для каждого конкретного образца получают изменяющуюся во времени величину значения напряжения (τ), поэтому при расчете модуля упругости по формуле Гука $G = \tau/\eta$ получают субъективную величину. Но соотношение между вязкостью (η) и упругостью, которое характеризуется величиной времени релаксации $\theta = \eta/G$, более объективно описывает реологические свойства полимерных тел. Значения времен релаксации криогелей, сформированных из двух растворов разной концентрации и молекулярной массы ПВС, представлены на рисунке 3. Из рисунка 3 следует, что величина времени релаксации криогелей независимо от молекулярной массы образцов ПВС (1 – $M_1 = 75 \cdot 10^3$; 2 – $M_2 = 150 \cdot 10^3$) увеличивается при повышении содержания в них макромолекул ПВС. Различные значения времен релаксации ($\theta = \eta/G$) у образцов криогелей с разной молекулярной массой обусловлены большей вязкостью высокомолекулярного образца ($\eta_2 > \eta_1$) по сравнению с низкомолекулярным криогелем.

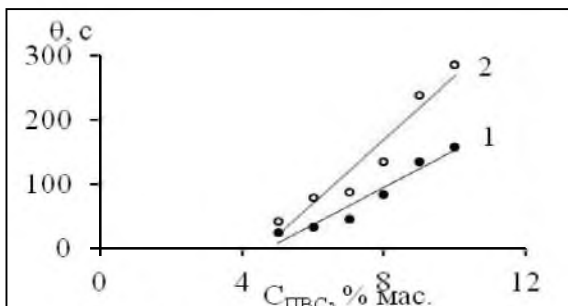


Рис. 3 – Зависимость времени релаксации криогелей от концентрации

DOI: 10.17223/9785946218412/456

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ДОБЫТЫХ И ОСТАТОЧНЫХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Чуйкина Д.И., Петренко Т.В., Стахина Л.Д., Савиных Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

VDI@ipc.tsc.ru

Добыча тяжелых нефтей неразрывно связана с применением гидродинамических методов воздействия на продуктивный пласт с целью увеличения нефтеотдачи. В результате этого пластовая нефть выводится из состояния начального термодинамического равновесия между нефтяными компонентами и породой, пластовой водой и т.д., вследствие чего происходит изменение состава подвижной и остаточной пластовой нефти [1]. В связи с этим представило интерес изучения состава добытой и выделенной из кернов остаточной нефти пермокарбонной залежи Усинского месторождения (Республика КОМИ). Остаточная нефтенасыщенность (ОН) образцов кернов определялась путем экстракции их в аппарате Сокслета. Исследование компонентного состава (масла, смолы, асфальтены) образцов добытой нефти показало, что образец из верхнего (ВО) объекта содержит больше масел и меньше смол и асфальтенов, чем из среднего (СО) объекта залежи. В составе остаточной нефти, выделенной из каждого керна, доля масел меньше (на 14 – 25 %%), чем в добытой нефти, а также происходит снижение отношения смолы / асфальтены (табл. 1).

Таблица 1 – Состав добытых и остаточных нефтей

Скважина №, объект	Образец	ОН, % мас.	Содержание, % мас.			Отношение смолы/асфальтены
			масла	смолы	асфальтены	
29XX, ВО	Нефть доб.	-	76,3	17,0	6,7	2,5
	Нефть ост.	4,2	51,2	31,3	17,5	1,8
53XX, СО	Нефть доб.	-	72,0	20,2	7,8	2,6
	Нефть ост.	6,1	57,8	28,6	13,6	2,1

Изучение структурно-группового состава исследуемых образцов с использованием ИК-спектроскопии показало, что нефти, добытые из скважины и остаточные, полученные из кернов, практически не отличаются по содержанию парафиновых структур, длинных алкановых цепей, а также конденсированных аренов. Однако для образцов из скважины 29XX различия в составе добываемой и остаточной нефти более выражены.

В результате исследования устойчивости данных образцов нефти к выпадению асфальтенов с использованием спектрофотометрического метода [2], установлено, что для добытых нефтей скорость осаждения неустойчивых частиц значительно меньше, чем для остаточных, кроме того начало осаждения этих частиц сдвигается на более позднее время. Изучение динамики осаждения асфальтенов также показало, что асфальтены, выделенные из добытой нефти, гораздо устойчивее, чем из остаточной нефти. Это связано с особенностями состава асфальтенов. На основании данных ИК-спектроскопии следует, что асфальтены, выделенные из добытой нефти, характеризуются меньшей степенью ароматичности при большем количестве разветвленных структур, а также содержании длинных алкановых цепей, что объясняет различия в устойчивости.

1. Kayukova G., Aglyamiyev A., Klyamova A., Sitdikova L., Sharipova N., Smelkov V. The composition of rocks and residual hydrocarbons in the flooded-out zones of romashkinskoye field reservoirs // Oil Industry. – 2010. – No 5. P. 100-103.
2. Петренко Т.В., Чуйкина Д.И., Стахина Л.Д. Применение метода спектрофотометрии для исследования устойчивости нефти Усинского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 1. – С. 37–41.

DOI: 10.17223/9785946218412/457

КОНТРОЛЬ ЗА РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ИЗМЕНЕНИЮ СОСТАВА ДОБЫВАЕМОЙ НЕФТИ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Стахина Л.Д., Савиных Ю.В., Чуйкина Д.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sl@ipc.tsc.ru*

Ухудшение структуры запасов традиционного сырья приводит к повышенному интересу к разработке залежей высоковязкой тяжелой нефти. Применение тепловых и химических методов увеличения нефтеотдачи может приводить к изменению состава и физико-химических свойств добываемой нефти. В данном сообщении рассмотрены изменения состава тяжелой высоковязкой нефти Усинского месторождения после паротеплового воздействия в совокупности с закачкой нефтewытесняющих и потокоотклоняющих композиций НИНКА и ГАЛКА. Для изучения состава добываемой нефти был использован комплекс методов, включающий метод градиентно-вытеснительной хроматографии, газо-жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Согласно геологическому профилю месторождения, скважины, расположенные в центральной части месторождения, эксплуатируют все три объекта, характеризующиеся разным составом [1]. Основные различия наблюдаются в содержании парафиновых, нафтеновых и ароматических УВ, что объясняет особенности состава нефтей из разных скважин на данном участке месторождения. Так, нефть нижнего объекта отличается самой высокой вязкостью и практически полным отсутствием н-алканов (1 % отн.). В то время как нефть верхнего объекта маловязкая с высоким содержанием н-алканов (35 % отн.). Нефти среднего объекта занимают промежуточное значение.

После закачки состав добываемых нефтей изменяется в сторону относительного увеличения парафино-нафтеновых углеводородов не более чем в 1,2 раза. Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов значительных изменений не претерпело. По результатам, полученным методом ИК-спектроскопии показано, что в составе нефти наблюдается пониженное относительное содержание насыщенных УВ. Это согласуется со всеми полученными ранее данными по составу для нефти - молекулярно-массовое распределение н-алканов, минимальное содержание парафино-нафтеновых углеводородов, высокая плотность и вязкость добытой нефти.

Полученные результаты указывают на то, что под действием применяемых технологий происходит перераспределение фильтрационных потоков внутри пласта с последующим доотмывом более легкой нефти из порового пространства нефтенасыщенного пласта. Значительных изменений в составе исходных нефтей и добытых после применения технологий не наблюдается. Это может быть связано с тем, что продукция скважин представляет собой смесь тяжелой остаточной нефти и более легкой нефти из неохваченных заводнением целиков.

1. Чуйкина, Д.И. Особенности геологического строения залежи Усинского месторождения и состава добываемой нефти / О.В. Серебренникова, Л.Д. Стахина, Л.К. Алтунина // Экспозиция нефть газ. – 2018. – №1. – С. 18-21 (электронный журнал http://runeft.ru/archive/2017/1_2018.htm)

DOI: 10.17223/9785946218412/458

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА СКВАЖИНЕ С ТРЕЩИНОЙ ГИДРОРАЗРЫВА И В КАРБОНАТНОМ ПЛАСТЕ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ТРЕЩИНОВАТОСТЬЮ

¹Пеньковский В.И., ¹Корсакова Н.К., ²Алтунина Л.К., ²Кувшинов В.А.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
penkov@hydro.nsc.ru, alk@ipc.tsc.ru

В работе использована, полученная методами теории упругой фильтрации математическая модель гидравлического разрыва, основанная на понятии растрескивания части пласта, примыкающей к скважине, как гетерогенной, трещиновато-пористой среды [1]. Согласно модели, если разность давления во флюиде достигает некоторого критического значения, то скелет пласта подвергается упруго-пластическому разрушению с образованием трещин. Увеличение объема системы трещин в зоне растрескивания приводит к уменьшению пористости блоков в соответствии с условием совместности деформации поровых объемов. Для величин радиуса растрескивания и раскрытия трещин получены инженерные формулы.

Дебит скважины с гидравлическим разрывом превосходит дебит обычной скважины. Однако эффективность гидравлического разрыва с течением времени падает. Это явление, которое характерно и для карбонатных пластов с естественной трещиноватостью, можно объяснить возрастающим действием капиллярного запираания пластовой воды, скапливающейся у стенок трещин.

Приведенные в данной работе результаты лабораторных исследований на плоской микромоделю пласта показали возможность восстановления дебита скважины с трещиной гидроразрыва путем закачки в неё композиции ГБК, разработанной в Институте химии нефти СО РАН. Композиция ГБК является кислотной нефтевытесняющей композицией на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и многоатомного спирта. Композиция совместима с минерализованными пластовыми водами, имеет низкую температуру замерзания (минус 20 ÷ минус 60 °С), низкое межфазное натяжение на границе с нефтью и применима в широком интервале температур, от 10 до 230 °С. Композиция растворяет карбонатные породы без образования осадков, отличается пролонгированным действием, обладает водоотнимающей способностью, восстанавливает исходную проницаемость коллектора.

В опытах на плоской модели после достижения установившегося режима фильтрации между нагнетательной и откачивающей скважинами, расположенными в центре модели на определенном расстоянии друг от друга, была произведена импульсная закачка воды, которая привела к переупаковке частиц пористой среды микромоделю с образованием наполненных водой трещин гидроразрыва. С целью интенсификации притока флюидов к скважине была произведена инъекция порции композиции ГБК. Введение композиции привело к коалесценции капель нефти с образованием оторочки на границе проникновения ГБК. В результате дебит скважины постепенно увеличился 5-10 раз и затем стабилизировался.

Приведены результаты промысловых испытаний композиции ГБК на пермо-карбонной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения с трещиновато-пористым типом породы коллектора.

1. Pen'kovskii V.I., Korsakova N.K. Effect of wave action on near-well zone cleaning. // IOP Conf. SERIES; Journal of Physics: Conf. Series 864. – 2017. – 012072. P. 1-6.

2. Алтунина Л.К. Кувшинов В.А., Кувшинов И.В. Увеличение нефтеотдачи в карбонатных коллекторах. // Neftegaz.RU. – 2017. – № 3. С. 96 – 103.

DOI: 10.17223/9785946218412/459

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ
НА ПЕРМО-КАРБОНОВОЙ ЗАЛЕЖИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ УСИНСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Кувшинов И.В., Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
kiv@ipc.tsc.ru;*

В нефтедобывающей отрасли, как и в любой другой сфере деятельности, есть задача повышения эффективности. Методы увеличения нефтеотдачи (МУН) могут быть самыми разными: технологическими, физическими, химическими, гидродинамическими, даже чисто организационными. Далее речь пойдет о химических, или, несколько шире, физико-химических методах [1]. Основных целей у всех этих методов две. Первая – это увеличение количества добываемой нефти и интенсификация добычи. Так как нефть залегает в пористых или трещиноватых пластах и выкачивается оттуда под давлением, то для увеличения ее добычи необходимо или уменьшить вязкость нефти, повысить ее текучесть, или увеличить проницаемость самого пласта. В случае добычи нефти путем заводнения, т.е. закачки в пласт воды или пара (термическое заводнение), под увеличением добычи можно понимать и увеличение коэффициента вытеснения нефти водой, и ее дополнительного отмывания. В этом случае применяют различные кислотные составы, композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и щелочей. Вторая проблема, на решение которой нацелены МУН, – это снижение обводненности добываемой нефти. В этом случае необходимы так называемые гель-технологии, химические композиции, которые образуют в пласте водоизолирующий гелевый экран, препятствующий поступлению воды в скважину. Такой экран можно создавать как непосредственно в добывающей скважине для блокирования воды, так и в нагнетательной скважине системы заводнения, чтобы увеличить охват пласта и перенаправить поток закачиваемой воды или пара в еще неохваченные области.

В данном докладе рассматриваются результаты опытно-промышленных работ (ОПР) за 2016-2018 на пермо-карбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» совместно ИХН СО РАН, филиалом ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» и ООО «ОСК. Виды работ, рассматриваемые в докладе:

1. Ограничение водопритока (ОВП) с применением композиции с двумя гелеобразующими агентами при пароциклических обработках (ПЦО) и в зоне паротеплового воздействия.
2. ОВП гелеобразующей полимерной композицией для холодных скважин.
3. Комбинированная обработка горизонтальных горячих водонагнетательных скважин несколькими композициями различного назначения.
4. Применение термотропных химических композиций совместно с ПЦО.
5. Применение загущенной нефтewытесняющей композиции при площадной закачке пара.

Технологии с применением термотропных гелеобразующих и нефтewытесняющих композиций показали свою эффективность в промысловых условиях и были рекомендованы для дальнейших опытно-промышленных работ и промышленного внедрения. Точечная обработка одной добывающей скважины дает в среднем 1000-1500 т дополнительно добытой нефти за несколько месяцев. Применение гелей позволяют снизить обводненность на 20-30%. Применение комплексных методов для нагнетательных скважин способно дать значительный эффект по группе реагирующих скважин, который оценивается уже в десятки тысяч тонн дополнительно добытой нефти.

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 261-277.

DOI: 10.17223/9785946218412/460

РИСКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

Алексеева М.Н., Сваровская Л.И., Ященко И.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
amn@ipc.tsc.ru*

Особое место в арктической зоне России занимает шельф Баренцева моря, который характеризуется значительными ресурсами нефти, составляющими 27,6 млрд. т условного топлива, в том числе 2,1 млрд. т нефти. Промышленное освоение в зоне Арктики проходит в сложнейших условиях и требует применения новых уникальных технологий. Недостаточное соблюдение мер по предупреждению аварийных разливов нефти нефтяными компаниями уже привело к масштабному загрязнению окружающей среды Арктической зоны России. Выявление зон экологического риска определит план мероприятий по профилактике возможных аварийных ситуаций.

Так, в районе Баренцево моря в 5 км от побережья о. Колгуев при помощи плавучего нефтепровода загружаются танкеры вместимостью в среднем 30 000 тонн, что повышает риск возникновения нефтяных пятен на поверхности морской воды. Утечки нефти и нефтепродуктов происходят как в штатном режиме эксплуатации нефтеналивного оборудования, так и в результате аварий. По данным от 18 сентября 2004 г. при перевозке дизельного топлива в результате аварии вблизи о. Колгуев (пос. Бугрино) утонул понтон с грузом 50 тонн солянки [1]. В результате аварии 19 сентября 2013 г. возле о. Колгуев в море вылилось 200 литров дизельного топлива. В 2014 г. в результате экспедиционных исследований в этой зоне были отобраны образцы нефтезагрязненной почвы, торфа и растительности. Концентрация загрязнения почвы определена в интервале 18-57 г/кг. Применение аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры для восстановления нефтезагрязненных почв позволит охранять нативный микробиоценоз северных почв. Ремедиация углеводородов нефти составила 36-60 % при температуре +5⁰С [2].

Цель данной работы: выявление экологического риска загрязнения нефтью и нефтепродуктами территории и прибрежной зоны о. Колгуев на основе дистанционных и наземных данных.

На основе ГИС технологий с применением КС Landsat 8 и данных наземных исследований были выявлены зоны загрязнения территории и прибрежной зоны о. Колгуев:

1. Определена зона риска площадью около 2,5 км², включающая пос. Бугрино с прилегающим мелководьем.
2. Получена карта-схема зоны риска нефтезагрязнения производственных объектов, составляющая 129 км², включая санитарно-защитные полосы производственных объектов.
3. С использованием продукта MCD 43 A4 в районе морского нефтеналивного причала (терминала) о. Колгуев определена площадь нефтяного пятна около 20 км².

1. Бамбуляк А., Францен Б. Транспортировка нефти из Российской части Баренцева Региона. Экологический Центр. Сванховд, 2005.- 92 с.
2. Altunina L. K., Svarovskaya L. I., Alekseeva M. N., Yashchenko I. G. Integrated assessment of anthropogenic contamination of oil-producing territories in Western Siberia // Petroleum Chemistry. 2014. Т. 54. V. 3. P. 234-238.

DOI: 10.17223/9785946218412/461

**ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАФИНОВ В НЕФТИ, НЕФТЕПРОДУКТАХ,
НЕФТЯНЫХ ОТХОДАХ И ОТЛОЖЕНИЯХ**

Суховерхов С.В., Логвинова В.Б.

ФБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svs28@ich.dvo.ru

Определение концентрации парафинов в нефти, нефтепродуктах, нефтесодержащих отходах и отложениях является важной практической задачей. Особенно актуальной эта задача при добыче, первичной подготовке и транспортировке высоковязких и высокопарафинистых нефтей, а также для нефти, идущей на экспорт - по ГОСТ Р 51858 содержание парафинов в ней ограничено 6 %.

Для определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях обычно используют гравиметрический (ГОСТ 11851, М 01-12-81, SMS 1769/88) или газохроматографический методы анализа.

В ИХ ДВО РАН разработан новый гравиметрический экспресс-метод определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях, позволяющий проводить анализ за 1 день. Предложено для осаждения асфальтенов использовать нефрас С80/120, а очистку от смолистых веществ проводить статическим методом на оксиде алюминия. Для ускоренного удаления растворителей рекомендуется использовать роторный вакуумный испаритель. Вымораживание парафинов осуществляется в течение 1-2 часов при температуре не выше минус 20 °С. Фильтрация выкристаллизовавшихся после вымораживания парафинов проводят под вакуумом. Погрешность разработанной методики 14 - 25 % в зависимости от содержания парафинов. На разработанный гравиметрический экспресс-метод определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях получен патент РФ.

При определении концентрации парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях методом газовой хроматографии (ГХ) предложено использовать колонку со специальной поликарборанметил-силоксановой фазой UltraALLOY-DX30, разделение проводить при программировании подъема температуры от 50 °С до 400 °С со скоростью 10 °С/мин. При расчетах парафинами следует считать нормальные и изоалканы от C₂₀ до C₆₀ и выше. В этом случае данные гравиметрического и хроматографического методов анализа парафинов имеют близкие сопоставимые значения для нефти, нефтепродуктов и нефтесодержащих отложений (табл. 1).

Таблица 1 - Содержание парафина в образцах нефти, мазута и АСПО

Образец	Содержание парафина, %	
	Гравиметрический экспресс-метод	ГХ
Нефть из скважины РВ-320	0,30 ± 0,04	0,29 ± 0,15
Нефть из скважины РВ-352	0,64 ± 0,09	0,59 ± 0,15
Нефть из скважины РВ-310	1,16 ± 0,21	0,97 ± 0,40
Нефть из скважины РВ-305	2,61 ± 0,47	2,20 ± 0,40
Мазут марки М-100	5,2 ± 1,04	5,06 ± 0,65
АСПО из V-0937 РАВ-Чайво	40,23 ± 10,06	42,87 ± 11,3
АСПО из V-0937 РАВ-Чайво	50,3 ± 12,58	44,31 ± 11,0

В случае, если при анализе ГХ важно хорошее разделение нормальных и изоалканов рекомендуется использовать колонку с метилсилоксановой фазой UltraALLOY-1(MS/HT), а разделение проводить при программировании подъема температуры от 50 °С до 400 °С со скоростью 3-5 °С/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер гос. задания 0265-2019-0002. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН.

DOI: 10.17223/9785946218412/462

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАВИТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПЛАСТЕ

Охотникова Е.С., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Тимиргалиева А.Х.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова**ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия**ekaterina.okhotnikova@gmail.com*

Нефти представляют собой сложные природные системы, физико-химических свойства и состав которых может изменяться под действием внешних факторов. В работе [1] сделано предположение, что дополнительное поступление в залежь легких углеводородов приводит к неустойчивости асфальтенов и образованию в продуктивном нефтяном пласте их гравитационного градиента. В данной работе смоделирован процесс гравитационного разделения нефти в карбонатном нефтяном коллекторе. Модельная установка (рис. 1) представляет собой вертикальную стеклянную колонку (а) диаметром 2 см и длиной 50 см. Колонка заполнялась нефтенасыщенной породой (карбонатная порода и высоковязкая нефть в соотношении 3:1). Нефтенасыщенная порода была пропитана растворителем (н-гептаном) (из ёмкости б), после чего выдержана в течение месяца. Затем проведено вытеснение нефти с растворителем путем создания в системе перепада давления. В отдельные ёмкости (в) последовательно отобраны образцы нефти 1-5 (1 – нефть, вытесненная с нижней части установки, 5 – с верхней части установки). Определен состав вытесненной нефти (табл. 1). Показано, что образцы 1-5 практически не отличаются по содержанию смол, а в ряду 5→1 содержание масел уменьшается, а содержание асфальтенов увеличивается.

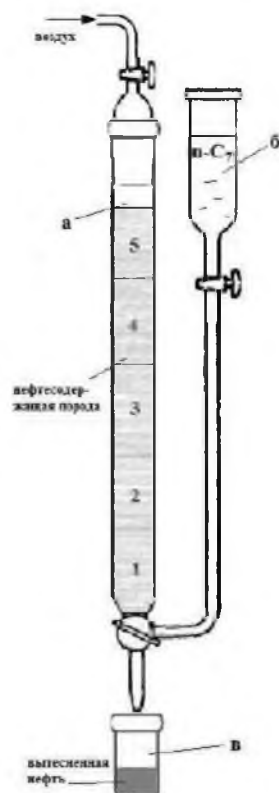


Рисунок 1- Схема модельной установки

Таблица 1 – Компонентный состав вытесненной нефти

Образец	Содержание компонентов, % масс.			
	масла	БС	СБС	асфальтены
5	66,0	21,8	11,2	1,0
4	62,1	23,6	11,9	2,4
3	63,9	22,2	10,2	3,7
2	62,2	22,8	11,0	4,0
1	61,1	22,0	11,6	5,3

Асфальтены, выделенные из вытесненной нефти обр. 1 и 5, исследованы методами ЭПР спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии MALDI. Показано, что исследованные асфальтены практически не отличаются по содержанию стабильных свободных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов, соотношению углерода и водорода и по молекулярной массе.

Таким образом, доказана возможность появления в пласте концентрационного градиента асфальтенов при подтоке легких н-алканов. Различий в структуре асфальтенов, выделенных из нефти, отобранной сверху и снизу модельной установки, не установлено. Показано, что в процессе гравитационного разделения нефти совместного осаждения смол и асфальтенов не происходит.

1. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Романов Г.В., Барская Е.Е. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. – М.: Наука, 2015. – 412 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/463

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ ИЗ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НА ЕЕ ТЕМПЕРАТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тимиргалиева А.Х., Барская Е.Е., Охотникова Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН, Казань, Республика Татарстан, Россия
timirgalieva94@mail.ru.*

Известно, что для легких традиционных нефтей вязкость обусловлена содержанием высокомолекулярных соединений нефти (смола, асфальтенов и парафинов). Однако для нефтей из карбонатных коллекторов эта зависимость не всегда выполняется, поскольку добыча этих нефтей осложнена как поверхностными свойствами минералов коллекторов, так и особенностями состава нефти. Поэтому изучение взаимосвязи «состав высокомолекулярных компонентов – реологические свойства» нефтей из карбонатных коллекторов является актуальным.

Были исследованы особенности состава и реологического поведения нефтей из карбонатных пластов (обр.1) по сравнению с нефтями добываемыми из терригенных пластов (обр.2). В качестве объектов исследования была выбрана пара средневязких нефтей с близкими значениями кинематической вязкости. Был определен компонентный состав нефтей, содержание в них компонентов практически одинаковое. Наблюдаются лишь небольшие отличия в содержании твердых парафинов (табл. 1).

Таблица 1 – Компонентный состав и физико-химические свойства нефтей.

Месторождение	НК-200оС	масла	тв. пар.	БС	СБС	Асф.	ρ_{20} , г/см ³	μ_{20} , мм ² /с
Елховское (обр.1)	18,8	54,7	3,8	16,7	6,3	3,5	0,8994	53,99
Ромашкинское (обр.2)	16,3	56,2	8,3	17,4	6,3	3,8	0,8989	49,5

Изучение реологического поведения нефтей показало, что нефтей обр. 1 при низких температурах структурная вязкость значительно выше (рис. 1). Энергия активации также выше для нефтей обр. 1, что говорит о том, что карбонатные нефти более структурированные. Это отличие нивелируется с увеличением скорости сдвига.

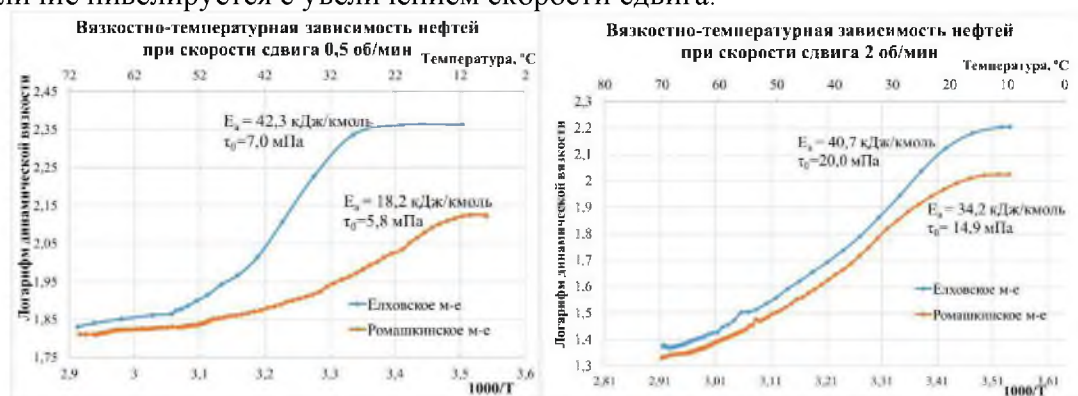


Рисунок 1 – Вязкостно-температурная зависимость нефтей при скоростях сдвига 0.5 и 2 об/мин.

Были обнаружены различия в составе высокомолекулярных компонентов нефти. По данным ИК-спектроскопии асфальтены обр. 1 характеризуются меньшими значениями алифатичности (А), окисленности (О) и разветвленности (R). Парафины обр 1 характеризуются большим содержанием высокомолекулярных углеводородов нормального строения.

Таким образом показано, что реологические характеристики нефтей одинакового строения в большей степени зависит от особенностей состава их высокомолекулярных компонентов.

DOI: 10.17223/9785946218412/464

**ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСИЯХ: ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИИ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИХ СО РАН**

¹Манаков А.Ю., ¹Стопорев А.С., ¹Адамова Т.П., ¹Скиба С.С., ¹Сагиддулин А.К.,

¹Сизиков А.А., ¹Струков Д.А., ²Стрелец Л.А., ²Сваровская Л.И., ²Алтунина Л.К.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

manakov@niic.nsc.ru, canc@ipc.tsc.ru

В докладе будет сделан обзор результатов исследований процессов образования и разложения газовых гидратов в нефтяных дисперсиях, выполненных сотрудниками лаборатории в 2018-2019 гг. В частности, будут обсуждаться исследования температурной зависимости скорости нуклеации газовых гидратов в эмульсиях воды в нефтях. Как оказалось, при увеличении температуры всего на 2 градуса (с -5 до -3°C, давление около 12 МПа) время, необходимое для гарантированного образования гидрата метана в образце возрастает в 4-5 раз. Анализ полученных результатов позволяет предсказать, что при температурах 7-10°C вероятность образования гидрата в таких эмульсиях будет практически нулевой, хотя с точки зрения термодинамики гидрат в этих условиях стабилен. Сравнение полученных данных с литературными показывает, что скорость нуклеации в эмульсиях как правило значительно ниже, нежели для двухслойных систем вода - нефть. Это может быть связано с наличием на границе фаз структурно-механического барьера из адсорбированных компонентов нефти, необходимого для стабилизации эмульсии. Будут представлены результаты исследований процессов образования/разложения гидратов в эмульсиях воды в двух типах нефтей в условиях, моделирующих «остановленный поток», т.е. при временном прекращении добычи, когда в скважинах и трубопроводах находится статичная дисперсия нефти, воды(рассола) и попутного газа. Наиболее интересны результаты, полученные для процессов разложения гидратов при температурах ниже 0°C. Показано, что самоконсервация малых (менее 30 мкм) частиц гидрата метана в нефтяных дисперсиях может происходить при температурах -5 – -20°C без предварительного глубокого замораживания образца. Отметим, что самоконсервация гидратов состоит в резком (на много порядков) уменьшении скорости разложения гидратов в условиях, когда поверхность гидратных частичек покрывается коркой льда. Явление самоконсервации предложено использовать для целей транспортировки природного газа в форме гидратов. Для нефтяных дисперсий малых частиц гидрата самоконсервация впервые обнаружена авторами данной работы. Кроме того, будут обсуждаться результаты экспериментов по получению и разложению гидрата метана в эмульсиях воды в нефти при интенсивном перемешивании, что моделирует движущийся в трубе многофазный поток нефть - вода(рассол) - газ. При изучении скоростей разложения гидрата обнаружено, что при температурах ниже 0°C самоконсервация гидратных частиц в перемешиваемых образцах менее выражена, а скорости разложения при этом ненамного ниже, чем при положительных температурах. Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 17-17-01085.

DOI: 10.17223/9785946218412/465

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Морозова А.В., Волкова Г.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
anastassiya_petukhova@mail.ru*

В мировой практике добычи нефти проблема борьбы с отложениями парафина возникла более ста лет назад. Однако только в последние десятилетия в связи с выработкой крупнейших высокопродуктивных месторождений легкой нефти и вводом в эксплуатацию месторождений нефти с высоким содержанием высокомолекулярных углеводородов нормального строения, смол и асфальтенов, проблема борьбы с отложениями парафина в промышленном оборудовании приобрела особо острый характер.

В настоящее время исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли [1]. Немаловажное отличие ультразвуковых обработок от многих других является их абсолютная экологическая безопасность как для недр, так и для окружающей среды.

Проведено исследование влияния комплексного воздействия ультразвуковой обработки и добавки бензолных (БС) и спирто-бензолных (СБС) нефтяных смол на свойства 6 % мас. раствора нефтяного парафина в декане.

Таблица 1 – Влияние условий обработки на температуры фазовых переходов раствора НП-д

Образец	Температура, °С		
	начала кристаллизации	максимальной скорости кристаллизации	золь-гель перехода
НП-д	17,6	16,0	2,4
+УЗО	18,3	17,4	3,0
+УЗО+СБС	19,4	18,7	-8,3
+УЗО+БС	20,7	19,8	-6,7

Температура начала кристаллизации увеличивается с 17,6 для исходного раствора до 18,3 после УЗО, 19,4 и 20,7 °С после УЗО и последующего введения СБС и БС соответственно. Такая же зависимость наблюдается для температуры максимальной скорости кристаллизации. В то время как температура золь-гель перехода в обработанных комплексным методом растворах на 9-11 °С ниже, чем в исходном растворе (табл. 1).

Температура застывания исходного раствора НП-д составляет 10 °С. Комплексная обработка раствора способствует снижению температур застывания.

По площади петель гистерезиса рассчитаны значения удельной энергии разрушения структурированных систем (ΔW) под действием механического сдвига. Значения ΔW для растворов НП-д, НП-д + УЗО равны 54 и 99 кДж/м³ соответственно. В присутствии СБС и БС в обработанном ультразвуком растворе разрушается кристаллическая структура исходного образца, о чем свидетельствует слияние кривых течения прямого и обратного хода, а значения ΔW стремятся к нулю.

Таким образом, процесс кристаллизации складывается из двух стадий: образование центров кристаллизации (или зародышей) и их рост. Комплексная обработка, согласно полученным результатам, сдвигает первую стадию кристаллизации в область более высоких температур, но при этом стабилизирует первичные кристаллические образования, замедляя, тем самым, процесс осадкообразования.

1. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55 – 61.

DOI: 10.17223/9785946218412/466

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАЗРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Волкова Г.И., Юдина Н.В.

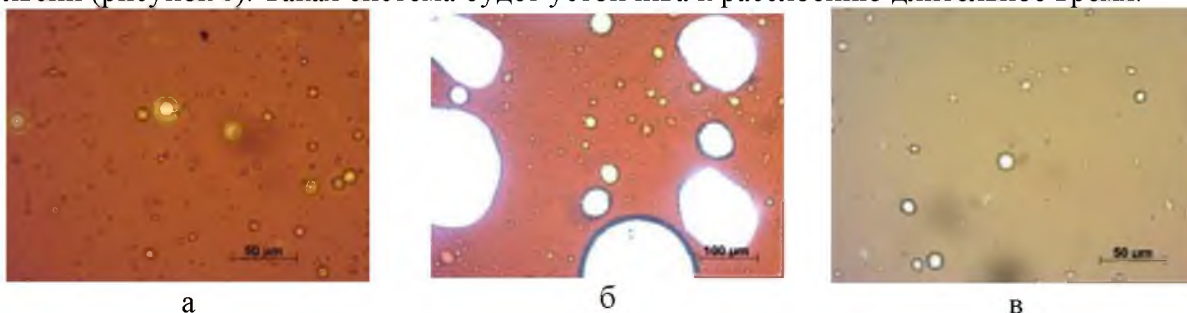
² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
galivvol@yandex.ru

В большинстве случаев добыча нефти сопровождается извлечением на поверхность эмульсий, содержание пластовой воды в которых колеблется в очень широком диапазоне. Технологии разрушения эмульсий разнообразны и постоянно совершенствуются. В данной работе исследовано влияние условий акустического воздействия при частоте 22 кГц на разрушение устойчивой водонефтяной эмульсии.

Нативная эмульсия нефти Баклановского месторождения содержит 19 % мас. пластовой воды и не расслаивается в течение длительного времени. Ультразвуковую обработку (УЗО) эмульсии проводили в течение 10 и 15 мин при температуре бани 0 и 20 °С, интенсивности поля 2 и 18 Вт/см². Согласно полученным результатам уже после 10 мин обработки, независимо от интенсивности ультразвукового поля, эмульсия расслаивается сразу после прекращения перемешивания, а остаточное содержание воды в нефтяном слое составляет 6-7 % мас. Через сутки содержание воды в этих образцах снижается на 1 % мас. Эмульсия, обрабатываемая в течение 15 мин при $I=18$ Вт/см², расслаивается в процессе воздействия. Остаточное содержание воды в нефти составляет 4 % мас. и через сутки, также как после 10 мин обработки, понижается на 1 % мас. Обработка эмульсии в течение 15 мин полем меньшей интенсивности ($I=2$ Вт/см²) при температуре бани 20 °С позволяет снизить содержание воды сразу до 3 % мас. и это значение сохраняется через 24 ч.

УЗО нефти ($I=18$ Вт/см²) при температуре бани 0 °С менее эффективна: содержание остаточной воды равно 7-8 % мас.

На рисунке приведены микрофотографии эмульсии нефти до и после УЗО. Видно, что исходная эмульсия представлена, в основном, частицами воды до 10 мкм (рисунок а). УЗО в течение 15 приводит к агрегированию частиц дисперсной фазы с образованием частиц до 200 мкм, что сопровождается выделением водной фазы (рисунок б). Через 24 ч в органической фазе присутствуют капли воды, размеры которых не превышают 10 мкм, как и в исходной эмульсии (рисунок в). Такая система будет устойчива к расслоению длительное время.



а – исходная, б – после 15 мин УЗО при интенсивности 18 Вт/см², в - после 15 мин УЗО при интенсивности 2 Вт/см² через 24 ч

Рисунок – Микрофотографии эмульсии нефти Баклановского месторождения

Снижение содержания воды в нативной эмульсии нефти Баклановского месторождения после УЗО обусловлено превалированием процесса агрегирования частиц воды над процессом диспергирования. При прочих равных условиях расслоение эмульсий протекает эффективнее при более высоких температурах.

Низкочастотный ультразвук может быть перспективной технологией для транспорта и переработки сырой нефти. По-видимому, турбулентность в эмульсии, вызванная кавитацией, в поле интенсивностью 2-18 Вт/см² достаточна, чтобы нарушить плёнку на границе раздела фаз, стабилизирующую эмульсию, и вызвать коалесценцию капель воды.

DOI: 10.17223/9785946218412/467

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru*

Информация о химической природе нефтяных асфальтенов, их термической стабильности, реакционной способности и функциональном состоянии гетероатомов (S, N, O) имеет большое значение для разработки и совершенствования технологий добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья. Особый интерес представляют данные об особенностях состава и структуры азотсодержащих оснований (АО) асфальтеновых компонентов, которые являются природными ПАВ и каталитическими ядами.

Основной азот содержится, главным образом, в полициклическом ароматическом ядре молекул асфальтеновых веществ, экранированном нефтяными и алкильными фрагментами. В связи с этим для изучения АО асфальтенов битуминозной высокосернистой нефти Усинского месторождения был использован метод термической деструкции, позволяющий получить более низкомолекулярные и простые по составу соединения основного азота. Термолиз асфальтенов осуществляли при 450 °С в реакторе с полупроточным режимом и добавлением гексана для удаления из зоны реакции образующихся соединений.

Исследуемая нефть содержит 7,6 % асфальтенов с молекулярной массой (ММ) 1405 а.е.м. и содержанием основного азота ($N_{\text{осн.}}$) 0,41 % мас. В процессе термического разложения они генерируют 52,4 % растворимых в гексане продуктов (термолизатов) с ММ=478 а.е.м. и содержанием $N_{\text{осн.}}$ =0,23 % мас. Термолизаты деасфальтенизировали гексаном, из мальтенов, с использованием методов осаждения и экстракции, выделяли высокомолекулярные (893 а.е.м, выход 9,7 % мас.) и низкомолекулярные (390 а.е.м., выход 1,1 % мас.) АО [1].

Сравнительный анализ показал, что высокомолекулярные АО, составляющие большую часть выделенных соединений, заметно отличаются по структурно-групповым характеристикам от исходных асфальтенов. Их средние молекулы преимущественно состоят из меньшего числа структурных блоков ($m_a=2,1$ против 2,9), которые беднее насыщенными циклическими структурами ($K_n^*=2,3$ против 5,5). Отличительной чертой структурных блоков АО является более высокое число атомов углерода в парафиновых фрагментах ($C_{\text{п}}^*=6,5$ против 1,7). Количество метильных групп, не соединенных с ароматическим ядром и гетерофункциями, близко к 2 ($C_{\gamma}^*=1,6$), что составляет сравнительно малую долю от $C_{\text{п}}^*$. Это указывает на наличие в структурном блоке АО линейных или слабо разветвленных алифатических цепей. Структурные блоки асфальтенов не содержат алкильных фрагментов длиннее метильных. ($C_{\text{п}}^*=C_{\gamma}^*=1,7$). По средним размерам ароматических ядер структурные блоки молекул АО и асфальтенов различаются незначительно ($K_a^*=2,8$ против 3,2). Высокие значения параметра ($C_{\alpha}^*=5,0$ и 4,2), отражающего количество насыщенных атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим циклам, указывают на центральное положение ароматических ядер в нафтеноароматической системе структурных блоков как молекул исходных асфальтенов так и молекул АО. Сохранность внутреннего расположения ароматических ядер при термическом воздействии, вероятнее всего связана с высокой степенью экранизации атома азота в гетероциклах молекул асфальтенов, следствием чего является достаточно высокая устойчивость соединений.

1. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 6–15.

DOI: 10.17223/9785946218412/468

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА

^{1,2}Козлов В.В., ^{1,2}Алтунина Л.К., ¹Стасьева Л.А., ¹Рождественский Е.А., ¹Кувшинов В.А.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия
alk@ipc.tsc.ru, kozlov_vv2004@mail.ru

В Институте химии нефти СО РАН на основании комплекса лабораторных исследований для ограничения водопритока (ОВП) и увеличения нефтеотдачи пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения при паротепловом и пароциклическом воздействии, ранее были созданы гелеобразующие наноструктурированные композиции МЕГА и МЕГА-ПРО [1], для которых фактором, вызывающим гелеобразование, является тепловая энергия пласта или закачиваемого теплоносителя, без сшивающего агента. В основе композиций лежат две гелеобразующие системы: полимерная и неорганическая.

В развитие этих работ созданы низкотемпературные (20 – 70 °С) гелеобразующие композиции МЕГА-НТ и МЕГА-НТ-ПРО с двумя гелеобразующими компонентами – полимерным и неорганическим, образующие непосредственно в пласте наноструктурированные системы типа «гель-в-геле» с улучшенными реологическими характеристиками, для чего в состав композиций вводили терморегулятор гелеобразования.

В работе представлены результаты исследования влияния закачки композиций МЕГА-НТ и МЕГА-НТ-ПРО для ОВП на неоднородных моделях пласта, находящегося в естественном режиме эксплуатации, при закачке горячей воды и в условиях, моделирующих пароциклическое воздействие на пермо-карбоновую залежь Усинского месторождения, на нефтевытесняющую способность композиций и фильтрационные характеристики.

Исследование влияния закачки композиций на фильтрационные характеристики и коэффициент нефтевытеснения высоковязкой нефти пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения на неоднородных моделях пласта в условиях, моделирующих прорыв воды при площадной закачке пара и пароциклической обработке (ПЦО), показало, что образование в модели пласта наноструктурированного геля приводит к существенному снижению подвижности жидкости, выравниванию/перераспределению фильтрационных потоков в модели пласта, при этом увеличивается коэффициент нефтевытеснения, особенно в более низко проницаемых моделях пласта. При закачке гелеобразующих композиций МЕГА-НТ и МЕГА-НТ-ПРО в нагнетательные, пароциклические или реагирующие добывающие скважины с забойной температурой от 20 до 70 °С непосредственно в пласте будет происходить образование наноструктурированного геля с повышенными вязко-упругими характеристиками. Это приведет к селективному ограничению водопритока, изменению направления фильтрационных потоков, снижению обводнённости, ограничению прорывов закачиваемого рабочего агента в добывающие скважины. Ожидаемый результат – интенсификация добычи нефти и прирост коэффициента извлечения нефти (КИН).

Созданные низкотемпературные композиции МЕГА-НТ и МЕГА-НТ-ПРО с улучшенными структурно-механическими свойствами перспективны для создания отклоняющих экранов в нефтяных пластах, перераспределения фильтрационных потоков, увеличения нефтеотдачи и ограничения водопритока.

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти (обзор)//Химия в интересах устойчивого развития. – 2018.– Т.26.– № 3.– С. 261-277.

DOI: 10.17223/9785946218412/469

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ НА СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Саврасова Е.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru*

Длительная эксплуатация нефтяных месторождений и заводнение нефтеносных пластов приводят к образованию стойких водонефтяных эмульсий. Обводненность нефти вызывает интенсивное образование асфальтосмолопарафиновых отложений, повышает температуру застывания нефти, увеличивает вязкость, таким образом, создавая дополнительные проблемы при ее транспорте до пункта сбора и хранения продукции [1]. Использование полимерных присадок зачастую является решением проблемы осадкообразования [2], однако промышленные присадки ориентированы на перекачку товарной (обезвоженной) нефти. Поэтому особый интерес представляют исследования по влиянию полимерных присадок на структурно-механические характеристики водонефтяных эмульсий различного состава.

В качестве объектов исследования использовали искусственно приготовленные водонефтяные эмульсии. Дисперсионная среда эмульсий – высокопарафинистая модельная система, содержащая 7 % нефтяного парафина; дисперсная фаза – дистиллированная вода, содержание которой варьировалось от 10 до 40 %. В основе полимерной присадки представлен 50%-ный раствор полиалкилметакрилата C₁₅-C₁₉, модифицированного додециламином, в толуоле. Присадку вводили в концентрации 0,05 % (мас.).

Чтобы оценить прочность надмолекулярной структуры исходной модельной системы и водонефтяных эмульсий, были сняты кривые течения прямого и обратного хода при температуре 17 °С. По площадям петель гистерезиса рассчитаны величины внутренней энергии разрушения надмолекулярной структуры дисперсной системы ($E_{\text{внутр}}$), полученные значения представлены в таблице 1.

При появлении в составе нефтяной системы воды внутренняя энергия повышается, что свидетельствует об увеличении структурированности системы. Использование присадки приводит к снижению энергии модельной системы примерно в 16,5 раз, что связано с образованием ассоциатов между парафиновыми углеводородами и присадкой, прочность которых ниже, чем прочность ассоциатов в исходной системе.

С появлением воды в системе эффективность действия присадки растет по сравнению с исходной моделью. Энергии разрушения надмолекулярной структуры для 10 и 20% эмульсий в присутствии присадки снижаются 17-20 раз. Дальнейший рост доли водной фазы в эмульсии ведет к снижению эффективности действия присадки.

Таблица 1 – Влияние присадки на значение внутренней энергии модельной системы и водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды

Содержание воды, % (мас.)	0	10	20	30	40
$E_{\text{внутр}}$ исходная, кДж/м ³	22,4	30,3	36,3	28,9	46,6
$E_{\text{внутр}}$ с присадкой, кДж/м ³	2,4	1,3	1,8	5,7	16,5

1. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
2. Агаев С. Г. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». – 2007. – Т.1. – С. 219-222.

DOI: 10.17223/9785946218412/470

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Шаронова А.Е., Шишмина Л.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
shishmina@tpu.ru

Одним из последствий наличия в нефти твердых высокомолекулярных углеводородов, является образование парафиновых отложений, осложняющих добычу, сбор и подготовку таких нефтей. Это зачастую приводит к потерям в добыче, возрастанию энергетических затрат, капитальных и эксплуатационных расходов [1].

Наиболее перспективным методом борьбы с отложениями парафинов, является добавление в поток нефти ингибиторов парафиноотложений. Их принцип действия заключается в предотвращении выпадения парафина на оборудовании, стенках трубопроводов и НКТ.

Основными параметрами, по которым можно оценить эффективность влияния ингибитора – являются вязкость и температура застывания нефти.

Исследование заключается в оценке влияния ингибитора, при его добавлении к высокопарафинистой нефти Герасимовского месторождения Томской области. В качестве ингибитора парафиноотложений используется регулятор вязкости, представляющий собой раствор неионогенных поверхностно-активных веществ в органическом растворителе.

В таблице 1 представлены значения температур, полученные на измерителе «Кристалл» SX800 [2] без ингибитора и при его добавлении в концентрациях 400 г/т и 800 г/т. С увеличением концентрации наблюдается смещение температуры застывания нефти в область низких значений.

Таблица 1 – Значения температуры застывания нефти.

t застывания исходной пробы	t застывания при добавлении присадки C=400 г/т	t застывания при добавлении присадки C=800 г/т
+4°C	+2,9°C	минус 6,1°C

На рисунке 1 представлены характерные вязкостно-температурные зависимости, полученные на измерителе «Кристалл» SX850 [2]. Анализируя полученную зависимость, следует отметить, с увеличением концентрации добавляемой присадки вязкость снижается.

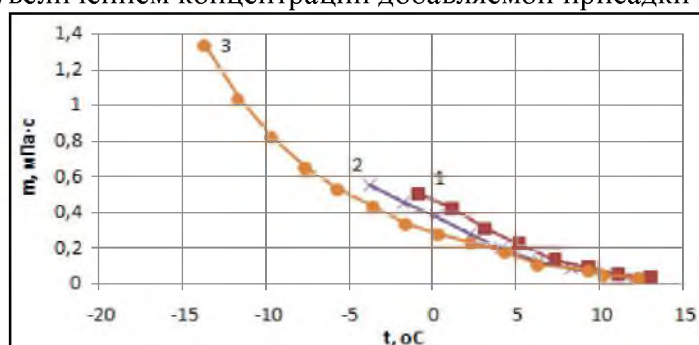


Рисунок 1 – Вид вязкостно-температурной зависимости
1 – исходная проба, 2 – при добавлении присадки C=400 г/т,
3 - при добавлении присадки C=800 г/т

1. Влияние ингибирующей присадки на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений в высокопарафинистой нефти / И.В. Прозорова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – №20. – С. 457-463.

2. Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл» руководство пользователя 11 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/471

НАНОДОБАВКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЛАСТОВ В ПРИЗБОЙНОЙ ЗОНЕ ПАРОНАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН

Руненков А. В.

*Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Сколковский институт науки и технологий”, Москва, Территория ИЦ “Сколково”
anton.runenkov@skoltech.ru*

Увеличение мирового энергопотребления стимулирует развитие добычи высоковязкой нефти и битума, в том числе в России. Однако этот процесс является труднореализуемым, поскольку практически невозможен без искусственного нагрева пластов при помощи закачки теплоносителя (пара или горячей воды). С одной стороны, внедрение термических методов, способствует многократной интенсификации добычи высоковязкой нефти и битума особенно в терригенных пластах, с другой - сопряжено со значительными энергетическими затратами на производство теплоносителя, отрицательным воздействием на окружающую среду в результате выбросов CO₂ и дорогостоящей очисткой попутно добываемой воды. Для улучшения показателей эффективности на месторождениях высоковязкой нефти и битума все чаще применяют гибридные технологии в виде комбинаций различных видов термических методов или термических и химических методов увеличения нефтеотдачи пластов, а также закачки суспензий наночастиц Al₂O₃, TiO₂, NiO, CuO, Fe₂O₃ и других соединений [1, 2].

Данная работа также посвящена лабораторному обоснованию и компьютерному моделированию гибридной технологии на основе закачки пара через гравийные фильтры с наночастицами. Потенциального снижения паро-нефтяного отношения и увеличения нефтеотдачи пластов в процессе закачки в них теплоносителя через скважины, пробуренные с поверхности или из подземных горных выработок, можно добиться при помощи модификации теплопроводности пластов в призабойной зоне этих скважин за счет нанодобавок к установленным гравийным фильтрам. Известно, что значение теплопроводности терригенных и карбонатных пород при стандартных условиях изменяется в диапазоне от 2 до 4 Вт/(м*К), а значение теплопроводности некоторых наночастиц также при стандартных условиях достигает 20 - 40 Вт/(м*К), т.е. в 10 раз больше. В результате темп прогрева пластов может возрасти, а теплотери закачиваемого теплоносителя во вмещающие породы - наоборот сократиться [3].

В работе представлены результаты экспериментальных и численных исследований о преимуществах изменения теплопроводности пластов в призабойной зоне паронагнетательных скважин за счет нанодобавок к гравийным фильтрам. На основе полученных данных установлено, что чем выше контрастность между значениями теплопроводности нано-добавок и базового материала, из которого изготовлен гравийный фильтр, тем выше результирующая теплопроводность при одинаковой концентрации нанодобавок в системе, модификация теплопроводности вблизи паронагнетательных скважин оказывает влияние не только на призабойную зону этих скважин, чем больше радиус гравийного фильтра с нанодобавками, тем быстрее устанавливается тепловое взаимодействие между нагнетательными и добывающими скважинами и выше добыча нефти, по крайней мере, на начальной стадии закачки теплоносителя.

1. Van Heel, A. P., van Dorp, J. J., & Boerrigter, P. M. (2008, January 1). Heavy-Oil Recovery by Steam Injection In Fractured Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/113461-MS
2. Tarek, M. (2015, September 28). Investigating Nano-Fluid Mixture Effects to Enhance Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/178739-STU
3. Hamed Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2010, January 1). Effects of Nano-Sized Metals on Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen During Thermal Applications. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/137540-MS

DOI: 10.17223/9785946218412/472

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ГБК И ПЛАСТОВОЙ МИКРОФЛОРЫ НА СОСТАВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Щербакова А.Г., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
varja@ipc.tsc.ru

В Институте химии нефти СО РАН для увеличения проницаемости карбонатного коллектора была разработана кислотная композиция на основе аддукта неорганической кислоты, полиола и поверхностно-активного вещества (ГБК). Композиция совместима с минерализованными пластовыми водами, не образует нерастворимых осадков, оказывает обезвоживающее действие на нефть и может применяться как при низких температурах, так и в сочетании с тепловыми методами добычи.

В работе исследовано влияние композиции ГБК на рост, углеводородоксиляющую активность и вытеснение нефти Усинского месторождения пластовой микрофлорой при моделировании биодegradации и нефтевытеснения. Разбавленные растворы композиции ГБК стимулируют рост пластовой микрофлоры за счет карбамида и глицерина как источников азота, углерода и энергии. При биодegradации нефти динамика численности микрофлоры имела несколько пиков, соответствующих утилизации углеводов (УВ) с разной биодоступностью – насыщенных, ароматических, гибридных (рисунок, а), в присутствии композиции ГБК численность и ферментативная активность была выше контроля на протяжении всего опыта. В составе нефти возросли окисленность и ароматичность (рисунок, б), изменился групповой состав, а также распределение моно-, би- и триароматических УВ.

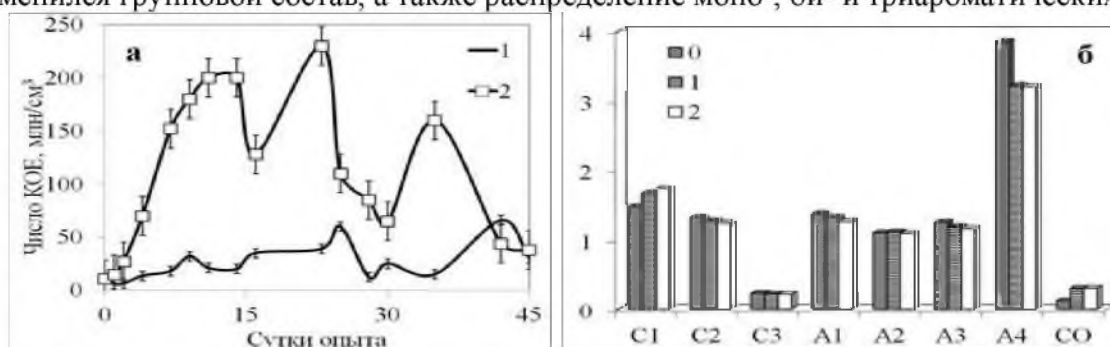


Рисунок – Численность микрофлоры (а) и изменение структурного состава (б) при биодegradации нефти Усинского месторождения в присутствии композиции ГБК
Таблица – Характеристики моделей и параметры вытеснения нефти композицией ГБК и пластовой микрофлорой (м/о)

Параметр	№ 1 10% ГБК	№ 2 10 % ГБК + м/о	№ 3 м/о	№ 4 10 % ГБК + м/о
Проницаемость, мкм ²	433.0	504.0	39.6	37.6
Поровый объем, см ³	40.5	40.4	37.8	38.0
Отн. прирост коэфф. нефтевытеснения, %	16.6	21.5	9.3	13.4

Физическое моделирование вытеснения нефти Усинского месторождения при высокой (модели №№ 1 и 2) и низкой (модели №№ 3 и 4) проницаемости показало более высокие приросты коэффициента вытеснения при совместном воздействии композиции и углеводородоксиляющей микрофлоры, что может косвенно свидетельствовать о вкладе микрофлоры в дополнительную добычу нефти в промышленных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках ФЦП, Соглашение №14.604.21.0176, от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор – RFMEFI60417X0176 с использованием оборудования ЦКП ТНЦ СО РАН.

DOI: 10.17223/9785946218412/473

**ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПАВ**

Филатов Д. А., Рождественский Е. А., Алтунина Л. К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru*

В Институте химии нефти СО РАН разработана многофункциональная химическая композиция на основе ПАВ, которая одновременно обладает как нефтewытесняющими, так и потокоотклоняющими свойствами.

Исследования по изучению физико-химических свойств разработанной многофункциональной нефтewытесняющей композиции проводили на установке периодического действия «Parr 5500», оснащенной автоматическим контроллером управления «Parr 4848», который позволяет проводить эксперименты в диапазонах температуры от 23 до 225 °С и давления от 0,1 до 20,3 МПа.

Эксперименты проводили при температуре 100 °С и трех значений давления (7,5; 9,5 и 12 МПа), трех значений концентрации диоксида углерода (20; 40 и 60 % мол.) и без добавления CO₂ в реактор и тех же давлениях.

Проанализировав значения межфазного натяжения исследованной композиции на границе с нефтью с добавлением CO₂, было установлено, что межфазное натяжение исходной композиции является низким и составляет 0,93 мПа·с, что свидетельствует об её высоких нефтewотмывающих свойствах. После термостатирования композиций с CO₂ с концентрациями 20; 40 и 60 % мол. при температуре 23-25 °С и давлении в реакторе от 75 до 120 атмосфер их межфазное натяжение остается низким и находится в интервале 0.14-3.22 мПа·с, при этом для большинства исследованных систем увеличение содержания углекислого газа приводит к уменьшению величины межфазного натяжения.

После теплового воздействия – термостатирования при 100 °С, рН растворов возрастает вследствие гидролиза карбамида, который с компонентами композиции образует щелочную боратно-аммиачную буферную систему. Вязкость композиции так же увеличивается вследствие взаимодействия солей алюминия с продуктами гидролиза карбамида CO₂ и NH₃, которые образуют золи гидроксида алюминия за счет реакции гидролитической поликонденсации ионов алюминия. При этом с увеличением концентрации CO₂ в реакторе вязкость композиции уменьшается, что обусловлено снижением скорости реакций гидролитической поликонденсации и гидролиза карбамида, а также смещением равновесия реакции гидролиза в сторону образования исходного вещества – карбамида.

Анализ физико-химических свойств многофункциональной композиции после термостатирования при 100 °С и трех значений давления (7,5; 9,5 и 12 МПа) без добавления CO₂ показали, что характер изменения физико-химических свойств композиции практически такой же, как и при термостатировании с CO₂. Межфазное натяжение композиций на границе с нефтью после термостатирования также остается низким и находится в интервале 0,62-3,99 мПа·с, что свидетельствует о сохранении высоких нефтewотмывающих свойств композиции. Значение водородного показателя – рН после термостатирования также увеличивается. При этом в щелочной области увеличение рН приводит к уменьшению величины межфазного натяжения. Повышение давления от 7,5 до 12 МПа приводит к уменьшению значения рН композиции, так как равновесие реакции гидролиза карбамида с образованием газообразных продуктов смещается в сторону обратной реакции, то есть в сторону образования карбамида. Вязкость растворов также увеличивается за счёт образования золь гидроксида алюминия.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в целях увеличения нефтewотдачи возможна закачка в пласт многофункциональной химической нефтewытесняющей композиции как совместно с углекислым газом, так и без него.

DOI: 10.17223/9785946218412/474

**ВЛИЯНИЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПАВ
НА ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ**

Филатов Д.А., Овсянникова В.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
canc@ipc.tsc.ru

Характерной особенностью мировой структуры сырьевых углеводородных ресурсов является увеличение доли трудноизвлекаемых запасов, к которым относятся высоковязкие высокопарафинистые нефти. В ИХН СО РАН разработаны нефтевытесняющие композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющие высокие моющие свойства и увеличивающие добычу нефти на 15-20 %, которые при многократном разбавлении могут служить питательным субстратом для увеличения роста пластовой микрофлоры.

Микроорганизмы нефтяного пласта способны существовать в широком диапазоне температур и давлений, вырабатывать продукты метаболизма с поверхностно-активными свойствами, снижающими межфазное натяжение на границе раздела фаз «нефть – вода – порода». Дополнительная добыча нефти, связанная с активностью углеводородоокисляющей пластовой микрофлоры, может достигать 5-7 % [1].

Цель исследования: изучить процесс окисления высоковязкой высокопарафинистой нефти аборигенной пластовой микрофлорой с применением нефтевытесняющей композиции, содержащей азотистые субстраты и ПАВ (нефтенол ВВД и NP-50).

Объектом исследования являлась высоковязкая высокопарафинистая нефть месторождения Дзуунбаян (вязкость 22900 мПа·с, содержание n-алканов 22 %). Биодеградацию нефти исследовали в лабораторных условиях при периодическом культивировании в жидкой минеральной среде Раймонда в течение 30 суток. Опыт проводили в колбах объемом 1000 мл, объем питательной среды составлял 300 мл, нефть вносили из расчета 3 % (по объему). Композиции вносили в концентрации 0,5 % (по объему). В каждую колбу вносили 5 мл пластовой воды, содержащую аборигенную микрофлору соответствующего месторождения. Контрольная колба без внесения композиции.

Пластовая микрофлора месторождения Дзуунбаян насчитывала $2-2,5 \cdot 10^4$ КОЕ/мл. Доминировали представители рода *Bacillus*. Численность пластовой микрофлоры в присутствии нефти (без внесения композиции) не превышал $1,5-2 \cdot 10^6$ КОЕ/мл. Нефтевытесняющие композиции на основе нефтенола ВВД и NP-50 стимулировали рост пластовой микрофлоры более чем на 3 порядка по сравнению с контролем. Данные ИК-спектроскопии показывают наличие кислородсодержащих соединений в биодegradированных нефтях, которые являются промежуточными продуктами окисления n-парафинов, обладают поверхностно-активными свойствами и способствуют эмульгированию нефти в воде, что увеличивает площадь поверхности ее контакта с микрофлорой, то есть увеличивается доступность к окислению.

Показано, что нефтевытесняющая композиция на основе ПАВ стимулирует рост численности микроорганизмов на 3-4 порядка, ферментативную активность – в 4-12 раз. Это сопровождается снижением алифатичности и увеличением окисленности нефти.

Результаты исследования могут быть использованы для создания комплексного физико-химического и микробиологического метода увеличения нефтеотдачи, который имеет перспективы на обводненных месторождениях, содержащих углеводородоокисляющую микрофлору.

1. Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Овсянникова В.С. Перспективы применения комплексного физико-химического и микробиологического метода повышения нефтеотдачи на месторождении Белый Тигр (Вьетнам) // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 6. – С.474-478.

DOI: 10.17223/9785946218412/475

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Небогина Н.А., Юдина Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
nebogina@ipc.tsc.ru

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для нефтяной системы оказываются взаимосвязанными энергия вязкого течения и параметр ассоциативности (структурированности) жидкости.

Расчет значений энергии активации вязкого течения для нефти и 10 – 30 % водонефтяных эмульсий, сформированных при 10, 20, 40 и 60 °С, показал, что исследуемые системы характеризуются двумя значениями $E_{1акт}$ и $E_{2акт}$, что связано со скачкообразным изменением степени ассоциации молекул в НДС и свидетельствует о произошедших фазовых переходах (табл. 1). Введение воды в нефтяную систему и увеличение ее содержания при всех исследуемых температурах приводит к увеличению значений $E_{1акт}$ более чем в 10 раз. При этом максимальные значения $E_{1акт}$ и $E_{2акт}$ наблюдаются у нефтяных систем, сформированных при 40 °С, что свидетельствует о значительном увеличении степени ассоциативности исследуемых систем, образованных в этих условиях. Эмульсии, сформированные при 60 °С, характеризуются самыми низкими значениями $E_{2акт}$. Увеличение содержания воды в эмульсиях до 30 %, сформированных при 10, 20 и 40 °С приводит к росту значений $E_{1акт}$. Обратная тенденция наблюдается для $E_{2акт}$ – снижение энергия активации вязкого течения в среднем на 20 – 60 % наблюдается при увеличении водной фазы эмульсии.

Таблица 1 – Энергия активации вязкого течения нефти и водонефтяных эмульсий, сформированных при различных температурах

Образец	Температура формирования, °С							
	10		20		40		60	
	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$
нефть	2,3	321,0	2,5	354,0	4,7	355,6	3,5	207,8
10 %	29,9	360,0	29,1	376,4	48,2	428,0	35,7	265,9
20 %	47,4	327,0	33,2	364,5	57,3	363,0	44,9	234,0
30 %	63,3	306,7	68,1	295,0	93,9	267,6	46,5	218,6

Реологические свойства для всех исследуемых 40 % эмульсий в исследуемом температурном диапазоне имеют три значения энергии активации вязкого течения ($E_{1акт}$, $E_{2акт}$ и $E_{3акт}$, табл. 2), то есть увеличение содержания воды до 40 % приводит к увеличению фазовых переходов.

Таблица 2 – Энергия активации вязкого течения 40 % водонефтяных эмульсий, сформированных при различных температурах

Температура формирования, °С											
10			20			40			60		
$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{3акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{3акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{3акт}$	$E_{1акт}$	$E_{2акт}$	$E_{3акт}$
298,3	34,0	223,0	197,8	44,9	239,0	332,0	49,6	212,0	171,2	51,3	226,9

Для 40 % эмульсий, сформированных при 40 °С, наблюдается значительное увеличение $E_{1акт}$, что, вероятно, связано с образованием более крупных и прочных надмолекулярных структур, по сравнению с 40 % эмульсиями, сформированными при других температурах.

Таким образом, температура формирования определяет прочность связей в образующихся ассоциативных комплексах исследуемых водонефтяных эмульсий.

DOI: 10.17223/9785946218412/476

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ^{1,2}Чернова У.В., ²Шолидодов М.Р., ^{1,2}Козлов В.В., ^{1,2}Алтунина Л.К.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия
alk@ipc.tsc.ru, kozlov_vv2004@mail.ru

Более 20 лет в Институте химии нефти СО РАН ведется разработка новых технологий увеличения нефтеотдачи, созданы различные физико-химические методы увеличения коэффициента извлечения нефти [1].

В настоящей работе представлены результаты лабораторных фильтрационных испытаний новой кислотной нефтевытесняющей композиции на основе координирующего растворителя, поверхностно-активного вещества и комплексного соединения, созданной для реализации новых технологических решений интенсификации разработки и увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязкой нефти на естественном режиме и в сочетании с тепловыми методами для условий пермокарбонатной залежи Усинского месторождения. Механизм действия кислотной нефтевытесняющей композиции основан на ее химической эволюции непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения. Под влиянием термобарических пластовых условий, а также в результате взаимодействия с породой коллектора и пластовыми флюидами композиция способна образовывать эффективные нефтевытесняющие жидкости для интенсификации добычи и увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязкой нефти.

Эксперименты по физическому моделированию процесса нефтевытеснения с использованием композиции проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик модели неоднородного пласта, состоящей из двух параллельных колонок, заполненных дезинтегрированным керновым материалом и имеющих различную проницаемость. Значения газопроницаемости приготовленных колонок составляли от 0,58 до 3,08 мкм². Отношение проницаемостей параллельных колонок лежало в интервале 1,2:1–4,0:1. Перед экспериментом колонки насыщали моделью пластовой воды для определения порового объема, которую затем вытесняли моделью нефти, в результате чего получали водо-нефтенасыщенную колонку с известной нефтенасыщенностью. Через модель неоднородного пласта фильтровали модель пластовой воды до полной обводненности продукции на выходе. Коэффициент нефтевытеснения из колонок при этом составил 2,7–50,0 % в зависимости от проницаемости колонок. После этого проводили закачку раствора кислотной нефтевытесняющей композиции и после термостатирования вновь фильтровали модель пластовой воды. Прирост коэффициента нефтевытеснения из колонок составил 2,3–31,0 %, в среднем по модели неоднородного пласта 15,9–19,5 %. Под действием пластовых условий компоненты нефтевытесняющей композиции образуют сильную кислоту, способную взаимодействовать с карбонатной породой, увеличивая ее приемистость, высокая отмывающая способность ПАВ, входящих в состав композиции, обусловлена оптимальными условиями за счет образования в пласте буферной системы большой емкости. Таким образом, установлено, что кислотная нефтевытесняющая композиция имеет высокую нефтевытесняющую способность и может быть рекомендована для промысловых испытаний.

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2013. – № 4 (2). С. 46–76.

DOI: 10.17223/9785946218412/477

**ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

¹Валиев Д.З., ¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru

На сегодняшний день одним из наиболее серьезных осложнений при добыче и транспортировке нефти являются отложения асфальтосмолопарафиновых веществ (АСП-В). Как показывает практика, предотвращение отложения тяжелых органических соединений является менее дорогостоящим методом, чем их постоянное удаление. При этом достигается наиболее устойчивая и безаварийная работа оборудования, снижаются затраты на перекачку углеводородного сырья, сокращаются простои оборудования [1].

Одним из перспективных методов является использование физических методов, а также совместное использование нескольких способов воздействия на нефтяные дисперсные системы, например, применение различных вариантов электрических, электромагнитных, магнитных, вибрационных или акустических полей [2].

Физические методы основаны на воздействии механических и ультразвуковых колебаний (вибрационные методы), а также электрических, магнитных и электромагнитных полей на добываемую и транспортируемую продукцию. Акустические способы борьбы с отложениями представлены вибрационными методами, используемыми на практике как для предотвращения, так и для удаления отложения АСП-В. Они позволяют создавать высоко- (ультразвуковые) и низкочастотные колебания в области парафинообразования, которые, воздействуя на кристаллы парафина, вызывают их микроперемещение, что препятствует осаждению парафина на стенках труб. Основные физико-химические эффекты, которые возникают в жидкости под действием акустических полей, обусловлены главным образом нелинейными эффектами, из которых наиболее важным является кавитация [3].

Ныне существуют предприятия, выпускающие различные ультразвуковые приборы, реакторы и депарафинизаторы. Например, автономное электрическое устройство (АЭУ) – виброакустическая установка производства НПП «ЭНЕРГОМАГ» – используется для предотвращения и ликвидации отложений на металле, ликвидации пробок, восстановления и интенсификации потока нефти. Рабочие частоты находятся в пределах 40–60 Гц. Предприятие «МПК ТЕХПРОМ ВМП» выпускает аппараты «ШТОРМ УКМ НП», которые являются высокоэффективным и высокотехнологичным, импортозамещающим промышленным оборудованием по очистке и защите нефтескважин, труб НКТ, насосов различной модификации, нефтепроводов, узлов перекачки/перегонки нефти и другого оборудования от АСПО, парафинов и прочих различных отложений. Принцип работы данного устройства, основан на радиочастотном импульсном методе воздействия.

Физические методы при умелом применении уже сегодня позволяют эффективно бороться с отложениями АСП-В при добыче и транспорта нефти. Для каждого конкретного случая может примениться тот ли иной способ воздействия.

1. Валиев Д.З., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Анализ современного состояния проблемы предотвращения образования и утилизации отложений асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтяной отрасли // Экспозиция Нефть Газ. – 2019. - №2. С. 103-108.
2. Волкова Г.И. и др. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты). – Т: Изд. Дом ТГУ, 2015. – 136 с.
3. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Валиев Д.З. Термодинамика активации вязкого течения и структурно-динамический анализ высоковязкой нефти при ультразвуковом воздействии // Нефтяное хозяйство. – 2012. – №12. – С. 2-5.

DOI: 10.17223/9785946218412/478

АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ

¹Ященко И.Г., ²Крупницкий В.В., ¹Полищук Ю.М.

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

²*Югорский научно-исследовательский институт информационных технологий, Ханты-Мансийск, Россия
sric@ipc.tsc.ru, office@uriit.ru*

Анализ информации из базы данных по физико-химическим свойствам нефтей показывает [1], что наибольшие запасы нефтяных ресурсов сосредоточены на глубинах до 2 км. Проведенный анализ распределения нефтей по физико-химическим свойствам на глубинах до 6 км показал, что в разных нефтяных бассейнах плотность и вязкость нефтей снижается с глубиной. Содержание серы, смол и асфальтенов с глубиной сокращается, а содержание парафинов – до глубины 3-4 км растет, а далее с ростом глубины уменьшается. Для объяснения причин и механизмов формирования указанных закономерностей обратимся к результатам геофизических исследований и геологического моделирования.

Результаты проведенных исследований [2] дают возможность следующим образом описать флюидодинамическую модель формирования залежей в кровле палеозойских отложений. В процессе эволюции нефтегазоносных резервуаров нефтепроизводящие отложения вступают в основную фазу нефтегазообразования, в результате чего формируются первичные залежи углеводородов в осадочном чехле. Последующие процессы эволюции тектонических движений приводят к изменению пластового давления в массивах пород. Происходящее изменение давления инициирует движение флюидов, в том числе и углеводородов, в декомпрессионные зоны [2]. Проведенное моделирование напряженного состояния пород показывает, что на границе осадочного чехла и фундамента на краях опускающихся блоков формируются зоны минимальных значений давления, называемых зонами декомпрессии.

Таким образом, в результате описанной эволюции тектонических движений возникают условия для формирования глубокозалегающих вторичных залежей, как правило, характеризующихся меньшими вязкостью и плотностью нефтей и меньшей концентрацией основных показателей химического состава (серы и асфальто-смолистых веществ). Следовательно, на глубинах ниже трех километров в породах, обладающих минимальной первичной пористостью и прошедших все стадии литогенеза, направленность флюидодинамических процессов в значительной степени определяется эволюцией их напряженно-деформированного состояния, что и может служить обоснованием указанных выше закономерностей изменения физико-химических свойств нефтей.

1. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения. – Томск: Изд-во «В-Спектр», 2014. – 154 с.
2. Глухманчук Е.Д., Тетенов Е.В., Крупницкий В. В. Формирование декомпрессионных зон в осадочном чехле как фактор, инициирующий нисходящую миграцию углеводородов в условиях Западной Сибири // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО / Матер. 10-й научно-практ. конф. – Ханты-Мансийск: Изд. дом «ИздатНаукаСервис». 2007. – С. 254-257.

DOI: 10.17223/9785946218412/479

СОНОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ПЕРЕКАЧКИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ¹Муллагаев М.С., ²Муллагаев Р.М., ³Волкова Г.И.¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия³ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

mullakaev@mail.ru, r.m.mullakaev@mail.ru

Работа посвящена разработке оборудования и сонохимической технологии подготовки к транспортировке высокопарафинистых и смолистых нефтей. Для этой цели использовали акустическое воздействие колебаниями низкой и высокой частоты, приводящее к разрушению надмолекулярной структуры нефтяной дисперсной системы (НДС).

На первом этапе в лабораторном масштабе были изучены реологические свойства, кинетика релаксационных процессов в НДС после акустического воздействия, кинетическая и агрегативная устойчивость НДС, измерены температура застывания, температуры начальной и спонтанной кристаллизации, скорость осадкообразования, и рассчитаны энергетические параметры вязкого течения. В результате проведенных исследований выявлены рациональные условия обработки нефтей различного группового состава, приводящей к снижению вязкости,

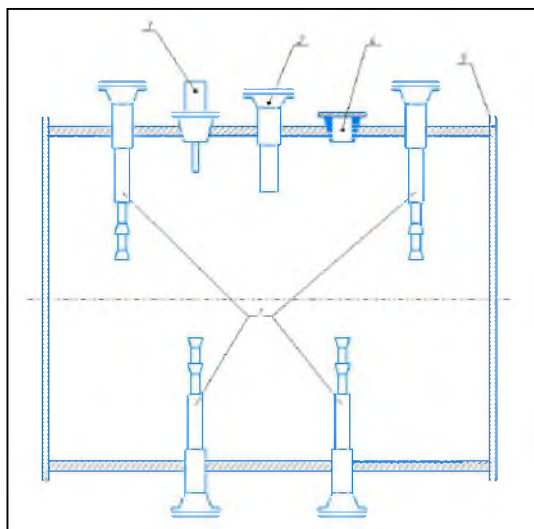


Рисунок - Сонохимический модуль перекачки высоковязкой нефти;

- 1 - электроакустические преобразователи;
- 2 - гидродинамический излучатель;
- 3 – насос для слива воды;
- 4 – люк для химических реагентов;
- 5 – фланец трубопровода.

температуры застывания и скорости образования АСПО, подобраны химические реагенты, улучшающие вязкостно-температурные характеристики нефтей, проведена комплексная обработка исследуемых нефтей, включающая высокочастотную акустическую и химическую обработку, показан синергизм комплексного воздействия [1-3].

Для осуществления сонохимического воздействия на НДС сконструирован ряд высокоэффективных проточных промышленных реакторов. На рисунке приведена одна из схем компоновки сонохимического модуля.

Проведены полевые испытания созданных прототипов проточных реакторов, определены режимные и технологические параметры обработки, выбор оптимальной конструкции оборудования, а также уточнение составов присадок. Учитывая способность обработанной нефти сохранять низкую эффективную вязкость в течение не менее 30 ч, можно утверждать, что использование предлагаемой технологии позволяет сократить количество тепловых станций, а также снизить мощность промежуточных насосных станций.

1. Муллагаев М.С. Ультразвуковая интенсификация добычи и переработки нефти. - М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2014. - 168 с.

2. Mullakaev M.S. Ultrasonic intensification of the processes of enhanced oil recovery, processing of crude oil and oil sludge, purification of oil-contaminated water. - М.: HELRI, 2018. - 376 p.

3. Mullakaev M.S., Volkova G.I., Gradov O.M. Effect of ultrasound on the viscosity-temperature properties of crude oils of various compositions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2015. - Vol. 49. - No. 3. P. 287 – 296.

DOI: 10.17223/9785946218412/480

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

Стрелец Л.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru*

Вязкость нефтей и нефтепродуктов – довольно сложное явление, хотя этот параметр стандартно используется для характеристики этих веществ. Нефть это многокомпонентная нестабильная система, содержащая сотни химических веществ, которые в зависимости от соотношения концентраций друг к другу и внешних условий (температура, давление) могут существовать как отдельные соединения, так и в виде сложных комплексов. Это в свою очередь сильно влияет на физико-химические свойства нефти, особенно на вязкость.

Классически вязкость определяется как внутреннее трение, свойство текучих и твердых материалов. Различают кинетическую вязкость, динамическую, объемную, условную, эффективную, относительную и пр., каждая из которых характеризует определенное состояние вещества, и соответственно существуют разные определения, разные физические модели, описываемые отдельными уравнениями.

На практике для одной и той же нефти часто бывает несовпадение значений вязкости, взятых из разных источников; на результаты измерений сильно влияет методика и режим измерений, тип прибора (капиллярный, ротационный, вибрационный), тепловая предыстория образца. Последняя (особенно для парафинистых нефтей) дает разные значения вязкости даже при использовании одинаковых приборов и схем измерений.

Проведены параллельные реологические измерения сырых нефтей (U – высокосмолистая нефть, L - высокопарафинистая) в осцилляционном (Osc) и ротационном (Rot) режиме измерений на реометре HAAKE RheoStress 600. Полученные результаты (см. таблицу 1) ярко демонстрируют разницу определяемой вязкости в зависимости от режима измерения и типа исследуемой нефти.

Таблица 1. Вязкость двух типов сырых нефтей, найденная при разных режимах измерения.

T, °C	Вязкость, [Па·с] Osc		Вязкость, [Па·с] Rot			
	U	L	U		L (PZ)	
			3.0 с ⁻¹	300.0 с ⁻¹	3.0 с ⁻¹	300.0 с ⁻¹
10	144.06	6621.8	159.95	0.128	–	–
15	78.42	2168.3	93.105	0.039	–	–
20	33.42	330.47	57.99	0.063	2.458	0.079
30	13.46	16.210	18.58	0.854	1.949	0.059
40	6.043	0.0215	7.441	2.855	1.384	0.041
50	2.794	0.0151	2.966	2.379	1.214	0.024
60	1.295	0.0050	1.340	1.187	1.076	0.0
70	0.731	–	0.681	0.616	–	–

В ходе работы обнаружены особенности реологического поведения высокосмолистого образца при низких температурах. При интерпретации реологических измерений нефтей необходимо учитывать метод определения вязкости и тип нефти. Сравнение величин вязкости нефтей без учета условий их определения является некорректным.

DOI: 10.17223/9785946218412/481

**ВНУТРИПЛАСТОВОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЕРАСТВОРИМОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ
НИКЕЛЯ**

Алиев Ф.А., Вахин А.В.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru*

В мировой структуре углеводородных ресурсов постоянно увеличивается доля высоковязких нефтей. Освоению таких залежей таких неконвенциональных ресурсов уделяется все большее внимание [1-2]. Использование катализаторов вместе с закачкой пара позволяет увеличить степень нефтеизвлечения [3-4]. Катализаторы стимулируют протекание реакций гидрирования, гидрогенолиза, гидролиза, крекинга, приводящих к улучшению физико-химических и реологических характеристик нефти. Показано, что при использовании катализаторов увеличивается содержание насыщенных и ароматических углеводородов, уменьшается содержание смолисто-асфальтовых компонентов и твердых n-алканов. Разрушение смол и асфальтенов приводит к снижению фильтрационных затруднений при нефтеизвлечении. В числе перспективных направлений исследований – катализаторы, которые закачиваются в пласт в виде раствора форме. Активная форма образуется в пласте *in situ* при определенной температуре [5].

В работе исследован процесс аквагермолиза высоковязкой нефти, разрабатываемого технологией CSS. С целью интенсификации процессов внутривластового преобразования использованы катализаторы на основе никеля. Активная форма катализатора формируется после паротеплового воздействия на нефть. В работе представлены результаты определения группового состава, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии насыщенной фракции исходной и преобразованных образцов нефти и МАЛДИ-спектрометрии асфальтенов. Установлено, что в присутствии катализатора обеспечивается более глубокая степень снижения асфальто-смолистых соединений. Термокаталитическое воздействие обеспечивает необратимое снижение вязкости добываемой нефти и может повысить степень извлечения нефти.

1. Maity, S. K.; Ancheyta, J.; Marroquín, G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. *Energy Fuels* 2010, 24, 2809-2816
2. Varfolomeev, M.A., Nagrimanov, R.N., Samatov, A.A., Rakipov, I.T., Nikanshin, A.D., Vakhin, A.V., Nurgaliev, D.K., Kok, M.V. Chemical evaluation and kinetics of Siberian, north regions of Russia and Republic of Tatarstan crude oils//*Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. - 2016. - V.38(8). - P. 1031-1038.
3. Jiang S., Liu X., 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 91973.4
4. Wu C., Su J., Zhang R., Lei G., Cao Y. The Use of a Nano-nickel Catalyst for Upgrading Extra-heavy Oil by an Aquathermolysis Treatment under Steam Injection Conditions//*Petroleum Science and Technology*. –2013. –V. 31. –P. 2211–2218.
5. Vakhin A.V., Morozov V.P., Sitnov S.A., Eskin A.A., Petrovnina M.S., Nurgaliev D.K., Kayukova G.P., Romanov G.V., Yusupova T.N. Application of Thermal Investigation Methods in Developing Heavy-Oil Production Technologies//*Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 50(6). – 2015. – P. 569–578.

DOI: 10.17223/9785946218412/482

**МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Онищенко Я.В.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия
yaroslav.onishchenko.1991@mail.ru*

Горючие сланцы, характеризующиеся относительно высоким содержанием высокомолекулярных углеводородных соединений, следует рассматривать как нефтехимическое сырье для получения широкого спектра продуктов [1]. Однако высокая зольность, низкая реакционная способность керогена горючих сланцев требует применения новых высокоэффективных методов добычи. В числе наиболее перспективных методов необходимо указать внутрипластовое горение. Применение данной технологии определяется некоторыми особенностями, связанными со свойствами керогена и малой плотностью нефти в рассматриваемых породах–коллекторах.

Техногенное гидротермальное воздействие позволяет ускорить созревание нерастворимого органического вещества доманиковых отложений, степень зрелости которого не достигла нефтяного окна [2, 3].

В работе проведены эксперименты по искусственному созреванию органического вещества доманиковых отложений для определения количества генерируемых газообразных и жидких углеводородов. Определен материальный баланс по органическому веществу для исходного образца породы и термообработанной при 300 и 500°C.

Лабораторное моделирование гидротермального воздействия на образец породы Волго-Уральской НГП проводилось в реакторе-автоклаве при давлении 90 атм, температурах 300 и 500°C, продолжительности 24 ч.

Общее содержание газовых продуктов в интервале температур 300-500°C увеличивается за счет образования CO₂, который имеет различное происхождение: продукт окисления углеводородов и разложения карбонатов.

По данным группового анализа битумоида (SARA-анализ) основная часть растворимого органического вещества доманиковых пород относится к смолам и асфальтенам.

На основании данных элементного анализа кероген, выделенный из образца исходной породы, относится к II типу. С увеличением температуры экспериментов атомное соотношение Н/С снижается с 1,17 до 0,27, а отношение О/С с 0,06 до 0,04, что отражает процесс искусственного созревания керогена.

Проведено физическое моделирование техногенного созревания керогена. Исследован процесс внутрипластовой деструкции керогена под влиянием гидротермальных факторов.

Полученные в работе данные могут быть использованы для обоснования выбора перспективных участков доманиковых отложений для применения тепловых методов нефтеизвлечения.

1. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М: Мир, 1981. 504 с.
2. Behar, F., Roy, S., Jarvie, D. 2010. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. *Organic Geochemistry* 41(11):1235-47. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.08.005.
3. Kayukova, G.P., Mikhailova, A.M., Feoktistov, D. A., Morozov, V.P., Vakhin, A.V. 2017. Conversion of the Organic Matter of Domanic Shale and Permian bituminous Rocks in Hydrothermal Catalytic processes. *Energy and Fuels* 31 (8):7789-99. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00612.

DOI: 10.17223/9785946218412/483

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ СЕВЕРНЫХ И АРКТИЧЕСКИХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

¹Новиков Д.А., ¹Дульцев Ф.Ф., ¹Черных А.В., ¹Фурсенко Е.А.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

NovikovDA@ipgg.sbras.ru

В северных и арктических районах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции промышленная газоносность установлена в стратиграфическом диапазоне от газ-салинской пачки (турон-нижний коньяк) верхнего мела до верхней части палеозойского фундамента (интервал глубин выявленных залежей 500-4200 м). Уникальные запасы газа сосредоточены в отложениях апт-альб-сеноманского комплекса (Бованенковское, Ямбургское, Уренгойское и другие), при этом львиная доля запасов связана с отложениями сеномана. Основные запасы газа сконцентрированы на глубинах 1000-1500 м.

В настоящей работе впервые обобщены данные по составу 1984 газовых залежей (более 3000 анализов) северных и арктических районов Западной Сибири. Газы практически всех изученных залежей характеризуются преобладанием в составе (до 90-99 об. %) углеводородов метанового ряда (рисунок 1). В газах отсутствует сероводород, в малых количествах содержатся азот (0,8-3,0 об.%), за исключением Салмановского, Среднеямальского, Северо-Тамбейского и ряда других месторождений, где его концентрации достигают 7-15 об.%. Содержания углекислого газа не превышают 7 об.%, составляя в среднем 0,6 об.%. Количество гелия и аргона, в среднем, составляют 0,014 и 0,051 об.% соответственно. Иногда встречается водород (доли процентов). Газы продуктивных горизонтов отличаются друг от друга главным образом по содержанию тяжелых углеводородов (C_2H_6 +высшие). Их повышенное содержание связано с газами газоконденсатных залежей и находится в прямой зависимости от выхода конденсата.

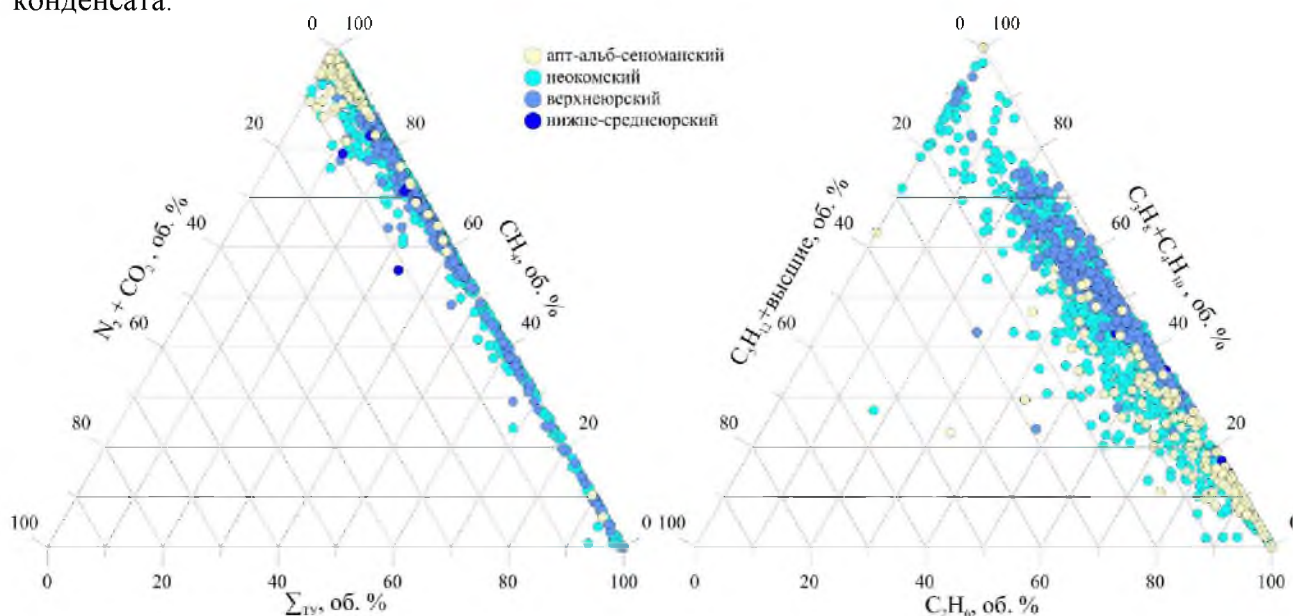


Рисунок 1 – Диаграммы общего состава газов и состава тяжелой углеводородной фракции свободных газов залежей северных и арктических районов Западной Сибири.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 «Геохимия, генезис и механизмы формирования состава подземных вод арктических районов осадочных бассейнов Сибири» и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики».

DOI: 10.17223/9785946218412/484

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА НЕФТЕЙ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

¹Красноярова Н.А., ¹Чуйкина Д.И., ¹Серебренникова О.В., ²Дорофеева Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия*
natalex@ipc.tsc.ru, nv-dorofeeva@yandex.ru

Освоение природных ресурсов северных территорий является одной из первоочередных государственных задач, решение которой осложняется экстремальными климатическими условиями, слабой транспортной связанностью огромных территорий.

Целью исследования явилось изучение особенностей состава углеводородов и свойств нефтей 18 площадей Надым-Пурской, Пур-Тазовской, Ямальской и Гыданской нефтегазоносных областей. Нефти отобраны с широкого диапазона глубин (от 2066 до 4604 м) в разные годы. Состав углеводородов (УВ) определяли методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) с предварительным разделением сырой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использован гексан.

Характеристика физико-химических свойств нефтей представлена вязкостью, плотность, групповым составом (содержанием масел, смол, асфальтенов) и данными ИК-спектрометрии. ИК-спектры измерены в диапазоне 200-4000 см⁻¹ в тонком слое, по ним рассчитаны коэффициенты, характеризующие условное содержание алифатических, нафтеновых, ароматических и кислородсодержащих структур в нефти. Максимальное содержание масляных компонентов, представленных суммой парафиновых, нафтено-парафиновых, нафтено-ароматических и ароматических компонентов, характерно для нефтей В.Пурпейской, В.Таркосалинской, Ямсовейской площадей и составляет более 97 % мас. К наиболее смолистым нефтям относятся Ю.Вэнгапурская и Тагринская, доля смолисто-асфальтеновых компонентов составляет более 9 % мас. Все рассмотренные нефти характеризуются невысокими значениями плотности от 0,824 до 0,885 г/см³.

По данным ИК-спектроскопии нефти Самбургской, Ю.Вэнгапурской, Тагринской, площадей характеризуются высокой степенью ароматичности и повышенным содержанием кислородсодержащих структур. Эти нефти способствуют образованию хорошо растворимых в воде поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностное натяжение на границы «нефть-вода». Повышенное содержание сульфоксидных групп отмечено для нефтей С.Толькинской, Вэнгаяхинской и Нейтинской площадей. Нефти Самбургского, Ю.Вэнгапурского и Заполярного месторождений имеют высокую степень разветвленности алифатических структур.

В составе УВ идентифицированы нормальные и изопреноидные алканы, циклогексаны, нафталины, фенантрены, сесквитерпаны, бифенилы, флуорены, гопаны. Зафиксировано доминирование биароматических структур над триароматическими, отсутствие во всех нефтях флуоренов. Сесквитерпаны не обнаружены только в вэнгаяхинской нефти.

Во всех нефтях преобладают ациклические соединения (76,71-98,45 % от суммы идентифицированных). Нефти Ямальской, Гыданской и Надым-Пурской НГО характеризуются молекулярно-массовым распределением n-алканов с максимумом в низкомолекулярной области (C₁₅-C₁₇). Для нефтей Пур-Тазовской НГО отмечено бимодальное распределение n-алканов (C₁₇ и C₂₅). Практически все нефти характеризуются повышенными значениями отношения пристана к фитану (П/Ф), что соответствует окислительным и субокислительным условиям формирования исходного ОВ.

DOI: 10.17223/9785946218412/485

**ЗАКОНОМЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И
ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАССЕЯННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ
ВЕЩЕСТВЕ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Красноярова Н.А., Серебренникова О.В., Кульчаковская Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
canc@ipc.tsc.ru*

Характеристика рассеянного в породах органического вещества (ОВ) позволяет оценить его термическую преобразованность, основной источник биопродуцентов, специфику условий седиментации, а, следовательно, и перспективы нефтегазоносности изучаемой территории.

Изучены распределение и состав битуминозных компонентов в рассеянном органическом веществе ачимовского комплекса и отложениях юры на территории Нижнепуровского района ЯНАО Западной Сибири. Битумоиды выделяли из пород методом, описанным в [1]. Были исследованы распределение и состав металлопорфиринов, стеранов (St), терпанов (Ter), гопанов (H), периленов (Per), нормальных и изопреноидных алканов (Alk), нафталинов (N), фенантронов (P), дибензотиофенов (DBT) и дибензофуранов (DBF).

Углеводороды (УВ) и металлопорфирины были сконцентрированы хроматографическим разделением экстрактов на колонках с оксидом алюминия. Содержание металлопорфиринов и периленов определяли методом электронной спектроскопии по интенсивности полос поглощения при 550 нм (для Ni-p), 570 нм (для VO-p) и 435 нм (для периленов) с использованием в расчетах коэффициентов экстинкции $2.7 \cdot 10^4$, $2.9 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^4$ л/моль·см, соответственно. Исследование состава и распределения УВ проведено единой методикой, подробно представленной в [2].

Содержание в породах битуминозных компонентов меняется в диапазоне от 0,033 до 1,53 %, свидетельствуя о перспективах нефтеносности отдельных участков разреза. Практически во всех образцах исследованной территории обнаружены металлопорфирины. Характер молекулярно-массового распределения n-алканов унимодальный с максимумом на C₁₇-C₁₈, что предполагает генерацию нефтей с низким содержанием парафина. Среди ароматических соединений доминируют нафталины (в среднем до 60 %). Содержание алкилбензолов составляет доли процентов (в среднем 0,43 %). Отмечено, что в ОВ всех исследованных пород дибензофуран преобладает над дибензотиофеном.

В нижней юре ОВ отлагалось в субокислительных условиях, в формировании его состава доминирующую роль играл фитопланктон. Обстановка осадконакопления в средней юре была окислительной. Низы сортымской свиты (берриас-валанжинский ярусы) отлагались в мелком море в восстановительной и субокислительной обстановках с основным источником ОВ фитопланктоном. В последующем обстановка осадконакопления менялась от окислительных до морских и мелководно-морских условий.

Осадки тангаловской свиты (валанжинский и аптский ярусы), перекрывающей сортымскую, накапливались, видимо, озерных условиях, в субокислительной среде, седиментация происходила вблизи береговой линии моря или в прибрежном водоеме, периодически заливаемом морем. Органический материал поставлялся в осадок преимущественно фитопланктоном.

1. Organic Geochemistry Standard analytic procedure requirement and reporting guide. Statoil, 1988. P. 2231-2238
2. Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Sobolev P.N. Geochemical investigation of organic matter of Riphean deposit rocks of the Ust'-Mayskaya well (Aldan antecline) // AIP Conference Proceeding. – V. 2051. – P. 020147.

DOI: 10.17223/9785946218412/486

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУЙНОГО РАЗМЫВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАТОПЛЕННОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ СТРУЕЙ

Никульчиков А.В., Никульчиков В.К., Солоненко В.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

nikulchikov@sibmail.com, vik@niipmm.tsu.ru

При эксплуатации нефтяных резервуаров часто возникает проблема отложения твердых частиц и тяжелых парафинистых осадков на днище резервуара [1]. Существенный интерес представляют винтовые устройства, размывающие донные отложения с помощью турбулентной струи.

Цель работы:

- 1) расчет гидродинамических характеристик турбулентной затопленной струи в резервуаре при различных температурах нефти;
- 2) определение реологических параметров нефти, при которых возможно размывание донных отложений в резервуаре.

При проведении расчетов трехмерной задачи применялся метод конечных объемов с использованием программного комплекса ANSYS CFX. Было построено две конечно-объемные модели: модель винта «Диоген» для определения характеристик затопленной струи и конечно-объемная модель нефтяного резервуара [2].

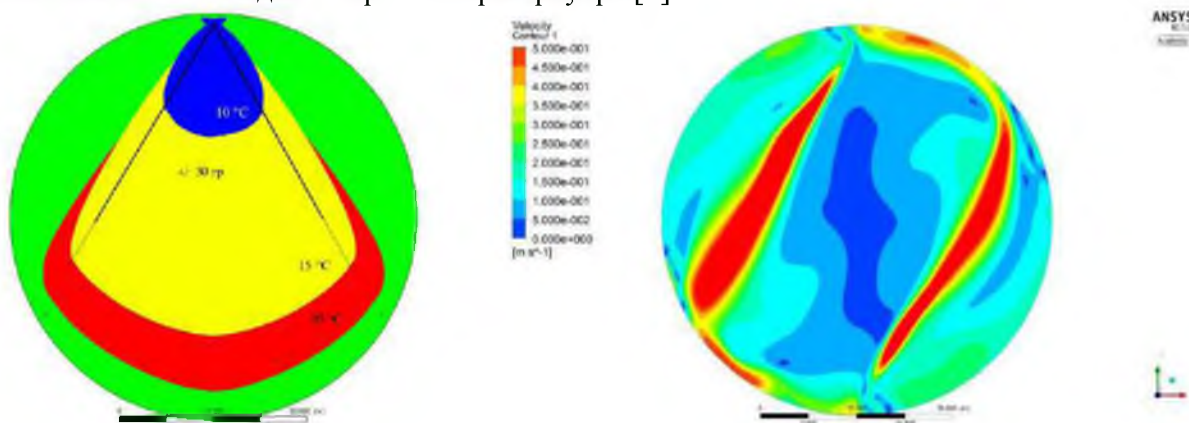


Рис. 1. Область размыва, формируемая одним винтом «Диоген» при различных температурах нефти. Синим обозначена область при $t=10^{\circ}\text{C}$, желтым при $t=15^{\circ}\text{C}$, красным при $t=20^{\circ}\text{C}$. Область размыва изображена с учетом возможности поворота вала винта в пределах $\pm 30^{\circ}$

Рис.2. Полученное в ходе исследование поле скоростей при температуре нефти 20°C в случае использования двух винтов «Диоген». Здесь красным обозначены скорости более $4,5 \text{ м/с}$, желтым – более $3,5 \text{ м/с}$, синим – менее $0,5 \text{ м/с}$. Диаметр резервуара – 60 м .

По результатам моделирования можно сделать следующие выводы:

- 1) Размыв донных отложений возможен при температуре нефти не ниже 15°C (скорость потока жидкости более $0,5 \text{ м}$ на расстоянии 60 м). При более низких температурах размыва достичь не удастся.
- 2) Для устранения застойных зон, находящихся вблизи стенок резервуара, в обязательном порядке необходимо применение нескольких устройств, установленных симметрично по периметру первого яруса резервуара

1. Gopang I.A., Mahar H., Jatoi A.S., Akhtar K.S., Omer M., Azeem M.S. Characterization of the sludge deposits in crude oil storage tanks// Journal of Faculty of Engineering & Technology, vol. 23(1) (2016), p 57-64.
2. Применение системы ANSYS к решению задач механики сплошной среды. Практическое руководство / Под ред. проф. А. К. Любимова - Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2006. 227 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/487

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ СТОЙКИХ ЭМУЛЬСИЙ НА УСТАНОВКЕ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Ковальчук А.А., Косицына С.С., Бурюкин Ф.А.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
skositsyna@sfu-kras.ru

Считается, что наиболее остро вопрос повышения эффективности установок промышленного обезвоживания и обессоливания стоит для компаний, добывающих тяжелую высоковязкую нефть. Однако ряд месторождений Восточной Сибири, продукция которых характеризуется низкой плотностью, вязкостью, крайне низким содержанием асфальтенов, сталкивается с осложнениями на установках подготовки нефти, которые проявляются в образовании стойких гелеобразных множественных («ловушечных») эмульсий. Данные эмульсии трудно разрушаются традиционными способами и стабилизируются эмульгаторами буровых растворов, попадающих в пластовый флюид после поглощения породой буровых жидкостей в процессе разработки скважин. Для минимизации негативных эффектов, связанных с засорением технологического оборудования и накопления межфазного эмульсионного слоя в резервуарах были проведены исследования и предложены рекомендации по модернизации схемы установки подготовки нефти (УПН).

Модернизированная схема базируется на результатах разработок [1-2], в которых для интенсификации разделения эмульсий в продукцию предлагается вводить водяной пар и использовать различные методы турбулизации. Разгазированная и частично обезвоженная после трехфазных сепараторов водно-нефтяная смесь подается в печь подогрева нефти, после которой технологическим трубопроводом направляется в работающие параллельно отстойники. На участке трубопровода между печью и отстойником устанавливается технологический патрубок, через который подается перегретый водяной пар среднего давления, получаемый на передвижной паровой установке. За счет подачи водяного пара с температурой 150 °С и давлением в среднем на 0,2-0,4 МПа выше, чем в трубопроводе, обеспечивается интенсивное перемешивание нефти и пара, что повышает эффективность разрушения бронирующих оболочек деэмульгатором, введенным в эмульсию перед трехфазным сепаратором, а сконденсированная влага укрупняет диспергированные капли воды и выполняет промывочную функцию для удаления растворенных солей. Для снижения ударной нагрузки на трубопровод и интенсификации перемешивания пар вводится тангенциально одним потоком. Для интенсификации внутритрубной деэмульсации в том числе и за счет действия центробежных сил, возможно применение различных контактных устройств [3] на трубопроводе сразу после места установки патрубка для ввода пара. Экспериментальная оценка рассматриваемой схемы повышения эффективности разделения водо-нефтяной эмульсии показала, что даже кратковременная продувка перегретым водяным паром либо углеводородными газами в объемном соотношении 0,1 м³/м³ мин позволила при последующем отстаивании увеличить объем выделившейся свободной воды на 10-20% в зависимости от обводненности исходной эмульсии.

1. Патент РФ 2162725 Способ подготовки нефти к переработке и установка для ее осуществления // Заявл. 2000109656/12, 17.04.2000 / Пахотин Г.Л., Пахотин Л.Г., Пахотин К.Г., Пахотина Л.Ф.
2. Патент 2417245 Способ обезвоживания высокоустойчивых водоуглеводородных суспензий и унифицированный комплекс для его реализации // Заявл. 2009115211/04, 21.04.2009 / Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Копылов А.Ю., Ханова А.Г.
3. Патент РФ 2356596 Устройство для разрушения водно-нефтяной эмульсии при транспортировании по трубопроводу // Заявл. 2008105505/15, 2008.02.12 / Гумовский О.А., Сахабутдинов Р.З., Космачёва Т.Ф.

DOI: 10.17223/9785946218412/488

ТЕСТИРОВАНИЕ ПАВ ДЛЯ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ В УСЛОВИЯХ КАРБОНАТНЫХ ПЛАСТОВ С ВЫСОКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ И ЖЕСТКОСТЬЮ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

Ломпик В.А., Бурюкин Ф.А., Дадакин Н.М.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
fburyukin@sfu-kras.ru

Использование водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве вытесняющего агента при заводнении нефтяных пластов позволяет значительно повысить нефтеотдачу и увеличить эффективность выработки запасов. Однако применение таких растворов ограничено в карбонатных объектах с пластовой водой высокой жесткости и минерализации. Обусловлено это тем, что наиболее распространённые анионоактивные ПАВ сильно адсорбируются на поверхности породы коллектора [1], что приводит к потере ПАВ из раствора и снижению его эффективности. В присутствии ионов жесткости в пластовой воде теряется способность ПАВ уменьшать межфазное натяжение на границе вода – нефть и смачиваемость породы [2]

В данной работе в качестве альтернативы широко используемым анионоактивным, рассмотрено и протестировано применение других категорий ПАВ: модифицированных, катионоактивных, амфотерных и неионогенных. Эксперименты проводили на примере месторождения Восточной Сибири, пласты которого представлены карбонатной породой (доломит), а общая минерализация пластовой воды достигает 435 мг/л с содержанием ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} до 96 г/л и 13 г/л соответственно. Способность ПАВ сохранять свои свойства оценена по величине межфазного натяжения с ростом минерализации и жесткости воды.

Результаты исследований приведены на рисунке 1.

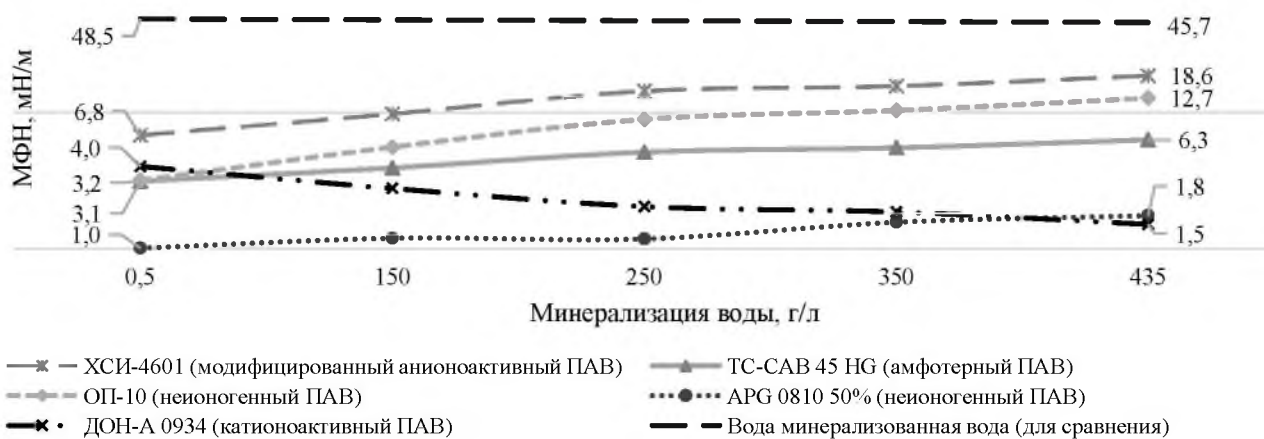


Рисунок 1 – Зависимость межфазного натяжения на границе нефть-раствор ПАВ для исследованных образцов (МНФ – межфазное натяжение).

В результате выполненных экспериментов показана применимость отдельных видов ПАВ в жестких пластовых условиях, выявлен рост эффективности катионоактивных ПАВ с ростом минерализации пластовой воды. Целесообразно установление зависимости адсорбции различных типов ПАВ от общей минерализации и ионного состава пластовой воды для данных условий.

1. Рузин Л.М., Морозюк О.А. Методы повышения нефтеотдачи пластов. Ухта: УГТУ, 2014.
2. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы добычи. Москва: Недра, 1985.

DOI: 10.17223/9785946218412/489

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДЯНОГО ПАРА

Ситнов С.А., Мухаматдинов И.И., Шмелева Э.И., Долгих С.А.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru*

В настоящее время особенно важным и актуальным представляется повышение эффективности существующих методов увеличения нефтеотдачи, в частности тепловых с использованием водяного пара. Применение катализа на стадии разработки месторождений нетрадиционных углеводородов, в частности, сверхвязких и битуминозных нефтей позволит решить данную задачу [1].

Данная работа посвящена изучению преобразования нефти в составе песчаника, отобранного с Ашальчинского месторождения, разрабатываемого с применением паротепловых технологий, в присутствии наноразмерного катализатора на основе оксида железа (II, III) в комплексе с донором водорода [2]. Моделирование осуществлялось в реакторе высокого давления при различной температуре воздействия на образец керна в среде водяного пара.

В таблице 1 представлены зависимость изменения группового состава (по методу SARA) исходного экстракта и продуктов каталитического преобразования, извлеченных из породы, при различной температуре и продолжительности паротеплового воздействия 24 ч.

Таблица – Групповой состав нефти после паротеплового воздействия в присутствии катализатора при различной температуре (продолжительность - 24 ч)

Объекты	Групповой состав (SARA), % масс.			
	Насыщенные углеводороды	Ароматические соединения	Смолы	Асфальтены
Исходный экстракт	39,2	30,1	25,5	5,3
<i>Продукты каталитического преобразования нефтей в среде водяного пара</i>				
Опыт при 200°C	40,1	30,3	23,2	6,4
Опыт при 250°C	61,7	27,9	8,9	1,5
Опыт при 300°C	40,6	45,0	12,1	2,3

Результаты свидетельствуют о том, что наибольший каталитический эффект в аспекте снижения доли асфальто-смолистых веществ и обогащения более лёгкими фракциями достигается при температурах выше 200 °С, причем температура оказывает влияние на характер реакций крекинга и гидрогенолиза, катализируемых наночастицами оксида железа в совокупности с активными центрами породообразующих минералов.

1. Maity S. K., Ancheyta J., Marroquin G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2809–2816.
2. Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Shmeleva E.I., Aliev F.A., Vakhin A.V. Influence of nanosized iron oxides (II, III) on conversion of biodegraded oil // Petroleum Science and Technology. – 2019. – V.37(8). – P. 971-976.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (кандидаты наук), проект 075-02-2018-110, а также за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

DOI: 10.17223/9785946218412/490

СОСТАВ АСФАЛЬТЕНОВ МАЗУТА УСИНСКОЙ НЕФТИ

Чешкова Т.В., Арышева А.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru

Мазут, получаемый на малотоннажных нефтеперерабатывающих установках России, используется преимущественно в качестве котельного топлива [1]. Одной из причин, осложняющей процесс его переработки, является высокое содержание (до 20 мас. %) асфальтенов, в молекулах которых концентрируется значительная часть металлов и гетероатомов, присутствующих в исходном сырье [2]. Поэтому накопление и обобщение данных об особенностях состава и структуры асфальтеновых веществ имеет значение для выбора эффективных технологий переработки остаточных нефтяных фракций. Опубликованные в литературе сведения, отражающие уровень исследований в этой области, касаются, главным образом, структурно-групповых характеристик асфальтенов [3,4]. В данной работе приведены результаты изучения строения асфальтенов мазута тяжелой нефти Усинского месторождения с помощью метода селективной химической деструкции, который позволяет установить детали «блоков», участвующих в построении макромолекул асфальтенов, в частности, получить данные о наличии С-S, С-O мостиковых связей в их структуре и определить качественный состав «связанных» фрагментов. По данными хромато-масс-спектрометрии в составе «эфиросвязанных» соединений в макромолекулах исследуемых асфальтенов присутствуют н-алканы (m/z 57), циклопентаны (m/z 68,69) и циклогексаны (m/z 82,83), представленные гомологическими рядами $C_{16}-C_{26}$, $C_{10}-C_{16}$ и $C_{15}-C_{20}$, соответственно. Через сульфидные мостики в макромолекулах асфальтенов мазута связаны $C_{15}-C_{33}$ н-алканы, $C_{17}-C_{27}$ циклогенксаны, $C_{16}-C_{19}$ фенилалканы (m/z 91) с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи, $C_{17}-C_{19}$ н-алкилбензолы (m/z 91, 92), $C_{16}-C_{19}$ алкилтолуолы (m/z 105), $C_{17}-C_{19}$ алкилксилолы (m/z 119), C_0-C_4 фенантрены (m/z 178;192–234) и $C_{15}-C_{19}$ метиловые эфиры алифатических кислот (m/z 74).

Установленное различие в наборе идентифицированных соединений, вероятнее всего, связано с особенностями структуры исходных асфальтенов тяжелой усинской нефти [5]. Можно предположить, что большая часть «эфиросвязанных» фрагментов находится на периферии их макромолекул и поэтому в большей степени подвергается разрушению на стадии получения мазута в процессе атмосферной перегонки нефти.

1. Копытов М.А., Головки А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов–2009. – Т. 315– № 3. С. 83–86.
2. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука.1979.– 269 с.
3. Копытов М.А., Головки А.К. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной преработки // Нефтехимия–2017. –Т. 57. –№ 1.С. 41–48.
4. Galukhin* Andrey V., Erokhin Anton A., Osin Yuri N., and Danis K. Nurgaliev Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil with Iron Tris(acetylacetonate): Changes of Heavy Oil Composition and in Situ Formation of Magnetic Nanoparticles // *Energy Fuels*. – 2015. – 29 (8). P. 4768–4773.
5. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С.13–18.

DOI: 10.17223/9785946218412/491

НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕГЕРМЕТИЧНОСТИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

¹Ваганов Р.А., ¹Агровиченко Д.В., ²Жуков М.В.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «СтройСпецКомплектГрупп», Красноярск
rvaganov@sfu-kras.ru, zhukovmv@ssk-group.com

Вопрос разработки новых технических средств, которые могут эффективно применяться для решения проблем, связанных с негерметичностью эксплуатационных колонн, является весьма актуальным, в особенности с учетом роста фонда скважин на поздней стадии разработки. Несмотря на то, что тампонирующее до сих пор является основным методом ликвидации негерметичности эксплуатационной колонны, имеются многочисленные сообщения о его недостаточной эффективности и необходимости неоднократного повторения процедуры. Широко используемая технология ликвидации негерметичности путем спуска в скважину дополнительной эксплуатационной колонны и последующее цементирования не лишена недостатков, основными из которых являются высокая стоимость ремонтно-изоляционных работ и снижение проходного сечения скважины. Для ограничения водопритоков в скважинах, которые имеют локальные единичные нарушения протяженностью обычно более 20 м, чаще применяют технические средства, такие как профильные перекрыватели, металлические пластыри и пакеры либо двухпакерные компоновки различных конструкций. К недостаткам большинства и них относят непродолжительный период сохранения герметичности, повышенные требования к подготовке скважины и для некоторых случаев – повышенную аварийную опасность, когда как например установка в составе насосного оборудования отсекающего пакера, который устанавливается ниже негерметичности эксплуатационной колонны и в процессе эксплуатации присыпается шламом из поврежденного интервала [1].

Предлагается при решении данной проблемы использовать метод тампонирующего эксплуатационной колонны в интервале негерметичности с надежной гидроизоляцией ниже и выше самого интервала негерметичности специальной компоновкой тампонирующего пакера, имеющего канал для прохождения кабеля установки электроцентробежного насоса. В данной системе канал для прохождения кабеля имеет функцию обеспечения сообщения надпакерного и подпакерного пространства, что решает вопросы отвода газа при эксплуатации, проведения технологических промывок, глушения. Согласно проведенной технико-экономической оценке стоимость ближайших аналогов (пакерные системы с герметичным кабельным вводом и двухпакерные компоновки компаний «НКМЗ», «НПФ Пакер», «Сибнефтемаш»); выше планируемой цены разрабатываемого оборудования на 5 – 15%, а стоимость аналогов иностранных производителей выше на 300 %.

При внедрении этого оборудования можно значительно продлить срок эксплуатации скважин, сохранить ее режимные параметры и потенциал, существенно сократить время и стоимость ремонта скважин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», мероприятие 1.3 Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0236.

1. Фариз Ахмед, Алиев Ш.Г., Искендеров Э.Х. Состояние и проблемы по устранению негерметичности эксплуатационных колонн в скважинах месторождения БУЗОВНА–МАШТАГА // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2015. № 3(56) – С.141–144.

DOI: 10.17223/9785946218412/492

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ НОВЫХ МЕЧЕННЫХ КРАСИТЕЛЕМ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ТРАССЕРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖСКВАЖИННОГО ПРОСТРАНСТВА М/Р ВОСТОЧНЫЙ МОЛДАБЕК

^{1,2} Сигитов В.Б., ^{1,2}Гусенов И.Ш., ¹Сабиров Р.А., ¹Ибрашев К.Н., ^{1,2}Кудайбергенов С.Е.

¹АО «Казахстанско-Британский Технический Университет»,

Алматы, Республика Казахстан

²ЧУ "Институт полимерных материалов и технологий", Алматы, Республика Казахстан

m.gabdullin@kbtu.rz, skudai@mail.ru

Трассерные методы исследования нефтяных пластов являются наиболее доступными прямыми методами получения достоверной информации о фильтрационных свойствах межскважинного пространства и, соответственно, способом повышения эффективности разработки зрелых месторождений с применением искусственного заводнения [1]. Однако традиционно применяемые низкомолекулярные трассеры дороги, чувствительны к высокому содержанию солей, температуре и рН среды, требуют применения высоких концентраций вследствие сорбции породой и пограничными слоями водно-нефтяных эмульсий [2].

В работе представлены данные по синтезу и исследованию принципиально новых трассеров на основе полиамфолитов (ПА), в состав которых, наряду с кислотными и основными звеньями, входят фрагменты красителя (ПАК). Способность ПА к конформационным переходам типа глобула-клубок при изменении внешних условий обеспечивает устойчивость ПАК к высокому содержанию солей, температуре и рН среды, а также снижению сорбции трассера ПАК функциональными группами горной породы.

На рисунке 1 показана усредненная зависимость концентрации трассера ПАК от прокачанного объема на выходе из образца керна м/р Восточный Молдабек. Как видно из рис. 1а, максимальная концентрация трассера ПАК достигает величины $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л после прокачки 15 мл, то есть 30% трассера остается в керне. После прокачки 50 мл воды (рис. 1б) остаточное содержание трассера в керне снижается до 4%.

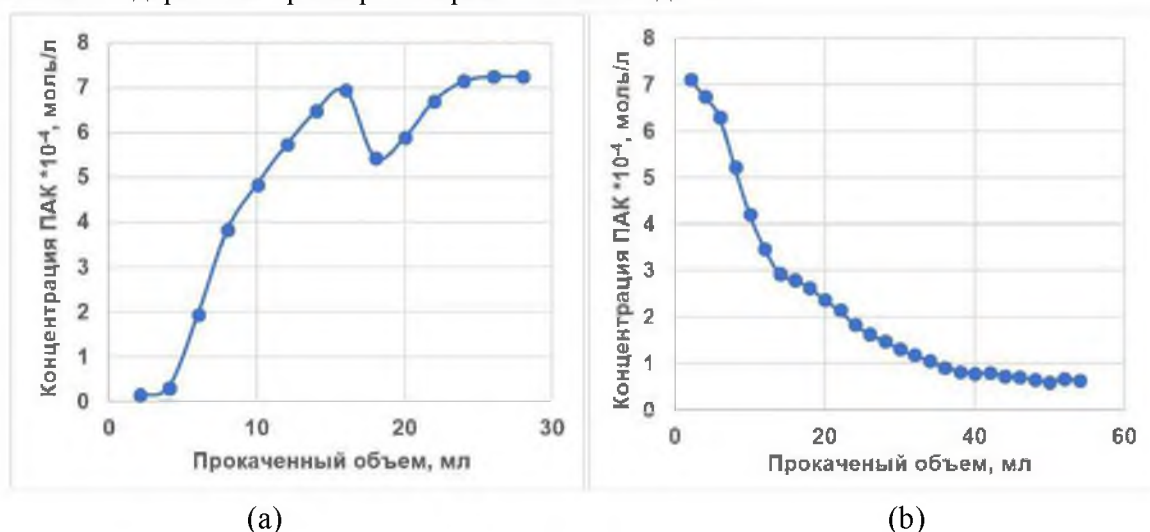


Рисунок 1 – Зависимость концентрации трассера ПА-К от прокаченного объема на выходе из керна до (а) и после (б) вытеснения трассера водой

Данные показывают, что разработанный трассер ПАК обладает высокой эффективностью.

1. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. - М.: Недра. 1986. -157 с.
2. Трунов Н.М. Патент 1310419 СССР, SU 1310419 A1 4 С 09 К 11/06. Способ исследования динамических процессов в жидкой среде / СССР N3768940 23-26; Заявл. 18.07.84; опубл. 15.05.87. Бюлл. N18. 5с.

DOI: 10.17223/9785946218412/493

**ВАРИАЦИИ СОСТАВА ИЗВЛЕКАЕМОЙ НЕФТИ УГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ХАНТЫ-МАНСКИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА**

Муравская Ю. А., Туров Ю. П., Гузняева М. Ю.

*Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного
округа-Югры «Сургутский государственный университет», Сургут, Россия*

Julia_Kartyukova@mail.ru

Как известно, состав извлекаемой нефти в процессе эксплуатации месторождений способен изменяться и в большинстве случаев эти изменения имеют существенный характер. Эти изменения могут приводить к снижению технологических характеристик добываемого углеводородного сырья и поэтому требуют хотя бы периодического контроля во избежание нарушений контрактных условий в части требований к качеству и материальному составу поставляемого продукта. Не менее существенным является процесс нефтеизвлечения, режимы которого во многом определяются характеристиками извлекаемого флюида. Оценка степени «сработанности» отдельных скважин и месторождений в целом, а также корректировка и переоценка запасов эксплуатируемых месторождений нуждаются в данных о фактических актуализированных на момент мероприятия характеристиках состава извлекаемой нефти.

В данной работе исследованы вариации группового, гомологического и изомерного состава проб нефти Угутского месторождения, отобранных на устье скважин с различными сроками эксплуатации, а также изменения состава извлекаемой нефти с течением времени по результатам периодического отбора проб из одних и тех же скважин. Для корректного сопоставления состава различных образцов была проведена оценка суммарной погрешности в результатах многостадийных анализов, включающих погрешности пробоотбора, фракционирования нефти методом колоночной адсорбционной хроматографии и финальных стадий анализа методами оптической и рентгеновской спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

Показано, что суммарные погрешности определения относительных содержаний изомеров насыщенных и ароматических веществ не превышают 6% отн, а погрешности в рассчитанных по их составу и используемых для решения геохимических задач так называемых «геохимических индексах» или «геохимических параметрах» не мешают идентифицировать источник образца – конкретную скважину, из которой он был отобран.

Скорость изменения состава максимальна в начале эксплуатации скважин – за первый год некоторые характеристики состава изменяются на более чем 10% от их первоначального значения. Например, соотношение между содержаниями 1-метилнафталина и 2-метилнафталина изменялось на 8%, а для некоторых изомеров алкилфенантронов – на 12%.

Одной из возможных причин таких изменений могут быть различия в скоростях фильтрации изомеров через пористую среду. Это было показано при моделировании фильтрации нефтяного флюида методом нормально-фазовой ВЭЖХ в экспериментах на колонке с сорбентом KromaSil 100 и гексаном в качестве подвижной фазы. Времена удерживания некоторых изомеров с одинаковой массой различались более чем на 20%.

Таким образом, изменение состава извлекаемой нефти в процессе эксплуатации нефтяных скважин можно сопоставить с изменением состава элюата в варианте фронтальной жидкостной хроматографии.

В общей картине наблюдаемых вариаций состава нефти находит отражение изменение физико-химических условий и характеристик продуктивного пласта в призабойной зоне скважин, которые вызывают перестройку структуры термодинамически неравновесной нефтяной системы и приводят к изменению состава извлекаемого нефтяного флюида.

DOI: 10.17223/9785946218412/494

QUENCHED POLYAMPHOLYTES FOR POLYMER FLOODING

Mukhametgazy N., Gussenov I., Kudaibergenov S.

*Institute of Polymer Materials and Technology. Almaty, Kazakhstan**Kazakh National Research Technical University after K.I. Satbayev. Almaty, Kazakhstan**skudai@mail.ru*

Polyampholyte type terpolymers were synthesized via conventional bulk free radical polymerization. Totally charged monomers such as 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPSNa) and (3-Acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride (APTAC) in combination with nonionic acrylamide (AAm) were used to prepare different compositions. Polyampholytes with different molar content: AAm 50-APTAC 25-AMPSNa 25, AAm 60-APTAC 20-AMPSNa 20, AAm 70-APTAC 15-AMPSNa 15, AAm 80-APTAC 10-AMPSNa 10 and AAm 90-APTAC 5-AMPSNa 5 are expected to improve their viscosifying ability, in high salinity media, which is attributed to the polyampholyte character of terpolymers [1].

Sand pack flooding was conducted to test the ability of the synthesized polymers to displace viscous East Moldabek (Kazakhstan) oil (140cp) out of high permeability porous media (16 Darcy). Initially the model was saturated with brine (100g/L salinity) and oil. Water flooding displaced 33% of oil. The figure 1 presents the results of the polymer flooding.

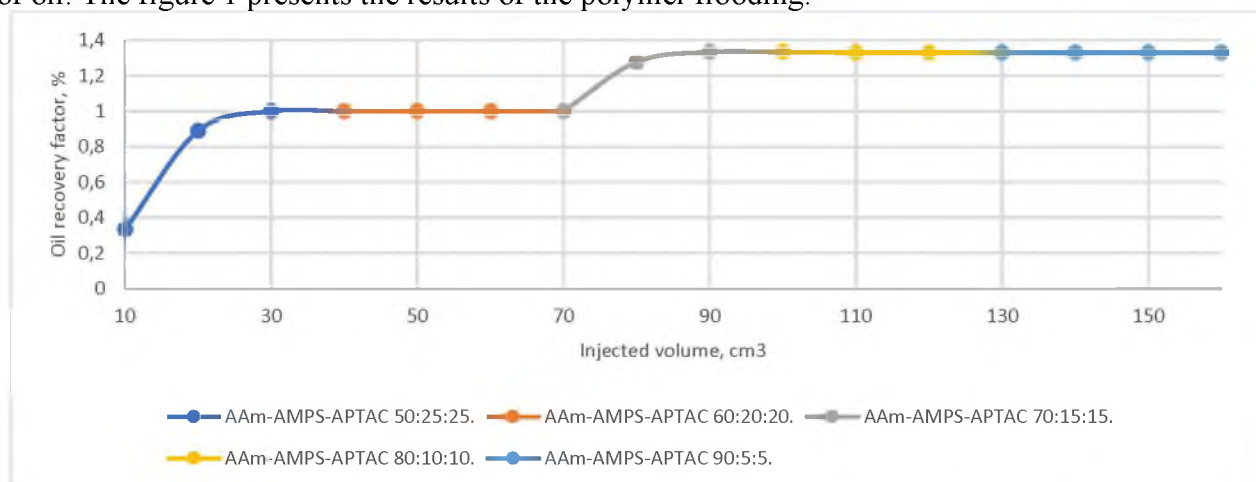


Figure 1 – Oil recovery vs polymer injected volume. Polymer concentration 0.5% in 100g/L brine. Flow rate 0.1cm³/min. Room temperature. 1 pore volume is around 50cm³.

As it can be seen, the injection of AAm-AMPS-APTAC 50:25:25 and 70:15:15 allowed to achieve 1 and 0.3% incremental oil recovery, respectively. This is not a substantial increment. However, we can expect better performance in layered heterogeneous models with lower oil viscosity [2]. Another test has been done by using 30% hydrolyzed 17mln Da polyacrylamide solution in 15g/L NaCl. Incremental oil recovery was equal to 5% versus 1.3% achieved by the polyampholytes. Future research will aim comparison between polyacrylamide and polyampholytes at higher salinity, temperature and reservoir heterogeneity conditions.

1- Dai C, Xu Z, Wu Y, et al. Design and Study of a Novel Thermal-Resistant and Shear-Stable Amphoteric Polyacrylamide in High-Salinity Solution. *Polymers (Basel)*. 2017;9(7):296. Published 2017 Jul 21. doi:10.3390/polym9070296.

2- Seright, R. S. (2016, April 11). How Much Polymer Should Be Injected During a Polymer Flood? Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/179543-MS.

DOI: 10.17223/9785946218412/495

РЕОКИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТЯНЫХ И ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Кожевников И.С., Богословский А.В., Алтунина Л.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
bav@ipc.tsc.ru*

Добыча трудноизвлекаемых нефтей зачастую сопровождается термическим воздействием и закачкой в пласт специально разработанных композиций. Происходящие при этом фазовые превращения приводят к изменению текучести углеводородной жидкости и контактирующего с ней закачиваемого раствора. Принципиальное значение имеет определение момента потери текучести – точка гелеобразования.

На сегодняшний день фазовый состав и реология нефтяных систем и закачиваемых жидкостей изучены весьма подробно, однако, накопленная информация относится в основном к статическому состоянию рассматриваемых объектов. Кинетике изменения текучести, превращению зелей в гель, уделялось меньше внимания. Причиной этого является уровень развития соответствующей техники эксперимента.

Из существующих методов только вибрационная вискозиметрия может использоваться как в области маловязких ньютоновских жидкостей, так и в области твердообразного состояния вещества. Она имеет необходимое для кинетических измерений быстрое действие, а малая амплитуда колебаний зонда не разрушает формирующуюся структуру. Однако, использованию вибрационного метода в области потери текучести контролируемого образца препятствует весьма важное ограничение – условие бесконечности размеров контролируемой среды. Волновой резонанс, возникающий при нарушении указанного условия, было предложено использовать для определения точки гелеобразования как области расхождения реокинетических зависимостей, получаемых для идентичных образцов в измерительных сосудах разной величины [1]. В настоящей работе продемонстрирована возможность использования предложенного способа в ситуациях, которые приводят к возникновению «твердообразных» объектов в технологических процессах добычи и транспорта нефти:

- при застывании нефти с понижением температуры,
- в процессах формирования неорганических гелей из частиц коллоидной дисперсности,
- в процессе структурообразования полимерных составов.

Точки потери текучести, определенные по [1], для исследованных нефтей практически совпадают с результатами определения температуры застывания по ГОСТ 20287-91, а для исследованных гелеобразующих систем – с определенными визуально по подвижности образца в пробирке, точками гелеобразования.

При увеличении размера измерительного сосуда, максимумы зависимостей смещаются в сторону более прочной структуры, а их экстраполяция в область более высоких температур, демонстрирует соответствие значениям вязкости, полученным методом капиллярной вискозиметрии.

1. Богословский А.В., Галкин В.М., Кожевников И.С. Определение момента гелеобразования с использованием измерительных сосудов разной величины // Газовая промышленность, 2013. № 11, С. 98 – 100.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках ФЦП, Соглашение №14.604.21.0176, уникальный идентификатор – RFMEFI60417X0176.

DOI: 10.17223/9785946218412/496

**ИЗОЛЯЦИЯ ВОДОПРИТОКА В НЕФТЯНЫХ СКВАЖИНАХ МЕТОДОМ
ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Воробьёв А.К., Черкасов А.В., Кодолов В.В., Курбатов А.В.

*Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,**Бийск, Россия**post@frpc.secna.ru*

При эксплуатации скважин по добыче нефти возникают ситуации, когда из отдельных пластов или их интервалов в скважину начинает поступать вода, которая смешивается с нефтью. Очистка от воды нефти, добытой из таких скважин, является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому приток воды из таких слоев или интервалов перфорации стараются изолировать.

В ФНПЦ «Алтай» ведутся работы по созданию бескорпусного твердотопливного газогенератора (ГГ) для направленной изоляции водопритоков в скважинах, отключения отдельных пластов или их интервалов путем газодиффузионного воздействия.

Газогенератор опускается в скважину на каротажном кабеле в зону водопритока и воспламеняется. При сгорании топлива выделяется большое количество конденсата, который вместе с газами попадает в обводненные пласты, химически реагирует с составляющими горных пород и образует с ними прочное адгезионное соединение, слабо разрушающееся под воздействием кислот. Таким образом, образуется водонепроницаемый экран, выдерживающий большое противодавление (рисунок 1).

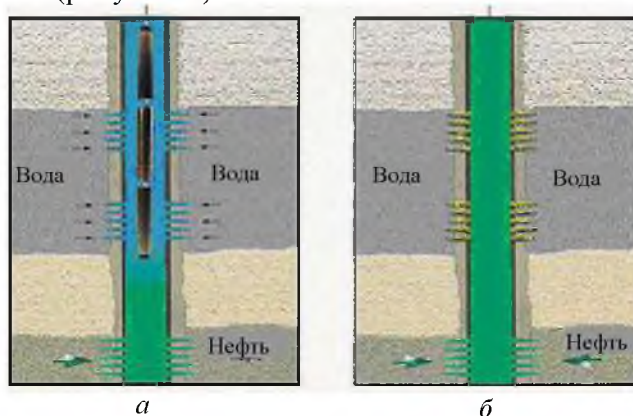


Рисунок 1 – Результаты изоляции водопритока газодиффузионным методом до обработки (а) и после обработки (б)

Основные нефтеносные пласты находятся в песчаниках ($50\div 80\%$ SiO_2) и известняках ($30\div 80\%$ CaO), поэтому конденсат, образованный при горении топлива ГГ (оксиды металлов), может взаимодействовать с этими составляющими горных пород. Расплавленный оксид металла переносится газообразными продуктами сгорания топлива в перфорационные каналы и трещины, взаимодействует с SiO_2 и CaO и дает на границе соприкосновения с пластом более низкотемпературный эвтектический расплав, способный при кристаллизации обеспечить адгезию между оксидом металла и горной породой. В области температур $650\div 1600$ °С имеется достаточное количество систем, способных давать расплав с кремниевой и кальциевой основой горных пород, которые после охлаждения будут образовывать прочное сцепление с этими породами. Температура плавления оксидов для этих систем лежит ниже 2000 °С, т.е. синтезированные в процессе горения топлива, они будут находиться в расплавленном состоянии. Необходимо также учитывать, что скважинная жидкость представляет собой смесь нефти, пресной или минерализованной воды, и, кроме этого, возможны кислотные обработки соседних пластов, поэтому системы оксидов должны быть кислотостойкими.

DOI: 10.17223/9785946218412/497

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ НА ДИНАМИКУ ПРОЦЕССА ОТСТАИВАНИЯ

Кузьменко Е.А., Мойзес О.Е., Марченко М.Е.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
kea@tpu.ru*

Нефть, добываемая из скважин, содержит воду, преимущественно в эмульгированном состоянии. Задача разрушения водонефтяных эмульсий и эффективного обезвоживания нефти на промыслах остается актуальной и требует экспериментальных исследований в этой области. Поэтому целью данной работы являлось изучение процессов отстаивания при различных условиях образования и разрушения водонефтяных эмульсий.

Экспериментально исследовано влияние начальной обводненности и режима перемешивания при приготовлении водонефтяных эмульсий на дисперсность капель воды в образцах эмульсий, приготовленных на основе четырех нефтей, различающихся по физико-химическим свойствам. Методика исследований описана в работе [1].

Выявлено, что при увеличении плотности нефтяной основы (образца нефти) в приготовленных водонефтяных эмульсиях возрастает количество мелких глобул воды, а размеры крупных – уменьшаются. (см. Рисунок 1).

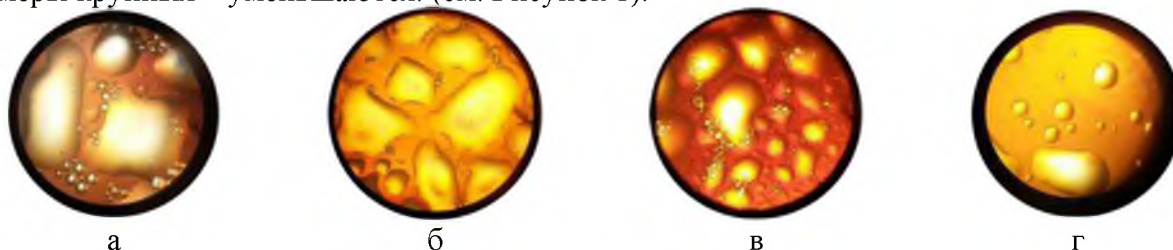


Рисунок 1 – Фотографии срезов водонефтяных эмульсий с начальной обводненностью 20 % об., приготовленных при режиме перемешивания 2000 об/мин:

а - образец 1 ($\rho = 783,7 \text{ кг/м}^3$); б - образец 2 ($\rho = 842,4 \text{ кг/м}^3$);

в - образец 3 ($\rho = 874,8 \text{ кг/м}^3$); г - образец 4 ($\rho = 887,5 \text{ кг/м}^3$)

Опыты по исследованию зависимости размера капель от интенсивности перемешивания проводились при режимах перемешивания мешалки 1000 об/мин и 2000 об/мин. При увеличении интенсивности перемешивания увеличивается дисперсность водонефтяных эмульсий, особенно это выражено для образцов 1 и 3 с начальной обводненностью – 10% об.

Исследовалась динамика процесса отстаивания водонефтяных эмульсий при температурах 20 °С и 50 °С. Показано, что для эмульсий, приготовленных при режиме перемешивания 1000 об/мин, характерно ранжирование кривых динамики отстаивания по плотности нефти с увеличением температуры процесса. Для эмульсий с 20% начальной обводненностью, приготовленных при режиме перемешивания 2000 об/мин, повышение температуры приводит к снижению различия в динамике отстаивания эмульсий с различными по плотности нефтями. Повышение температуры приводит к увеличению размеров капель воды и более эффективному разделению эмульсии.

При исследовании динамики процесса отстаивания водонефтяных эмульсий было выявлено, что при всех рассмотренных условиях приготовления водонефтяных эмульсий эффективнее всего процесс отстаивания происходит у эмульсии, приготовленной на основе нефти образца 4, имеющей наименьшую плотность.

1. Kuzmenko E.A., Ushva N.V., Moyzes O.E., Polyakova K.A. Dynamics of water separation in destruction of water-in-oil emulsions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2016. — Vol. 43: Problems of Geology and Subsurface Development. — [012059, 5 p.].

DOI: 10.17223/9785946218412/498

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПАРАФИНОВ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ n-АЛКАНОВ В НЕФТИ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ¹Курьяков В.Н., ¹Муратов А.Р., ²Иванова Д.Д.,¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
tntyurina455@mail.ru, pochta@muctr.ru

В докладе приводятся результаты исследований смеси индивидуального парафина $C_{23}H_{48}$ (трикозан) с Мордово-Кармальским битумом. Исследована смесь с различной концентрацией указанных компонент. Образцы для исследований представляют собой эмульсию данной смеси в воде, приготовленную методом ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ. Методом динамического и статического рассеяния света в исследуемых эмульсиях определены концентрационные зависимости температур фазовых переходов парафина $C_{23}H_{48}$ (плавление, кристаллизация, ротаторные фазы). При концентрациях парафина $C_{23}H_{48}$ менее 50 весовых процента в смеси при нагреве наблюдается один фазовый переход, соответствующий плавлению. Для более высоких концентраций парафина при нагреве наблюдается два фазовых перехода, как в чистом n-трикозане, соответствующие низкотемпературному переходу кристалл-ротаторная фаза и высокотемпературному – плавление (ротаторная фаза-жидкость). Авторами предложена новая методика определения температур фазовых переходов парафинов основанная на анализе температурных зависимостей интенсивности рассеянного света [1-3]. Предлагаемый метод может быть использован, как для изучения фазовых переходов различных парафинов, так и для определения важных технических параметров таких систем, как *Phase Change Materials (PCM)* – систем изменяющих свое фазовое состояние, используемых для эффективного хранения и переноса тепловой энергии. В таких системах эффективность переноса тепловой энергии жидкостью увеличивается благодаря скрытой теплоте фазовых переходов частиц, образующих дисперсную фазу. Одна из перспективных областей применения парафиновых эмульсий – теплоноситель повышенной эффективности (*PCM*).

Исследования методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия).

1. Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D. Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and Octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 347 012034. -2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012034>.
2. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. Determination of melting point of n-alkanes by means of light scattering technique // Journal of Physics: Conference Series (JPCS). 2019 (принята в печать)
3. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. Crystallization behavior of pure n-alkane (n-nonadecane) in a form of nanoemulsion // International Journal of Nanoscience. 2019 (принята в печать)

DOI: 10.17223/9785946218412/499

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ ГБК НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ДОБЫЧУ НЕФТИ И СВОЙСТВА ДОБЫВАЕМЫХ ФЛЮИДОВ

*Овсянникова В.С., Рождественский Е.А., Стрелец Л.А., Кувишинов И.В., Алтунина Л.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), Томск, Россия
varja@ipc.tsc.ru*

В данной работе исследовано влияние обработки нагнетательной скважины кислотной композицией на дебит и состав нефти и воды в 20 реагирующих добывающих скважинах пермокарбоновой залежи Усинского месторождения.

Композиция ГБК пролонгированного действия на основе аддукта неорганической кислоты и многоатомного спирта и содержащая поверхностно-активное вещество, будучи вначале кислотной породорастворяющей, после взаимодействия с породой становится нейтральной или щелочной нефтевытесняющей композицией.

Через 18-19 месяцев суммарная добыча достигла 43 тыс. тонн за счет совместного действия кислотной обработки, а также противодиффузионного эффекта гелеобразующей композиции и повышения дебета нефтевытесняющей композицией, обработка которыми прошла за 6 месяцев до кислотной.

Таблица - Физико-химические характеристики пластовой воды и нефти через 4 и 14 месяцев после обработки кислотной композицией ГБК

№ скв.	Дата отбора	Флюид	Минерализация воды, г/дм ³	рН	Вязкость нефти, Па·с			Λ = max/min
					Виброскан	Реостресс		
						max	min	
31	25.04.18	н	-	-	6,021	5,105	4,205	1,2
	13.03.19	н	-	-	8,063	5,304	3,948	1,3
429	25.04.18	н	-	-	4,776	4,159	3,803	1,1
	13.03.19	н	-	-	8,258	4,676	3,985	1,1
3264	25.04.18	в+н	-	7,0	5,036	7,595	6,159	1,2
	13.03.19	н	-	-	7,255	6,159	4,289	1,4
3265	25.04.18	в+н	114,1	7,4	6,892	7,031	5,398	1,3
	13.03.19	в+н	115,7	7,1	9,441	5,398	4,473	1,2
3320	25.04.18	н	-	-	6,214	5,218	4,451	1,2
	13.03.19	н	-	-	6,891	6,399	3,662	1,7
3324	25.04.18	в+н	-	7,5	4,488	7,443	5,133	1,5
	13.03.19	н	-	-	7,216	8,572	2,104	4,1
4589	25.04.18	в+н	72,5	6,9	5,122	6,899	5,680	1,2
	13.03.19	в+н	79,8	7,1	6,545	7,453	4,055	1,8
6319	25.04.18	н	-	-	6,124	7,300	4,964	1,5
	13.03.19	в+н	-	6,5	4,796	6,455	0,798	8,1

О присутствии композиции в добываемой продукции свидетельствовал карбамид: после обработки в концентрации 700 и 900 мг/дм³, а через год – в концентрации 0.03-0.13 мг/дм³ и ион аммония через год после закачки.

Об изменении фильтрационных потоков или поступлении флюидов из ранее неохваченных участков свидетельствовали изменение минерализации и катионно-анионного состава воды и вязкости нефти, например, в скважинах №№ 7 ОЦ, 431, 3265, 3324 и 4589. А изменение характера течения нефти в скважине № 6319, возможно, явилось следствием изменения состава за счет десорбции полярных компонентов нефти при растворении породы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НИР V.46.2.3, выполняемого в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований (ФНИ) на 2013-2020 гг.

DOI: 10.17223/9785946218412/500

УТОЧНЕНИЕ СВОЙСТВ ПСЕВДОКОМПОНЕНТА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ, ИМИТИРУЮЩЕГО ВОДУ В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ.

Токмакова П.Г.

*Публичное акционерное общество «Сургутнефтегаз»,
Сургутский научно-исследовательский и проектный институт «СургутНИПИнефть»
Тюменское отделение, Тюмень, Россия
tonipi-ext@surгутneftegas.ru*

Для построения или актуализации модели течения флюидов в пласте, необходима совокупность лабораторных и промысловых данных. Сложная смесь фильтрующихся в пласте веществ моделируется тремя псевдокомпонентами, и для определения их свойств в пластовых условиях вводится понятие аддитивных объемов:

$$V_{\text{пн}} = V_{\text{н}}^{P,T} + V_{\text{г}}^{P,T} + V_{\text{в}}^{P,T} \quad (1)$$

где: $V_{\text{пн}}$ – объем нефтегазовой смеси при пластовых значениях температуры и давления; $V_{\text{н}}^{P,T}$, $V_{\text{г}}^{P,T}$, $V_{\text{в}}^{P,T}$ – объемы тяжёлого (нефтяного), легкого (газового) псевдокомпонента и псевдокомпонента, имитирующего воду в пластовых условиях, соответственно.

В практике подготовки характеристик псевдокомпонентов для построения модели свойства пластовой воды, численные значения плотности пластовой нефти и выделившегося в стандартных условиях нефтяного газа принимаются по результатам обоснования этих параметров в подсчете запасов. При этом, для упрощения расчетной модели солевой состав воды и переменная минерализация не берутся во внимание. Это оправдано для пресных вод или с низкой соленостью, но, когда минерализация превышает 200 г/л, использование информации об общей минерализации и солевом составе рассолов (преобладающих солей) является необходимым в силу специфики концентрационных девиаций, влияющих на постоянные свойства (плотность и вязкость флюида в пласте), а также на объемный коэффициент, коэффициент сжимаемости и пьезо-коэффициент вязкости.

В ТО «СургутНИПИнефть» были проведены экспериментальные исследования по изучению свойств рассолов заданных концентраций, где в качестве обучающей модели был взят однокомпонентный раствор соли, преобладающей в составе пластовой воды месторождений Восточной Сибири. По результатам исследований для смесей различного соотношения закачиваемой и пластовой воды были построены зависимости свойств (давления и температуры) от минерализации. [1-2]

Выявлено, что свойства одинаково концентрированных растворов не зависят от давления и температуры, соответственно справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\rho_{\text{пл.воды}}(M,P,T)}{\rho_{\text{р-р соли}}(M,P,T)} \cong \frac{\rho_{\text{пл.воды}}(M,P=0,1 \text{ МПа},T=20 \text{ }^\circ\text{C})}{\rho_{\text{р-р соли}}(M,P=0,1 \text{ МПа},T=20 \text{ }^\circ\text{C})}, \quad (2)$$

Данный вывод позволяет использовать свойства флюида, изученного при стандартных условиях, что, несомненно, удобнее и оперативнее в силу неизбежных трудностей с отбором пластовых проб и, следовательно, их недостаточным количеством. По построенным характеристическим номограммам с высокой степенью достоверности (свыше 90%) возможно рассчитать плотность и вязкость пластовой воды с переменной минерализацией, в заданных условиях. При этом расчет коррелирует с экспериментом в пределах инструментальной погрешности, которая не превышает 10%.

1. Adams, J. J. Equations of state for basin geofluids algorithm review and inter-comparison for brines / J. J. Adams, S. Bachu // *Geofluids*. 2002. – №2. P. 257-271.
2. McCain, W. D. Petroleum reservoir fluid property correlations / W. D. McCain, J. P. Spivey, C. P. Lenn. // *Tulsa. PennWell Corporation*. 2011. – P. 219.

Секция В. Новые нетрадиционные технологии подготовки, транспорта и переработки нефти и газа. Экологические аспекты добычи, подготовки и транспорта нефти и газа: проблемы и решения.

DOI: 10.17223/9785946218412/501

**ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ
СМЕШАННЫМИ ИНГИБИТОРАМИ СПИРТ–СОЛЬ**¹Мендгазиев Р.И., ¹Семенов А.П., ^{1,2,3}Стопорев А.С., ¹Винокуров В.А.¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия
meda810@mail.ru, stopor89@bk.ru

Газовые гидраты представляют собой соединения включения, которые образуются при взаимодействии небольших молекул газов или легколетучих органических жидкостей (гостей) с молекулами воды [1]. Предупреждение образования газогидратов и регулирование скорости их роста является важной задачей для нефте- и газодобывающей промышленности. Изучение образования гидратов в многокомпонентных системах, близких по составу к реальным, является основой для разработки эффективных методов контроля гидратов.

В данной работе изучалось образование и разложение газовых гидратов модельных газов и газовых смесей в реакторе с перемешиванием. Исследованы процессы образования и разложения гидратной фазы, определены условия трехфазного равновесия водный раствор – газ – гидрат. Составы модельных рассолов, использованных в работе, были как близкие к пластовым водам (сеноманская вода), так и с добавкой других перспективных компонентов, выступающих в роли термодинамических ингибиторов гидратообразования ($MgCl_2$). Несмотря на то, что используемый автоклав ГНА 350 позволяет интенсивно перемешивать среду (600 об/мин), в некоторых случаях в систему добавлялось неионогенное поверхностно-активное вещество для предотвращения агломерации гидратных частиц и, как следствие, более быстрого достижения равновесного состояния в системе при определении равновесных условий разложения гидрата. В ходе проведения экспериментов было выявлено, что в зависимости от состава среды и газа может проявляться несколько стадий роста гидрата, сопровождающихся экзотермическими эффектами. В некоторых случаях процесс роста протекал более интенсивно: повышение температуры в автоклаве на $8,0\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождалось резким падением давления. Эти данные говорят о резком увеличении доли гидрата в системе, что может приводить к закупориванию трубопровода и остановке добычи. При этом было обнаружено, что добавка хлорида магния (в смеси со стандартным антигидратным реагентом – метанолом) более эффективно ингибирует образование гидрата по сравнению с системами с чистым метанолом. Проявление данного синергетического эффекта может позволить снизить потребление метанола (контаминант) и вовлечь в процесс добычи нефти и газа такой «зелёный» реагент как хлорид магния, широко распространенный в природе в виде минерала бишофита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-6886.2018.3).

1. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. – CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, 2008. – 752 p.

DOI: 10.17223/9785946218412/502

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ МАЛЬТЕНОВ
В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛБРОМИДА**

Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Свириденко Н.Н., Головки А.К.

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
pevneva@ipc.tsc.ru*

Поиск путей конверсии высокомолекулярных соединений нефти, отличных от традиционной гидрообработки, требует исследования реакций крекинга как без, так и в присутствии добавок, различающихся по своему воздействию. В работах [1-3] показано, что при химической модификации, в частности галогенировании, происходит облагораживание тяжелой нефти с увеличением выхода светлых продуктов, но при этом также происходит формирование кокса и частичная деметаллизация сырья. В связи с чем, проведено исследование,

целью которого является изучение влияния бутилбромиды (C_4H_9Br) на направленность термических превращений мальтенов. Содержание смол в мальтенах составляет 19,6 % мас.

В процессе крекинга мальтенов в присутствии C_4H_9Br образуется значительно большее количество твердых продуктов (2,3 % мас.), чем при крекинге без добавки (0,3 % мас.). Выходы газообразных продуктов сопоставимы. В жидких продуктах крекинга как в присутствии C_4H_9Br , так и без добавки образуются асфальтены – их содержание составляет 2,6 и 1,1 %, соответственно. Крекинг мальтенов без добавки сопровождается образованием дополнительного количества смол, которое достигает 25 % против 19,6 % в исходных мальтенах. Проведение крекинга с C_4H_9Br приводит к снижению содержания смол до 10,0 %, что позволяет предположить инициирование бутилбромидом реакций деструкции смол в этом процессе. Помимо глубокой деструкции смол в присутствии C_4H_9Br преобразованию подвергаются и масла (УВ) за счет реакций деалкилирования и дегидрирования. В этих продуктах значительно увеличивается содержание низкомолекулярных n-алканов C_{11} - C_{19} . Значение отношения суммарного содержания низкомолекулярных n-алканов C_{11} - C_{19} (нм) к содержанию высокомолекулярных C_{20} - C_{31} гомологов (вм) нм/вм равно 2,8, а в термолизате без добавки – нм/вм = 0,97. В продуктах крекинга с добавкой C_4H_9Br отсутствуют алкены, тетра- и пентациклические насыщенные УВ. В отличие от состава алкилбензолов (АБ) исходных мальтенов и термолизата без добавки, в которых содержатся преимущественно триметилАБ C_{13} - C_{21} с алкильным заместителем изопреноидного строения, в продуктах крекинга с добавкой C_4H_9Br АБ представлены низкомолекулярными тетраметилбензолами C_8 - C_{10} . Это свидетельствует о деструкции триметилАБ, протекающей, главным образом, по β -связи С-С в алифатическом заместителе, и приводящей к образованию насыщенных УВ и метилбензолов. Содержание алкилнафталинов (АН) в продуктах крекинга без и в присутствии C_4H_9Br увеличивается с 13,5 до 24,3 % отн. Вероятно, образование дополнительных количеств АН происходит в результате деструкции смол или за счет рекомбинации радикалов, образующихся при деструкции алифатических заместителей АБ. В составе АН продуктов крекинга с C_4H_9Br увеличивается содержание голоядерного нафталина (с 0,3 до 3,0 % отн.) и метилнафталинов (с 0,9 до 4,0 % отн.) по сравнению с термолизатом без добавки, что может свидетельствовать о деметилировании полиметилнафталинов. Вовлечение алкилфенантронов в формирование кокса и асфальтенов приводит к снижению их количества в продуктах крекинга с C_4H_9Br по сравнению с крекингом без добавки с 11,4 до 9,9 % отн.

Увеличение глубины деструкции смол и протекание реакций деалкилирования и дегидрирования УВ при крекинге мальтенов в присутствии C_4H_9Br сказывается на изменении фракционного состава продуктов крекинга. Выход светлых фракций по сравнению с крекингом без добавок достигает 61,5 % (НК-200 °С – 17,5 %; 200-360 °С – 44,0 %). Выход остатка, выкипающего выше 360 °С, снижается ~ в 2 раза.

1. Prado Glauca H.C. and Arno de Klerk // Energy Fuels. - 2014. -Vol. 28. -P. 4458.
2. X. Men, B. Shi, Daoyong Yu, G. Que // Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/Chemical Reaction Engineering and Technology. -2010. -V. 26.- №2. -P. 136.
3. Glauca H.C. Prado, Riya, Michael Hyrve, Arno de Klerk // Fuel. -2018. -V. 211. -P. 775.

DOI: 10.17223/9785946218412/503

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ МОЛИБДЕНИТА В КРИОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ¹Микубаева Е.В., ²Уймин М.А., ²Майков В.В., ³Журавков С.П.,¹Восмериков А.В., ¹Федушак Т.А.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

canc@ipc.tsc.ru, physics@imp.uran.ru, rector@tsu.ru

В области гидроочистки нефтепродуктов становятся востребованными катализаторы, процедуры приготовления которых отвечают требованиям «зеленой химии». Значительный интерес вызывает прямой способ приготовления катализатора гидродесульфирования путем механического измельчения молибдендисульфида в среде различных органических растворителей [1], или в присутствии их микродобавок [2].

Приведены данные по приготовлению сульфидных массивных крио-катализаторов в одну стадию посредством механического измельчения молибденита (MoS_2) в криогенных условиях (80 К) в среде жидкого аргона, а также результаты исследования их свойств и активности в модельной реакции гидродесульфирования дибензотиофена (ДБТ) и гидрогенолиза компонентов дизельной фракции (ДФ).

Физико-химические характеристики крио-образцов изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), седиментационного анализа (СА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК спектроскопии. Их активность оценивали в соответствии с содержанием остаточной серы ($\text{S}_{\text{ост}}$) в гидрогенизатах ДБТ и по составу образующихся продуктов (данные хромато-масс-спектрометрии).

Было показано, что гидродесульфлирующая способность крио-катализаторов в модельной реакции и в процессе гидрогенолиза компонентов ДФ достаточно высока и составляет $\text{S}_{\text{ост}} = 4 \text{ ppm}$ и 15 ppm соответственно ($\text{S}_{\text{исх}} = 500 \text{ ppm}$). Важно, что в отличие от ранее описанных [2] массивных каталитических систем, крио-образцы не нуждаются в предварительном активировании сероводородом и проявляют повышенную устойчивость к химической деградации при хранении. Их нанокристаллиты обладают более высокой дисперсностью (РФА, СА), и в то же время, характеризуются более низким уровнем дефектности. На поверхности крио-порошков в четырехкратно меньшем количестве присутствуют S–O-структуры (РФЭС), способные образовывать при контакте с водой сульфат-анионы и, соответственно, серную кислоту.

Обсуждаются причины специфичности крио-катализаторов и возможный механизм процессов гидродесульфирования в их присутствии.

1. Masato K., Kunio U., Yasunori K., Fumikazu I. Micro-crystalline molybdenum sulfide prepared by mechanical milling as an unsupported model catalyst for the hydrodesulfurization of diesel fuel // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 276. – P. 241–249.
2. Feduschak T., Akinov A., Morozov M., Uymin M., Zaikovskii V., Prosvirin I., Vosmerikov A., Zhuravkov S., Vlasov V., Kogan V. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts // Comptes Rendus Chimie. – 2016. – V. 19. – P. 1315-1325.

DOI: 10.17223/9785946218412/504

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Баклашкина К. А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
tri@tpu.ru*

Серосодержащие соединения – это группа соединений, содержание которой строго нормируется из-за оказываемого ей негативного воздействия на окружающую среду, работу ДВГ и качество топлива. Основным процессом, снижающим содержание серы в топливе, является гидроочистка. Данный процесс способствует удалению полициклоароматических аренов, которые влияют на работу ДВС, изменяя приемистость и дымность [1], и соединений азота, которые являются каталитическими нейтрализаторами.

Производство дизельного топлива в соответствии с требованиями европейских экологических стандартов на НПЗ РФ возможно только после модернизации действующих установок гидроочистки. Поэтому глобальной задачей стоит разработка инновационных способов получения малосернистого топлива, либо усовершенствование действующих установок гидроочистки. Конверсия соединений серы происходит в таких процессах, как окислительное обессеривание (ОО), экстракция, озонирование и др. Перспективным методом обессеривания является процесс окислительного обессеривания [2]. Наибольшей популярностью в качестве окислительного агента пользуется пероксид водорода, так как он является дешевым, не загрязняющим окружающую среду и коммерчески доступным. Данный процесс протекает при атмосферном давлении и температуре до 80 °С, с высокой конверсией ароматических соединений и без использования водорода.

Цель данной работы - усовершенствовать процесс ГО путем введения дополнительного блока обессеривания, представленного процессом ОО.

В качестве образцов для исследования были выбраны 3 прямогонных дизельных фракции и образец вакуумного газойля с разным содержанием серы. Содержание серы определялось с помощью Спектроскан-S, а содержание азота с помощью элементного анализатора Vario EL Cube. Групповой углеводородный состав дизельных фракций определялся с помощью колоночной хроматографией, групповой состав сернистых групп дизельной фракции ГЖХ (детектор ПФД). Далее образцы подвергались процессу окислительного обессеривания, гидроочистке на лабораторной каталитической установке, и окислительному обессериванию с последующим процессом гидроочистки. Для полученных образцов проводились исследования аналогичные исследованиям для исходных образцов.

Выводы. Процесс окислительного обессеривания является инновационным способом для предварительного снижения содержания серы, азота и полиароматических углеводородов перед гидроочисткой. Процесс окислительного обессеривания позволит снизить сумму налоговых выплат и повысить уровень экологичности НПЗ России. Степень конверсии серы достигает 92 % мас., азота -59 % мас. Определены оптимальные параметры проведения процесса: время контакта- 30 минут, температура - 70 °С, соотношение S: H₂O₂=5:8, H₂O₂:НСООН=5:7, за счет чего происходит сокращение используемых единиц оборудования, электроэнергии. Составлена технологическая схема блока окислительного обессеривания и рассчитан материальный баланс. В связи с тем, что процесс не реализован в промышленности, были рассчитаны показатели экономической эффективности, такие как индекс прибыльности и интегральный экономический эффект, которые равны 1,79 и 308,49 млн долл. США, соответственно. Срок окупаемости менее одного года.

1. Ганжа В.Л. Основы эффективного использования энергоресурсов: теория и практика/ В. Л. Ганжа. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 450 с.
2. Pawelec B. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catalysis Science & Technology. – 2011. – № 1. – P. 23 – 42.

DOI: 10.17223/9785946218412/505

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕНИЯ В ЦЕОЛИТ НА ДИНАМИКУ ЕГО ДЕЗАКТИВАЦИИ ПРИ ОБЛАГОРАЖИВАНИИ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

Величкина Л.М., Восмеригов А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

mps@ipc.tsc.ru

В процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти обычно используются бифункциональные металлсодержащие катализаторы на основе высококремнеземного цеолита типа ZSM-5. В качестве модифицирующих агентов применяются переходные металлы с не полностью занятой d-оболочкой, в частности, рений. В работе [1] нами было показано, что ренийсодержащие цеолитные катализаторы увеличивают выход жидких продуктов – высокооктановых бензинов, с требуемым октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов. Уменьшение количества аренов в получаемых катализатах, кроме улучшения экологических показателей бензинов, должно способствовать увеличению времени стабильной работы катализатора.

Целью настоящей работы было изучение влияния способа введения рения в высококремнеземный цеолит типа пентасил на его каталитическую активность и стабильность в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

На основе цеолита с силикатным модулем 40 получены ренийсодержащие образцы, в которых концентрация рения составляла 0,5% масс. Модифицированные цеолитные катализаторы были приготовлены методами ионного обмена (ИО), пропитки (ПР), сухого смешения с солью (СС) и ультрадисперсным порошком (УДП) рения. Особенности полученных каждым из этих методов катализаторов описаны нами в работах [1, 2].

Динамика снижения каталитической активности немодифицированного ZSM-5 и ренийсодержащих цеолитных образцов изучена в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 часов их работы при атмосферном давлении, температуре 380°C и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии. За показатель каталитической активности было выбрано содержание ароматических углеводородов в получаемых бензинах.

Установлено, что наибольшей ароматизирующей активностью в течение 1 часа работы обладает образец, модифицированный УДП Re. Содержание образующихся на нем аренов составляет 34% масс. Для исходного ZSM-5 и катализаторов, полученных методами СС, ИО и ПР, концентрация ароматических углеводородов составила: 28, 26, 25 и 22% масс. соответственно. После 15 часов работы максимальное количество аренов (22%) содержалось в катализате, полученном на образце с УДП, а далее по убыванию: СС (21%), ИО (18%), ПР (17%), исходный ZSM-5 (13%). После 30 часов реакции ароматизирующая активность образцов еще снизилась, а характер их распределения практически не изменился: УДП (19%) > СС (18%) > ПР (14%) > ИО (13%) > ZSM-5 (11%). Таким образом, в ходе процесса превращения прямогонного бензина каталитическая активность ренийсодержащих цеолитов снизилась в 1,4-1,9 раза, а немодифицированного цеолита – в 2,6 раза.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

1. Величкина Л.М., Восмеригов А.В. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти на ренийсодержащих цеолитах типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 5. – С. 7-13.
2. Velichkina L.M., Vosmerikov A.V. Dry Mixing Method as an Effective Method of Modification of Zeolite Catalysts // Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, Tomsk, October 1-5, 2018. – AIP Conference Proceeding. – V. 2051. – P. 020317. – <https://doi.org/10.1063/1.5083560>

DOI: 10.17223/9785946218412/506

ЗАВИСИМОСТЬ ДУОСОЛ-ПРОЦЕССА ОТ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТОВ «СЕЛЕКТО»¹Валетова Н.Б., ¹Семенычева Л.Л., ¹Занозина В.Ф., ¹Фаерман В.И.,
²Фомин О.А., ³Носова Ю.Е., ²Акимов А.В.¹*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*²*ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», Волгоград, Россия*³*ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднинефтепроект», Нижний Новгород, Россия
nata-bor-2005@mail.ru, refinery@nnpz.lukoil.ru, Yuliya.Nosova@lukoil.com*

В промышленности известен Дуосол-процесс - очистка парными растворителями, не смешивающимися, различающимися по своим физико-химическим свойствам и характеру. В Дуосол-процессе одним из растворителей является пропан, обладающий деасфальтирующими свойствами и растворяющий желательные компоненты сырья, а другим растворителем - смесь фенола и крезола («селекто»), растворяющая нежелательные компоненты [1]. Следует отметить, что при очистке гудронов с помощью «селекто» образуется так называемое «легкое масло», которое содержит небольшие количества фенола и крезола и их извлечение из фракции легкого масла является целесообразным с целью дальнейшей очистки следующих партий гудронов.

Целью данной работы является анализ качественных характеристик жидких компонентов растворителя «селекто», используемого в процессе Дуосол, моделирование на их основе процесса образования эмульсии с целью выявления взаимосвязи качества исходных реагентов и состава фракций после разделения эмульсии, а также разработка условий максимального разделения этих фракций.

Главными задачами стали идентификация и количественное определение компонентов исходных растворителей, их смесей («селекто») с помощью хромато-масс-спектрометрического метода, и подбор компонентов для полного разделения исходных растворителей после контакта с «легким маслом».

Анализ компонентов, входящих в состав растворителя «селекто», показал, что фенол содержит более 99% основного вещества с примесями незначительных количеств крезола и диметилфенола; крезол технический содержит: крезола – 47%, диметилфенола - более 50%, а также незначительные количества этилкрезола и триметилфенола; крезол «ХЧ» содержит только мета - крезол. Формирование искусственных эмульсий на основе «селекто» с легким маслом и водой, которые спонтанно образуются в процессе Дуосол, показало, что расслоение на три слоя: верхний – «легкое масло», средний – водный раствор, нижний – органический слой происходит не одновременно: выделение масляной фракции - за несколько минут, более тяжелых фракций занимает несколько часов. Качество разделения слоев более четкое с эмульсией, содержащей крезол «ХЧ». Анализ состава и качества фракций при разделении эмульсии показало, что при использовании «селекто» с крезолом «ХЧ» наблюдается переход его компонентов в водную и масляную фракцию значительно в меньшей степени, чем для «селекто» с крезолом техническим. Это свидетельствует о том, что использование крезола «ХЧ» в качестве компонента селекто более целесообразно. Специальные эксперименты с «селекто» (крезол технический) показали, что органические растворители, такие как диметилсульфоксид и пропиленкарбонат позволяют экстрагировать компоненты «селекто» из масляной фракции, а введение в воду хлористого натрия (до 4,5%) способствует удалению воды из фенол-крезольной фракции.

1. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. - Новосибирск: Наука, 1983. - 238 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/507

КРЕКИНГ МАЛЬТЕНОВ С ДОБАВКОЙ WC/Ni-Cr

Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С., Свириденко Н.Н., Головки А.К.
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия
voronetskaya@ipc.tsc.ru

Поиск путей конверсии высокомолекулярных соединений нефти, отличных от традиционной гидрообработки, требует исследования реакций крекинга как без, так и в присутствии добавок, различающихся по своему воздействию. С этой целью изучено влияние каталитической добавки (порошок WC/Ni-Cr с размерами частиц 10^{-6} м) на увеличение глубины деструкции смолистых компонентов тяжелой нафтенной нефти Усинского месторождения. Крекинг мальтенов (деасфальтизированной нефти) проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности 120 минут. Крекинг мальтенов в присутствии WC/Ni-Cr приводит к увеличению выхода твердых и газообразных продуктов до 1,1 % и 4,8 %, при этом снижается выход жидких продуктов. Но, несмотря на это, введение WC/Ni-Cr способствует улучшению качественного состава жидких продуктов. Так, в этих продуктах существенно снижается содержание смол не только по сравнению с продуктами крекинга без добавки, но и по сравнению с их содержанием в исходных мальтенах. Кроме того, суммарный выход дистиллятных фракций НК-360 °С достигает 52,7 % против 34,6 % при крекинге без добавки. На крекирующие свойства добавки указывает тот факт, что содержание H₂ и углеводородных газов C₁-C₂ в продуктах крекинга с добавкой WC/Ni-Cr значительно выше, чем без нее.

С введением добавки WC/Ni-Cr содержание n-алканов в термолизате увеличивается 22,5 до 36,7 % отн. Крекинг в присутствии WC/Ni-Cr приводит к увеличению содержания низкомолекулярных n-алканов C₁₁-C₁₉ по сравнению с их содержанием в термолизате без добавки. Соотношение нм/вм равно 1,78 и 0,97 соответственно. В продуктах крекинга без добавки среди алкенов идентифицированы четные гомологи C₁₆-C₂₈. Отличительной особенностью продуктов крекинга с WC/Ni-Cr является отсутствие в их составе алкенов и циклических насыщенных УВ (хейлантанов, стеранов, гопанов). Алкилбензолы в исходных мальтенах и термолизате без добавки представлены преимущественно гомологической серией триметилалкилбензолов C₁₃-C₂₁ с заместителем изопреноидного строения (m/z 133). В продуктах крекинга с добавкой WC/Ni-Cr идентифицированы только низкомолекулярные метилбензолы состава C₈-C₁₀, что свидетельствует о деструкции триметилалкилбензолов C₁₃-C₂₁, протекающей, главным образом, по β-связи C-C в алифатическом заместителе, и приводящей к образованию насыщенных углеводородов и метилированных бензолов. Суммарное содержание алкилнафталинов в продуктах крекинга в присутствии WC/Ni-Cr увеличивается с 13,6 до 20,8 % отн., что, вероятно, обусловлено деструкцией смол. Вовлечение алкилфенантронов и ПАУ в формирование кокса и асфальтенов приводит к снижению их количества в продуктах крекинга с WC/Ni-Cr по сравнению с крекингом без добавки. Среди сернистых соединений в продуктах крекинга с WC/Ni-Cr наблюдается снижение количества дибензотиофенов с 8,5 до 5,4 %, но увеличивается содержание бензотиофенов с 3,7 до 6,7 % по сравнению с крекингом без добавки. Вероятно, дибензотиофены вовлекаются в формирование асфальтенов или концентрируются в коксе, а бензотиофены, являясь фрагментами смол, при глубокой конверсии попадают в масла.

Таким образом, использование каталитической добавки WC/Ni-Cr при крекинге мальтенов, несмотря на увеличение выхода побочных продуктов, способствует улучшению качественного состава жидких продуктов: снижается содержание смол, повышается выход дистиллятных фракций.

DOI: 10.17223/9785946218412/508

**АНАЛИЗ МНОГОЛЕТНЕЙ ДИНАМИКИ ВЕГЕТАЦИОННОГО ИНДЕКСА
РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА С
ПРИМЕНЕНИЕМ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ**

Перемитина Т.О., Ященко И.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
pto@ipc.tsc.ru*

Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция (НГП) – одна из крупнейших нефтегазоносных провинций мира. За всю историю нефтяной промышленности в России было добыто более 21 млрд т нефти, в том числе в Западно-Сибирской НГП – 11,5 млрд т, обеспечивает 54,5 % добытой нефти в стране [1]. Большая площадь Западно-Сибирской НГП относится к так называемым «труднодоступным территориям».

Труднопроходимость является серьезной проблемой в получении исходных наземных данных об экологическом состоянии окружающей среды. Перспективным и экономически оправданным подходом к оценке экологического состояния труднодоступных территорий является применение методики выявления экологических проблем с использованием данных дистанционного зондирования Земли (ДДЗ). Алгоритмы количественной оценки состояния растительности, основанные на расчете вегетационных индексов, позволяют проводить оценку динамики растительного покрова на протяжении всего вегетационного периода и делать выводы о текущем состоянии растительного покрова труднодоступных территорий Западно-Сибирской НГП [2].

Целью данной статьи является изучение динамики изменения значений вегетационного индекса EVI (Enhanced Vegetation Index) для оценки состояния растительного покрова углеводородных месторождений Томской области: Арчинское, Шингинское, Казанское, Южно-Табаганское и Западно-Останинское за вегетационные периоды с 2007 по 2017 гг. Значения индекса EVI взяты из данных системы MODIS (продукт MOD13Q), это 16-ти дневные композиты спутниковых изображений, содержащие значения вегетационных индексов. Средние значения индекса EVI рассчитаны для исследуемых территорий по спутниковым изображениям с датой съемки с 13 июля по 28 июля 2007 – 2017 гг. Следует отметить, что спутниковые данные системы MODIS находятся в свободном доступе, что позволяет быстро и своевременно оценить состояние окружающей среды [3].

Анализ динамики изменения средних значений усовершенствованного индекса EVI позволил определить минимальные и максимальные значения индекса для исследуемых территорий, а также выявить тенденции увеличения его значений за 10-летний период, что свидетельствует о процессе восстановления растительного покрова, его неугнетенном состоянии и улучшении экологической обстановки нефтедобывающих территорий. Установлена зависимость значений EVI от метеоданных (температуры и относительной влажности), но связь имеет сложный и неустойчивый характер, что требует продолжения мониторинговых исследований.

1. Конторович А.Э., Эдер Л.В. Новая парадигма стратегии развития сырьевой базы нефтедобывающей промышленности Российской Федерации // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. – № 5. – С. 8-17.
2. Ященко И.Г., Перемитина Т.О. Комплексный подход к оценке влияния антропогенных и природных факторов на окружающую среду нефтегазодобывающих территорий // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – Т. 28. – № 06. – С. 544-547.
3. Zhang M., Friedl M., Schaaf C., Strahler A., Hodges J., Gao F., Reed B., Huete A. Monitoring vegetation phenology using MODIS // Remote sensing of environment. – 2003. – V. 84. – Issue 3. – P. 471-475.

DOI: 10.17223/9785946218412/509

СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ОСТАТКОВ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Копытов М.А., Головки А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
kma@ipc.tsc.ru

Получены структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов остатков нефти (>350 °С) метанового типа – месторождение Зуунбаян (Монголия) и остатков нефти (>350 °С) метано-нафтенового типа – Усинского месторождения (Республика Коми РФ). Данные представлены в таблице 1, использованы обозначения структурных параметров, предложенные авторами [1].

Таблица 1 – Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов

Параметры	Значение для остатка нефти месторождения Зуунбаян		Значение для остатка нефти месторождения Усинское	
	смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Средняя молекулярная масса, а.е.м.				
	850	1800	585	2280
Число атомов в средней молекуле				
C	59,65	129,45	41,57	162,28
H	80,19	178,39	49,91	189,77
N	1,12	1,53	0,64	2,08
S	0,12	0,06	0,51	2,44
O	2,12	2,72	0,66	2,14
H/C	1,34	1,38	1,20	1,17
Кольцевой состав				
K _o	7,5	17,4	11,4	31,7
K _a	3,6	11,0	2,9	17,7
K _n	3,9	6,4	8,5	14,0
Распределение атомов C, %				
f _a	25,6	36,0	29,8	45,0
f _n	29,1	20,4	63,9	38,8
f _п	45,3	43,6	6,3	16,1
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле				
C _a	14,2	46,6	12,4	73,1
C _n	16,2	26,4	26,6	63,0
C _п	25,2	56,5	2,7	26,2
C _α	6,2	13,8	6,3	21,9
C _γ	4,3	8,3	2,6	8,0
Среднее число блоков в молекуле				
m _a	1,6	3,2	1,5	4,9

Смолы и асфальтены полученные из нефти Зуунбаян (ОНЗ) характеризуются более высоким Ностатка Усинской нефти (ОНУ). Смолы и асфальтены ОНЗ отличаются ОНУ более высоким содержанием кислорода и наличием длинных линейных и слаборазветвленных алкильных заместителей с длиной цепочки до C₁₅ - C₁₇ (таблица 1, см. C_n). Наиболее высокое содержание нафтеновых и ароматических структур отмечается в смолисто-асфальтеновых компонентах ОНУ.

1. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти //Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – №. 4. – С. 450-459.

DOI: 10.17223/9785946218412/510

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА

Копытов М.А., Головки А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
kma@ipc.tsc.ru*

Получены средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов мазута Усинской нефти и продуктов его термоллиза в автоклаве при температуре 450 °С. Данные представлены в таблице 1, использованы обозначения структурных параметров, которые предложили авторы [1].

Таблица 1 – Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов.

Параметры	Значения для асфальтенов		Значения для смол	
	исходный мазут	продукты термоллиза	исходный мазут	продукты термоллиза
Средняя мол. масса, а.е.м.				
	2280	688	585	528
Число атомов в средней молекуле				
C	162,3	48,5	41,6	36,0
H	189,8	41,2	49,9	35,7
N	2,1	0,9	0,6	0,6
S	2,4	0,7	0,5	0,7
O	2,1	1,8	0,7	1,9
H/C	1,17	0,85	1,20	0,99
Кольцевой состав				
К _о	26,8	16,5	11,4	11,0
К _а	20,1	5,8	2,9	3,6
К _{нас}	6,7	10,8	8,5	7,4
Распределение атомов углерода, %				
<i>f_а</i>	51,0	49,5	29,8	42,7
<i>f_н</i>	16,4	46,2	63,9	52,7
<i>f_п</i>	32,6	4,3	6,3	4,7
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле				
С _а	82,8	24,0	12,4	15,4
С _н	26,5	22,4	26,6	19,0
С _п	52,9	2,1	2,6	1,7
С _α	21,9	7,7	6,3	6,7
С _γ	8,0	2,1	2,6	1,7
Число блоков в молекуле				
<i>m_а</i>	4,9	2,0	1,5	1,6

В процессе термоллиза заметно снижается содержание смол с 37,0 % мас. (в исходном мазуте) до 13,9 % мас. (в продуктах крекинга), а доля асфальтенов увеличивается с 8,5 % мас. (в исходном мазуте) до 20,0 % мас. (в продуктах крекинга).

Изменение структурных параметров молекул смол отличается от изменений молекул асфальтенов. При термоллизе молекулярная масса выделенных смол и число структурных блоков (*m_а*) меняется не значительно с 585 (в смолах исходного мазута) до 528 а.е.м и с 1,5 до 1,6 соответственно, что говорит об их более высокой термической устойчивости.

1. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти //Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – №. 4. – С. 450-459.

DOI: 10.17223/9785946218412/511

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦИНКА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ АРЕНОВ ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ

¹Джалилова С.Н., ¹Ерофеев В.И., ²Ерофеев М.В., ²Рипенко В.С.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

dzhalilovasn@mail.ru

Проведены исследования по влиянию плазменной активации на кислотные свойства цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-ХМ[1], модифицированных 1 и 3 % ZnO. Активация производилась низкотемпературной плазмой диффузного разряда, формируемой в воздухе атмосферного давления при подаче 4-х наносекундного импульса напряжения амплитудой 25 кВ от генератора NPG-3500N на острый катод с малым радиусом кривизны равным 0.2 мм [2]. Максимальная концентрация электронов в плазме диффузного разряда составляла 10^{14} см^{-3} при вкладываемой средней мощности 2 Вт. Образец катализатора в кварцевой кювете помещался на заземленный анод газоразрядной камеры на расстояние 8 мм от острия катода, после чего подвергались плазменной обработке в течение 10 минут с частотой 100 Гц, что соответствует 60000 импульсам. Конверсию ПБФ состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас. % проводили на модифицированных цеолитных катализаторах по методике, описанной в [3]. Исследование процесса конверсии ПБФ на исходном цеолите Н-ЦКЕ-ХМ показало, что с ростом температуры с 550 до 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч⁻¹ выход жидких углеводородов повышается с 48,2 до 52,4 % (табл. 1).

Концентрация слабокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ, определенная по количеству десорбированного аммиака, составляет 600, а для сильнокислотных центров 421 мкмоль/г (табл. 2).

Таблица 1 - Кислотные свойства цеолитных катализаторов, модифицированных ZnO, и активированных плазмой

Катализатор	T _{макс} , °С		Концентрация кислотных центров, ммоль/г		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C _{сум}
Н-ЦКЕ-ХМ	185	305	600	421	1021
1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ	185	310	576	151	727
1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ (активация плазмой)	210	315	707	201	908
3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ	190	310	572	167	739
3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ (активация плазмой)	215	325	764	220	984

Примечание: T₁, T₂ – температура максимумов пиков для форм 1 и 2 десорбции аммиака; C₁, C₂ и C_{сум} – концентрации кислотных центров в формах 1, 2 и суммарная соответственно.

Модифицирование Н-ЦКЕ-ХМ 1-3 % ZnO приводит к изменению их кислотных свойств. Концентрации слабокислотных центров для 1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ снижается до 576 мкмоль/г по сравнению с 600 мкмоль/г для Н-ЦКЕ-ХМ, с дальнейшим повышением содержания от 1 до 3 % ZnO в Н-ЦКЕ-ХМ уменьшается до 572 мкмоль/г.

1. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России № 2313487. 2007. Оpubл.: 27.12.2007. Бюл. № 36.
2. Erofeev M. V., Ripenko V. S., Shulepov M. A., Tarasenko V. F. Generators of diffuse plasma at atmospheric pressure. Instruments and Experimental Techniques. 2017. V. 60. N. 2. P. 287-289.

DOI: 10.17223/9785946218412/512

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СВЕРХТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ, ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА И ПРОДУКТОВ ИХ КОНВЕРСИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ¹Антипенко В.Р., ¹Петренко Т.В., ²Федяева О.Н., ²Востриков А.А.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
avr@ipc.tsc.ru, fedyaeva@itp.nsc.ru

Цель настоящей работы – сравнительная характеристика устойчивости к осаждению асфальтенов природного асфальтита, сверхтяжелой нефти и жидких продуктов их конверсии в сверхкритической воде (СКВ). Объекты исследования – природный асфальтит ивановского месторождения, сверхтяжелая нефть Ашальчинского месторождения и жидкие продукты их конверсии в СКВ, заметно отличающиеся от исходных объектов содержанием смол и асфальтенов, а также их соотношением. Оценка агрегативной устойчивости основана на анализе кривых изменения во времени оптической плотности раствора образца в смеси толуол:гексан (1 : 3), отражающих процесс флокуляции и осаждения асфальтенов. В процессе исследования на спектрофотометре UVIKON-943 также определялись удельные показатели поглощения растворов образцов до и после осаждения асфальтенов.

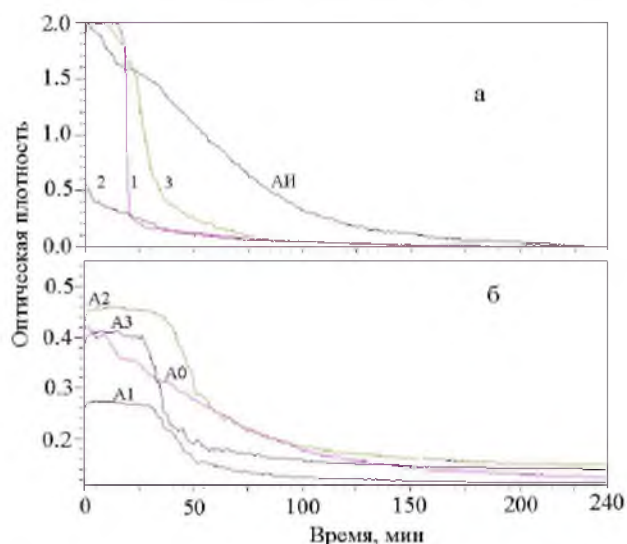


Рисунок 1 – Кривые изменения оптической плотности. (а) - ивановского асфальтита (АИ) и полученных из него нефтей (1–3), (б) – асфальтенов, выделенных из АИ и из продуктов конверсии (А0, А1, А2, А3)

Полученные результаты заключаются в следующем: 1) Исходный асфальтит характеризуется высокой агрегативной устойчивостью. На кривой изменения оптической плотности у асфальтита не наблюдается стадии флокуляции, процесс осаждения асфальтенов происходит очень медленно (рисунок 1а); 2) Жидкие продукты конверсии асфальтита заметно отличаются от исходного объекта и между собой параметрами, характеризующими их агрегативную устойчивость. Только для одной нефти, полученной из асфальтита в присутствии добавок алюминия (2 на рисунке 1а), характерна высокая агрегативная устойчивость, аналогичная асфальтиту. Две другие нефти (1, 3 на рисунке 1а) характеризуются ярко выраженными быстрыми стадиями флокуляции и осаждения асфальтенов; 3) В случае асфальтенов, выделенных из

перечисленных объектов (рисунок 1б), наибольшей агрегативной устойчивостью обладают асфальтены исходного асфальтита (А0); 4) У ашальчинской нефти наблюдается очень медленный (60–90 минут) процесс флокуляции затем медленное возвращение к исходной оптической плотности за счет осаждения части асфальтенов. Продукты СКВ конверсии сверхтяжелой ашальчинской нефти проявляют высокую агрегативную устойчивость. Незначительное изменение оптической плотности их раствора, отражающее процесс флокуляции, наблюдается только в одном случае из четырех; 5) Для всей совокупности изученных объектов наблюдается функциональная связь между соотношением удельного показателя поглощения, рассчитанного до и после осаждения асфальтенов и индексом устойчивости нефтяной системы – отношением содержания смол к содержанию асфальтенов.

DOI: 10.17223/9785946218412/513

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

¹Ахмедова А.Р., ^{2,3}Серебренникова О.В., ¹Шиганова О.В.

¹*Акционерное общество Сибирский научно-исследовательский институт геологии,
геофизики и минерального сырья, Новосибирск, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

³*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
ahmedova-sniiggims@yandex.ru, ovs49@yahoo.com

Запасы нефти центральной части Восточной Сибири являются важнейшим элементом нефтегазового комплекса "Восточная Сибирь – Тихий океан". На данной территории открыто свыше 40 месторождений углеводородов, многие из которых (Юрубчено-Тохомское, Собинское, Верхнечонское, Талаканское и др.) по запасам относятся к категориям гигантские и крупные. Данные о составе и свойствах нефтей определяют пути дальнейшей ее транспортировки, переработки и стоимость. В настоящей работе приведены результаты анализа 81 образца нефти из основных нефтегазовых комплексов (рифей-венд-кембрийские отложения) центральной части Восточной Сибири.

В соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 по плотности нефти Байкитской антеклизы и Катангской седловины относятся к особо легким (до 830,0 г/кг/м³) и легким (830,1 – 850,0 кг/м³). Среди нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы встречаются все типы нефтей от особо-легких до битуминозных (свыше 895,0 кг/м³), но преобладают средние (850,1 – 870,0 кг/м³) и тяжелые (870,1 – 895,0 кг/м³). Нефти Предпатомского прогиба – относятся к тяжелым (874,0 – 891,3 кг/м³). С увеличением глубины залегания и содержания насыщенных УВ плотность нефтей имеет тенденцию к снижению.

По содержанию серы изученные образцы подразделяются на два класса: малосернистые (до 0,60% серы): нефти Байкитской антеклизы, Катангской седловины, половина образцов Непско-Ботуобинской антеклизы и сернистые (0,61-1,43%): остальные нефти Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба.

По содержанию парафинов нефти относятся преимущественно к парафинистым (3,0 – 5,6 %) и малопарафинистым (0,7 – 2,5), но встречаются и беспарафиновые (до 0,5%). Содержание парафинов не зависит от возраста вмещающих отложений.

Температура начала кипения большинства нефтей ниже 100°C, а содержание бензиновой фракции 10 – 20%. В групповом углеводородном (УВ) составе преобладают насыщенные УВ, их содержание меняется в интервале 50 - 80 %. Содержание ароматических УВ в 2-4 раза ниже насыщенных и составляет 13 - 21%. По содержанию смолистых компонентов нефти Байкитской антеклизы преимущественно смолистые (5,5 – 11,6 %), Катангской седловины - смолистые (6,4 – 12,5 %) и высокосмолистые (15,3 – 27,0 %), а Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба – преимущественно высокосмолистые (15,3 – 30,3 %). Большинство нефтей Байкитской антеклизы и Катангской седловины практически не содержат асфальтенов (0,0 – 1,6 %), в отличие от нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба (0,0 - 9,7 % асфальтенов).

DOI: 10.17223/9785946218412/514

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ СЖИГАНИЯ ПОПУТНОГО
НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ОКРУЖАЮЩУЮ ПРИРОДНУЮ СРЕДУ**

Алексеева М.Н., Ященко И.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

amn@ipc.tsc.ru

В нефтегазодобывающих регионах России в процессе добычи и перегонки нефти в отсутствие необходимого оборудования и инфраструктуры проводится сжигание растворенного в нефти попутного нефтяного газа (ПНГ). На долю Ханты-Мансийского АО приходится 43,7 % общероссийской добычи нефти. В 2017 г. при увеличении добычи (по сравнению с 2016 г.) ПНГ до уровня 35 млрд. м³ произошло уменьшение объема его сжигания (4,5 млрд. м³). Однако, вследствие неточности официальных оценок из-за недостатков или отсутствия автоматизированных систем измерения и учета ПНГ на факельных установках (ФУ), в задачах мониторинга уровня сжигания ПНГ перспективно применение космоснимков (КС). В рамках решения проблемы оценки риска загрязнения атмосферы и депонирующих сред снега, почвы и растительного покрова при сжигании ПНГ было проведено:

1) Обнаружение ФУ нефтегазового месторождения, расположенного в Ханты-Мансийском АО вблизи г. Сургут, с использованием авторских автоматических алгоритмов обработки КС Landsat 8, включающих метод расщепленного окна прозрачности и логарифмирование излучательной способности земной поверхности.

2) Картирование полигона наиболее высокотемпературных пикселей зоны теплового воздействия с центром расположения факела.

3) Построение зоны рассеивания вредных веществ при сжигании ПНГ на основе КС Landsat 8 и данных нефтегазодобывающего предприятия.

На месторождении при действующей ФУ в ГИС ArcMap был определен максимальный радиус зоны теплового воздействия длиной 260 м, площадь зоны - 0,1 км². Радиус зоны рассеивания загрязняющих веществ равен 1850 м при высоте трубы ФУ – 24,5 м, диаметре устья 0,85 и средней скорости выхода газовой смеси 494,06 м/с. В границах зоны вычислены приземные разовые концентрации загрязняющих веществ: азота диоксида, азота оксида, диоксида серы, сероводорода, бутана, гексана, пентана, метана, этана, бензапирена. Для оценки экологического риска воздействия сжигания ПНГ на окружающую среду следует особо обратить внимание на выбросы оксида углерода и сажи, максимальная разовая которых превышает или равна ПДК. Проведена классификация растительного покрова. На территории месторождения в зоне химического воздействия расположены болота площадью около 8 км² с различными типами растительности. Мохово-лишайниковая растительность способна чутко реагировать даже на самые небольшие загрязнения атмосферы (они гибнут, например, при концентрации сернистого газа 0,1 мг/м³). Выявлено, что низкорослой сосной занято 3,9 км² болота. При больших концентрациях загрязненного воздуха хвоя сосны может погибнуть в несколько часов. Установлено, что лиственные и смешанные породы в зоне химического воздействия занимают площадь 3,4 км². У лиственных пород выбросы загрязнителей вызывают огрубление листьев и ускоренное завершение вегетационного периода; ожоги, отмирание, иногда опадание листьев даже в июле; нарушение процесса фотосинтеза и дыхания; сокращение периода выработки кислорода деревьями; торможение роста. Например, сажа плотно закупоривает устьица листьев и плохо смывается дождями.

DOI: 10.17223/9785946218412/515

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТЛОЖЕНИЙ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

¹Валиев Д.З., ¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru

Важнейшей экологической проблемой в настоящее время является обращение с отходами, загрязненными нефтью и нефтепродуктами [1]. Рассматривая проблему утилизации нефтешламов, следует отметить, что нефтеотходы являются и ценным вторичным материальным ресурсом [2], потенциальным источником дополнительного сырья, которое можно перерабатывать с извлечением полезных продуктов или использовать в качестве топлива. Использование его в качестве сырья является одним из рациональных способов его утилизации, так как при этом достигается определенный экологический и экономический эффект [3].

По агрегатному состоянию нефтеотходы можно условно подразделить: на жидкие и твердые (рисунок 1).

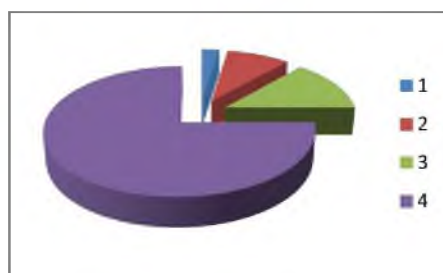


Рисунок 1 – Структура нефтеотходов нефтегазодобывающего предприятия: 1 – отходы ремонта; 2 – отложения АСП-В; 3 – нефтегрунт; 4 – жидкие нефтеотходы

Полная утилизация жидких нефтеотходов, даже на отдельно взятом предприятии, обеспечивает снижение общего количества нефтеотходов более чем на 70 % и возврат товарной нефти в ресурсооборот. Все твердые нефтеотходы, образующиеся на стадиях добычи, подготовки и транспортировки нефти и газа, можно подразделить на три типа: отходы ремонта, отложения асфальтосмолопарафиновых веществ (АСП-В), нефтегрунт. В работе [1] представлен состав нефтеотходов и подробно рассматриваются перспективные направления переработки отложений АСП-В.

Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий переработки отложений АСП-В с получением востребованных продуктов позволит снизить техногенную нагрузку на природные геосистемы и обеспечить более рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов путем замены первичного сырья вторичным.

1. Валиев Д.З., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Анализ современного состояния проблемы предотвращения образования и утилизации отложений асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтяной отрасли // Экспозиция Нефть Газ. – 2019. - №2. С. 103-108.
2. Ягафарова, Г.Г и др. Современные методы переработки нефтешламов. – М.: Химия, 2010. – 190 с.
3. Миллер, В.К. Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений из высокообводненных нефтей (на примере нефтей месторождений Удмуртии): дис.... канд. техн. наук: 02.00.13 / Миллер Вероника Константиновна. – Москва, 2016. – 196 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/516

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А. А. Восмери́ков, Л. Н. Восмери́кова, Я. Е. Барба́шин, А. В. Восмери́ков
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
antonvosmerikov@gmail.ru*

В настоящее время низшие алканы, содержащиеся в природном и попутном нефтяном газе, не находят квалифицированного применения из-за высокой термодинамической устойчивости их молекул. В то же время они могут являться потенциальным сырьём для получения широкого спектра практически важных полупродуктов и продуктов, начиная от мономеров (олефины) и заканчивая различными моторными топливами (высокооктановые добавки к топливам). Повышение эффективности технологических процессов и создание новых технологий невозможно без разработки и внедрения в практику катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, что определяет актуальность проведения исследований в этом направлении. Целью данной работы явилось изучение закономерностей превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими добавками.

Объектами исследований выступали: алюмосиликат, модифицированный методом пропитки цинком из расчёта его содержания 3,0 % мас. (Zn-AC), и галлийсодержащий цеолит структурного типа MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 40$, содержание в реакционной смеси Ga_2O_3 составляло 1,85 % мас., а Al_2O_3 – 3,01 % мас.), полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия замещалась на галлий (Ga-AC). В качестве исходного сырья ароматизации использовали пропан-бутановую фракцию (ПБФ) следующего состава (% мас.): пропан – 77,4; изобутан – 5,8; н-бутан – 16,8, и природный газ (ПГ) состава (% мас.): метан – 83,2; этан – 7,9; пропан – 5,0; изобутан – 2,0; н-бутан – 1,9.

Процесс превращения газообразных углеводородов в ароматические соединения изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 400-650 °С и объёмной скорости подачи исходного сырья 250 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Проведенные исследования показали, что состав исходного сырья оказывает существенное влияние на выход ароматических углеводородов. При использовании ПБФ он значительно выше, чем при использовании ПГ. Это объясняется тем, что с увеличением содержания в сырье углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле растёт скорость ароматизации. С повышением температуры процессов превращения ПБФ и ПГ наблюдается увеличение выхода целевого продукта на исследуемых катализаторах.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оба катализатора проявляют высокую активность в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции. Селективность образования ароматических углеводородов при 550 °С на образцах Ga-AC и Zn-AC составляет соответственно 46,7 и 37,8 %, при практически полном превращении ПБФ. В составе образующихся жидких продуктов реакции преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция (более 70 %), концентрация нафталиновых углеводородов не превышает 25 %.

Для достижения высокой эффективности процесса превращения низших алканов катализаторы должны обладать не только повышенной дегидрирующей и ароматизирующей активностью, но и низкой склонностью к коксообразованию. Проведенные исследования стабильности работы исследуемых катализаторов в процессе ароматизации ПБФ показали, что галлоалюмосиликат характеризуется более высокой стабильностью по сравнению с образцом Zn-AC.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

DOI: 10.17223/9785946218412/517

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДМИТРИЕВСКОГО И ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

¹Петров А.В., ²Байшибилова В.Т., ¹Коваленко Е.Ю.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия
kovalenko@ipc.tsc.ru, venera@list.ru

Цель настоящей работы – изучение состава жидких продуктов (пиролизатов - П) термического растворения образцов горючих сланцев (ГС) Дмитриевского (Д) и Чим-Лоптюгского (ЧЛ) месторождений в среде бензола при сверхкритических условиях, считающегося одним из наиболее перспективных способов переработки ГС с получением жидких продуктов, наиболее близких по своему составу и свойствам к нефтяному сырью. Процесс осуществляли на лабораторной полупроточной установке при давлении 10 атм., с отбором экстрактов в интервалах температур до 200, 200–300 и 300–400 °С. Для характеристики П использовали данные определения элементного и компонентного составов, криоскопического измерения молекулярных масс, ИК Фурье-спектроскопии.

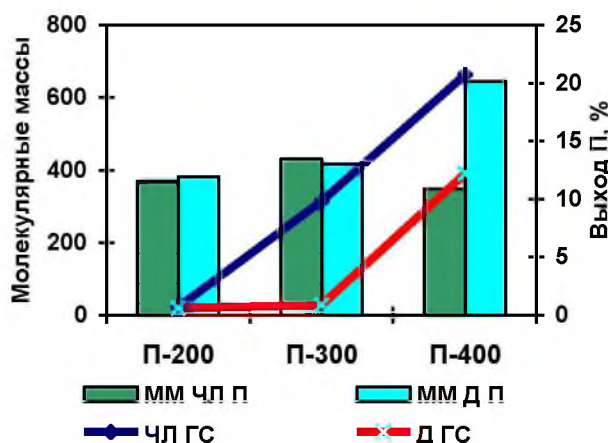


Рисунок 1 - Зависимость выхода пиролизатов от температуры проведения процесса и средние молекулярные массы (ММ) пиролизатов

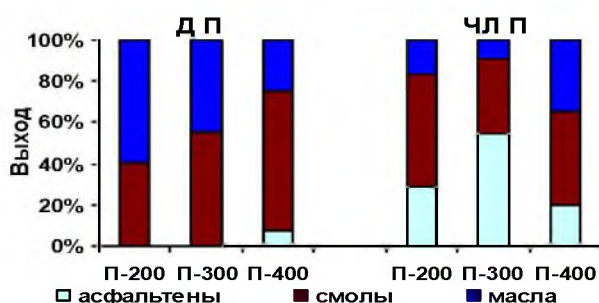


Рисунок 2 - Компонентный состав пиролизатов

При общей тенденции изменения значений отношения $H/C_{ат.}$ в ряду П-200, П-300, П-400, высокотемпературные П дмитриевского ГС менее ароматичны. П этого ГС имеют более высокие значения средних молекулярных масс, в меньшей степени концентрируют в своем составе гетероатомы, содержат больше масляных компонентов.

Как следует из рисунка 1, с ростом температуры проведения процесса в обоих случаях увеличивается выход П, и в сумме он достигает 20,7 и 12,2 % соответственно для ГС ЧЛ и Д месторождений. Характер кривых свидетельствует, что разложение органического вещества дмитриевского ГС происходит при более высоких температурах.

Полученные П различаются значениями средней молекулярной массы (рисунок 1), содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (рисунок 2) и гетероатомов, величиной атомного соотношения H/C (таблица 1).

Таблица 1 – Распределение гетероатомов в пиролизатах

Образец	Содержание, % мас.			$H/C_{ат.}$
	N	S	O	
ЧЛ П-200	0,54	6,69	12,48	1,52
ЧЛ П-300	0,90	11,69	12,39	1,36
ЧЛ П-400	1,31	8,90	9,55	1,33
Д П-200	0,51	0,91	4,18	1,50
Д П-300	0,48	0,94	3,80	1,41
Д П-400	0,48	1,28	9,55	1,47

DOI: 10.17223/9785946218412/518

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗАПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

¹Жарнов К.Н., ²Степанов А.А., ²Коробицына Л.Л., ^{1,2}Восмерилов А.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
 rector@tsu.ru, canc@ipc.tsc.ru

Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды представляет значительный интерес как эффективный способ утилизации природного и попутного газов. Известно, что эффективными катализаторами ароматизации метана являются высококремнеземные цеолиты, модифицированные молибденом. Одной из важных проблем является быстрая дезактивация катализаторов этого типа в результате интенсивного коксообразования. Наличие вторичной пористости в цеолитной матрице может способствовать диффузии активного компонента (Mo) в поры цеолита и улучшить транспорт синтезированных ароматических соединений на поверхность катализатора, что должно привести к улучшению его активности и стабильности.

Целью настоящей работы явилось исследование активности Mo/ZSM-5 катализаторов, полученных на основе цеолитов с иерархической системой пор. Цеолиты с мезопористой структурой получали методом гидротермального синтеза с использованием в качестве вторичных темплатов высокодисперсных порошков технического углерода марки ПЗ54 (ИППУ СО РАН), а также наноглобулярного углерода, полученного методом импульсного газодетонационного синтеза (Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН). Исследование текстурных характеристик полученных цеолитов показало, что использование углеродных темплатов при синтезе приводит к увеличению объема мезопор от 0,02 до 0,07 см³/г. 4%Mo/ZSM-5 катализаторы получали методом твердофазного синтеза путем смешения микропористых и мезопористых цеолитов с наноразмерным порошком Mo. Полученные смеси прокаливали при 540 °С в течение 4 часов. Процесс превращения метана изучали на установке проточного типа при температуре 750°С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Результаты исследований активности полученных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 1

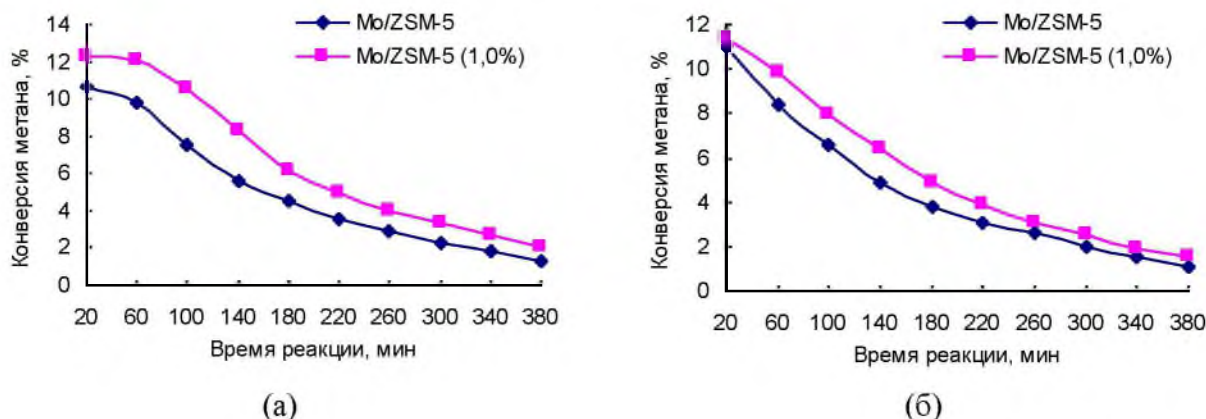


Рисунок 1 – Зависимость конверсии метана от времени реакции на 4%Mo/ZSM-5 катализаторах, полученных на основе цеолитов с техническим (а) и наноглобулярным (б) углеродом

Видно, что добавление углерода при синтезе приводит к образованию мезопористой структуры, что приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов. Наибольшую активность проявляет Mo/ZSM-5 катализатор, полученный на основе цеолита с техническим углеродом.

DOI: 10.17223/9785946218412/519

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

¹Коботаева Н.С., ¹Скороходова Т.С.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
nat@ipc.tsc.ru

В настоящее время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии». Одним из важных направлений «зеленой химии» является замена традиционных летучих органических растворителей.

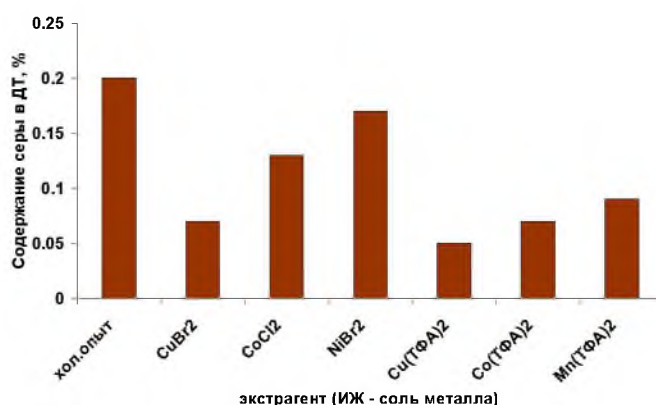
Перспективным представляется использование ионных жидкостей (ИЖ), так как эти соединения не горючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров и низкой токсичностью, а также могут быть использованы повторно.

Как правило, ИЖ состоят из объемного, несимметричного органического катиона и слабо координирующего неорганического или органического аниона. Существует огромное количество органических катионов и анионов, которые могут быть соединены с образованием различных ИЖ, и это одна из наиболее важных особенностей этих соединений. ИЖ на основе катионов имидазолия ([C_nmim]⁺), пиридиния ([C₄py]⁺), тетраалкиламмония ([N_{6,2,2,2}]⁺) и тетраалкилфосфония ([P_{6,6,6,14}]⁺) являются наиболее распространенными. Из них самые популярные ИЖ с катионом 1,3-диалкилимидазолия, отличающиеся относительно простым способом синтеза и возможностью широко варьировать физико-химические свойства, изменяя в их составе только анион.

В последние годы ИЖ активно используются в нефтехимии для экстракционной очистки различных видов моторных топлив от СС соединений [1-2].

В данной работе для исследования ионных жидкостей в качестве экстрагентов сернистых соединений из дизельного топлива были синтезированы ионные жидкости на основе имидазола, созданы экстракционные системы ИЖ с солями металлов и рассмотрена возможность применения комплексов ИЖ для удаления СС соединений из дизельного топлива.

Рисунок 1 иллюстрирует зависимость остаточного содержания серы в дизельном топливе от вида экстрагента, используемого в процессе экстракции.



Таким образом, можно сделать вывод, что комплексы ионных жидкостей с солями металлов вполне могут быть пригодны для использования в качестве экстрагентов удаления серы из дизельного топлива.

1. Асланов Л.А., Анисимов А.В. Нефтехимия, 2004, т. 44, № 2, с. 83—88.

2. Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based ionic liquids Teng-Jie Ren a, Juan Zhang, Yan-Hui Hua, Jun-Pan Li a, Meng-Shuai Liu b, Di-Shun Zhao Chinese Chemical Letters 26 (2015) 1169–1173.

DOI: 10.17223/9785946218412/520

БИОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ

Стрельникова Е.Б., Сваровская Л.И., Русских И.В., Серебrenникова О.В.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
 Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
 seb@ipc.tsc.ru*

В лабораторных условиях проведен ряд экспериментов по биодеструкции нефтезагрязненной глинистой почвы (НГП), отобранной в 2018 г. после аварии на магистральном нефтепроводе на территории Томской области, которая произошла в июне 2016 г. Загрязнение почвы составляет 3 г/кг. Концентрация органического вещества в пробах фоновой глинистой почвы не превышает 0.2 г/кг. Для стимуляции окислительной ферментативной активности почвенной микрофлоры применяли торф в концентрации 10 % от веса почвы и 2.5 %-ный раствор композиции, содержащей ПАВ и азотистые компоненты (табл. 1.).

Состав экстрактов органического вещества почвы, до и после 30-суточной деструкции, анализировали методами ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и ИК – спектрометрии. Используя значения оптической плотности полос поглощения в ИК - спектрах при 1730, 1600, 1465 и 1380 см⁻¹, рассчитаны коэффициенты ароматичности (C_{ар}), разветвленности (C_р), окисленности (C_{ок}) и алифатичности (C_{ал}), характеризующие ферментативную активность микрофлоры в процессах деструкции углеводов, загрязняющих почву [1]. Добавление торфа и раствора композиции повышает активность почвенной микрофлоры, особенно в процессах утилизации парафинов, что увеличивает коэффициенты C_{ар}, C_р, C_{ок} и снижает C_{ал}. Стимулирующее действие применяемых субстратов подтверждено при анализе экстрагированных нефтей методом ГЖХ. Полученные данные применяли для расчета коэффициента биодеструкции K_i (табл. 1).

Таблица 1 – Коэффициенты – показатели окислительной активности микроорганизмов

Коэффициенты	Образцы почв				
	НГП (контроль)	НГП +торф	НГП +комп	НГП+ торф+комп	НГП+торф+ комп+травы
$C_{ар} = D_{1600} / D_{1465}$	0.11	0.15	0.16	0.14	0.19
$C_{ал} = (D_{1380} + D_{1465}) / D_{1600}$	14.32	10.51	10.26	11.67	8.84
$C_{р} = D_{1380} / D_{1465}$	0.53	0.60	0.65	0.58	0.66
$C_{ок} = D_{1730} / D_{1465}$	0.34	0.88	0.72	0.69	0.89
$K_i = (Pr+Ph) / (C_{17}+C_{18})$	1.61	1.94	2.33	2.18	2.61

В эксперименте с растениями, благодаря значительной деструкции парафиновых структур, понижается коэффициент C_{ал}, максимально увеличиваются C_{ар}, C_{ок} и C_р. Применение фиторемедиации приводит к сукцессионным изменениям почвенного биоценоза, при развитии за счет корневых выделений, что стимулирует численность, разнообразие и активность микроорганизмов. Следовательно, экспериментальное решение по применению стимулирующих субстратов оказывает положительное влияние на процессы деструкции, что может быть использовано при разработке метода рекультивации нефтезагрязненных глинистых почв.

Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры алканов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/521

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
reoloil@ipc.tsc.ru

С помощью метода «Bottle test» изучено влияние продолжительности низкочастотного акустического воздействия и температурного фактора на устойчивость 50 и 60 % мас. водонефтяных эмульсий смолистой парафинистой нефти Игнянетского месторождения, полученных при смешивании нефти и дистиллированной воды в течение 10 минут при комнатной температуре. Стабильные во времени водонефтяные эмульсии подвергались 0,5 - 5 минутной низкочастотной акустической обработке (НАО) на частоте 50 Гц, внешнем напряжении ~100 В. Далее в течение 1 ч эмульсий отстаивались при 20 и 50 °С.

После отстаивания в верхнем слое 50 % мас. эмульсии присутствуют крупные глобулы воды, но выделения свободной водной фазы не происходит (рисунок 1, таблица 1). С увеличением времени воздействия с 0,5 до 5 минут НАО стабильность 50 % мас. эмульсии возрастает, однако, нагревание до 50 °С не приводит к появлению свободной воды.

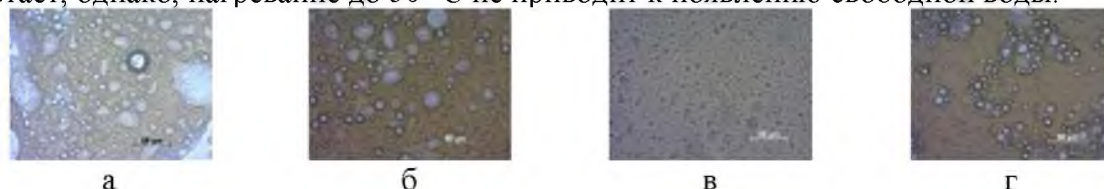


Рисунок 1 – Микрофотографии 50 % мас. эмульсий после НАО и термостатирования при 50 °С: 0,5 мин НАО (а), 1 мин НАО (б), 3 мин НАО (в), 5 мин НАО (г)

Таблица 1 – Размеры капель 50 и 60 % мас. эмульсий до и после НАО (1 ч при 50 °С)

Образец эмульсии	Размеры капель в эмульсиях с содержанием воды, мкм			
	50 % мас.		60 % мас.	
	d_{\min}	d_{\max}	d_{\min}	d_{\max}
без НАО	2,1	67,2	1,7	32,0
0,5 мин НАО	1,8	71,7	2,2	131,6
1 мин НАО	2,1	40,0	3,5	149,6
3 мин НАО	2,2	17,8	2,9	21,0
5 мин НАО	1,9	20,5	1,1	14,3

Минимальные размеры капель d_{\min} эмульсий мало зависят от времени НАО и температуры (от 1,1 до 3,5 мкм), а максимальные размеры d_{\max} в 50 % мас. эмульсиях существенно снижаются с ростом времени воздействия – с 72 мкм при 0,5 мин НАО до 20 мкм при 5 мин НАО.

В верхнем слое 60 % мас. необработанной полем эмульсии после термостатирования при 20 и 50 °С также происходит формирование крупных глобул воды, но полного разрушения эмульсии не наблюдается. Несмотря на отсутствие свободной воды, после нагревания обработанной в течение 0,5 - 3 мин эмульсии наблюдается значительный рост размеров капель воды. Дальнейшее увеличение времени НАО, напротив, стабилизирует эмульсию, что сопровождается резким снижением размеров частиц водной фазы.

Таким образом, низкочастотное акустическое воздействие на эмульсии смолистой парафинистой нефти Игнянетского месторождения при концентрации воды, близкой к критической, приводит к частичному ее разрушению без высвобождения свободной воды. Происходит формирование сложной эмульсии с каплями как минимального (~1 - 2 мкм), так и максимального размера (~130 - 150 мкм), для разрушения которых необходимо предпринимать дополнительные методы подготовки нефти.

DOI: 10.17223/9785946218412/522

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ЗАЩИТЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

¹Лоскутова Ю.В., ^{1,2}Савельева А.В., ³Калистратов В.А.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия³ООО ПКФ «Экси-Кей», Томск, Россия

reoloil@ipc.tsc.ru, anna_savel@mail.ru, axi-key@mail.ru

В последние годы значительно возрос интерес к использованию магнитного поля при деэмульсации нефти, для борьбы с отложением неорганических солей и нефтяного осадка [1, 2]. Это связано с появлением на рынке широкого ассортимента высокоэнергетических магнитов на основе редкоземельных элементов. Целью исследований являлось изучение антикоррозионной активности магнитного поля, создаваемого магнитным активатором марки «МАУТ/ЖВ-100-ВК» (ООО ПКФ «Экси-Кей»), на пластовые воды с различной степенью минерализации.

Магнитную обработку (МО) пластовой воды Столбового (СМ) (о.м. 30.4 г/л и pH 8) и высокоминерализованной Игнялинского ИМ (о.м. 496 г/л и pH 2.7) месторождений проводилась при комнатной температуре в проточном режиме через одну (МО1) или последовательно через две (МО2) металлические трубки ($d_{\text{вн}} = 3.5$ мм, $l = 32$ см), расположенные внутри магнитного устройства, со скоростью 7.5 мл/мин, что соответствует 12 - 15 м/с при пересчете на линейную скорость в трубопроводе. Коррозионную активность МО оценивали гравиметрическим методом на пластинах, изготовленных из трубной стали марок 32Г1, 09Г2С и 70Л при 40 и 70 °С в течение 24 ч (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты испытаний ингибиторной защиты магнитного поля

Марка стали	До МО, мм/год	Скорость коррозии					
		МО1 40 °С		МО2 40 °С		МО2 70 °С	
		г/м ² ·ч	мм/год	г/м ² ·ч	мм/год	г/м ² ·ч	мм/год
СМ							
32Г1	0,225	0,002	0,002	0,002	0,002	0,009	0,11
09Г2С	0,325	0,008	0,009	0,47	0,052	0,096	0,107
70Л	0,225	0,004	0,005	0,006	0,007	0,006	0,007
ИМ							
32Г1	0,024	0,012	0,014	0,003	0,003	0,077	0,009
09Г2С	0,235	0,174	0,195	0,043	0,048	1,08	1,21
70Л	0,046	0,020	0,022	0,023	0,026	0,018	0,02

Анализ микроструктуры пластовой воды после МО при разных температурах показал, что МО способствует формированию мелких сферических кристаллитов. (рисунок 1).

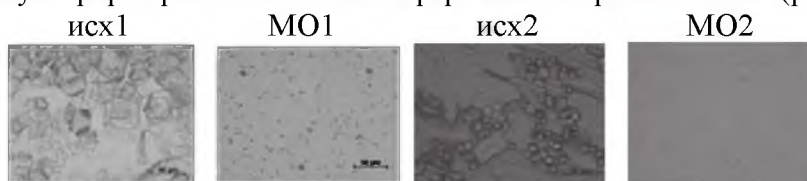


Рисунок 1 – Микроструктура солей пластовой воды СМ (1) и ИМ (2) до и после МО (x400)

Таким образом, МО пластовых вод различной минерализации при 40 °С дает максимальную антикоррозионную защиту на образцах марганцовистой стали марки 32Г1 (до 99 %). Высокие значения ингибиторной защиты при различных условиях эксплуатации (температура, количество циклов МО), наблюдаются после обработки пластовой воды на образцах стали 70Л. Для защиты от коррозионных процессов трубопровода из низколегированной стали марки 09Г2С в высокоминерализованной пластовой воде ИМ устройство МАУТ использовать не рекомендуется.

DOI: 10.17223/9785946218412/523

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ СМОЛ ПИРОЛИЗА

¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф., ¹Сайфуллина М.Н.,²Сальманов Р.С., ¹Азизов Д.К., ¹Кемалов М.А.¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru, office@kstu.ru

Тяжелые пиролизные смолы (ТПС) состоят из циклических, полициклических, ароматических, алкилзамещенных ароматических и непредельных углеводородов [1], способные к сильным межмолекулярным взаимодействиям, что ведет к образованию сложных структурных единиц и структурной неоднородности. Подобная система чувствительна к внешним воздействиям. С учетом этих особенностей состава ТПС, представляют интерес исследования перестройки системы, ее динамика при изменении концентрационных и температурных условий. Чтобы выявить эти изменения, мы провели исследования образцов ТПС с применением метода импульсного ЯМР, как метода наиболее чувствительного к изменению молекулярной подвижности.

Исследовались состав и физико-химические свойства тяжелых смол пиролиза бензина, этановых и пропан-бутановых фракций [2]. Предварительно атмосферной перегонкой исходной ТПС были получены образцы с различной глубиной отбора легких фракций и температурой начала кипения. Групповой углеводородный состав образцов определяли методом импульсного ЯМР [3]. В работе определены параметры протонной магнитной спин-спиновой релаксации в интервале температур 20-100°C, которые позволили сделать выводы о молекулярной подвижности и структурных изменениях в полученных образцах ТПС. Измерения времен спин-спиновой релаксации T_{2i} производились с использованием методики Карра-Парселла-Мейбум-Гилла $(90^\circ\tau-(180^\circ-2\tau))_n$ [4]. Температурные зависимости исходного образца ТПС АО «Нижнекамскнефтехим» свидетельствуют о наличии в образцах НТПС трех фаз «а», «в» и «с», соответствующих трем группам протонов с временами релаксации T_{2a} , $T_{2в}$ и $T_{2с}$, обладающих разной молекулярной подвижностью, в то время, как для образца ТПС ОАО «Казаньоргсинтез» наблюдаются лишь два времени релаксации T_{2a} и $T_{2в}$. При этом, значения $T_{2с}$ НТПС и $T_{2в}$ ОТПС, примерно, совпадают по величине, но отличаются большей подверженностью структурным изменениям в НТПС. Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии в НТПС высокоподвижной фазы «а», в которой предоставлена свобода молекулярной перестройки системы НТПС. В ОТПС сигнал высокоподвижных легких углеводородов, составляющих дисперсионную среду, по-видимому, налагается на сигнал от протонов воды, а небольшое значение времен релаксации T_{2a} и $T_{2в}$ свидетельствует о большей структурированности ОТПС. Такое поведение образца ОТПС объясняется высоким содержанием воды – 12%, в то время как в образце НТПС этот показатель регламентирован и составляет не более 0,3-0,5 % мас.

1. Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: «Химия», 1985. – 213 с.

2. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. Нефтяной кокс. – М.: «Химия», 1992. – 80 с.

3. Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиатуллин З.Ш., и др. Малогабаритные автоматизированные релаксометры ЯМР-02РС и Z80. Приборы и техника эксперимента. – 1993. – №1. С.242-243.

4. Meiboom S, Gill D. Review of Scient Instr. 1958; 29: p. 688.

DOI: 10.17223/9785946218412/524

СОЗДАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ К ЩЕБЕНОЧНО-МАСТИЧНОМУ АСФАЛЬТОБЕТОНУ

¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф., ¹Сайфуллина М.Н.,

²Сальманов Р.С., ¹Азизов Д.К., ¹Кемалов М.А.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru, office@kstu.ru

С учетом все возрастающих транспортных потоков и нагрузки на дорожную одежду, щебеночно-мастичный асфальт является идеальным типом покрытия для автодорог, как в настоящее время, так и в будущем. Концепция, лежащая в основе технологии щебеночно-мастичного асфальтобетона (ЩМА), заключается в прочности каркаса, заполненного вяжущим материалом, дроблеными фракциями и наполнителями [1]. Вяжущие материалы придают покрытию долговечность, стойкость по отношению к дорожным нагрузкам и погодным условиям [2].

Принципиальная разница между ЩМА и обычным асфальтобетоном заключается в том, что допуск на размер щебня в асфальтобетонной смеси намного шире, чем в ЩМА. Обусловлено это наличием большего объема пустот в асфальтобетонной смеси, которые необходимо заполнить более мелкими фракциями. В ЩМА основную структуру составляет крупный щебень, а мелкий служит только для создания "мастики", заполняющей пустое пространство в щебеночном скелете. Тем самым достигается лучший контакт минеральной части и битумного вяжущего.

Однако при укладке дорожного полотна из щебеночно-мастичного асфальтобетона одной из важнейших проблем остается адгезия (прилипание) битумного материала к камню [3]. Решение данной проблемы рассматривалось в рамках создания стабилизирующих добавок к ЩМА. Наиболее актуальным, на наш взгляд, было бы использование не стабилизирующей добавки, требующей предварительного модифицирования битумов, используемых для приготовления ЩМА, а комплексной структурирующей добавки, которая с одной стороны содержала бы полимерный модификатор, с другой – активный стабилизирующий и армирующий компонент.

В результате были разработаны полимерные модификаторы, которые увеличивают адгезионные взаимодействия внутри структуры покрытия. В качестве исходного битума были взяты битум дорожный БНД 60/90 парафино-нафтового основания.

В разработанном полимерном модификаторе в качестве пластификатора был выбран полимер, обладающий концевыми SH-группами. Предположительно между водородом данной группы и атомом кислорода на поверхности минерального камня образуется водородная связь. Происходит армирование системы. В совокупности с водородными связями и возможным образованием химических связей между серой в битум-полимерной композиции и металлами в камне усиливает адгезионное соединение в щебеночно-мастичном асфальтобетоне.

1. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

2. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы (перевод с англ. А. Б. Зильберман). – М.: Мир, 1991. – 484 с.

3. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем. – Казань: КГТУ, 2008. – 472 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/525

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОДОБИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф., ¹Сайфуллина М.Н.,

²Сальманов Р.С., ¹Азизов Д.К., ¹Кемалов М.А.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru, office@kstu.ru

В настоящее время определяющей тенденцией развития дорожной отрасли развитых мировых стран является все более широкое использование битумных эмульсий (БЭ) в качестве новых вяжущих материалов холодного способа применения. Это прежде всего, связано с экономическими, экологическими и рядом технологических преимуществ БЭ перед жидкими битумами.

В России битумные эмульсии являются относительно новым видом вяжущего. В связи с этим в настоящее время в РФ доля БЭ в общей структуре органических вяжущих материалов не превышает 1.5%, в то время как в развитых странах этот показатель достигает 35% [1].

Нами уделено особое внимание выбору модифицирующих добавок к БЭ, в качестве которых на первом этапе использовались синтезированные продукты оксиэтилирования спиртов (ПОС) (традиционно выступающие в роли пленкообразующих веществ в составе изоляционных материалов), вызывающие увеличение степени межмолекулярных взаимодействий (ММВ) из-за высокой реакционной способности присутствующих в их составе оксиэтилированных групп.

В результате проведенных исследований установлено, что при введении синтезированных ПОС в состав битумов марок БНД 60/90 и 90/130, характеризующихся высоким содержанием прямоцепочных высокомолекулярных n-алканов, а именно от 5 % и выше, происходит увеличение упруго-деформационных и малакометрических свойств модифицированных битумов.

Для увеличения адгезионно-прочностных характеристик модифицированных битумов одновременно в присутствии ПОС, использовались синтезированные низкомолекулярные полимеры серии СПД с различным молекулярно-массовым распределением (ММР) – от 300-1200 а.м.е. Обнаружено, что с увеличением ММР вводимого СПД в состав композиционного битумного вяжущего коллоидно-химическая устойчивость против расслоения БЭ уменьшается [2].

Таким образом, в данной исследовательской работе выполнен ряд задач. Во-первых, выполнена основная цель работы - повышение адгезии битумной плёнки с поверхностью минерального материала при помощи введения модификаторов. Во-вторых, получение высоких значений малакометрических свойств, что значительно улучшает качество битума как товарного продукта.

В результате проведенных исследований были получены водобитумные эмульсии, проведена оценка влияния количества битумной и водной фаз на свойства водобитумных эмульсий и битумной плёнки на поверхности каменного материала, осуществлена модификация эмульсий полимерными добавками и синтезированными продуктами ПОС. Установлено влияние введенных добавок на эмульгируемость, устойчивость полученных эмульсий и на закономерности значений индекса распада.

1. Kemalov, A.F. and R.A. Kemalov, 2013. Practical Aspects of Development of Universal Emulsifiers for Aqueous Bituminous Emulsions. World Applied Sciences Journal, 23 (6): 858-862. DOI: 10.5829/idosi.wasj.2013.23.06.13103.

2. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе. – Дисс. докт. техн. наук. Казань: КГТУ, 2005. – 354 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/526

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ**

¹Кемалов Р.А., ¹Кемалов А.Ф., ¹Сайфуллина М.Н.,

²Сальманов Р.С., ¹Азизов Д.К., ¹Кемалов М.А., ¹Аюпов Р.Р.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
public.mail@kpfu.ru, office@kstu.ru

Компонентный состав современных битумных эмульсии (БЭ) включает в себя в % мас. битум (30-80), воду (15-70), эмульгатор (0,15-3), кислоту (0,1-1), растворитель (0,5-3), модификатор (2-10), стабилизатор (0,05-0,5), разжижитель (5-30) [2].

Приготовление БЭ осуществлялось на основе компонентов ПАВ неионогенного характера, в частности этоксилатов натуральных высших жирных спиртов фракций C₁₂-C₁₄, где соотношение углеводородных звеньев по отношению к битуму и оксиэтиленовых звеньев по отношению к водной части наиболее оптимально, продуктов оксиэтилирования спиртов (ПОС) с целью получения стабильной битумной эмульсии, отличающейся значительным сопротивлением истиранию при деформации и дорожного битума марки БНД 60/90 НГДУ «Зюзеенефть», отличающейся высоким содержанием парафинов (более 4 % мас.). Известно, что структура битума по А.С. Колбановской значительно зависит от содержания парафина. При их содержании более 3% возникает кристаллизационный каркас из них, сообщающий системе жесткость и уменьшается интервал пластичности.

Эмульсии имеют вязкую консистенцию в отличие от эмульсии, содержащей катионоактивный эмульгатор. Было выявлено, что при увеличении содержания этоксилатов натуральных высших жирных спиртов фракций C₁₂-C₁₄ с 1 до 3% мас., происходило увеличение стабильности с увеличением вязкостных характеристик, так же на устойчивость водо-битумных эмульсий повлияло и изменение концентраций ПОС, вводимых в концентрациях от 0,75 до 1,75% мас. К тому же, одной из проблем использования битумной эмульсии является нанесение ее на наклонную поверхность. Для решения данной проблемы рекомендуется повысить вязкость эмульсии путем применения этоксилатов натуральных высших жирных спиртов [2].

В дальнейшем было обнаружено, что с увеличением количества вводимого ПОС происходило значительное улучшение адгезионно-прочностных свойств битумов, т.е. происходило увеличение адгезии до 1, в то время как у исходного образца битума она составляла 4-5 балла. Так же выявлено и улучшение комплекса малакометрических свойства с увеличением вводимого неионогенного ПАВа.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует не только о применении правильно выбранных добавок при приготовлении высокодисперсных эмульсий на основе неионогенных ПАВ с повышенной устойчивостью к расслаиванию и коалесценции, но и о высокой механической прочности битумной пленки на поверхности каменного материала, которое необходимо для приготовления качественных дорожных покрытий.

1. Kemalov A.F, Kemalov R.A, Valiev D.Z. Structural dynamic study of roof waterproofing materials // Modern Applied Science. - 2014. - Vol.8. Is.5. - P.115-120.

2. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Использование природных битумов в качестве сырья для получения битумных изоляционных материалов // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. С. 140-143.

DOI: 10.17223/9785946218412/527

**ПРИМЕНЕНИЕ СОСТАВОВ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ЗАЩИТНОГО
ГЛИНИСТОГО СЛОЯ НА КУРУМНЫХ УЧАСТКАХ МАГИСТРАЛЬНОГО
ГАЗОПРОВОДА «СИЛА СИБИРИ»**

Бурков П.В., Данилов И.Е.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», Томск, Россия
burkovpv@tpu.ru*

Освоение природных ресурсов Дальнего Востока и территорий с вечной мерзлотой является одной из первоочередных государственных задач, решение которой осложняется экстремальными климатическими условиями. Нефтехимическая промышленность играет существенную роль в мировой экономике, оказывая значительное влияние на ключевые отрасли промышленности, строительство и сельское хозяйство. В связи с этим, вопросы проектирования и обустройства нефтегазовых месторождений в северных регионах РФ имеют стратегическую значимость.

В местах строительства линейной части магистрального газопровода на участках с курумными слоями с целью перераспределения силовых воздействий на траншею, возникающих при движении толщи пород проектным институтом разработаны мероприятия, предотвращающие сползание курумов с применением метода устройства защитного слоя из глины. Данный метод препятствует тектоническим сдвигениям, возникающих на поверхности зеркала скольжения при применении глинистых заполнителей.

Устройство защитного слоя из глины имеет ряд недостатков. Есть вероятность, что период весенней распутицы может негативно повлиять на прочностные и сдерживающие характеристики защитного слоя.

Развитие вышеуказанных природных явлений может привести к пространственной деформации траншеи, что в последствии может влиять на напряженно-деформированное состояние магистрального газопровода. Негативным результатом данных процессов может стать нарушение целостности и уменьшение прочности сварных соединений подземного трубопровода.

Мы предлагаем метод, который подразумевает под собой смешивание защитного слоя из глины с полимерных составов в виде строительного геля (криогеля), который будет способствовать образованию прочной опорной системы, связанного со строительным гелем.

Слой грунта, скрепленный криогелеобразующей композицией, защищает слою грунта от смещений друг относительно друга, а также служит гидроизоляцией в ходе сезонных колебаний температур [1-3]. Практическая значимость работы состоит в том, что применение композиционных материалов на основе криогелей позволит решить важные технические задачи, присутствующие на Крайнем Севере. Методы применения композиционных материалов на основе криогелей, способы их получения и использования являются патентоспособными. Криогель является перспективным материалом для использования в криолитозоне с целью повышения устойчивости и прочности подземных технических сооружений, расположенных в арктической климатической зоне.

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии. 1998. Т.67.№7.-С.530-538;
2. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения / В.И. Лозинский // Успехи химии. – 2002. - №71. – С. 483-487;
3. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел // Химия и технология топлив масел. 2015. №5. С. 14-16;

DOI: 10.17223/9785946218412/528

ВЛИЯНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ НА СОСТАВ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ АСФАЛЬТЕНОВ

^{1,2}Корнеев Д.С., ¹Певнева Г.С., ^{1,2}Головко А.К.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Томский филиал, Томск, Россия
KorneevDS@ipgg.sbras.ru

Проблемы переработки тяжелых нефтей, связанные с высоким содержанием асфальтенов и особенностями их химической природы, обуславливают необходимость оптимизации существующих технологий и создания новых подходов к облагораживанию тяжелого углеводородного сырья [1]. На сегодняшний день известно, что уже при температурах 100-200 °С молекулы асфальтенов тяжелых нефтей способны разрушаться посредством разрыва ковалентных связей с образованием значительных количеств газа, масел и смол, а их молекулярная структура существенно меняется [2, 3]. Это обуславливает необходимость исследования превращений асфальтенов в процессах первичной переработки нефти для оптимизации существующих технологий.

Целью работы является исследование изменений состава и молекулярной структуры асфальтенов в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти.

Исследование проводилось на примере асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти Усинского месторождения (АН), мазута (АМ) и гудрона (АГ) исходной нефти. Нефтяные остатки получены по ГОСТ 11011-85 с использованием АРН-2. Температура кубового остатка в процессе атмосферно-вакуумной перегонки исходной нефти не превышала 290 °С.

По данным таблицы 3 видно, что в процессе первичной переработки тяжелой нефти фактор ароматичности (f_a) асфальтенов увеличивается на 8,2 % отн., а содержание нафтенового (f_n) и парафинового (f_p) углерода в них снижается на 5,7 и 2,5 % отн. соответственно. Это указывает на значительную деструкцию асфальтеновых молекул в процессе первичной переработки тяжелой нефти.

Таблица 1 – Характеристика молекулярной структуры асфальтенов нефти, мазута и гудрона

Параметр	АН	АМ	АГ
f_a	34,0	41,2	42,2
f_n	59,3	53,8	53,6
f_p	6,7	5,0	4,2

Результаты исследования свидетельствуют о том, что инициирование термодеструкции асфальтенов и их активное разрушение происходит на стадии получения мазута. В процессе получения гудрона степень преобразования молекулярной структуры асфальтенов уже не столь существенна, однако общие тенденции изменения их строения сохраняются.

Полученные данные необходимо учитывать при создании ресурсоэффективных способов переработки тяжелых нефтей и природных битумов.

1. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов. – СПб.: Профессия. 2015. – 588 с.
2. Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100-250 °С conversion of asphaltenes // Energy and Fuels. – 2017. – Vol. 31. – No 7. – P. 6800–6811.
3. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120 °С // Journal of Siberian Federal University-Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – № 1. – P. 101-117.

DOI: 10.17223/9785946218412/529

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ СТУПЕНЧАТОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДО 230 °С

¹Чузлов В.А., ^{2,3}Корнеев Д.С., ²Певнева Г.С., ^{2,3}Головко А.К.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Томский филиал, Томск, Россия

KorneevDS@ipgg.sbras.ru

В связи с вовлечением в хозяйственный оборот тяжелого углеводородного сырья, обогащенного асфальтенами, возникает необходимость создания эффективных способов его переработки [1]. Новые подходы к переработке тяжелых нефтей и природных битумов должны базироваться на исследовании свойств, состава и структуры асфальтенов [2], а также закономерностей их превращений в различных условиях [3].

Целью данной работы является оценка изменения молекулярной структуры асфальтенов в процессе их ступенчатой деструкции до 230 °С.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены зюзеевской нефти (АЗН), асфальтены усинской нефти (АУН) и асфальтены кармальского битума (АКБ), различающиеся по распределению атомов углерода в различных структурных фрагментах. Термолиз асфальтенов проводился в токе N₂ последовательно при температурах 120 и 230 °С до полного удаления образующихся продуктов из реакционной зоны.

По данным таблицы 1 видно, что в процессе ступенчатой термодеструкции асфальтены склонны к увеличению фактора ароматичности (f_a) и снижению содержания нафтенового (f_n) и парафинового (f_n) углерода. Следует отметить, что уже при 120 °С наблюдается значительное изменение молекулярной структуры асфальтенов, свидетельствующее о протекании деструктивных процессов.

Таблица 1 – Изменение структуры асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза

Параметр	АЗН			АКБ			АУН		
	исх	120 °С	230 °С	исх	120 °С	230 °С	исх	120 °С	230 °С
f_a	32,8	41,8	48,2	26,3	40,1	46,9	34,0	38,6	48,4
f_n	58,7	52,3	47,9	57,5	53,0	48,7	59,3	55,2	46,8
f_n	8,5	5,9	3,9	16,2	6,9	4,4	6,7	6,2	4,8

После термической деструкции при 230 °С все исследуемые асфальтены имеют сходное содержание атомов углерода в различных структурных фрагментах. Таким образом, в процессе термолиза асфальтенов до 230 °С «стираются» различия в их молекулярной структуре независимо от строения исходных асфальтенов.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00478.

1. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов. – СПб.: Профессия, 2015. – 588 с.
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034-1050.
3. Karadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 131. – P. 270-289.

DOI: 10.17223/9785946218412/530

ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СНЕЖНОГО И ПОЧВЕННОГО ПОКРОВОВ

Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Кадычагов П.Б.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
rus@ipc.tsc.ru

Предприятие "Томскнефтепереработка" (ТНП), расположенное в 1,5 км от поселка Семилужки Томской области, в 25 км от Томска и в непосредственной близости от нефтепровода «Транснефть», занимается производством нефтепродуктов. ТНП – современное предприятие, свою первую продукцию выдало в конце 2008 года, продемонстрировав высокий производственный потенциал, который позволил в 2009 году достигнуть перерабатываемой мощности 400 тонн в сутки, предполагается увеличение мощности переработки предприятия до 4 млн. тонн нефти в год [1]. С целью исследования возможного загрязнения окружающей среды продуктами деятельности ТНП были проанализированы пробы снега, отобранные на прилегающей территории. В составе органических соединений, выделенных из талых вод, идентифицированы алканы (Алк) и ароматические углеводороды (АУВ), кислородсодержащие органические соединения, представленные карбоновыми кислотами (КК), альдегидами (Алд) и кетонами (Кет), циклические биомолекулы (ЦБ), включающие токоферолы, стероиды, би-, три- и пентациклические терпеноиды, нефтяные гопаны (НГ), трифенилфосфаты (ТФФ).

Таблица 1 – Состав органических компонентов в снежном покрове территории вокруг ТНП, мкг/дм³

Соединения	200 м на восток	100 м на юг	300 м на запад	Фон, 1,5 км на северо-запад	1,5 км на север, окраина п. Семилужки
АЛК	2,35	2,09	1,4	2,6	3,15
АУВ	0,13	0,11	0,05	0,05	0,1
КК	1,21	1,71	0,86	1,69	2,98
АЛД	0,91	1,74	0,57	1,22	1,22
КЕТ	0,09	0,21	0,07	0,09	0,12
ЦБ	0,25	0,41	0,44	0,29	0,50
НГ	0,02	0,004	0	0,003	0,02
ТФФ	0,08	0,16	0,06	0,05	0,12

Максимальные концентрации Алк, КК, ЦБ, НГ обнаружены в 1,5 км на север от ТНП с подветренной стороны, а Алд, Кет и ТФФ – в 100 м на юге от ТНП. К нефтезагрязняющим компонентам относятся тетра- и пентациклические АУВ, которые являются канцерогенными соединениями и составляют от 31 % (всех АУВ) на окраине п. Семилужки до 76 % в 200 м на востоке от ТНП, а также НГ [2, 3]. Высокая концентрация этих соединений на востоке от ТНП связана с расположением терминала, который осуществляет отгрузку нефтепродуктов, а также с очередями бензовозов.

Подобное распределение загрязнений по точкам отбора проб характерно и для почвы. Количество загрязняющих компонентов в почвенных образцах больше, чем в снеговых.

1. <http://www.ids55.ru/nig/articles/pererabotkauglevodorodov/703-2012-05-02-09-08-41.html> (Дата обращения 14.05.2019)
2. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History // Cambridge University Press. – 2005. – V. 1. – 492 p.
3. Ильницкий А.П., Королев А.А., Худoley В.В. Канцерогенные вещества в водной среде. – М.: Наука, 1993. – 220 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/531

**СТРАТЕГИЯ ПЕРЕХОДА К ПЕРЕДОВЫМ ЦИФРОВЫМ, ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫМ
ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

¹Ивашкина Е.Н., ¹Иванчина Э.Д.

¹*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», Томск, Россия
ivashkinaen@tpu.ru*

Приоритетным направлением фундаментальных исследований в области каталитических процессов является изучение механизма и кинетических закономерностей протекания каталитических реакций в промышленных условиях с привлечением комплекса современных методов исследований, как экспериментальных, так и методов математического моделирования. Интеграция и междисциплинарность являются определяющей тенденцией развития науки и технологий. Основной научно-технической проблемой сегодня является отсутствие теоретических основ создания интеллектуальных систем для оптимизации работы промышленных установок переработки нефти, в основу которых положен механизм и кинетика каталитического превращения углеводородов в процессах глубокой переработки углеводородного сырья, что на сегодняшний день является актуальной, востребованной и междисциплинарной задачей.

В работе показаны основные этапы создания импортозамещающей системы технологического моделирования процессов и аппаратов технологий переработки нефти в моторные топлива и биоразлагаемые поверхностно активные вещества. «Русский Хайсис» будет включать в себя математические модели основных процессов переработки углеводородного сырья, построенные на основе физико-химических закономерностей превращения индивидуальных компонентов, а также учитывающие нестационарность промышленных технологических процессов, вызванную динамическим изменением углеводородного состава перерабатываемого сырья и дезактивацией катализаторов. Внедрение и использование предлагаемой комплексной моделирующей системы на НПЗ позволяет повысить ресурсоэффективность промышленного производства, а также решить проблему запаса по качеству товарной продукции. Методологические основы разработки фундаментальных математических моделей процессов переработки нефтяного сырья созданы для взаимосвязанных технологических процессов – каталитического крекинга, риформинга, алкилирования, изомеризации – важнейших стадий производства компонентов высокооктановых бензинов и дизельного топлива, а также для процессов производства синтетических моющих средств – биоразлагаемых алкилбензосульфонов (ЛАБС) [1–2]. На основе разработанных математических моделей создана интеллектуальная система для управления, оптимизации и прогнозирования работы промышленных установок переработки нефти в высокооктановые бензины, дизельное топливо и ЛАБС.

Таким образом, предложенная стратегия перехода к «Русскому Хайсису» решает научную проблему, соответствующую направлению из Стратегии НТР РФ: Н1 Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта.

1. Ivanchina, Emiliya, Ivashkina Elena, Dolganova Irena Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis //Chemical Engineering Journal .-2017.-Vol. 329.-P. 250-261 .
2. Ivanchina, Emiliya, Ivashkina Elena, Nazarova Galina Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chemical Engineering Journal .-2017.-Vol. 329.-P. 262-274.

DOI: 10.17223/9785946218412/532

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОВ В СОСТАВЕ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО
КРЕКИНГА**

^{1,2}Саломатина А.А., ²Перейма В.Ю., ²Сайко А.В., ²Климов О.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский государственный
технический университет», Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
sillyann@mail.ru, viz@catalysis.ru

В настоящее время до 40% от общего количества товарных бензинов приходится на долю бензина каталитического крекинга (БКК) [1]. Помимо высокого содержания олефинов, обуславливающих высокое октановое число, БКК характеризуется также наличием в своем составе серы, содержание которой в товарных топливах жестко регламентируется экологическими стандартами. С целью устранения вышеуказанного недостатка БКК подвергают процессу гидроочистки, на первой стадии которого происходит селективное гидрирование диеновых углеводородов (СГД), а на второй – гидрообессеривание. Необходимость первой стадии обусловлена наличием в составе БКК диенов, имеющих склонность к полимеризации и способствующих закоксуыванию основного катализатора гидроочистки, и, как следствие, снижению срока его эксплуатации. Однако в России процесс СГД БКК осуществляется исключительно с использованием импортных катализаторов.

В данной работе предложен метод приготовления никель-молибденовых катализаторов селективного гидрирования диеновых углеводородов в составе бензина каталитического крекинга и проведено изучение влияния их состава на каталитические характеристики.

В ходе данной работы методом пропитки был приготовлен ряд NiMo/Al₂O₃ катализаторов СГД БКК с различным соотношением Ni/Mo. Приготовленные катализаторы были испытаны в процессе СГД в бензиновой фракции каталитического крекинга (диапазон температур кипения 30-210 °С). Содержание диолефинов в сырье и гидрогенизате определялось методом газовой хроматографии и методом определения диенового числа нефтепродуктов с помощью реакции присоединения малеинового ангидрида (метод UOP 326). Компонентный углеводородный состав сырья и гидрогенизата определялся методом ASTM D6730.

На основании полученных данных можно заключить, что среди протестированных образцов с увеличением соотношения Ni/Mo наблюдается увеличение активности в превращении диенов. Наибольшая активность наблюдается при соотношении Ni/Mo, равном 1,5. В то же время увеличение соотношения активных металлов в условиях проведения испытаний практически не влияет на степень гидрирования моноолефинов а, следовательно, и на октановое число получаемого гидрогенизата. Таким образом, при увеличении соотношения Ni/Mo также отмечено увеличение селективности процесса гидрирования диолефинов в БКК.

Использование катализатора с оптимизированным составом в процессе СГД обеспечивает степень удаления диеновых углеводородов более 85% (снижение диенового числа с 4,3 до 0,6), что позволяет получать продукт, удовлетворяющий требованиям к сырью процесса селективного гидрообессеривания БКК.

1. Brunet S. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review / S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl // Applied Catalysis A: General. – 2005. – 278. P. 143-172.

DOI: 10.17223/9785946218412/533

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ УСТАНОВКИ РИФОРМИНГА НА
ПАВЛОДАРСКОМ НПЗ**

¹Дюсова Р.М., ²Сейтенова Г.Ж., ¹Чузлов В.А., ¹Иванчина Э.Д.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, Павлодар, Казахстан
riza92@bk.ru, gaini-chemistry@mail.ru

Прогнозирование процессов является одним из важнейших этапов математического моделирования. Современные Pt-Re-катализаторы позволяют получить высокооктановый катализат с ИОЧ 96-98 при селективности 87-90 % мас. Однако неизбежно возникает вопрос об их стабильности в процессе эксплуатации, которая определяется углеводородным составом перерабатываемого сырья, технологическим режимом и конструкционными особенностями реакторного блока. Физико-химическая модель процесса позволят определять оптимальные технологические условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья, обеспечивающие повышение эффективности за счет сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора, т.е. осуществлять оптимизацию работы промышленного реактора при различных режимах его эксплуатации.

Таблица 1 – Прогноз на модели работы установки Л-35-11/600 при загрузке катализатора RG-682

Перераб. сырьё т.	496224,00	988974,00	1564074,00
Активность	0,93	0,87	0,80
Температура входа	485,00	491,00	498,00
Степень ароматизации	19,83	19,79	19,91
Ароматика, %вес.	59,25	59,21	59,33
Кокс, %вес.	2,50	4,97	7,89
Расход сырья м3/ч	75,00		
Пар/(Нафт+Аром)	1,36		
н-Пар/и-Пар сырьё	0,98		
Кратн. цирк. м3/м3	1333,30		
Степень изомеризации	49,00		
Октановое число о.ч.и.	96,00		
Число крекинга	1,90		

В настоящее время с этой целью в лучшем случае применяются эмпирические модели. Это не соответствует той огромной проблеме, которую создает дезактивация катализаторов на основе драгметаллов. Прогнозирование скорости дезактивации катализатора в зависимости от режимов его эксплуатации возможно только на основе кинетических закономерностей каталитического процесса. Так, срок окупаемости загрузки нового катализатора риформинга бензинов соизмерим с длительностью сырьевого цикла. Если это преумножить на все установки, то это – миллиардные убытки, что делает дезактивацию катализатора главной проблемой ресурсосбережения.

1. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. Институт катализа им. Г.К. Борескова. – М: Наука. – 2001 – 333 с.
2. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – 12. – С. 52–55.

DOI: 10.17223/9785946218412/534

**ВЛИЯНИЕ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НА ДЕПАРАФИНИЗАЦИЮ НЕФТЕЙ
СЖИЖЕННЫМ ГАЗОМ**

Можайская М.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г., Головки А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

В работе проведена очистка нефти сжиженным углеводородным газом от компонентов образующих АСПО. Определены оптимальные режимы депарафинизации нефти. В качестве объекта исследования взята высокопарафинистая нефть (9,3 % мас.) с содержанием смол 1,7 % и асфальтенов 1,2 % мас. Для выявления оптимального соотношения нефть:сжиженный газ выполнены эксперименты при соотношениях объемов загружаемых в реактор нефти и сжиженного газа от 1:1 до 1:5. Температура процесса во всех экспериментах поддерживалась минус 25 °С. Оптимальным выбрано соотношение 1:3, т.к. при соотношениях 1:1 и 1:2 образуются мелкие кристаллы парафина, трудно отделяемые от жидкой фазы, что затрудняет фильтрование. Увеличение расхода сжиженного газа до 1:5 приводит к незначительному увеличению очищенной нефти и является нецелесообразным.

Влияние температуры на качество очистки сырья изучали в интервале от 0 °С до минус 25 °С и при соотношении нефть:сжиженный газ равном 1:3. При температурах 0 и -5 °С образуется трудно фильтруемая мелкодисперсная взвесь, содержащая большое количество низкомолекулярных УВ (до C₁₆). Оптимальной выбрана температура -25 °С. При этой температуре происходит максимальное осаждение высокомолекулярных УВ состава C₁₇-C₅₇.

Для установления влияния состава нефти на осадкообразование в процессе очистки сжиженным газом были проведены эксперименты на нефтях с различным содержанием смол, асфальтенов и твердых парафинов. В высокопарафинистых нефтях их содержание колеблется от 9,3 до 15,1 %, в парафинистых оно составляет 5,0-6,9 % и малопарафинистая нефть содержит 1,7 % мас.

Для оценки влияния содержания смол и асфальтенов на образование осадка в процессе низкотемпературной очистки нефти были использованы соотношения смолы/парафины и асфальтены/парафины. Наибольшее количество осадка выделяется из высокопарафинистых нефтей. В этих нефтях выход осадка снижается при увеличении соотношения смолы/парафины. Вероятно, смолы, являясь естественными поверхностно-активными веществами, замедляют процесс кристаллизации твердых углеводородов. Влияние количества асфальтенов на выход осадка для высокопарафинистых нефтей не прослеживается.

Парафинистые нефти различаются по количеству образовавшихся осадков в 2,5 раза. В обеих нефтях соотношение смолы/парафины, примерно равное и имеет значения 1.2 -1.3. Но эти нефти различаются по соотношению асфальтены/парафины почти в 2 раза.

Количество осадка, выделившегося из малопарафинистой соболиной нефти незначительно (3,9 % мас.) по сравнению с остальными нефтями. В этой нефти количество смол и асфальтенов, приходящееся на единицу массы парафинов, самые высокие среди изученных нефтей - 2.5 и 0.65 соответственно.

Вещественный состав полученных очищенных нефтей и осадков показал, что в процессе очистки сжиженным газом происходит полная деасфальтенизация. Это обусловлено использованием сжиженной пропан-бутановой смеси, в которой асфальтены не растворимы. Около 50 % смол, содержащихся в исходных нефтях, осаждаются с твердыми углеводородами и асфальтенами.

Таким образом, показано, что помимо твердых парафинов на процесс осадкообразования оказывают влияние присутствующих в нефтях смолы и асфальтены: чем выше в изученных нефтях соотношение смолы/парафины и асфальтены/парафины, тем ниже количество выделившегося осадка. Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № НИОКТР АААА-А17-117030310199-1

DOI: 10.17223/9785946218412/535

ПРОИЗВОДСТВО КОМПОНЕНТОВ ЗИМНЕГО И АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Быкова В.В., Белинская Н.С.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
tpr@tpru.ru*

Введение. Для России в связи с особенностями климатических условий и географического положения возникла необходимость в производстве большего объема зимнего и арктического дизельного топлива с улучшенными характеристиками. Была поставлена цель исследовать процесс производства зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации. Теория процесса депарафинизации: Основные реакции процесса гидродепарафинизации включают гидрокрекинг длинноцепочечных молекул *n*-парафинов C₁₇-C₂₇ и изомеризацию *n*-парафинов C₅-C₁₆ – эти превращения имеют наибольшее значение. Молекулы *n*-парафинов обладают положительными значениями температуры застывания, что неприемлемо для топлива высокого качества. Продуктами процесса являются низкокипящие *n*-парафины C₁₀-C₁₃, углеводороды изостроения, моноциклические ароматические углеводороды [1].

Исследование влияния температуры на процесс каталитической депарафинизации. Исследование влияния температуры показало, что, увеличивая температуру процесса депарафинизации, содержание *n*-парафинов в продукте уменьшается, т.к. скорость процесса увеличивается и большее количество парафинов подвергаются превращению в реакции гидрокрекинга. Предельная температура фильтруемости также снижается, что обусловлено прямопропорциональной зависимостью между количеством *n*-парафинов и предельной температурой фильтруемости.

Исследование влияния состава сырья на процесс каталитической депарафинизации. С увеличением температуры выкипания в разных фракциях сырья содержание *n*-парафинов снижается. Так как содержание *n*-парафинов в продукте уменьшается, то предельная температура фильтруемости продукта будет снижаться.

Исследование влияния активности катализатора на процесс депарафинизации. С увеличением объема переработанного сырья активность катализатора снижается, т.к. содержание кокса на катализаторе увеличивается.

Оптимизация в зависимости от состава сырья и активности катализатора. При уменьшении активности катализатора увеличивается температура процесса депарафинизации, то есть при меньшей активности катализатора необходимо повысить температуру процесса депарафинизации для получения ДТ с требуемой предельной температурой фильтруемости.

Заключение. В результате изучения процесса производства зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации было исследовано влияние технологических параметров на данный процесс. В результате работы были подобраны оптимальные температуры процесса каталитической депарафинизации для получения компонента дизельного топлива с предельной температурой фильтруемости –26 °С согласно ГОСТ 32511-2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00585 «Исследование физико-химических закономерностей и разработка нестационарной математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти».

1. Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Влияние кратности циркуляции водородсодержащего газа на активность катализатора депарафинизации // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 2 (115). – С. 8-12.

DOI: 10.17223/9785946218412/536

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫЖИГА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОДАЧЕ ВОЗДУХА В РЕАКТОРЫ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ**

¹Кокшаров А.Г., ²Чузлов В.А., ²Иванчина Э.Д.

¹ООО «КИНЕФ», 187110, Кириши, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», Томск, Россия
koksharov_a@kinef.ru, chuvva@tpu.ru

Процесс каталитического риформинга для большинства нефтеперерабатывающих производств России – базовый вариант производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов. На некоторых производствах мощности по риформированию достигают 17 – 24% от мощности первичной переработки, в среднем по России это значение составляет около 11 %.

При этом непрерывно осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок. Добиться эффективности протекания промышленного процесса возможно как непрерывным мониторингом технологического режима и обеспечением протекания химических реакций в области допустимого коксообразования по всему объему работающего катализатора, так и реконструкцией технологической схемы реакторного блока. Оба эти варианта являются многофакторной задачей, решить которую наиболее эффективно в условиях действующего производства большой единичной мощности возможно практически только с применением метода математического моделирования.

Быстрая и необратимая дезактивация катализаторов риформинга, платформинга, каткрекинга фракций природных углеводородов приводит к существенному росту затрат на покупку и перегрузку дорогих контактов, особенно в случае катализаторов, содержащих благородные металлы (родий, платина, палладий). При этом с созданием и применением математических моделей, разработанных на основе данных, полученных в лабораторных условиях, для интенсификации и прогнозирования нефтехимических процессов предложено использовать данные, полученные на промышленных установках с учётом специфики технологии данного процесса, конструкции реактора, разнообразия используемого сырья.

Реконструкция установок большой единичной мощности в масштабах промышленного производства и перевод их на работу с непрерывной регенерацией катализатора является неэффективным решением, из-за их удельного объема в прибыли предприятия. Таким образом, актуальным является решение научной задачи повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов в циркуляционном контуре реактор-регенератор, а эффективность режимов работы вспомогательного оборудования (теплообменники, насосы, компрессоры) зависит от взаимного влияния процессов эксплуатации и регенерации на активность, селективность и стабильность Pt-катализаторов. Разработанный программный модуль «Регенерация» позволяет определить структуру и количество кокса на катализаторе.

Скорость подачи воздуха в реакционную зону при выжиге определяется количеством и составом кокса. Впервые показана минимизация энергетических затрат за счет выбора режима компрессорного оборудования в зависимости от объема и углеводородного состава переработанного сырья.

DOI: 10.17223/9785946218412/537

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА

^{1,2}Лушикова А.Е., ²Столярова Е.А., ²Климов О.В., ²Герасимов Е.Ю., ²Ларина Т.В., ²Чесалов Ю.А., ²Носков А.С.

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск, Россия
lae@catalysis.ru

Гидроочистка является одним из основных процессов нефтепереработки, при котором происходит удаление серо- и азотсодержащих примесей из топлива.

Данная работа направлена на изучение влияния соотношения Co и Ni в триметаллических катализаторах на физико-химические характеристики катализатора и конверсию процессов гидрообессеривания и гидродеазотирования, а также их сравнение с биметаллическими катализаторами.

Носителем являлся γ -Al₂O₃, предварительно приготовленный в виде экструдатов-трилистников диаметром 1,5 мм. На его основе были синтезированы CoNiMoP-катализаторы с различным атомным отношением Co:Ni: 1:0, 3:2, 1:1, 2:3 и 0:1 соответственно.

Удельная поверхность для всех катализаторов близка и в среднем равна 150 м²/г. Также высчитывалась доля эффективного объема пор диаметром 70-130 Å, где согласно литературным данным реакции гидрообессеривания проходят эффективнее всего [1]: для всех образцов она превысила 50%.

Катализаторы в виде фракции 0,5-0,25 мм были предварительно газофазно сульфидированы и испытаны в процессе гидроочистки модельной смеси следующего состава: 2500 ppm серы (дибензотиофен), 200 ppm азота (хинолин), 5 % мас. нафталина в ундекане. Условия проведения испытаний: T=270°C, P= 35 атм., объемная скорость подачи сырья = 80 ч⁻¹, отношение H₂/сырьё = 500 нм³/м³.

Для определения морфологии частиц активного компонента катализаторов использовались микрофотографии, полученные методом ПЭМВР. Для всех образцов средняя длина частиц составила - 2,3 нм, среднее число слоев в пакете -1,6, среднее число слоев на 100 нм² – 5,5. Методом ПЭМВР влияния соотношения Co и Ni на морфологию не выявлено.

По положению пиков на УФ- и Рамановских спектрах высушенных образцов установлено, что во всех катализаторах Mo находится в гексагональном окружении, Co²⁺ в тетраэдрическом, а Ni²⁺ имеет октаэдрическое окружение, что согласуется с литературными данными [1]. Смещение полос поглощения Co можно связать с взаимным влиянием электронных плотностей Ni и Co друг на друга. Исходя из этого предполагается образование гибридных CoNiMoS-фаз при последующем сульфидировании, подобных приведённым в статье [2].

Хроматографический анализ жидких продуктов показал увеличение конверсии дибензотиофена с увеличением количества Ni в катализаторе, достигая максимального показателя в 35% для CoNi(0:1)MoP/Al₂O₃. Максимальное значение удаления азота в 71% у катализатора CoNi(1:0)MoP/Al₂O₃. Такая разница конверсий серы и азота объясняется конкуренцией процессов гидрообессеривания и гидродеазотирования.

Был проведён расчёт констант скоростей гидрообессеривания дибензотиофена. Также посчитаны значения TOF исходя из результатов ПЭМВР и данных хроматографического анализа. Максимальная константа скорости реакции обессеривания дибензотиофена и максимальное значение TOF принадлежат CoNi(0:1)MoP/Al₂O₃.

1. Lauritsen J.V., Kibsgaard J. et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // J. Catal. -2007. –V.249 –P.218–231.
2. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S./Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo trimetallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil.// Catalysis Today.2017-V. 291. –P. 160-171.

DOI: 10.17223/9785946218412/538

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ОСАЖДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ
ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ**

Петренко Т.В., Герасимова Н.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
canc@ipc.tsc.ru*

Асфальтены оказывают существенное влияние на стабильность нефтяной дисперсной системы (НДС). Их осаждение связано с её составом и содержанием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Для повышения коллоидной устойчивости нефти и уменьшения негативных последствий, вызванных выпадением асфальтенов, можно использовать природные ингибиторы осаждения, например, нефтяные смолы. Со смолами связана основная масса нефтяных ГАС. Важное место среди них занимают азотсодержащие основания (АО) и кислородсодержащие кислые соединения (КС), проявляющие поверхностно-активные свойства. Особый интерес представляет исследование процессов структурирования асфальтенов высокопарафинистых нефтей. Для них характерно участие в образовании асфальтосмолопарафиновых отложений, снижающих эффективность использования технологического оборудования при добыче, транспорте и переработке нефти.

Гетероатомные соединения высокопарафинистых нефтей отличаются по составу от аналогичных компонентов малопарафинистых нефтей [1]. Среди них преобладают высокомолекулярные соединения с сильно развитым алкильным замещением, а типичные для малопарафинистых нефтей слабоалкилированные высокомолекулярные соединения присутствуют в подчиненном количестве.

В докладе приводятся результаты изучения устойчивости к осаждению асфальтенов высокопарафинистой нефти в присутствии смол, АО и КС.

Для определения агрегативной устойчивости асфальтенов использовали спектрофотометрический метод, позволяющий фиксировать стадию флокуляции асфальтенов по увеличению оптической плотности в видимой области. Измерения осуществляли на спектрофотометре UVIKON–943 с автоматической записью изменения оптической плотности во времени при длине волны 650 нм.

В работе использовали типичную высокопарафинистую малосмолистую (содержание твердых парафинов – 9,2, смол – 6,5, асфальтенов – 1,2 % мас.) нефть. Смолы получали из деасфальтенизированной нефти с помощью метода жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на оксиде кремния, после предварительного элюирования компонентов масел. АО извлекали из деасфальтенизированной нефти с привлечением методов осаждения газообразным хлористым водородом, и ЖАХ на оксиде кремния, импрегнированном соляной кислотой; КС выделяли с применением метода ЖАХ на оксиде кремния, импрегнированном щелочью.

На основании результатов исследования устойчивости к осаждению асфальтенов из высокопарафинистой нефти установлено: высокомолекулярные АО с сильно развитым алкильным замещением способствуют выпадению асфальтенов; смолы и КС являются ингибиторами процесса осаждения асфальтенов; ингибирующая способность смол снижается в присутствии избытка АО с сильно развитым алкильным замещением.

1. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н. Азотистые основания и кислые соединения в высокопарафинистых нефтях // Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета: «Проблемы геологии и освоения недр» – Томск, 04–08 апреля 2016 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016, Т. II. – С.456–458.

DOI: 10.17223/9785946218412/539

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СЛОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ НЕФТЕЙ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Салих С.И.Ш., Мухаматдинов И.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
iimuhamatdinov@gmail.com*

Исследованы асфальтены, выделенные из нефти Ашальчинского месторождения и продуктов каталитического акватермолиза в присутствии катализатора и донора водорода методом ступенчатой экстракции. Получены 6 фракций асфальтенов (А1–А5 и карбено-карбоиды). В процессе каталитического акватермолиза наблюдается повышение содержания легких фракций (насыщенные углеводороды) в результате интенсификации деструктивного гидрирования, преимущественно по наименее прочным –С–S–С– связям в молекулах смол и асфальтенов. По результатам исследований обнаружено явление перераспределения между фракциями асфальтенов, экстрагируемыми растворителями различного состава и растворяющей силы, а так же снижение средней молекулярной массы асфальтенов под действием катализатора для каждой из фракций.

В мировой структуре углеводородных ресурсов постоянно увеличивается доля трудноизвлекаемых запасов, к которым в частности относятся высоковязкие нефти (ВВН) и природные битумы (ПБ). Запасы последних в несколько раз превышают запасы легких и маловязких нефтей и являются важнейшей частью сырьевой базы нефтяной отрасли как в России, так и в ряде других нефтедобывающих стран мира. Поэтому разработке залежей таких неконвенциональных ресурсов уделяется все большее внимание. Добыча сырья осложняется большим числом проблем, связанных с высоким содержанием в нем высокомолекулярных углеводородных и гетеросодержащих соединений, такие как асфальтены. Содержание асфальтенов в нефти могут значительно влиять на свойства нефти, что затрудняет процесс добычи, переработки и транспортировки.

Образцы нефти (5-10 г) после предварительной обработки горячим изооктаном (200 мл) на бумажном фильтре, помещенном в экстрактор аппарата Сокслета, последовательно обрабатывали смесями изопропилового спирта и бензола, содержащими 20, 40, 60, 80 % последнего, и чистым бензолом. Данные растворители характеризуются близкими температурами кипения (изопропиловый спирт – 82 °С, бензол – 80 °С) и постепенным увеличением растворяющей силы, причем в отличие от бензола изопропиловый спирт совершенно не растворяет асфальтены. Результаты параллельных разделений одной и той же нефти воспроизводились с относительной ошибкой 10-15 %, т.е. вполне удовлетворительны [1,2].

По результатам ЯМР-спектров, в первую очередь, уменьшается средняя длина цепи (MCL) при каталитическом воздействии в 15 раз у А1, принятой за сольватную оболочку и почти в 13 раз у А2. Происходит разрыв связей С-О и С-S в боковых связях ароматических и алициклических углеводородов, увеличивается содержание (в %) первичного (C_p) и суммы вторичного и четвертичного (C_{sq}) углерода и уменьшается содержание третичного (C_t) и ароматического углерода (C_{ar}).

В работе обнаружено явление перераспределения между фракциями асфальтенов, экстрагируемыми растворителями различного состава и растворяющей силы и снижение средней молекулярной массы асфальтенов для каждой из фракций.

1. Салих И.Ш.С., Мухаматдинов И.И., Гарифуллина Э.И., Вахин А.В. Изучение фракционного состава асфальтенов тяжелого углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. - 2018. - №1. - С. 29-32.
2. Salih I.Sh.S., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Garifullina E.I. Fractional composition of heavy oil as-phaltenes of Volga-Ural petroleum province // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference- SGEM 2017. - V. 17. - Is. 15. - PP. 485-492.

DOI: 10.17223/9785946218412/540

КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ WC/Ni-Cr

Свириденко Н.Н., Головки А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
dark_elf26@mail.ru

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. Основной причиной этого является – низкая рентабельность их освоения, что обусловлено особенностями их состава и свойств [1].

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими значениями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью, что приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной, по классическим схемам, нефтепереработке. 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 [2]. Цель данной работы – изучить трансформацию смол и асфальтенов тяжелой нефти после проведения каталитического крекинга.

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Зюзеевского месторождения. Данный объект является высокосернистым (содержание серы 4,53 %), с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (31,8 % мас.), атомное отношение Н/С составляет – 1,69. Так же в данном объекте содержится небольшое количество светлых фракций, выкипающих в интервале нк-200 °С и 200-360 °С – 13,5 и 17,3 % соответственно.

В таблице 1 показан состав продуктов крекинга и каткрекинга (0,15 % мас. добавки). Видно, что добавка WC/NiCr способствует более глубокой деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, за счет чего выход фракций, выкипающих до 360 °С увеличился на 39,8 % по сравнению с исходной нефтью и на 19,0 % мас. по сравнению с термкрекингом.

Таблица 1. Фракционный и вещественный состав продуктов термо- и каткрекинга нефти, при продолжительности 80 минут и температуре 450°С

Объект	Содержание, % мас.							
	Жидкость			Газ	«Кокс»	Фракционный		
	Масла	Смолы	Асфальтены			нк-200°С	200-360°С	>360°С
Исх. нефть	68,2	22,5	9,3	0,0	0,0	13,5	17,3	69,2
Крекинг	76,7	10,3	4,6	5,0	3,4	23,0	28,6	40,0
Кат.крекинг	76,5	8,1	3,2	6,9	5,3	34,9	35,7	17,2

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117030310199-1

1. Каюкова Г.П. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах / Петров С.М., Успенский Б.В. – М.: ГЕОС. 2015. – 343 с.
2. Грачёв И.Д. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений [Электронный ресурс] // Экологический вестник России: научно-практический журнал. 2013.

DOI: 10.17223/9785946218412/541

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРЕКИНГА НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫКУУМНОГО ОСТАТКА

Свириденко Н.Н., Акимов А.С., Головко А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
dark_elf26@mail.ru*

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд. т [1]. Большими запасами природных битумов располагают Канада и Венесуэла, значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. По разным оценкам на территории Российской Федерации сосредоточено от 30 до 75 млрд. т тяжелой нефти и природных битумов [1]. Выработка месторождений легких и средних нефтей делает неизбежным все большее вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья [2]. Не менее актуальной проблемой в области нефтепереработки является повышение глубины переработки нефти за счет повышения эффективности процессов переработки вторичного нефтяного сырья (мазут, гудрон, крекинг-остатки и т. д.) [2]. Цель данной работы заключалась в изучении трансформации компонентов гудрона в зависимости от условий термического процесса.

В качестве объекта исследования была гудрон, выделенный из нефти Зюзеевского месторождения. Данный гудрон является высокосернистым ($S=6,43\%$), с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов ($68,3\%$ мас.). Коксуемость по Конрадсону составила $24,15\%$. Крекинг проводили при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности от 5 до 45 минут. В качестве каталитической добавки использовалась WC/NiCr и её количество составило $0,1\%$ мас. Оптимальной продолжительностью, при которой наблюдается высокая деструкция и выход светлых фракций при невысоких выходах побочных продуктов, является 15 минут.

В таблице 1 показан состав продуктов крекинга и каткрекинга гудрона. Видно, что добавка WC/NiCr способствует замедлению образования газообразных продуктов и асфальтенов. За счет этого в составе жидких продуктов при каталитическом крекинге образуется $49,5\%$ мас. фракций, выкипающих до $360\text{ }^\circ\text{C}$, что на $8,4\%$ мас. больше, чем при термкрекинге.

Таблица 1. Фракционный и вещественный состав продуктов термо- и каткрекинга гудрона, при продолжительности 15 минут и температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$

Объект	Содержание, % мас.							
	Жидкость			Газ	«Кокс»	Фракционный		
	Масла	Смоли	Асфальтены			нк- $200\text{ }^\circ\text{C}$	$200\text{-}360\text{ }^\circ\text{C}$	$>360\text{ }^\circ\text{C}$
Исх. нефть	41,7	37,8	20,5	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Крекинг	56,5	9,6	4,3	12,9	16,7	16,3	24,8	29,3
Кат.крекинг	60,3	9,3	3,8	9,6	16,7	19,8	29,7	24,0

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117030310199-1

1. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей // ЭКО. – 2012. – №. 1. – С. 35–40.
2. Капустин В.М., Чернышева Е.А. Современное состояние и перспективы развития процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 9–10. – С. 20–24. 2.

DOI: 10.17223/9785946218412/542

СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ОКИСЛЕННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

jiosephe@gmail.com

Окислительное обессеривание нефтепродуктов основано на модифицировании функциональных групп сернистых соединений. Данный метод характеризуется простотой разделения образующихся полярных производных (сульфонов и сульфоксидов) и углеводородов, в смеси с которыми они находятся [1]. При окислении атома серы C-S связь становится менее прочной и легче поддается деструкции при температурной обработке [2].

В качестве объекта исследования выбран высокосернистый вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ (содержание серы 2,04 % мас.). Окисление вакуумного газойля проводили смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты (продолжительность окисления 90 мин, мольное отношение $H_2O_2:HCOOH = 3:4$, $S_o:H_2O_2 = 1:5$). Водную фазу удаляли декантацией, далее полученные образцы подвергали хроматографическому разделению [3]. Неполярные компоненты (НП) смывались с силикагеля гексаном, концентрат окисленных ароматических и серосодержащих соединений – спирт-бензольной смесью. Крекинг вакуумного газойля и продуктов окисления проводили в среде воздуха при температуре 500 °С, с различной продолжительностью процесса.

Установлено, что отдельная термообработка неполярных (НП) и полярных компонентов (ПП) приводит к получению более качественных, чем при крекинге окисленного вакуумного газойля (ОВГ), продуктов: удается увеличить выход фракций, выкипающих до 200 °С и фракции 200-360 °С на 16 и 30 % отн. соответственно при значительно меньшем газообразовании (таблица 1). Степень удаления серы при этом также выше, чем при крекинге неразделенного окисленного вакуумного газойля (ОВГ) – на 13 % отн. Стоит отметить, что данный результат достигается при вдвое меньшей продолжительности термообработки.

Таблица 1 – Состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля

Образец	Содержание, % мас.							
	Газ	Жидк / S_o	Кокс	Масла	Смолы	Асф.	Н.К. –200	200 – 360
ВГ	–	100,0 / 2,04	–	91,3	8,6	0,1	отс.	18,51
500 °С, 60 мин								
ОВГ	18,4	79,3 / 0,62	2,3	70,1	7,9	1,3	24,4	29,1
500 °С, 30 мин								
НП	5,6	94,3 / 0,28	0,1	92,3	1,9	0,1	33,7	43,3
ПП	20,5	62,6 / 1,76	16,9	45,7	13,2	3,7	12,5	22,0
Σ с учетом выхода компонента	9,4	86,2 / 0,55	4,4	80,3	4,8	1,0	28,3	37,8

1. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review / В. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // Catalysis Science & Technology. – 2011. – №1. – P. 23–42.
2. Javadli, R. Desulfurization of heavy oil / R. Javadli, A. de Klerk // Applied Petrochemical Research. – 2012. – Vol. 1. – № 1-4. – P. 3-19.
3. Иовик Ю.А. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля / Ю.А. Иовик, Е.Б. Кривцов, А.К. Головкин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 78-79.

DOI: 10.17223/9785946218412/543

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОГО *n*-АЛКАНА НА УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очеретько А.Н.

*¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
ks@ipc.tsc.ru*

Непрекращающийся рост мирового потребления углеводородных ресурсов, в частности, природных, попутных нефтяных газов, а также биогаза [1], обосновывает поиск новых эффективных методов удаления содержащегося в них сероводорода. В современной промышленности для решения этой задачи преимущественно используются абсорбционные методы и процесс Клауса [2]. При этом необходимость предварительного выделения сероводорода снижает общую эффективность процессов и ограничивает поиск новых способов подготовки углеводородных газов. Это объясняет значительно возросший в последнее десятилетие интерес исследователей к плазмохимическим методам конверсии сероводорода [3], которые позволяют удалять его без применения катализаторов и химических реагентов, в одну стадию при атмосферном давлении и комнатной температуре.

В работе [4] авторами показана принципиальная возможность эффективного удаления сероводорода из метана с образованием высокомолекулярных сераорганических соединений под действием барьерного разряда (БР). Анализ возможного механизма процесса показал, что образование полисульфидных органических соединений происходит на поверхности электродов реактора, а газофазные реакции преимущественно завершаются на стадии образования алкилсульфидов и элементной серы S₂. Ингибирование химических процессов на поверхности электродов реактора позволит управлять направлением реакции и составом конечных продуктов. Ранее авторами было показано [5], что добавка жидких углеводородов в поток углеводородных газов предотвращает протекание химических реакций на поверхности электродов реактора в процессе их превращения в БР.

В настоящей работе исследован процесс удаления сероводорода из метана с добавками жидких *n*-алканов C₆-C₈ в плазме барьерного разряда.

Установлено, что образованию высокомолекулярных полисульфидных соединений способствует недостаток жидкого углеводорода в исходной смеси, тиолы и алкилсульфиды формируются в избытке жидкого углеводорода. На основании предполагаемого механизма превращений предложен способ управления процессом.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, проект V.44.3.1.

1. BP Statistical Review of World Energy. – 2018. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html> (дата обращения 02.04.2019)
2. Yildirim Ö., Kiss A.A., Hüser N., Leßmann K., Kenig E.Y. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities // Chemical engineering journal. – 2012. – V. 213. – P. 371–391
3. Fridman A. Plasma Chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008. – 978 p.
4. Кудряшов С.В., Очеретько А.Н., Рябов А.Ю., Кривцова К.Б., Щеголева Г.С. Очистка метана от сероводорода в барьерном разряде // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 491–495.
5. Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane // Plasma chemistry and plasma processing. – 2011. – V. 31. – P. 649–661.

DOI: 10.17223/9785946218412/544

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА НЕОКИСЛИТЕЛЬНУЮ
КОНВЕРСИЮ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ**

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очеретько А.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

ks@ipc.tsc.ru

В последние годы в связи с ростом дефицита легкодоступных нефтяных ресурсов значительно возрос интерес к использованию метана – основного компонента природного газа – не только как топлива, но и в качестве сырья для нефтехимических процессов. Однако до сих пор актуальной задачей разработки эффективной технологии конверсии метана в ценные нефтехимические продукты остаётся преодоление его высокой химической стабильности. Применение низкотемпературной плазмы электрических разрядов, в частности барьерного, для активации химических превращений метана позволяет решить указанную проблему.

Неокислительная конверсия метана, осуществляемая в барьерном разряде (БР) в присутствии воды, ранее предложенная авторами настоящей статьи [1], позволяет получать наряду с водородом газообразные углеводороды и жидкие алканы C_5 - C_{10} преимущественно изомерного строения. Пары воды в разрядной зоне реактора подавляют нежелательное образование полимерных отложений на поверхности электродов реактора, способствуя эффективному выводу продуктов из разрядной зоны реактора. Результаты такой обработки метана в плазме БР [1, 2] значительно отличаются от результатов по обработке в низкотемпературной плазме различных разрядов только газообразных углеводородов без добавок [3, 4].

В данной работе изучено влияние состава исходной реакционной смеси на неокислительную конверсию метана с добавкой воды в БР.

Установлено, что повышение объёмного расхода воды с 1,3 до 6 $см^3/ч$ не оказывает заметного влияния на конверсию метана, а также на содержание водорода и этана в газообразных продуктах реакции. Наблюдается рост содержания пропана и бутанов, а суммарное содержание этилена и пропилена в продуктах снижается. Увеличение объёмного расхода метана с 5 до 60 $см^3/мин$ приводит к снижению конверсии метана с 29,3 до 6,2 об. % и энергозатрат на его превращение с 88,3 до 34,7 эВ/молекула, а также сопровождается снижением скорости образования газообразных алканов и олефинов.

Экспериментальные данные подтверждают полученные ранее с использованием математической модели предположения о механизме и кинетике процесса неокислительной конверсии метана в БР.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, проект V.44.3.1.

1. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Conversion of hydrocarbon gases in dielectric barrier discharge in the presence of water // High energy chemistry. – 2017. – V. 51. – No 2. – P.128–131.
2. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Simulation of the kinetics of methane conversion in the presence of water in a barrier discharge // High energy chemistry. – 2018. – V. 52. – No 2. – P.167–170.
3. Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G.D. Direct methane-to-ethylene conversion in a nanosecond pulsed discharge // Fuel. – 2018. – V. 222. – P.705–710.
4. SriBala G., Michiels D., Leys Ch., Geem K.M.V., Marin G.B., Nikiforov A. Methane reforming to valuable products by an atmospheric pressure direct current discharge // Journal of cleaner production. – 2019. – V. 209. – P.655–664.

DOI: 10.17223/9785946218412/545

**ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ДОБАВОК НА ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ
ГУДРОНА В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Сурков В.Г., Можайская М.В., Певнева Г.С., Головки А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sanc@ipc.tsc.ru*

Изучено влияние твердофазных добавок на превращения асфальтенов гудрона при механохимическом воздействии (МО).

МО выделенных из гудрона асфальтенов проводили на установке АГО-2М в среде аргона при 80 °С в течение 30 минут. В качестве твердофазной добавки использовали кварц с размером частиц 3-5 мм и оксид алюминия (γ фаза) с размером частиц 70-100 мкм. Соотношение асфальтены : твердая фаза составляло 1 : 15. Вещественный состав МО образцов определяли общеизвестными методами. Асфальтены, выделенные из исходного гудрона и продуктов механообработки, подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по методике ИХН СО РАН.

В процессе МО асфальтенов без твердофазных добавок газообразные продукты не образуются, а продукты МО полностью растворимы в хлороформе. В присутствии твердой фазы – кварца и оксида алюминия - значительная часть механообработанных асфальтенов уплотняется, образуя нерастворимые в хлороформе карбены и карбоиды (\square 58 % мас.). Кроме того МО асфальтенов с добавками приводит к образованию газообразных углеводородов (УВ) и водорода, что является свидетельством деструкции асфальтенов. В присутствии Al_2O_3 интенсивность процесса газообразования выше, чем в присутствии кварца, что очевидно связано с более высокой сорбционной способностью Al_2O_3 .

Растворимые в хлороформе продукты МО асфальтенов содержат 96,1 % мас. асфальтенов, 2,6 % мас. смол и 1,3 % мас. масел, что свидетельствует о частичной деструкции асфальтенов при МО. В растворимых продуктах МО асфальтенов в присутствии кварца снижается содержание асфальтенов (81,8 % мас.) и существенно увеличивается количество смол (15,8 % мас.) по сравнению с МО без добавок. Добавка Al_2O_3 при МО асфальтенов способствует более глубокому протеканию реакций деструкции, о чем свидетельствует снижение на 35 % количества асфальтенов и увеличение содержания смол (19,6 % мас.) и масел (19,0 % мас.) по сравнению с кварцем.

Структурные характеристики асфальтенов исходного и МО гудрона практически идентичны. Средняя молекулярная масса 1283 и 1340 а.е.м., количество структурных блоков 4, содержание углерода в ароматических (13,8 и 14,2), насыщенных (15,2 и 14,8) и алифатических (1,3 и 1,2) структурах. У асфальтенов полученных после МО в присутствии кварца снижается молекулярная масса (834 а.е.м.), снижается количество структурных блоков (2), содержания углерода в ароматических (11,9), насыщенных (11,9) и алифатических (0,9) структурах. Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе МО асфальтенов протекают не только реакции конденсации, приводящие к образованию карбенов и карбоидов, но также и реакции деструкции. Структурные характеристики асфальтенов продуктов МО асфальтенов в присутствии Al_2O_3 отличаются от таковых для исходных асфальтенов. Они являются трехблочными, обладают меньшей молекулярной массой (1237 а.е.м.), содержание углерода в ароматических (12,8), насыщенных (14,7) и алифатических (1,2) структурах ниже, чем у исходных асфальтенов. В процессе МО асфальтенов в присутствии Al_2O_3 также как и в присутствии кварца конкурируют реакции конденсации и деструкции. Причем преобладают реакции конденсации о чем свидетельствует высокий выход нерастворимых в хлороформе продуктов – карбенов и карбоидов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № НИОКТР АААА-А17-117030310199-1

DOI: 10.17223/9785946218412/546

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГУДРОНОВ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА

Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Головки А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

john@ipc.tsc.ru

В связи с сокращением мировых запасов легких и средних нефтей возрастает потребность глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, таких как мазуты и гудроны. Остаточные нефтяные фракции содержат значительное количество высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов. Исследования химического состава и структуры нефтяных асфальтенов и смол проводятся в течение многих десятилетий. Из-за того, что они являются смесью большого числа близких по составу и свойствам соединений, до сих пор нет единого мнения о том, что представляют собой нефтяные смолы и асфальтены и почему они имеют настолько различные химические и физические свойства [1,2]. Целью данной работы является исследование изменения состава и структуры смол и асфальтенов высокосернистых гудронов в процессе крекинга.

Крекинг гудрона проводился в реакторах объемом 12 см³ при температуре 500 °С, продолжительность составляла от 15 до 60 минут. Вещественный состав гудрона и продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме. Содержание асфальтенов в образце определяли «холодным» методом Гольде. Содержание масел и смол определялось последовательным элюированием на активированном силикагеле АСК: масла – н-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в объемном отношении 1-1. Молекулярная масса смол и асфальтенов определяли криоскопией в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе «Крион». Спектры ПМР снимали на Фурье спектрометре AVANCE-AV-300.

Таблица 1 – Состав продуктов крекинга гудронов

Условия крекинга	Содержание, % мас.		ММ, а.е.м.	Распределение протонов в молекулах асфальтенов, % отн.			
	Асфальтены	Кокс		H _{ar}	H _α	H _β	H _γ
гудрон Омского НПЗ							
Исходный	1,1	0,0	2142	-	-	-	-
500 °С 15 мин	5,2	5,0	604	31,75	29,21	32,06	6,98
500 °С 60 мин	0,7	18,9	514	34,84	27,18	31,71	6,27
гудрон Новокуйбышевского НПЗ							
Исходный	5,7	0,0	718	16,6	24,7	47,6	11,1
500 °С 15 мин	6,2	0,29	761	27,47	30,49	35,72	6,32
500 °С 60 мин	0,8	16,0	635	40,65	24,80	25,61	8,94
гудрон нефти Зюзеевского месторождения							
Исходный	20,5	0,0	1552	11,44	25,40	51,95	11,21
500 °С 15 мин	8,7	17,5	686	28,57	29,71	34,29	7,43
500 °С 60 мин	0,6	37,9	-	40,82	34,69	19,59	4,90

Установлено, что при увеличении продолжительности крекинга содержание асфальтенов в объектах исследования снижается, вследствие их уплотнения с образованием кокса. Снижается молекулярная масса молекул асфальтенов, доля H_{ar} увеличивается, вероятно, вследствие отрыва алкильных заместителей, что согласуется с литературными данными [2]. Разрушение нафтеновых структур в составе молекул асфальтенов подтверждается уменьшением количества H_β в средней молекуле.

1. Кривцов Е.Б. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе аквагермализации / Ю.О. Карпов, А.К. Головки // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 86-91.

2. Seki H. Structural Change of Petroleum Asphaltene and Resins by Hydrodemetallization / F. Kumata // Energy & Fuels. – 2000. – Vol. 14. – №5. – P. 980-985.

DOI: 10.17223/9785946218412/547

**ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ ВЫЩЕЛОЧЕННОГО ЧЕРНОЗЕМА, ЗАГРЯЗНЕННОГО
УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Шаронова Н.Л., Теренжев Д.А., Фосс Л.Е., Синяшин О.Г.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук», Казань, Россия
presidium@knc.ru*

Нефтяные углеводороды являются одними из наиболее распространенных групп стойких соединений и классифицируются как приоритетные загрязнители окружающей среды [1]. Ежегодные потери нефтяных углеводородов в мире превышают 1,2 млн. тонн [2]. Загрязнение почвы нефтяными углеводородами является одним из основных источников химической деградации, обуславливающей глобальные изменения ее физико-химических и биологических свойств [3]. Суммарная площадь нефтезагрязненных земель в Российской Федерации в 2016 г. составила 6183,574 га, объем поступивших в окружающую среду нефтепродуктов – 10278,858 м³ [4]. Экологически безопасным и экономически выгодным технологическим решением, направленным на интенсификацию разложения углеводородов и восстановление почвенных экосистем, является фиторемедиация [5].

Эксперименты проводили в вегетационном домике при 1 и 3%-ном загрязнении выщелоченного чернозема девонской нефтью, дизельным топливом, керосином, смесью 1-метилнафталина и н-тридекана (массовое соотношение 1:2) при выращивании кукурузы обыкновенной сорта Нур в сосудах Варбурга (5,3 кг почвы). Продолжительность экспериментов составила 50 дней. Повторность опыта трехкратная.

При выращивании кукурузы в загрязненной почве установлено снижение содержания углеводородов в большей степени по сравнению с почвой без растений (эффект фиторемедиации). По интенсивности процесса фиторемедиации углеводородных поллютантов был установлен следующий ряд: дизельное топливо = керосин > девонская нефть > смесь индивидуальных углеводородов. Содержание углеводородов снижалось на 23-98%.

Хроматографический анализ экстрактов надземной и корневой биомассы кукурузы не выявил наличия углеводородов, что свидетельствовало об отсутствии фитоэкстракции поллютантов. На основании микробиологических анализов почвы (численность углеводородоокисляющих микроорганизмов, показатели базального и субстрат индуцированного дыхания), установлено, что в основе фиторемедиации углеводородов лежит процесс стимуляции почвенного микробиоценоза.

1. ATSDR. Total Petroleum Hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA. – 2011. – URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=424&tid=75> (дата обращения: 13.06.2019)
2. Schmidt-Etkin D. Spill occurrences: a world overview, in: M. Fingas (Ed.), Oil Spill Science and Technology. – Gulf Professional Publishing, Boston, MA, 2011. – pp. 7–48.
3. Wilton N., Lyon-Marion B.A., Kamat R., McVey K., Pennell K.D., Robbat A.Jr. Remediation of heavy hydrocarbon impacted soil using biopolymer and polystyrene foam beads // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – V. 349. P. 153–159.
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». – М: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. – 888 с.
5. Dhanwal, P. Recent Advances in Phytoremediation Technology / P. Dhanwal, A. Kumar, Sh. Dudeja [et al.] // Advances in Environmental Biotechnology. – 2017. – P. 227-241.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ.

DOI: 10.17223/9785946218412/548

К ВОПРОСУ О НЕФТЕСОРБЦИИ ВЕРХОВОГО ТОРФА СЕВЕРА РФ

Селянина С.Б., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Зубов И.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова Российской академии наук, Архангельск, Россия
gumin@fciarctic.ru

Значительная часть российских нефтегазовых месторождений сосредоточена на Севере на территориях с высокой степенью заболоченности. Добыча, транспортировка и переработка нефти сопровождаются неизбежным риском разливов и утечек, поэтому нефть и нефтепродукты считаются загрязнителями природных комплексов Арктической зоны.

Особые климатические условия Севера обуславливают специфичность верхового торфа [1]. Это может влиять на его геобарьерные свойства, в частности, на нефтесорбцию. Вместе с тем, эти вопросы изучены преимущественно для торфа южных территорий [2]. Поэтому представляется актуальным изучение нефтесорбции верхового торфа Севера РФ.

В качестве объекта исследования образцы верхового торфа мохового типа отобирали с различных глубин залегания типичного для Прибеломорской провинции Иласского болотного массива. Структурную организацию образцов исследовали микроскопически. Водопоглощение и нефтеемкость верхового торфа измеряли весовым методом [3].

Торфяная залежь достаточно однородна по ботаническому составу. Степень разложения возрастает с глубиной залегания от 0 % до 25 %. В верхних горизонтах залежи сохраняется клеточное строение растительных остатков, а ниже 75 см наблюдается значительное разрушение клеточных структур, что сопровождается уплотнением залежи, увеличением насыпной плотности торфа и снижением водопоглощения. Исследование сорбционной способности торфа по отношению к керасину от глубины залегания показало, что максимальную нефтеемкость (около 10 г/г) проявляет верхний горизонт торфяной залежи. С ростом степени разложения и уплотнением слоев за счет разрушения капиллярно-пористой структуры торфа нефтеемкость постепенно снижается с 8,5 г/г (R=5-10 %) до 4 г/г (R=20-25 %). Во всех случаях нефтеемкость торфа находится на уровне или превышает сорбционную способность промышленных нефтесорбентов.

Применительно к нефтяным фракциям наиболее эффективно происходит связывание более тяжелых малоподвижных фракций нефти, в меньшей степени средних и тяжелых фракций, таких как керосин и дизельное топливо, а также сырой нефти, наименее эффективно связываются легкие и подвижные фракции, например бензин. Анализ полученных данных указывает на то, что процесс иммобилизации торфом нефтепродуктов протекает по механизму физической адсорбции.

Таким образом, можно констатировать высокую нефтеемкость торфа месторождений Прибеломорской провинции. Процесс связывания торфом нефтепродуктов протекает по механизму физической адсорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-05-70087.

1. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Orlov, A.S., Volkova N.N., Ponomareva T.I., Sokolova, T.V. Influence of climatic and hydrological factors on structure and composition of peat from northern wetland territories with low anthropogenic impact // Science of the Total Environment. – 2016. – № 551–552. – P. 108–115.
2. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4 – С. 193-200.
3. Испирян С.Р. Разработка методики комплексной оценки поглощения торфом нефтемаслопродуктов: дис...канд. техн. наук. – Тверь, 2001. – 151 с.

DOI: 10.17223/9785946218412/549

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА МАСЕЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

²Рявкина М.К., ¹Корнеев Д.С., ²Бешагина Е.В.,¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
mari.ryavkina@mail.ru

В настоящее время нефть является самым добываемым полезным ископаемым, а продукты ее переработки применяются во многих промышленных сферах. На сегодняшний день увеличивается добыча тяжелых нефтей, однако малая изученность их компонентов затрудняет поиск способов её глубокой переработки [1]. Стоит отметить, что масла тяжелых нефтей, в сравнении с маслами легких нефтей, имеют в своем составе значительное содержание высокомолекулярных полициклических ароматических соединениями, обогащенных гетероатомами. В связи с этим, изучение состава и структуры масел тяжелых нефтей является актуальным направлением.

Целью работы является исследование структурно-групповых характеристик масел тяжелых нефтей различного типа.

В качестве объектов исследования использовались масла Зюзеевской (МЗН), Русской (МРН) и Усинской нефти (МУН). Средняя молекулярная масса (ММ) масел определялась методом криоскопии в нафталине с концентрацией исследуемых веществ 0,5 % мас.. Спектры ЯМР ¹H получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-300. Концентрация масел в растворе CCl₃ составляла 1 % мас.

ММ исследуемых образцов отличаются незначительно, а их значения находятся в диапазоне 325-340 а.е.м. (табл. 1). Максимальной ММ характеризуются МУН, что говорит о большей доле в них высокомолекулярных компонентов по сравнению с МЗН и МРН.

Таблица 1 – Характеристика структурно-группового состава масел тяжелых нефтей

Объект исследования	Содержание атомов водорода в различных структурных фрагментах масел, % отн.				ММ, а.е.м.
	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	
МЗН	3,0	11,5	61,4	24,1	329
МРН	3,1	8,7	58,9	29,2	325
МУН	3,5	10,5	56,0	29,9	340

H_{ар} – доля водорода в ароматических ядрах, H_α – доля водорода в группах CH₃, CH₂ и CH, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам, H_β – доля водорода в группах CH₂ и CH, находящихся в β-положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам, H_γ – количество атомов водорода в терминальных метильных группах

Различия в содержании водорода в ароматических структурах исследуемых масел незначительны и не превышают 0,5 % отн. Однако наиболее высокомолекулярные МУН характеризуются максимальным значением H_{ар}. При этом в составе МУН наименьшее содержание H_β (56,0 % отн.). МЗН имеют наибольшую долю водорода в α- и β-положении (11,5 и 61,4 % отн. соответственно), но наименьшее содержание H_γ (24,1 % отн.), что указывает на наличие более длинных неразветвленных алифатических фрагментов в молекулах МЗН по сравнению с другими объектами. Особенности структуры компонентов МРН является минимальное содержание водорода в α-положении к ароматическим ядрам и функциональным группам, составляющее 8,7 % отн.

DOI: 10.17223/9785946218412/550

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ХИМИЗМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ¹Акимов А.С., ¹Свириденко Н.Н., ²Алексенко В.О., ²Панин С.В.¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
zerobox70@mail.ru, root@ispms.tomsk.ru

Растущая потребность в моторных топливах стимулирует вовлечение в нефтепереработку тяжелого нативного сырья (тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы) и остаточного сырья (остатки от атмосферной и вакуумной перегонки нефтей, вторичных процессов, и т.д.) [1-4]. Особенностью вышеуказанного тяжелого сырья (нативного и остаточного) являются следующие моменты: низкое содержание легких фракций (или их отсутствие), низкое отношение Н:С, повышенное содержание гетероатомных соединений (серо-, азот-, кислородсодержащие структуры и высокомолекулярные соединения – смолы и асфальтены). Асфальтены в условиях термокаталитической переработки склонны к конденсации и образованию кокса и являются главным фактором необратимой дезактивации катализаторов. С учетом последнего факта (необратимой дезактивации катализаторов высокомолекулярными компонентами) поиск новых каталитических систем, лишенных ограничений, характерных для традиционных катализаторов весьма актуальна. В ранних исследованиях [5], была обнаружена каталитическая активность полиоксомолибдатных соединений (молибденовых синей) в процессе переработки тяжелого остаточного сырья. Малый размер частиц (сопоставим с размерами молекул асфальтенов), узкое распределение частиц по размерам – наличие таких свойств у молибденовых синей создает предпосылки для их использования в процессах переработки тяжелых нативного и остаточного сырья.

В этой связи приобретают актуальность исследования, направленные на изучение структурных изменений и химизма термокаталитических превращений высокомолекулярных компонентов (асфальтенов) в условиях процесса переработки тяжелого остаточного сырья с применением молибденовых синей.

Для изучения взаимосвязи «структура-свойства» асфальтенов в данной работе были использованы методы синхронного термического анализа с возможностью масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов и рентгеновской дифракции.

1. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Никульшин П.А. Классификация деструктивных процессов переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – № 3. С. 3–6.
2. Мустафин И.А., Абдуллин М.Ф., Судакова О.М., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н., Валинурова Э.Р. Деструктивное превращение газойля в присутствии наноразмерного катализатора на основе никеля // Нефтехимия. – 2018. – №3. С.275-281.
3. Wang D., Jin L., Li Y., Hu H. Upgrading of heavy oil with chemical looping partial oxidation over M^{2+} doped Fe_2O_3 // Energy Fuels. – 2019. – V.33. P.257-265.
4. Tacheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique // Fuel. – 2018. –V.232. P.704-711.
5. Akimov A. S., Morozov M. A., Petrenko T. V., Panin S.V., Vosmerikov A.V. Thermocatalytic transformation of heavy residual feedstock in the presence of polyoxomolybdate compounds // AIP Conference Proceedings. – 2018. – № 2051. P. 020002-4

DOI: 10.17223/9785946218412/551

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Орешина А.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
silko@tpu.ru

Технология каталитического крекинга обеспечивает производство около четверти от мирового бензинового фонда при переработке тяжелого нефтяного сырья. При этом в области высоких температур характерно увеличение скоростей реакций крекинга углеводородов бензиновой фракции в компоненты жирного газа, а также реакций конденсации и коксообразования, в связи с чем, выход бензиновой фракции характеризуется экстремумом. При этом интерес представляет количественное установление данной зависимости в условиях переменного состава сырья, поскольку максимальное количество бензиновой фракции сдвигается по температурной оси в зависимости от его состава.

Учет влияния этих факторов реализован при моделировании путем учета концентраций реагентов, констант скоростей реакций, а также функции дезактивации катализатора, которая рассчитывается в зависимости от содержания кокса и тяжелых металлов [1].

$$dC_i / d\tau = \sum_{j=1}^{20} (\pm A_0 \cdot e^{-k_d \cdot C_k} \cdot (W_j + W_{-j}))$$

где C_i – концентрации i -ой группы углеводородов [2], τ – время контакта, с, A_0 – активность катализатора при минимальном содержании кокса в цикле (регенерированный катализатор), k_d – константа дезактивации, установленная экспериментально, C_k – содержание кокса на катализаторе, мас%, W_j и W_{-j} – скорость химической реакции в прямом и обратном направлениях, моль/(с·м³).

Прогнозные расчеты (рисунок 1) показали, что максимальный теоретический выход бензиновой фракции (60,21 % мас. и 57,9 % мас.) достигнут при температуре 527 °С – при переработке сырья с $C_{НУ}/C_{АУ}=3,2$ ед. и при температуре 532 °С – для сырья с $C_{НУ}/C_{АУ}=1,84$ ед. Активность катализатора при этом снижается на 5,30 и 3,66 % – для сырья с большим содержанием насыщенных углеводородов против 7,96 и 5,56 %.

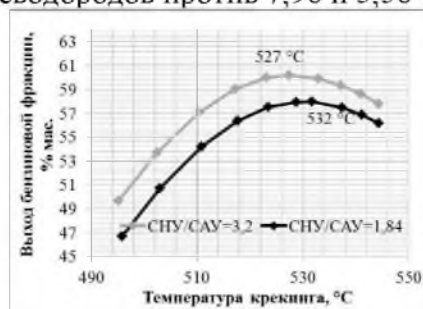


Рисунок 1 – Зависимость выхода бензиновой фракции от температуры крекинга и состава сырья (прогнозный расчет)

Применение модели позволяет не только оценить температуру крекинга необходимую для достижения максимального количества бензиновой фракции, но и прогнозировать режимы каталитического крекинга для обеспечения заданной температуры крекинга

1. Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Шафран Т.А., Сейтенова Г.Ж., Бурумбаева Г.Р. Разработка технических решений для увеличения выхода бензиновой фракции и газов в технологии каталитического крекинга вакуумного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 8. – С. 17-24.
2. Ivanchina E., Ivashkina E., Nazarova G., Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chem. Eng. J. – 2017. – 329. P. 262–274.

DOI: 10.17223/9785946218412/552

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ГУДРОНАИовик Ю.А., Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Головко А.К.*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия**john@ipc.tsc.ru*

Россия занимает одно из первых мест в мире по запасам, добыче и экспорту нефти, находясь при этом на 20-м месте по глубине ее переработки. В настоящее время глубина переработки не превышает 70 %, что ниже значительно ниже значений ряда стран Европы, Северной Америки, Японии [1]. Требования перехода к экологически чистой энергетике и глубокой переработке углеводородного сырья, прописанные в приоритетах научно-технологического развития Российской Федерации, диктуют необходимость создания эффективных технологий облагораживания высококипящих вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков. Перспективными являются технологии, позволяющие не только получить дополнительное количество дистиллятных фракций, но и удалить значительную часть неуглеводородных компонентов из состава сырья. Основными способами получения синтетической нефти из тяжелого углеводородного сырья являются различные варианты крекинга. В этих процессах происходит разрушение крупных молекул (асфальтенов, смол, гибридных углеводородов и др.) с образованием широкого набора низкомолекулярных соединений, попадающих в состав новообразованных дистиллятных фракций. При этом структурные фрагменты смол и асфальтенов, содержащие атомы серы, практически не претерпевают изменений, обогащая продукты крекинга производными тиофена. Это приводит к необходимости дальнейшего облагораживания полученных продуктов. Целью данной работы является установление кинетических закономерностей образования производных тиофена в процессе крекинга вакуумного газойля и гудрона.

Крекинг вакуумного газойля и гудрона Новокуйбышевского НПЗ проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³ при температуре 500 °С, с различной продолжительностью процесса. На основании хроматографических данных по содержанию гомологов тиофена (Т), бензо- и дибензотиофена (БТ и ДБТ) в жидких продуктах крекинга был произведен расчет группового состава СС (ΣТ, ΣБТ, ΣДБТ).

Таблица 1 – Состав сернистых соединений продуктов крекинга

Соединение	Содержание, % мас.				
	гудрон			газойль	
	исходный	крекинг 500 °С, 15 мин	крекинг 500 °С, 60 мин	исходный	крекинг 500 °С, 60 мин
С _{общ} в продуктах	3,04	2,41	2,84	2,04	1,89
ΣТ	0,0	0,28	0,22	0,00	1,77
ΣБТ	0,0	4,90	7,98	0,00	4,87
ΣДБТ	0,0	0,65	0,80	9,23	1,89

Установлено, что термообработка приводит к незначительному уменьшению содержания серы в жидких продуктах крекинга. Происходит образование гомологов Т и БТ, что, вероятно, обусловлено, протеканием реакций деструкции молекул смол и асфальтенов и концентрированием низкомолекулярных серосодержащих фрагментов (новообразованных гомологов Т, БТ и ДБТ) в составе продуктов.

1. А.А. Черепанов, Р.А. Козловский, А.И. Луганский, А.В Горбунов. Термоокислительный крекинг вакуумного газойля // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 7. С. 106-107.

DOI: 10.17223/9785946218412/553

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Белинская Н.С., Бедарева Е.К., Иванчина Э.Д.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
belinskaya@tpu.ru*

В последние десятилетия наблюдается тенденция истощения запасов легкоизвлекаемой нефти, вследствие чего прирост нефтедобычи обеспечивается за счет тяжелой, трудноизвлекаемой нефти. Тяжелая нефть характеризуется высокой вязкостью и плотностью, высоким содержанием парафинов, смол и асфальтенов, серы и металлов (ванадия, никеля) [1]. Эти факторы значительно усложняют переработку тяжелой нефти в светлые нефтепродукты с высокой добавленной стоимостью и приводит к необходимости введения в эксплуатацию новых и наращивания мощностей имеющихся процессов глубокой переработки нефти, таких как гидрокрекинг и депарафинизация.

Процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать высококипящие фракции (вакуумный газойль, атмосферный остаток) в более ценные продукты (бензин, керосин и малосернистое дизельное топливо).

В нефтепереработке решение задач прогнозирования и оптимизации выхода, состава и свойств получаемых продуктов в зависимости от состава сырья, технологических условий и активности катализатора в условиях нестационарности успешно осуществляется с применением математических моделей, разработанных на физико-химической основе изучаемых процессов [2].

Целью данной работы является разработка подхода к моделированию процесса гидрокрекинга. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. выявление функции распределения содержания длинноцепочечных n-парафинов в сырьевых и продуктовых фракциях методом газовой хроматографии;

2. выявление функции реакционной способности n-парафинов в реакциях гидрокрекинга в зависимости от числа атомов углерода в молекуле путем расчета значений термодинамической вероятности протекания реакций n-парафинов с различной длиной цепи с использованием квантово-химических методов;

3. выявление функции вероятности разрыва связи в том или ином положении в молекуле n-парафина путем расчета значений термодинамической вероятности разрыва связи в различном положении с использованием квантово-химических методов;

4. разработка уравнений математических моделей процессов гидрокрекинга и депарафинизации, учитывающих реакции, протекающие без участия водорода; реакции, протекающие с участием водорода; реакции гидрокрекинга n-парафинов;

5. выявление полуэмпирических и эмпирических соотношений между составом получаемого дизельного топлива и его низкотемпературными свойствами (зависимость предельной температуры фильтруемости от содержания n-парафинов);

6. разработка алгоритма и компьютерной моделирующей системы для нахождения параметров модели (кинетических параметров, коэффициентов дезактивации) и проведения прогнозных расчетов.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», проект № 10.13268.2018/8.9.

1. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Классификация трудноизвлекаемых нефтей и анализ их качественных особенностей // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №4. – С. 50-56.

2. Белинская Н.С., Францина Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. Нестационарная математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 12. – С. 25-32.

DOI: 10.17223/9785946218412/554

НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И НЕФТИ В КОМПОНЕНТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Белый А.С.

*Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), Омск, Россия
belyi@ihcp.ru*

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к экологической безопасности топлив. Каталитический риформинг бензинов последние 60 лет был, остается в настоящее время и будет в ближайшем будущем одним из основных процессов, обеспечивающим потребности общества в высокооктановых моторных топливах, ароматических углеводородах и водороде. Мощность процесса риформинга в России составляет около 30 млн. тонн в год. В условиях ограниченных запасов нефти задачи рационального использования ценного углеводородного сырья и поиска альтернативных источников приобретают стратегически важное значение. Ключевую роль в решении данных задач играет качество катализатора и, в первую очередь, такие его свойства как селективность катализа целевых реакций и высокую стабильность работы.

В ЦНХТ ИК СО РАН (Омский филиал) разработаны научные основы конструирования катализаторов и технологий переработки компонентов природного газа и нефти в продукты большой химической ценности. Данные технологии внедрены в промышленное производство.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов и промышленных технологий.

DOI: 10.17223/9785946218412/555

ТЕСТИРОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ СПЛАВА ВК6 В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ GTL-ПРОЦЕССА

Пивовар В.А., Попок Е.В., Журавков С.П.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия
tpu@tpu.ru*

Возрастающий рост мировой промышленности требует всё больше ресурсов. Основным сырьем химической промышленности является нефть, однако её запасы с современными темпами добычи и потребления истощатся в недалеком будущем. В связи с этим перед современной промышленностью уже сейчас стоит вопрос о поиске альтернативного источника сырья. В качестве решения данного вопроса предлагается использование технологии gas-to-liquid (GTL), основанной на синтезе Фишера-Тропша. Данная технология достаточно подробно изучена, и на примере производств в ЮАР, Малайзии и Катаре доказала свою состоятельность [1].

Целью данного исследования является изучение каталитической активности образцов тонкодисперсных порошков, полученных электроимпульсным диспергированием стружки из сплава ВК-6 (94%-карбида вольфрама, 6%-кобальта) в жидкой среде.

Эксперименты проводились на каталитической установке, работающей при повышенном давлении, подробная схема которой представлена в работе [2]. Условия экспериментов: температура в слое катализатора T от 150 до 270 °С, соотношение $H_2:CO = 2:1$, давление P 1 МПа, суммарный расход газов на входе в реактор 120 мл/мин.

При постепенном увеличении температуры от 150 до 270 °С, с шагом 10 °С, проводился анализ содержания углеводородных газов в продуктах синтеза, результаты которого показаны на рисунке 1. Увеличение температуры синтеза выше 250 °С приводит к резкому уменьшению выхода углеводородных газов и увеличению количества диоксида углерода, образующегося по реакции пароводяной конверсии.

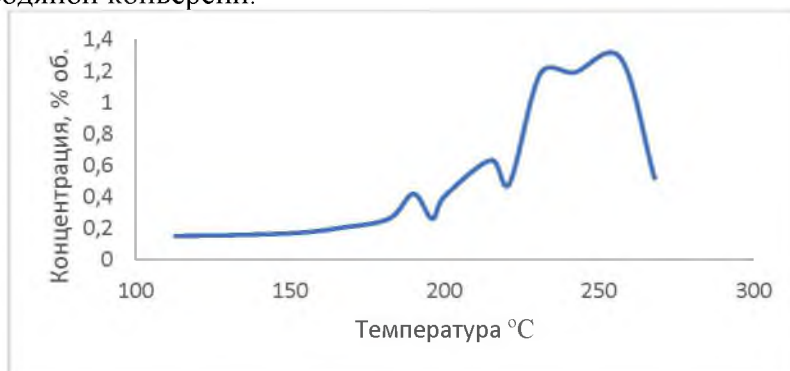


Рисунок 1 – Зависимость выхода газообразных продуктов от температуры синтеза

Жидкие продукты синтеза представляют из себя широкую смесь углеводородов и оксигенатов с содержанием углеводородов с длиной цепочки от 5 до 15 атомов углерода, в данной смеси представлены все классы углеводородов.

Таким образом образец катализатора ВК-6 обладает потенциальной каталитической активностью в синтезе углеводородов из CO и H_2 после соответствующей подготовки.

1. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Будняк А.Д., Французова Н.А., Рагуткин А.В., Латышков А.А., Никоноров С.И. Производство углеводородных топлив на основе альтернативного не нефтяного сырья // НефтеГазоХимия. – 2017. – №3. – С. 35 – 40.
2. Popok E.V., Levashova A.I., Burlutsky N.P., Khudyakov D.V., Zhuravkov S.P. Ultradispersed electro-explosive iron powders as catalysts for synthesis of liquid hydrocarbons of CO and H_2 // Procedia Chemistry. – 2015 – Vol. 15. – p. 225–230.

DOI: 10.17223/9785946218412/556

ОСОБЕННОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ БИОЦЕНОЗАХ МОНГОЛИИ

Сваровская Л.И., Алтунина Л.К., Ященко И.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
sli@ipc.tsc.ru

По объему запасов нефти Монголия занимает 33-е место среди нефтедобывающих стран мира. С развитием нефтедобывающей отрасли уровень загрязненных участков и количество нефтешламных отстойников на территории нефтедобычи увеличивается, что несет угрозу загрязнения водных объектов и распространения на сопредельные участки.

На территории месторождения Цаган-Элс (Монголия) проведен отбор образцов сырой нефти и нефтезагрязненной почвы для моделирования процессов биодеструкции углеводородов. Нефть месторождения Цаган-Элс – вязкая, смолистая, богатая парафиновыми и бедная ароматическими углеводородами. Культивирование нефтезагрязненной почвы проводили в открытой среде в течение 30 суток. В качестве стимулирующего агента применяли раствор нефтевытесняющей композиции ИХН-КА, содержащей минеральный азотистый субстрат и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Концентрация нефти, загрязняющей почву, составила 72 г/кг, нефтешлам – 56 г/кг. Численность почвенной микрофлоры не превышала 540 тыс КОЕ/г. С применением раствора композиции ИХН-КА численность микроорганизмов в составе загрязненной почвы и нефтешлама увеличилась на 3 порядка. Увеличение численности микрофлоры стимулирует их ферментативную активность и процессы окисления углеводородов.

Как следует из анализа полученных данных, биодеградация влияет на физико-химические свойства, приводит к формированию более тяжелых нефтей, повышает вязкость и плотность. При биодеструкции углеводородов нефти в первую очередь происходит утилизация масел (уменьшение на 20 % за 30 суток). Как показал ИК-спектрометрический анализ, в процессе биодеградация увеличивается содержание аренов, дальнейшее окисление которых влечет за собой накопление смолисто-асфальтеновых веществ. Анализ сырых и биодegradированных нефтей методом ГХ-МС позволил рассчитать изменение содержания группового состава (рис. 1).

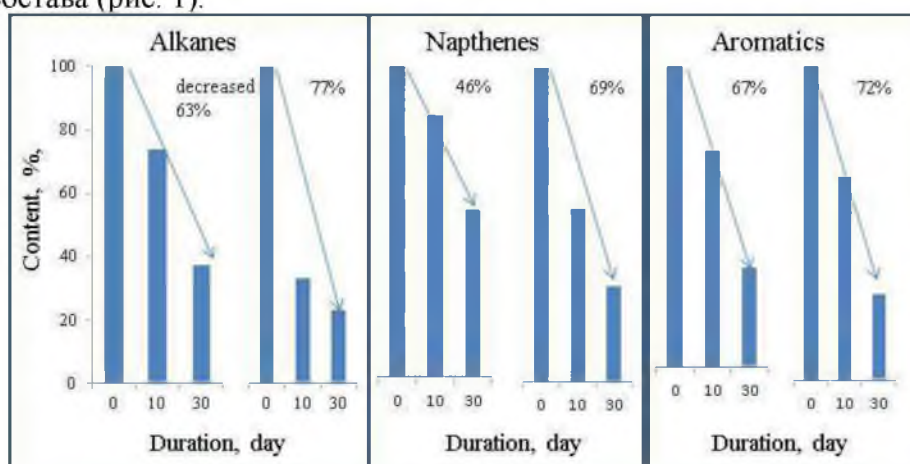


Рисунок 1 – Групповой состав нефтей, экстрагированных из загрязненной почвы и нефтешлама, после 10 и 30 суток биодеградация

Ферментативная деградация алканов загрязняющей нефти для почвы и нефтешлама после биодеградация с применением стимулирующего субстрата составила 63-77 %, нафтенов – 46-69 %, ароматических углеводородов – 67-72 % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № V.46.1.2, выполняемого в рамках Государственного задания.

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

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

- Изменения иерархически организованных структур нефти в процессе ферментативной биодеструкции**
Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. 663
- Разработка полимерного каркаса как основы для создания тканеинженерного сосудистого протеза**
Великанова Е.А, Матвеева В.Г., Кривкина Е.О., Севостьянова В.В., Ханова М.Ю.,
Кудрявцева Ю.А., Антонова Л.В. 665
- Vibron Dressing in the Three Paralell Macromolecular Chain Structure**
Cevizovic D., Ivic Z., Galovic S., Chizhov A., Reshetnyak A. 667

Секция 11. Разработка оборудования для формирования материалов с иерархически организованной структурой и приборов для исследования их структуры, свойств и деформационного поведения

- Влияние химико-термической обработки на структурно-фазовое состояние аустенитного сплава**
Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Ерболатова Г.У., Калашников М.П., Никоненко А.В. 669
- Исследование возможности регистрации динамических нагрузок с помощью волоконно-оптических датчиков**
Аношкин А.Н., Шипунов Г.С., Воронков А.А., Никифоров А.С. 670
- Разработка трибометра для проведения трибологических испытаний в вакууме**
Жуков Л.Л., Соколов П.С., Белобородов В.А. 672

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С
МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ, ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

Пленарные доклады

- Наноструктурированные гели и золи для физико-химических и комплексных технологий увеличения нефтеотдачи**
Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А., Чертенков М.В., Андреев Д.В., Карманов А.Ю. 477
- Каталитические методы в нефтедобыче и переработке нетрадиционного углеводородного сырья**
Носков А.С., Казаков М.О., Добрынкин Н.М. 478
- Новая научно-практическая доктрина в нефтегазовой геологии**
Запивалов Н.П. 479
- Парадоксы физико-химии нефтяного пласта**
Телин А.Г. 480
- Age of Chemistry in Oil and Gas Recovery**
Lakatos I., Lakatos-Szabo J., Szentes G. 481
- Переработка нефти: прошлое и настоящее**
Лавренев А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Непомнящий А.А., Федорова Е.Д. 482
- Научные аспекты получения функционализированного технического углерода**
Лихолобов В.А. 483
- Нелинейная мезомеханика материалов для арктических приложений**
Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Сурикова Н.С., Деревягина Л.С., Панин С.В. 484

Секция А. Физико-химические и микробиологические методы увеличения нефтеотдачи, газо-и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудно извлекаемыми запасами. Новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин. Проблемы добычи, подготовки и транспорта высоковязких и высокопарафинистых нефтей, проблемы освоения нефтегазовых месторождений Арктического региона

- Вязкоупругие жидкости для нефтедобычи**
Дмитриева З.Т. 686

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

Реологические особенности водонефтяных эмульсий с добавками полимеров Манжай В.Н., Фуфаева М.С.	687
Изучение совместных отложений гидрата метана и компонентов нефти методом «холодного стержня» Стопорев А.С., Манаков А.Ю.	688
Способ оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей Фуфаева М.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К.	689
Особенности состава добытых и остаточных тяжелых нефтей усинского месторождения Чуйкина Д.И., Петренко Т.В., Стахина Л.Д., Савиных Ю.В.	690
Контроль за разработкой месторождения по изменению состава добываемой нефти после применения комплексных технологий Стахина Л.Д., Савиных Ю.В., Чуйкина Д.И.	691
Применение кислотной нефтewытесняющей композиции на скважине с трещиной гидроразрыва и в карбонатном пласте с естественной трещиноватостью Пеньковский В.И., Корсакова Н.К., Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.	692
Опыт применения химических методов увеличения нефтеотдачи на пермо-карбоневой залежи высоковязкой нефти усинского месторождения Кувшинов И.В., Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.	693
Риски загрязнения нефтью и нефтепродуктами арктических территорий Алексеева М.Н., Сваровская Л.И., Ященко И.Г.	694
Гравиметрический и газохроматографический методы определения содержания парафинов Суховерхов С.В., Логвинова В.Б.	695
Моделирование процесса гравитационного разделения асфальтенов в пласте Охотникова Е.С., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Тимиргалиева А.Х.	696
Влияние состава и структуры высокомолекулярных компонентов нефти из карбонатных коллекторов на ее температурно-реологические свойства Тимиргалиева А.Х., Барская Е.Е., Охотникова Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н.	697
Газовые гидраты в нефтяных дисперсиях: обзор исследований лаборатории клатратных соединений их со ран Манаков А.Ю., Стопорев А.С., Адамова Т.П., Скиба С.С., Сагиддулин А.К., Сизиков А.А., Струков Д.А., Стрелец Л.А., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К.	698
Влияние ультразвуковой обработки и нефтяных смол на кристаллизацию высокомолекулярных углеводородов Морозова А.В., Волкова Г.И.	699
Исследование влияния условий ультразвукового воздействия на разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий Волкова Г.И., Юдина Н.В.	700
Азотсодержащие основания асфальтенов нефти усинского месторождения Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.	701
Низкотемпературные наноструктурированные гелеобразующие композиции для ограничения водопритока Козлов В.В., Алтунина Л.К., Стасьева Л.А., Рождественский Е.А., Кувшинов В.А.	702
Влияние присадки на свойства модельных водонефтяных эмульсий Саврасова Е.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В.	703
Влияние ингибитора на низкотемпературные и реологические свойства высокопарафинистой нефти Шаронова А.Е., Шишмина Л.В.	704
Нанодобавки для увеличения теплопроводности пластов в прибойной зоне паронагнетательных скважин Руненков А.В.	705
Влияние кислотной композиции гбк и пластовой микрофлоры на состав и эффективность вытеснения нефти усинского месторождения Щербакoва А.Г., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К.	706
Термобарические исследования многофункциональной химической композиции на основе пав Филатов Д.А., Рождественский Е.А., Алтунина Л.К.	707
Влияние нефтewытесняющей композиции на основе пав на окисление высоковязкой высокопарафинистой нефти Филатов Д.А., Овсянникова В.С.	708

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

Влияние условий формирования водонефтяных эмульсий на энергию активации вязкого течения Небогина Н.А., Юдина Н.В.	709
Исследование фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности кислотной композиции для увеличения нефтеотдачи Чернова У.В., Шолитодов М.Р., Козлов В.В., Алтунина Л.К.	710
Применение физических методов борьбы с отложениями асфальтосмолопарафиновых веществ Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.	711
Анализ закономерностей изменения физико-химических свойств нефтей в зависимости от глубины залегания Ященко И.Г., Крупицкий В.В., Полищук Ю.М.	712
Сонохимический модуль перекачки высоковязкой нефти Муллагаев М.С., Муллагаев Р.М., Волкова Г.И.	713
Особенности реологических измерений нефтяных систем Стрелец Л.А.	714
Внутрипластовое облагораживание высоковязкой нефти с использованием нефтерастворимого катализатора на основе никеля Алиев Ф.А., Вахин А.В.	715
Материальный баланс органического вещества доманиковых отложений при термическом воздействии Онищенко Я.В.	716
Особенности состава газовых залежей северных и арктических районов западной сибери Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Фурсенко Е.А.	717
Исследование свойств и особенностей состава нефтей северных территорий западной сибери Красноярова Н.А., Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Дорофеева Н.В.	718
Закономерности распределения углеводородных и гетероатомных соединений в рассеянном органическом веществе севера западной Сибери Красноярова Н.А., Серебренникова О.В., Кульчаковская Е.В.	719
Моделирование струйного размыва донных отложений затопленной турбулентной струей Никульчиков А.В., Никульчиков В.К., Солоненко В.А.	720
Исследование причин образования стойких эмульсий на установке подготовки нефти Ковальчук А.А., Косицына С.С., Бурюкин Ф.А.	721
Тестирование пав для методов увеличения нефтеотдачи в условиях карбонатных пластов с высокой минерализацией и жесткостью пластовой воды Ломпик В.А., Бурюкин Ф.А., Дадакин Н.М.	722
Преобразование тяжелой нефти в присутствии наноразмерного оксида железа (II, III) под воздействием водяного пара Ситнов С.А., Мухаматдинов И.И., Шмелева Э.И., Долгих С.А.	723
Состав асфальтенов мазута усинской нефти Чешкова Т.В., Арышева А.Д.	724
Новая конструкция оборудования для ликвидации негерметичности нефтяных и газовых скважин Ваганов Р.А., Агровиченко Д.В., Жуков М.В.	725
Разработка и испытание новых меченных красителем полиамфолитных трассеров для исследования межскважинного пространства м/р восточный Молдабек Сигитов В.Б., Гусенов И.Ш., Сабилов Р.А., Ибрашев К.Н., Кудайбергенов С.Е.	726
Вариации состава извлекаемой нефти угутского месторождения Ханты-Мансийского автономного округа Муравская Ю.А., Туров Ю.П., Гузняева М.Ю.	727
Quenched Polyampholytes for Polymer Flooding Mukhametgazy N., Gussenov I., Kudaibergenov S.	728
Реокинетика фазовых превращений нефтяных и гелеобразующих систем Кожевников И.С., Богословский А.В., Алтунина Л.К.	729
Изоляция водопритока в нефтяных скважинах методом газодиффузионного воздействия Воробьев А.К., Черкасов А.В., Кодолов В.В., Курбатов А.В.	730
Влияние условий формирования водонефтяной эмульсии на динамику процесса отстаивания Кузьменко Е.А., Мойзес О.Е., Марченко М.Е.	731
Исследование фазовых переходов парафинов и индивидуальных n-алканов в нефти оптическими методами Курьяков В.Н., Муратов А.Р., Иванова Д.Д.	732

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

Влияние обработки кислотной композицией гбк нагнетательной скважины усинского месторождения на добычу нефти и свойства добываемых флюидов Овсянникова В.С., Рождественский Е.А., Стрелец Л.А., Кувшинов И.В., Алтунина Л.К.	733
Уточнение свойств псевдокомпонента гидродинамической модели, имитирующего воду в пластовых условиях Токмакова П.Г.	734
Секция В. Новые нетрадиционные технологии подготовки, транспорта и переработки нефти и газа. Экологические аспекты добычи, подготовки и транспорта нефти и газа: проблемы и решения.	
Предотвращение образования газовых гидратов смешанными ингибиторами спирт–соль Мендгазиев Р.И., Семенов А.П., Стопорев А.С., Винокуров В.А.	736
Состав продуктов крекинга нефтяных мальтенов в присутствии бутилбромида Певнева Г.С., Воронежская Н.Г., Свириденко Н.Н., Головкин А.К.	737
Катализаторы гидродесульфирования, приготовленные механоактивацией молибдена в криогенных условиях Микубаева Е.В., Уймин М.А., Майков В.В., Журавков С.П., Восмерилов А.В., Федущак Т.А.	738
Усовершенствование процесса гидроочистки дизельного топлива Баклашкина К.А.	739
Влияние способа введения рения в цеолит на динамику его дезактивации при облагораживании прямогонного бензина Величкина Л.М., Восмерилов А.В.	740
Зависимость дуосол-процесса от качественных характеристик компонентов «селекто» Валетова Н.Б., Семеньева Л.Л., Занозина В.Ф., Фаерман В.И., Фомин О.А., Носова Ю.Е., Акимов А.В.	741
Крекинг мальтенов с добавкой WC/Ni-Cr Воронежская Н.Г., Певнева Г.С., Свириденко Н.Н., Головкин А.К.	742
Анализ многолетней динамики вегетационного индекса растительности на объектах нефтегазового комплекса с применением спутниковых данных Перемитина Т.О., Яценко И.Г.	743
Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов остатков тяжёлых нефтей различного типа Копытов М.А., Головкин А.К.	744
Термические превращения смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяного остатка Копытов М.А., Головкин А.К.	745
Влияние природы цинка на селективность образования аренов из пропан-бутановой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах, активированных плазмой Джалилова С.Н., Ерофеев В.И., Ерофеев М.В., Рипенко В.С.	746
Агрегативная устойчивость сверхтяжелой нефти, природного асфальтита и продуктов их конверсии в сверхкритической воде Антипенко В.Р., Петренко Т.В., Федяева О.Н., Востриков А.А.	747
Особенности состава и свойств нефтей центральной части восточной сибери Ахмедова А.Р., Серебренникова О.В., Шиганова О.В.	748
Экологические риски воздействия сжигания попутного нефтяного газа на окружающую природную среду Алексеева М.Н., Яценко И.Г.	749
Перспективные направления переработки отложений асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтяной отрасли Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.	750
Превращение природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах Восмерилов А.А., Восмерилова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В.	751
Сравнительная характеристика жидких продуктов сверхкритической флюидной экстракции горючих сланцев дмитриевского и чим-лоптюгского месторождений Петров А.В., Байшибилова В.Т., Коваленко Е.Ю.	752
Получение мезапористых цеолитных носителей для катализаторов ароматизации метана Жарнов К.Н., Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В.	753

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

Экстракционная десульфуризация дизельного топлива с использованием ионных жидкостей Коботаева Н.С., Скороходова Т.С.	754
Биодеструктивные процессы в нефтезагрязненной глинистой почве Стрельникова Е.Б., Сваровская Л.И., Русских И.В., Серебренникова О.В.	755
Влияние условий низкочастотного акустического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.	756
Исследование ингибирующей защиты магнитного поля Лоскутова Ю.В., Савельева А.В., Калистратов В.А.	757
Исследование углеводородного состава тяжелых смол пиролиза Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Сайфуллина М.Н., Сальманов Р.С., Азизов Д.К., Кемалов М.А.	758
Создание адгезионной добавки для стабилизирующей добавки к щебеночно-мастичному асфальтобетону Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Сайфуллина М.Н., Сальманов Р.С., Азизов Д.К., Кемалов М.А.	759
Модифицированные водобитумные эмульсии Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Сайфуллина М.Н., Сальманов Р.С., Азизов Д.К., Кемалов М.А.	760
Получение модифицированных битумных эмульсий на основе неионогенных пав Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Сайфуллина М.Н., Сальманов Р.С., Азизов Д.К., Кемалов М.А., Аюпов Р.Р.	761
Применение составов криогелей для укрепления защитного глинистого слоя на курумных участках магистрального газопровода «сила сибери» Бурков П.В., Данилов И.Е.	762
Влияние первичной переработки тяжелой нефти на состав и молекулярную структуру асфальтенов Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.	763
Преобразования молекулярной структуры асфальтенов в процессе их ступенчатой деструкции до 230 °С Чузлов В.А., Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.	764
Влияние выбросов нефтеперерабатывающего предприятия на состав органических компонентов снежного и почвенного покровов Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Кадычагов П.Б.	765
Стратегия перехода к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям каталитических процессов переработки углеводородного сырья Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.	766
Синтез и исследование катализаторов селективного гидрирования диенов в составе бензина каталитического крекинга Саломатина А.А., Перейма В.Ю., Сайко А.В., Климов О.В.	767
Прогнозирование работы установки риформинга на павлодарском нпз Дюсова Р.М., Сейтенова Г.Ж., Чузлов В.А., Иванчина Э.Д.	768
Влияние смол и асфальтенов на депарафинизацию нефтей сжиженным газом Можайская М.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г., Головки А.К.	769
Производство компонентов зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации Быкова В.В., Белинская Н.С.	770
Закономерности выжигания полициклических ароматических углеводородов при динамической подаче воздуха в реакторы каталитического риформинга бензинов Кокшаров А.Г., Чузлов В.А., Иванчина Э.Д.	771
Влияние соотношения кобальта и никеля в катализаторах гидроочистки на эффективность удаления серы и азота Лущикова А.Е., Столярова Е.А., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Ларина Т.В., Чесалов Ю.А., Носков А.С.	772
Исследование устойчивости к осаждению асфальтенов высокопарафинистой нефти Петренко Т.В., Герасимова Н.Н.	773
Фракционный состав сложных структурных единиц нефтей при гидротермально-каталитическом воздействии Салих С.И.Ш., Мухаматдинов И.И.	774
Крекинг тяжелой нефти в присутствии WC/Ni-Cr Свириденко Н.Н., Головки А.К.	775

СОДЕРЖАНИЕ. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»

Влияние условий крекинга на превращения высокомолекулярных компонентов вакуумного остатка	
Свириденко Н.Н., Акимов А.С., Головкин А.К.	776
Состав продуктов крекинга окисленных серосодержащих компонентов вакуумного газойля	
Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.	777
Влияние жидкого n-алкана на удаление сероводорода из метана в барьерном разряде	
Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередыко А.Н.	778
Влияние состава реакционной смеси на неокислительную конверсию метана в присутствии воды в барьерном разряде	
Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередыко А.Н.	779
Влияние твердофазных добавок на превращения асфальтенов гудрона в условиях механохимического воздействия	
Сурков В.Г., Можайская М.В., Певнева Г.С., Головкин А.К.	780
Изменение состава и структуры смол и асфальтенов высокосернистых гудронов в процессе крекинга	
Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.	781
Фиторемедиация выщелоченного чернозема, загрязненного углеводородами	
Шаронова Н.Л., Теренжев Д.А., Фосс Л.Е., Синяшин О.Г.	782
К вопросу о нефтесорбции верхового торфа Севера РФ	
Селянина С.Б., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Зубов И.Н.	783
Особенности структурно-группового состава масел тяжелых нефтей различного типа	
Рявкина М.К., Корнеев Д.С., Бешагина Е.В.,	784
Структурные изменения и химизм высокомолекулярных компонентов в процессе термокаталитической переработки	
Акимов А.С., Свириденко Н.Н., Алексенко В.О., Панин С.В.	785
Увеличение выхода бензиновой фракции в технологии каталитического крекинга с применением метода математического моделирования	
Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Орешина А.А.	786
Кинетические закономерности образования производных тиофена в процессе крекинга вакуумного газойля и гудрона	
Иовик Ю.А., Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.	787
Моделирование процесса гидрокрекинга нефтяного сырья	
Белинская Н.С., Бедарева Е.К., Иванчина Э.Д.	788
Новые подходы и технологии переработки природного газа и нефти в компоненты экологически безопасных компонентов моторных топлив	
Белый А.С.	789
Тестирование тонкодисперсных порошков из сплава вкб в качестве катализаторов GTL-процесса	
Пивовар В.А., Попок Е.В., Журавков С.П.	790
особенности биодеструкции различных классов углеводородов в нефтезагрязненных биоценозах Монголии	
Сваровская Л.И., Алтунина Л.К., Яценко И.Г.	791

Содержание