

*На правах рукописи*

**Петров Владимир Александрович**

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЕЙ В  
УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПАРОТЕПЛОВОЕ  
ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПЛАСТ**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в Институте химии нефти СО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Антипенко Владимир Родионович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Каюкова Галина Петровна

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Певнева Галина Сергеевна

Ведущая организация: Ухтинский государственный  
технический университет

Защита состоится «10» декабря 2008 г. в 14 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО  
РАН по адресу 634021, Томск, проспект Академический, 3

e-mail: [dissovet@ipc.tsc.ru](mailto:dissovet@ipc.tsc.ru),  
fax: (3822)49-14-57

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института  
химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «    » октября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В последние годы большое внимание уделяется процессам добычи и переработки тяжелых, высокосмолистых, высоковязких нефтей, доля которых в структуре запасов и объемов добычи углеводородного сырья возрастает. В частности, мировой суммарный объем запасов тяжелых высоковязких нефтей оценивается в 810 млрд. т, а объем остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней плотности около 162,3 млрд. т. Суммарный объем добычи высоковязких нефтей постоянно возрастает, к 2005 году он составлял уже 440 млн. т.

Основным препятствием при добыче таких нефтей является их аномально высокая вязкость (до нескольких тысяч мПа·с), и как следствие этого, малая подвижность в пластовых условиях. Для увеличения коэффициента извлечения тяжелых высоковязких нефтей широко используются термические методы, в частности, паротепловое воздействие (ПТВ) на пласт, то есть, закачка горячей воды или пара в нагнетательные скважины, паровые циклические обработки добывающих скважин.

Для того, чтобы расширить представления о физических и химических процессах, протекающих в нефтяном пласте при паротепловом воздействии, а также для прогнозирования характера изменения состава и свойств, то есть качества добываемых нефтей, используются два подхода. Первый заключается в исследовании проб нефти и газа, отобранных на разных участках месторождения и на разных этапах его эксплуатации в режиме закачки теплоносителя. Второй заключается в проведении лабораторных экспериментов по акватермолизу нефтей или их фракций в условиях, в той или иной мере моделирующих ПТВ. Необходимость лабораторного моделирования обусловлена тем, что изменение состава нефти в пласте под действием паротеплового фактора может нивелироваться вовлечением в процесс добычи ранее не извлеченной нефти из низкопроницаемых участков залежи.

Однако, промысловые наблюдения и лабораторные эксперименты как правило проводятся на нефтях конкретных, интересующих исследователей месторождений, причем различные авторы используют различные методические подходы и различную аналитическую базу. Это не позволяет выявить общие черты и особенности поведения изученных нефтей в одинаковых условиях эксперимента.

В частности, в литературе отсутствуют сопоставимые результаты лабораторного акватермолиза в широком интервале температур тяжелых нефтей, существенно отличающихся возрастом и литологией вмещающих пород, вязкостью, температурой застывания, соотношением и суммарным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), содержанием и природой соединений азота и серы. Последнее обстоятельство представляется нам очень важным, учитывая различия в стабильности сернистых соединений различной структуры в условиях термолиза и акватермолиза.

**Цель работы.** Изучение изменений состава высоко- и малосернистых тяжелых нефтей в условиях, моделирующих паротепловые методы повышения нефтеотдачи.

Для достижения цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- Осуществить акватермолиз в реакторе периодического действия в интервале температур 150–350 °С тяжелой высокосернистой нефти Усинского месторождения и тяжелой малосернистой нефти месторождения Ляхэ Шугуаньг, а также их смеси с добавками, моделирующими состав нефтемещающих пород;
- Установить характер изменения состава и свойств жидких продуктов акватермолиза, а также выделенных из них компонентов, а именно, асфальтенов (АСФ), бензольных (БС) и спирто-бензольных смол (СБС), масел (МС) по сравнению с составом и свойствами исходных нефтей;
- Выявить общие черты и особенности поведения изученных нефтей при лабораторном термоллизе в среде водяного пара;
- Провести сопоставительный анализ результатов термоллиза нефтей в среде водяного пара и их безводного термоллиза.

**Научная новизна работы.**

- Впервые установлены общие черты и особенности изменения состава тяжелых высоковязких нефтей, существенно отличающихся возрастом и литологией нефтемещающих пород, содержанием серы, азота, соотношением и суммарным содержанием смол и АСФ, при лабораторном акватермолизе в интервале температур 150–350 °С;
- Впервые выявлен характер изменения элементного, группового и компонентного составов нефти, а также индивидуального состава и относительного содержания некоторых классов углеводородных и гетероорганических соединений (алканы, гопаны, моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды, бензо- и дибензотиофены) при лабораторном акватермолизе нефти Усинского месторождения в условиях, моделирующих ПТВ на пласт.

**Научная и практическая значимость полученных результатов.**

- Проведенное исследование позволило установить, что ПТВ на пласт приводит к акватермолизу нефтей с образованием газов и обогащенных кислородсодержащими структурными фрагментами веществ, что может способствовать более эффективному извлечению нефти из пласта. В то же время, к числу отрицательных эффектов акватермолиза нефтей относится образование агрессивных газов, способных вызвать коррозию оборудования, а также нерастворимых продуктов карбонизации, способных коагулировать поровое пространство пород коллектора;
- наблюдается сходство состава нефти Усинского месторождения, добытой с использованием ПТВ на опытном участке ПТВ-3 с составом жидких продуктов акватермолиза, полученных в лабораторном эксперименте;

- Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования изменения качества нефтей, добываемых методом ПТВ.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- Превращение тяжелых нефтей в условиях, моделирующих ПТВ на пласт, сопровождается увеличением в их составе доли ароматических и кислородсодержащих структурных фрагментов, САВ, изменением содержания азота и серы, а также образованием газов и нерастворимых продуктов карбонизации;

- Вода при паротепловом воздействии на пласт является не только теплоносителем, но оказывает влияние на состав образующихся продуктов.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХН СО РАН на 2004–2006 гг. «Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных природных объектов, глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов иницирования химических реакций», ГР № 01200404459 и на 2007–2009 гг. «Разработка научных основ селективных превращений углеводородного сырья (природных газов, тяжелых и высокопарафинистых нефтей, природных битумов) в термokatалитических и сорбционных процессах по данным исследования особенностей химического состава и структуры его компонентов», ГР № 01.2.007 04214.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на VI Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2006 г.), конференции молодых ученых по нефтехимии (к 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-нефтехимика проф. А.Ф.Платэ, Звенигород, 2006), IV Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2007 г.), второй научно-практической конференции «Проблемы нефтегазового комплекса Западной Сибири и пути повышения его эффективности» (г. Когалым 2006 г.), IV Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2007 г.).

**Публикации.** По материалам данной работы опубликованы 2 статьи в журналах, включенных в список ВАК, материалы 5 докладов и тезисы 1 доклада в трудах международных и российских конференций.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, написании статей и представлении докладов. Автором лично проведено разделение исходных нефтей и жидких продуктов их акватермолиза на АСФ, БС и СБС, МС. Проанализирован состав МС методом хромато-масс-спектрометрии. Проведено обобщение результатов сравнительного анализа

элементного, функционального, компонентного, группового и индивидуального составов нефтей и продуктов их акватермолиза.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованной литературы из 110 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 57 рисунков и 58 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их научная и практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту.

### ***1. Изменение состава и свойств тяжелых высоковязких нефтей при использовании тепловых методов увеличения нефтеотдачи (Литературный обзор)***

В разделе представлена общая характеристика тяжелых, высоковязких нефтей. Рассмотрены основные процессы, протекающие при таких методах увеличения нефтеотдачи, как внутрискластовое горение и ПТВ. Обобщены литературные данные по изменению состава нефти при ПТВ в промысловых условиях и лабораторном моделировании этого процесса. Сформулированы цель и задачи исследования.

### ***2. Объекты и методы исследования***

Исследования выполнены на нефтях Усинского месторождения (республика Коми) и месторождения Ляохэ Шугуаньг (Китай). Эти месторождения играют значительную роль в структуре запасов и в объеме добычи тяжелых высоковязких нефтей соответствующих нефтеносных провинций и стран. Для добычи нефтей на этих месторождениях используется ПТВ на пласт. Усинское нефтяное месторождение расположено в пределах Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Утвержденные геологические запасы аномально вязкой нефти в карбонатах пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения составляют 733,5 млн. т. Для увеличения нефтеотдачи с 1982 года на отдельных участках месторождения началась закачка теплоносителя. В 1990 году часть нагнетательных скважин была переведена под циклическую закачку пара температурой до 310–320 °С. Образец нефти был отобран из пермо-карбоновой залежи на участке, не подвергнутому воздействию термических методов повышения нефтеотдачи (скважина 8145, куст 121).

Нефтеносный бассейн Ляохэ расположен на северо-востоке Китая. Он является доминирующим по добыче тяжелых нефтей в Китае. В настоящее время в бассейне Ляохэ ежегодный объем добычи нефти составляет 15 млн. т. Для увеличения нефтеотдачи при добыче тяжелых нефтей используется ПТВ. Образец нефти из нефтеносного бассейна Ляохэ был отобран на месторождении Шугуаньг (Shuguang) из песчаников кайнозойского (олигоцен) возраста (скважина D84-3173). Некоторые определенные нами характеристики этих нефтей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика состава и свойств исследованных нефтей

Нефть	Массовая доля, %								C/H	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>заст.</sub> , °C
	парафины	АСФ	МС	БС	СБС	САВ	N	S			
Усинская	0,26	11,22	69,64	5,03	14,11	30,36	0,65	2,06	6,7	989	-11
Шугуаньг	0,11	11,37	53,81	5,78	29,05	46,19	1,03	0,51	7,9	992	+27

Как следует из таблицы 1, объекты исследования являются тяжелыми, высоковязкими, малопарафинистыми, с высоким содержанием САВ нефтями. В то же время, они существенно отличаются содержанием серы и азота, компонентным составом, а также такими свойствами, как вязкость, температура застывания. Как сказано выше, они также отличаются условиями залегания, то есть возрастом и литологией вмещающих пород. Наконец известно, что в отличие от нефти Усинского месторождения нефть Ляохэ Шугуаньг глубоко биодegradирована, что подтверждается аномально высоким содержанием 25-норгопанов.

Информация о составе жидких продуктов лабораторного акватермолиза усинской нефти практически отсутствует. Для нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг полученная информация гораздо шире, однако наиболее подробно охарактеризованы продукты, полученные при температуре 240°C.

Термолиз проводили в автоклаве из нержавеющей стали. В экспериментах с водой весовое соотношение нефти и воды, составляло 7/3. Для изучения характера влияния нефтеносной породы на процесс термолиза эксперименты проводили в присутствии минеральной добавки. Для нефти Усинского месторождения использовалась добавка карбонатной природы (мрамор), для нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг – песчаник в весовом соотношении нефти и добавки 1/7 при сохранении соотношения нефти и воды. Образцы в автоклаве нагревали до 150–350 °C и выдерживали при заданной температуре в течение 12 ч. Расчетное давление в автоклаве в зависимости от температуры опыта и присутствия минеральной добавки составляло от 3,4 до 7,1 МПа. После охлаждения и вскрытия автоклава определяли выход продуктов термолиза (растворимые в горячем бензоле жидкие продукты термолиза, нерастворимые в нём продукты карбонизации, газы). Выход газов определяли по разнице.

Полученные жидкие продукты термолиза и акватермолиза а также их компоненты характеризовали следующими методами: определение элементного, компонентного состава, ИК- и ПМР-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия. Молекулярные массы определяли методом криоскопии в нафталине на приборе «Крион». Определение удельного показателя поглощения проводили с использованием однолучевого спектрофотометра «Spekol-21» при длине волны 500 нм. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. Дальнейшую обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записывали на ЯМР-Фурье спектрометре

AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» при 300 МГц. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на «Shimadzu QP 5050A» с использованием кварцевой капиллярной колонкой DB-5-MS+D6 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с диметилполисилоксановой фазой толщиной 0,25 мкм. На основе хроматограммы по полному ионному току с использованием характеристичных ионов были реконструированы масс-хроматограммы и масс-фрагментограммы некоторых классов соединений. В большинстве случаев регистрировались полные масс-спектры некоторых хроматографических пиков для более надежной их идентификации. Для идентификации также использовались библиотеки спектров NIST v 2.0a и NIST 21, NIST 107, WILEY 229 для GCMSsolution.

### **3. Состав и свойства продуктов акватермолиза усинской нефти**

Анализ продуктов акватермолиза нефти Усинского месторождения комплексом перечисленных методов исследования свидетельствует о следующем:

-усинская нефть в интервале температур 150–350 °С в среде водяного пара подвергается превращению, которое сопровождается образованием газов с характерным запахом сероводорода, нерастворимых продуктов карбонизации, а также изменением элементного и компонентного состава нефти;

-суммарный выход газов и нерастворимых продуктов карбонизации при увеличении температуры акватермолиза возрастает от 7,40 до 14,78 % мас. Образование продуктов карбонизации с выходом 0,5 % мас. начинается уже при температуре 200 °С, причем повышение температуры термолиза способствует интенсификации этого процесса (2,5 % мас. при 350 °С);

-по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектрометрии жидкие продукты акватермолиза отличаются от исходной нефти большей ароматичностью, пониженным содержанием азота (0,22–0,50 % мас., в исходной нефти 0,65 % мас.) и повышенным содержанием серы. В групповом составе увеличивается содержание БС, АСФ и уменьшается содержание МС и СБС;

-по данным ИК-спектрометрии в составе продуктов акватермолиза возрастает доля азотистых оснований (1560 см<sup>-1</sup>), ароматических (1600, 860, 820, 760 см<sup>-1</sup>) и карбонилсодержащих структурных фрагментов (1740–1650 см<sup>-1</sup>), включая амиды (1650 см<sup>-1</sup>), сульфоксидов (1030 см<sup>-1</sup>);

-заметное отличие значений удельного показателя поглощения (K<sub>500</sub>) компонентов жидких продуктов акватермолиза от соответствующих характеристик исходной нефти указывает на изменение состава и молекулярной структуры всех компонентов нефти;

-по данным хромато-масс-спектрометрии по сравнению с исходной нефтью меняется индивидуальный состав некоторых классов соединений и их относительное содержание в МС. В частности, в составе алканов заметно увеличивается доля высокомолекулярных гомологов (вмг), с



числом атомов углерода в молекуле больше 20 (рисунок 1, таблица 2). Соответственно возрастает доля твердых алканов (C<sub>17+</sub>).

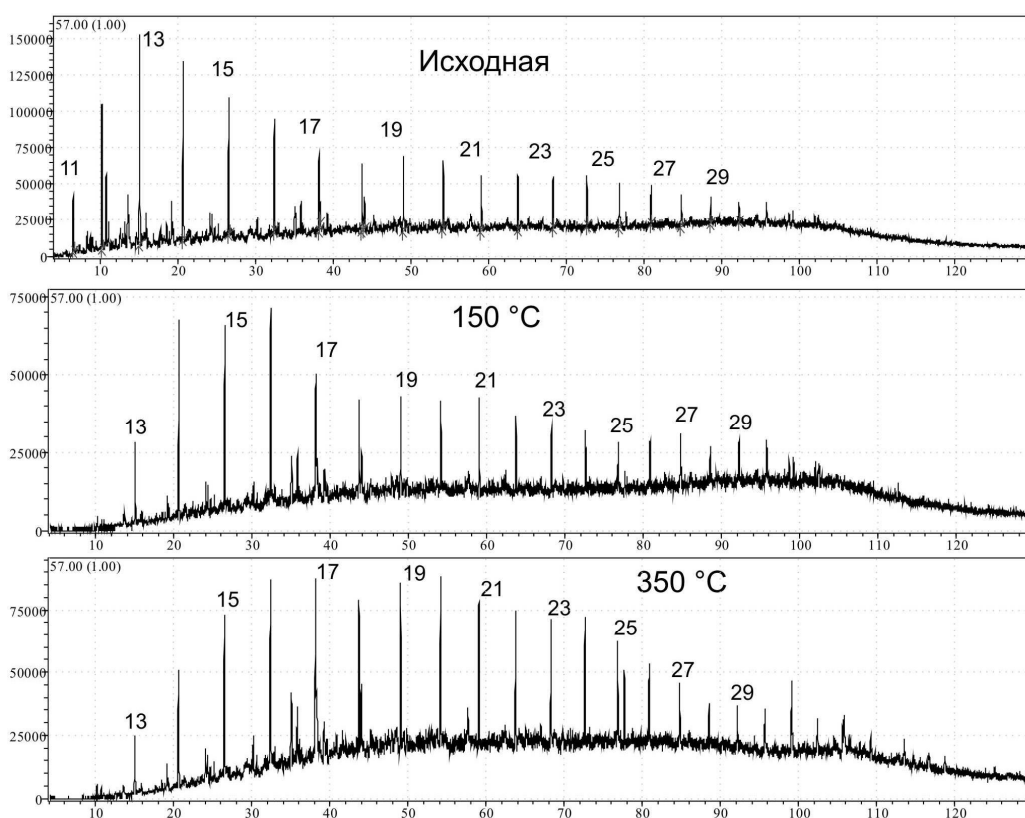


Рисунок 1 – Масс-фрагментограммы масел усинской нефти и продуктов ее акватермолиза без минеральной добавки по иону с  $m/z$  57 (алканы)

Таблица 2 – Некоторые параметры состава алканов усинской нефти и продуктов её акватермолиза

Образец	вмг/нмг**	Доля C <sub>17+</sub> , %	Образец	вмг/нмг	Доля C <sub>17+</sub> , %
У-исх.	0,318	43,2	У-исх.	0,318	43,2
У-150	0,495	58,2	У-150МР *	0,430	54,2
У-200	0,600	67,5	У-200МР	0,555	60,9
У-250	0,631	72,0	У-250МР	0,491	62,0
У-300	0,392	58,1	У-300МР	0,387	50,3
У-350	0,727	73,1	У-350Мр	0,708	72,0

\*У – нефть Усинского месторождения; 150 – температура термолиза; МР – минеральная добавка (мрамор); \*\* вмг, нмг – высоко- и низкомолекулярные гомологи

Среди производных нафталина возрастает доля алкилзамещенных гомологов, особенно, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> нафталинов (таблица 3). Соотношение фенантрена и нафталина возрастает более чем на порядок (от 1,3 до 3,1–52,1 при различных условиях акватермолиза). Начиная с 300 °С отмечается появление в продуктах термолиза антрацена. Увеличивается отношение триароматических стеранов к моноароматическим. В то же время, состав серосодержащих ароматических соединений (бензо- и дибензотиофенов) практически не меняется.

Таблица 3 – Некоторые параметры состава нафталинов усинской нефти

Образец	Содержание гомологов, % отн.					C <sub>1</sub> H/H	C <sub>2</sub> H/H	C <sub>3</sub> H/H	C <sub>4</sub> H/H
	H	C <sub>1</sub> H	C <sub>2</sub> H	C <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> H				
У-исх.	6,93	13,95	33,70	33,33	12,09	2,01	4,86	4,81	1,75
У-150	0,49	5,06	32,04	45,27	17,13	10,26	64,90	91,69	34,69
У-200	1,91	6,11	36,82	42,33	12,83	3,20	19,29	22,18	6,72
У-250	0,63	3,77	30,63	48,19	16,77	5,95	48,32	76,02	26,46
У-300	2,38	9,11	38,18	38,68	11,64	3,82	16,03	16,24	4,89
У-350	0,39	3,09	25,56	53,25	17,70	7,84	64,86	135,11	44,90
У-исх.	6,93	13,95	33,70	33,33	12,09	2,01	4,86	4,81	1,75
У-150MP	0,91	5,76	33,69	42,89	16,74	6,30	36,83	46,88	18,29
У-200MP	1,14	5,52	30,64	48,34	14,36	4,86	26,99	42,59	12,65
У-250MP	1,92	4,53	32,07	45,84	15,63	2,35	16,67	23,82	8,13
У-300MP	3,58	7,91	34,83	40,37	13,31	2,21	9,73	11,28	3,72
У-350MP	0,88	4,38	30,29	46,79	17,65	4,96	34,31	52,99	19,99

-для некоторых классов проанализированных соединений (алканы, гопаны, тетразамещенные моноциклические ароматические соединения) направление изменения состава не соответствует ожидаемому. Это, по-видимому, обусловлено наложением процессов генерации упомянутых соединений при деструкции САВ и их дальнейшего превращения под влиянием термического фактора;

-проведение акватермолиза в присутствии минеральной добавки карбонатной природы (мрамора) в большинстве случаев приводит к снижению суммарного выхода газов и нерастворимых продуктов карбонизации, усилению эффектов деазотирования и ароматизации нефтей. В полученных продуктах менее ярко выражен эффект увеличения соотношения алкилнафталинов и нафталина, фенантрена и нафталина;

-наблюдается сходство состава нефти Усинского месторождения, добытой с использованием ПТВ на опытном участке ПТВ-3 с составом жидких продуктов акватермолиза, полученных в лабораторном эксперименте;

-выявленные направления превращения усинской нефти в среде водяного пара могут способствовать ее более легкому вытеснению из пласта при использовании ПТВ за счет резкого увеличения газового фактора (по нашим подсчетам от 23 до 165 м<sup>3</sup>/т при 150 °С), образования веществ, обогащенных кислородсодержащими структурными фрагментами и, по-видимому, обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. К числу отрицательных эффектов относятся образование агрессивных газов, способных вызвать коррозию оборудования, а также нерастворимых продуктов карбонизации, способных коагулировать поровое пространство породы коллектора.

#### **4. Состав и свойства продуктов акватермолиза нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг**

Анализ продуктов акватермолиза нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг комплексом перечисленных методов исследования свидетельствует о следующем:

-малосернистая, тяжелая, высоковязкая, биодegradированная нефть месторождения Ляохэ Шугуаньг в лабораторных экспериментах в условиях, моделирующих ПТВ на пласт, подвергается превращению, которое сопровождается образованием газов с характерным запахом сероводорода, нерастворимых продуктов карбонизации, а также изменением элементного и компонентного состава нефти;

-суммарный выход газов и нерастворимых продуктов карбонизации при увеличении температуры акватермолиза возрастает от 2,50 до 7,28 % мас. По нашим расчетам это соответствует увеличению газового фактора на 62 м<sup>3</sup>/т при 250 °С. Образование продуктов карбонизации с выходом 0,5 % мас. начинается уже при температуре 200 °С, причем повышение температуры термоллиза способствует интенсификации этого процесса (2,5 % мас. при 350 °С);

-по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н-спектromетрии жидкие продукты акватермолиза отличаются от исходной нефти большей ароматичностью, пониженным содержанием серы (0,33–0,40 % мас.). Содержание азота практически не изменяется. В них заметно возрастает содержание АСФ и СБС, уменьшается содержание МС;

-по данным ИК-спектromетрии в составе продуктов акватермолиза возрастает доля сульфоксидов (1030 см<sup>-1</sup>), азотистых оснований (1560 см<sup>-1</sup>), ароматических (1600, 860, 820, 760 см<sup>-1</sup>) и карбонилсодержащих структурных фрагментов (1740–1650 см<sup>-1</sup>), включая амиды (1650 см<sup>-1</sup>);

-заметное отличие значений удельного показателя поглощения (K<sub>500</sub>) компонентов жидких продуктов акватермолиза от соответствующих характеристик исходной нефти указывает на изменение состава и молекулярной структуры всех компонентов нефти;

-по данным хромато-масс-спектromетрии в составе алканов по сравнению с исходной нефтью заметно увеличивается доля высокомолекулярных гомологов, а следовательно, возрастает доля твердых алканов (таблица 4). Увеличивается отношение содержания алканов и тритерпанов, три- и моноароматических стеранов;

Таблица 4 – Некоторые параметры состава алканов нефти Ляохэ Шугуаньг и продуктов ее акватермолиза

Образец	внг/нмг	Доля C <sub>17+</sub> , %	Образец	внг/нмг	Доля C <sub>17+</sub> , %
Л-Исх.	0,219	32,6	Л-Исх.	0,219	32,6
Л-150	0,455	52,6	Л-150 П*	0,285	40,7
Л-200	5,882	97,3	Л-200 П	2,994	92,7
Л-250	3,546	94,6	Л-250 П	1,773	86,6
Л-300	1,754	86,7	Л-300 П	3,497	93,8
Л-350	2,646	90,2	Л-350 П	3,311	93,7

\*Л – нефть месторождения Ляохэ Шугуаньг; 150 – температура термоллиза; П – минеральная добавка (песчаник); \*\* внг, нмг – высоко- и низкомолекулярные гомологи

-проведение акватермолиза в присутствии минеральной добавки алюмосиликатной природы (песчаника) в большинстве случаев приводит к увеличению суммарного выхода газов и нерастворимых продуктов

карбонизации, усилению эффектов обессеривания и ароматизации нефтей. В полученных продуктах более ярко выражен эффект увеличения соотношения три- и моноароматических стеранов;

-выявленные направления превращения нефти Ляохэ Шугуаньг в среде водяного пара могут способствовать ее более легкому вытеснению из пласта при использовании ПТВ за счет увеличения газового фактора, образования веществ, обогащенных кислородсодержащими структурными фрагментами и, по-видимому, обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. К числу отрицательных эффектов относятся образование агрессивных газов, способных вызвать коррозию оборудования, а также нерастворимых продуктов карбонизации, способных коагулировать поровое пространство породы коллектора.

#### ***5. Общие черты и особенности изменения состава и свойств нефтей Усинского и Ляохэ Шугуаньг месторождений при лабораторном термоллизе в среде водяного пара***

Проведенный сопоставительный анализ продуктов превращения при термоллизе в среде водяного пара обеих нефтей позволил установить общие черты и особенности их поведения в этом процессе. Они заключаются в следующем:

-обе изученные нефти в лабораторных экспериментах, моделирующих ПТВ на пласт, в интервале температур 150–350 °С подвергаются превращению, которое сопровождается образованием газов, в том числе сероводорода, нерастворимых продуктов карбонизации (карбено-карбоидов), изменением элементного, компонентного состава нефтей, спектральных характеристик нефтей и входящих в них компонентов, группового и индивидуального состава некоторых классов соединений, входящих в состав МС;

-величина суммарных потерь массы (газы+карбено-карбоиды), а следовательно эффект газообразования, увеличивается с температурой акватермоллиза и почти в 2 раза выше в случае усинской нефти (рисунок 2). Характер влияния различных минеральных добавок на выход газообразных продуктов прямо противоположный. Мрамор уменьшает его в случае нефти Усинского месторождения, а песчаник способствует увеличению выхода газообразных продуктов в случае нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг;

-по результатам элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии жидкие продукты акватермоллиза обеих нефтей по сравнению с исходными нефтями характеризуются большей ароматичностью;

-характер изменения содержания гетероатомов в жидких продуктах акватермоллиза исследованных нефтей отличается. Усинская нефть подвергается деазотированию при небольшом увеличении содержания серы, а нефть Ляохэ Шугуаньг подвергается обессериванию. Содержание азота при этом практически не меняется.

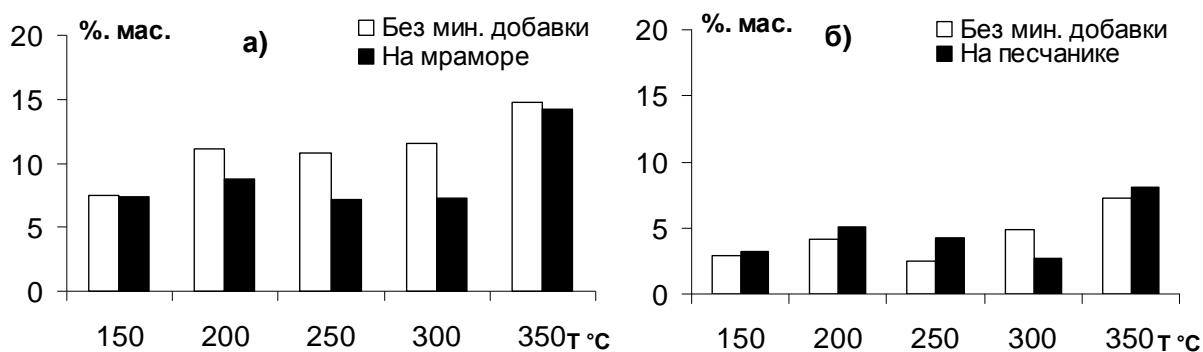


Рисунок 2 – Величина потерь массы при проведении эксперимента в различных условиях. а - на нефти Усинского месторождения; б – на нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг

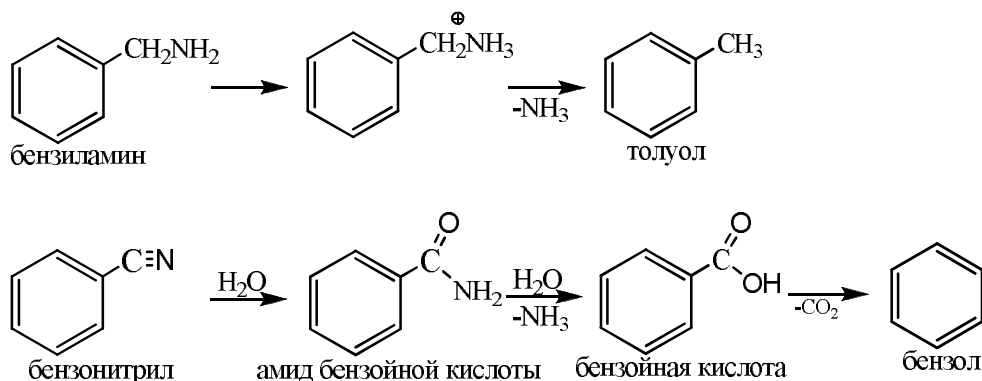
Проведенный нами анализ литературных данных о поведении различных модельных серусодержащих соединений в условиях акватермолиза, а также полученные нами данные потенциометрического титрования, привело нас к заключению, что различие в поведении сернистых соединений нефтей Усинского и Ляохэ Шугуаньг месторождений обусловлена различием их группового состава. В самом деле, наиболее активными сераорганическими соединениями в условиях акватермолиза являются тиолы и дисульфиды. Подавляющее большинство реакций проходит с образованием сероводорода. Однако, содержание этих типов сернистых соединений в нефтях незначительно, поэтому их конверсия не может обеспечить наблюдаемый эффект снижения содержания серы. Тиофан, тиофен, а также его конденсированные производные (бензо- и дибензотиофен) остаются инертными в условиях акватермолиза при 150–350 °С. Таким образом, основным резервом для осуществления процесса десульфирования нефтяных сернистых соединений при акватермолизе являются сульфиды, которые в зависимости от природы заместителей проявляют разную, но заметную реакционную способность.

Содержание сульфидов в нефти Усинского месторождения по данным потенциометрического титрования составляет около 25 %, причем среди них по результатам масс-спектрометрии (данные получены в лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН Сергуном В.П.) преобладают циклические сульфиды, которые не подвергаются обессериванию в условиях акватермолиза. По-видимому, этим и объясняется высокая устойчивость усинской нефти к обессериванию в условиях акватермолиза. В нефти Ляохэ Шугуаньг содержится до 40 % соединений сульфидного характера, которые в условиях лабораторного эксперимента могут подвергаться десульфированию с образованием  $H_2S$ .

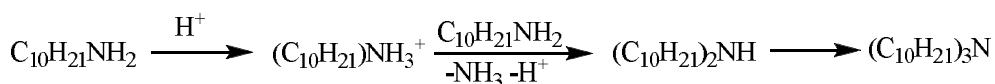
Литературные данные о поведении различных модельных азотсодержащих соединений в условиях акватермолиза мы привлекли для

объяснения причин деазотирования усинской нефти. Было установлено, что большинство азоторганических соединений не подвергаются деазотированию в условиях акватермолиза: пиридин, ацилпиридины (за исключением 2-метилпиридина), тетрагидрохиолин, карбазол, индолы и их алкилированные гомологи, акридин, фенантридин.

С высокой конверсией (40–85 %) подвергаются деазотированию бензонитрилы, бензамиды, бензиламины и их пиридиновые аналоги.



Сообщается о деазотировании в условиях акватермолиза 2,5-диметилпиролла с конверсией 46,7 %. Деазотирование алифатических аминов осуществляется через реакцию конденсации (8,2 %).



Трудности использования этой информации для объяснения эффекта деазотирования усинской нефти заключаются в том, что наличие в сырых нефтях соединений такого типа в настоящее время надежно не установлено.

Хинолин, изохинолин и их бензологи, наличие которых среди нефтяных азотистых соединений однозначно доказано, подвергаются деазотированию при акватермолизе, однако их конверсия невелика и наблюдается только в присутствии глинистых минералов.

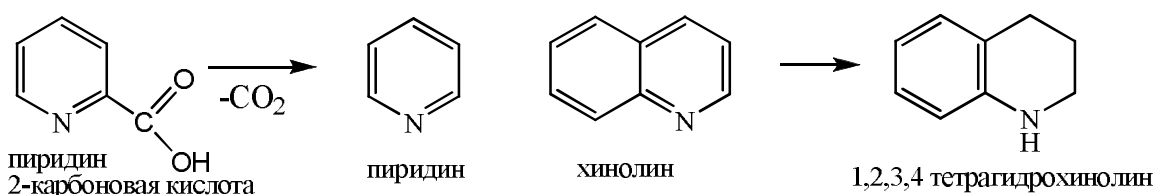
Легче объяснить факт изменения соотношения азотистых соединений различной основности. (Таблица 5). Установлено, что некоторые азотистые соединения могут вступать в реакции в присутствии воды с изменением основности (рисунок 3).

Таблица 5 – Содержание различных типов азотистых соединений в исходных нефтях и жидких продуктах их акватермолиза

Образец	Абсолютное, % мас.				Относительное, % отн.			
	N <sub>общ</sub>	N <sub>осн</sub>	N <sub>сл.осн</sub>	N <sub>нейтр</sub>	N <sub>общ</sub>	N <sub>осн</sub>	N <sub>сл.осн</sub>	N <sub>нейтр</sub>
У-исх.	0,65	0,186	0,051	0,413	100	28,6	7,9	63,5
У-250	0,34	0,133	0,139	0,068	100	39,1	40,9	20,0
Л-исх.	1,03	0,260	0,097	0,673	100	25,2	9,4	65,4
Л-250	1,18	0,254	-	0,926	100	21,5	-	78,5

Как видно из таблицы 5, характер изменения баланса азотистых соединений различной основности после лабораторного акватермолиза у изученных нефтей прямо противоположный. Если у нефти Усинского месторождения возрастает относительное содержание основных и особенно существенно слабоосновных соединений с более чем трехкратным снижением доли нейтральных азотистых соединений, то у нефти Ляхэ Шугуаньг доля последних возрастает, относительное содержание сильных оснований снижается, а слабоосновные соединения не определяются.

а)



б)

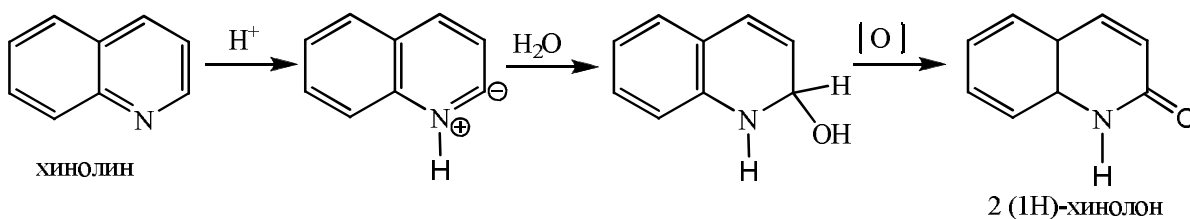


Рисунок 3 – Схемы реакций азотсодержащих соединений при акватермолизе, приводящие к увеличению (а) и уменьшению (б) их основности

Однако, эти схемы не дают возможность объяснить факт исчезновения слабоосновных азотистых соединений в продуктах акватермолиза нефти Ляхэ Шугуаньг при увеличении относительного содержания нейтральных азотистых соединений (таблица 5);

-акватермолиз сопровождается изменением компонентного состава изученных нефтей, которое заключается в увеличении содержания АСФ, уменьшении содержания МС, изменении соотношения БС и СБС (рисунок 4);

-по данным ИК-спектроскопии в составе продуктов акватермолиза возрастает доля азотистых оснований, ароматических и кислородсодержащих структурных фрагментов, в том числе сульфоксидов и амидов. Величина отклонения оптической плотности полос от исходного значения для нефти Ляхэ Шугуаньг больше, чем для нефти Усинского месторождения. Наличие минеральной добавки увеличивает различие по сравнению с исходной нефтью для усинской и уменьшает для нефти Ляхэ Шугуаньг;

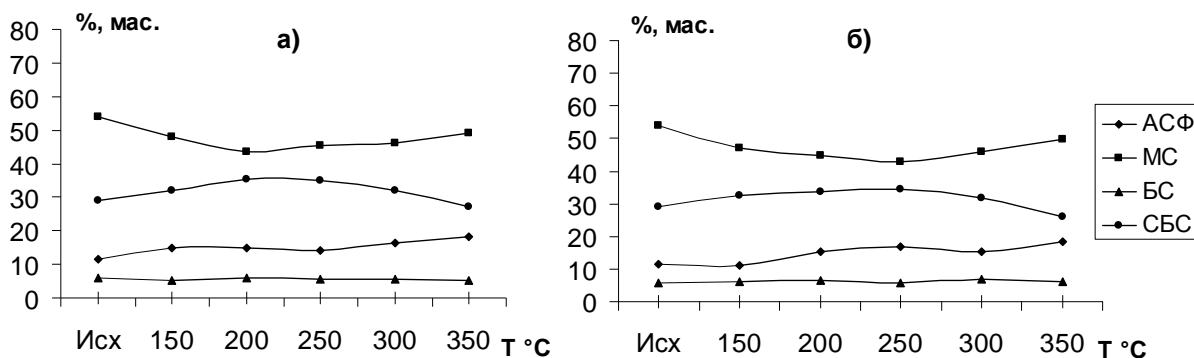


Рисунок 4 – Компонентный состав жидких продуктов, полученных при различной температуре из нефти месторождения Ляохэ Шугуаньг. а) без минеральной добавки; б) с песчаником

-изменение удельного показателя поглощения ( $K_{500}$ ) характерно для всех компонентов нефтей, что свидетельствует об изменении их состава и молекулярной структуры. Для обеих нефтей удельный показатель поглощения увеличивается у неразделенных жидких продуктов акватермолиза и СБС (Рисунок 5). Различия между нефтями заключаются в том, что относительная величина отклонения  $K_{500}$  от исходного значения в случае усинской нефти выше, чем у Ляохэ Шугуаньг. Кроме того, изменение  $K_{500}$  АСФ и МС продуктов термолитза различных нефтей носит обратный характер. Если в случае усинской нефти они заметно возрастают, то в случае нефти Ляохэ Шугуаньг заметно уменьшаются;

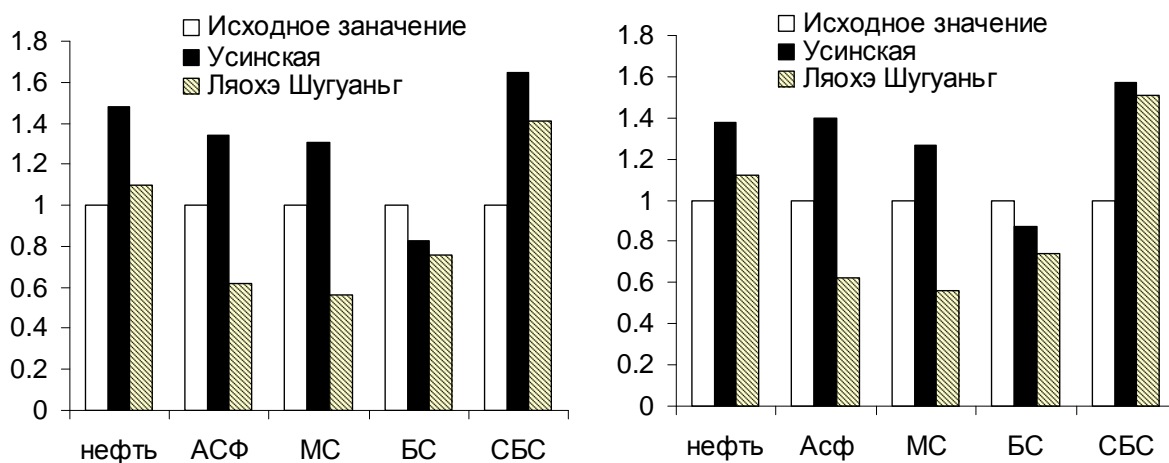


Рисунок 5 – Максимальная относительная величина отклонения  $K_{500}$  от исходного значения для жидких продуктов акватермолиза и их компонентов

-по данным хромато-масс-спектрометрии изменяется индивидуальный состав некоторых классов соединений и их относительное содержание в МС. В частности, для обеих нефтей меняется молекулярно-массовое распределение алканов. В высокомолекулярную область (на 4–9 атомов углерода) сдвигается максимум этого



распределения. Соответственно, возрастает доля высокомолекулярных гомологов и доля твердых алканов ( $C_{17+}$ ). Для обеих нефтей меняется состав пентациклических тритерпанов, возрастает отношение три- и моноароматических стеранов. Сопоставление характера изменения состава других классов соединений в изученных нефтях провести не удалось по причине ограниченной информации, полученной методом хромато-масс-спектрометрии для нефти Ляхэ Шугуаньг. Изменение состава различных классов соединений в продуктах акватермолиза обусловлено их генерацией из САВ исходных нефтей;

-практически при всех температурах проведение акватермолиза в присутствии минеральных добавок, моделирующих состав нефтемещающих пород, для обеих нефтей приводит к усилению эффекта ароматизации нефтей. Кроме того, мрамор усиливает эффект деазотирования усинской нефти, а песчаник – эффект обессеривания нефти Ляхэ Шугуаньг. Влияние минеральной добавки на выход газообразных продуктов проявляется по разному. Мрамор снижает, а песчаник увеличивает их скорее всего за счет минералов алюмосиликатной природы.

Как следует из литературных данных, вода при температурах, используемых при ПТВ на пласт, существенно меняет свои физические и химические свойства. В частности, при 300 °С диэлектрическая проницаемость воды уменьшается с 79,7 до 20,0 и становится близкой к соответствующему свойству ацетона. Следовательно, возрастает растворяющая способность воды по отношению к органическим соединениям, в том числе нефтяным. Изменение температуры воды приводит к изменению её ионного произведения, которое при 250 °С возрастает до  $10^{-11}$ , а следовательно, вода становится более сильной кислотой и более сильным основанием. Таким образом, вода до температуры 350 °С является не только полярным растворителем, но может действовать как эффективный кислотный или основной катализатор, а также как мощный кислотно-основной бикатализатор; По видимому, при этих температурах будет реализовываться преимущественно ионный механизм реакций. Следовательно, вода в условиях, моделирующих ПТВ на пласт, является не только теплоносителем но может выступать в роли растворителя, реагента и катализатора. Исходя из вышесказанного можно было ожидать существенных различий результатов акватермолиза изученных нами нефтей и безводного термолиза.

**Для оценки влияния воды** на характер изменения состава и свойств изученных нефтей были проведены эксперименты по их безводному термолизу при 350 °С. Получены следующие результаты:

-при безводном термолизе в присутствии минеральных добавок и без них резко снижается суммарный выход газов и нерастворимых продуктов

карбонизации (рисунок 6). С учетом незначительного выхода последних это означает, что вода способствует более эффективному газообразованию;

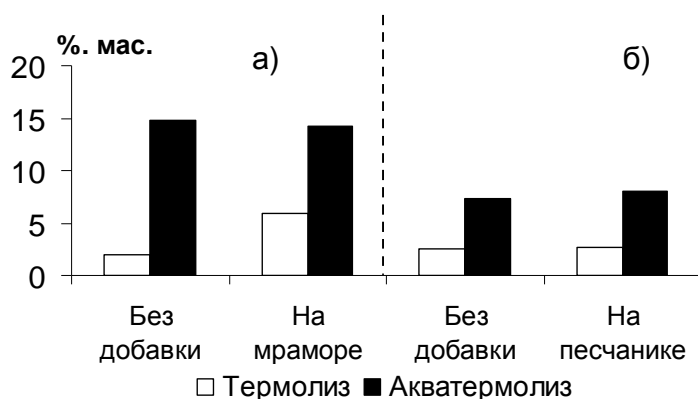


Рисунок 6 – Суммарный выход газов и нерастворимых продуктов карбонизации в экспериментах по термолизу нефтей Усинского (а) и Ляохэ Шугуаньг (б) месторождений при 350 °С в присутствии воды и без нее

-в отсутствие воды не происходит деазотирования усинской нефти. В то же время, обессеривание нефти Ляохэ Шугуаньг происходит более эффективно. Следовательно, вода способствует процессу деазотирования усинской нефти, но подавляет процесс обессеривания нефти Ляохэ Шугуаньг. В большинстве случаев эффект ароматизации нефтей при акватермолизе несколько выше, чем при безводном термолизе;

-в большинстве случаев молекулярная масса жидких продуктов акватермолиза выше, чем жидких продуктов безводного термолиза, то есть в присутствии воды процесс деструкции крупных молекул смол и АСФ выражен в меньшей степени;

-в безводном процессе образуется меньше АСФ, но больше СБС. Это свидетельствует о том, что вода играет определенную роль в процессах взаимного превращения в системе БС–СБС–АСФ. Возможно, она способствует окислительному превращению СБС в АСФ. Либо препятствует термической деструкции АСФ с преимущественным образованием СБС;

-отличие значений удельного показателя поглощения у продуктов безводного термолиза по сравнению с продуктами акватермолиза свидетельствует о том, что их состав и структура различаются;

-в присутствии воды при распаде САВ генерируется больше высокомолекулярных алканов, либо менее эффективно протекает процесс их крекинга. Об этом в большинстве случаев свидетельствуют параметры состава алканов жидких продуктов, полученных из нефтей при разных режимах термолиза (таблица 6);

-при осуществлении термолиза в безводном варианте в распределении нафталинов усинской нефти отмечается уменьшение

содержания нафталина и метилнафталинов вплоть до полного их исчезновения (Рисунок 7). Возможно, это обусловлено их более низкой устойчивостью при безводном термоллизе. Согласно литературным данным, в условиях акватермолиза нафталин инертен вплоть до 460 °С;

Таблица 6 – Некоторые параметры состава алканов продуктов термоллиза изученных нефтей

Образец	C <sub>27</sub> /C <sub>17</sub>	ВМГ/ НМГ	Доля C <sub>17+</sub> , %	Образец	C <sub>27</sub> /C <sub>17</sub>	ВМГ/ НМГ	Доля C <sub>17+</sub> , %
У-350	0,369	0,727	73,1	Л-350	1,875	2,646	90,2
У-350 БВ	0,426	0,589	69,4	Л-350 БВ	1,041	1,508	90,6
У-350 МР	0,374	0,708	72,0	Л-350 П	1,951	3,311	93,7
У-350 МР БВ*	0,368	0,771	77,4	Л-350 П БВ	1,089	1,497	88,5

\*БВ – без воды

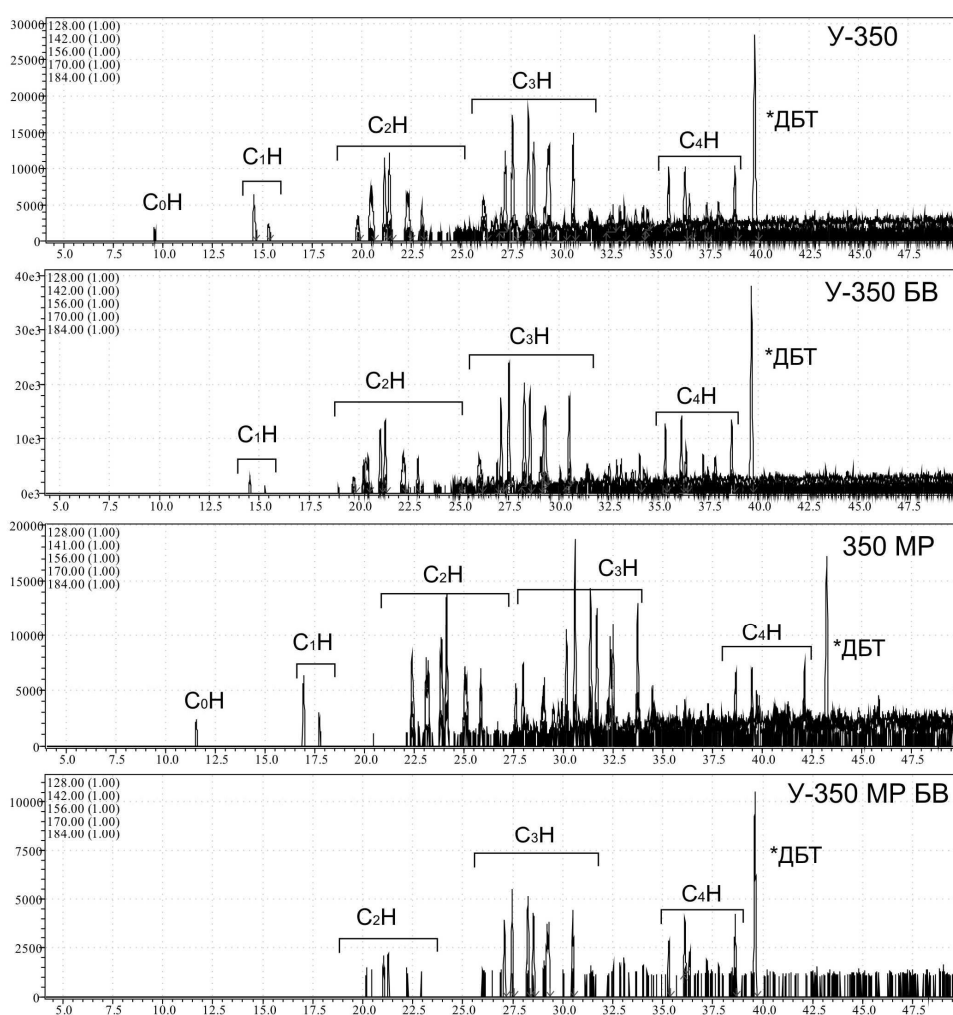


Рисунок 7 – Масс-хроматограммы масел продуктов термоллиза усинской нефти по ионам с  $m/z$  128, 142, 156, 170, 184 (нафталины)

-в присутствии воды процесс распада высокомолекулярных гомологов 1-алкил-2,3,6,-триметилбензолов с образованием соединений меньшей молекулярной массы протекает более эффективно;

-величина отношения содержания триароматических и моноароматических стеранов в безводном процессе явно ниже, чем в

процессе акватермолиза. Это означает, что процесс ароматизации соединений стеранового ряда более эффективно протекает в присутствии воды;

-некоторые различия жидких продуктов безводного термолиза и акватермолиза проявляются также по составу фенантронов, дибензотиофенов, гопанов.

### **Выводы**

1. Показано, что в лабораторных экспериментах по термолизу в среде водяного пара в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт, высокосернистая тяжелая усинская нефть и малосернистая тяжелая нефть месторождения Ляохэ Шугуаньг в интервале температур 150–350 °С подвергаются превращению, которое сопровождается образованием газов, в том числе  $H_2S$ , нерастворимых продуктов карбонизации (карбено-карбоидов), а также изменением элементного, функционального и компонентного состава нефти.

2. Суммарный выход газов и карбено-карбоидов при увеличении температуры акватермолиза возрастает для усинской нефти от 7,40 до 14,78 % мас., для нефти Ляохэ Шугуаньг – от 2,50 до 7,28 % мас. Образование продуктов карбонизации начинается с 200 °С. Повышение температуры акватермолиза увеличивает их выход с 0,50 до 2,50 % мас.

3. Акватермолиз сопровождается деазотированием усинской нефти и обессериванием нефти Ляохэ Шугуаньг, что обусловлено различиями группового состава гетероатомных соединений соответствующих нефтей. Жидкие продукты акватермолиза отличаются от исходных нефтей большей ароматичностью. В их составе возрастает доля азотистых оснований и кислородсодержащих структурных фрагментов, включая амиды и сульфоксиды, увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ, в том числе асфальтенов, уменьшается содержания масел. Изменяется соотношение бензольных и спирто-бензольных смол. Изменение удельного показателя поглощения перечисленных компонентов свидетельствует об изменении их состава и молекулярной структуры.

4. Лабораторный акватермолиз исследованных нефтей приводит к заметному изменению индивидуального состава некоторых классов соединений и их относительного содержания в маслах. В частности, в составе алканов в 2–3 раза увеличивается доля высокомолекулярных, в том числе твердых гомологов. В продуктах акватермолиза усинской нефти среди производных нафталина возрастает доля алкилзамещенных гомологов. Соотношение фенантрена и нафталина возрастает более чем на порядок. Увеличивается отношение содержания три- и моноароматических стеранов. Изменение состава различных классов соединений в продуктах акватермолиза обусловлено их генерацией при деструкции смолисто-асфальтеновых веществ исходных нефтей.

5. Выявленные направления гидротермального превращения нефтей могут способствовать их более легкому вытеснению из пласта при

использовании паротеплового воздействия за счет существенного увеличения газового фактора, образования веществ, обогащенных кислородсодержащими структурными фрагментами и, по-видимому, обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. К числу отрицательных эффектов относится образование агрессивных газов, способных вызвать коррозию оборудования, а также нерастворимых продуктов карбонизации, способных кольматировать поровое пространство пород коллектора.

6. Проведение акватермолиза в присутствии минеральных добавок, моделирующих состав нефтевмещающих пород, для обеих нефтей приводит к усилению эффекта ароматизации нефтей. Мрамор усиливает эффект деазотирования усинской нефти, а песчаник эффект обессеривания нефти Ляхэ Шугуаньг. Влияние минеральной добавки на выход газообразных продуктов проявляется по-разному. Мрамор снижает, а песчаник увеличивает их скорее всего за счет минералов алюмосиликатной природы.

7. Сопоставительный анализ результатов лабораторного акватермолиза и безводного термолиза изученных нефтей свидетельствует о том, что вода при паротепловом воздействии на пласт является не только теплоносителем, но оказывает влияние на состав образующихся продуктов. Она способствует более эффективному газообразованию, деазотированию усинской нефти, но снижает эффект обессеривания нефти Ляхэ Шугуаньг. В присутствии воды возрастает эффект ароматизации нефтей. Вода, по-видимому, способствует окислительному превращению спирто-бензольных смол в асфальтены, либо препятствует термической деструкции асфальтенов с преимущественным образованием спирто-бензольных смол. В присутствии воды из смолисто-асфальтеновых веществ изученных нефтей генерируется больше высокомолекулярных алканов и нафталинов или подавляется их крекинг при использованной температуре опыта.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Петров В.А. Изменение состава нефти Усинского месторождения при термолизе в среде водяного пара / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.И. Лукьянов, В.В. Савельев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 18–24.

2. Петров В.А. Сравнение продуктов термолиза в среде водяного пара тяжелых нефтей месторождений Усинское и Ляхэ / В.А. Петров, В.Р. Антипенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 241–251.

3. Петров В.А. Изменение состава нефти Усинского месторождения в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.И. Лукьянов, В.В. Савельев // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа», (5–9

сентября 2006). – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2006. – Т. 1. – С. 334–335.

4. Петров В.А. Изменение состава усинской нефти в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт / В.А. Петров, В.В. Савельев // Тезисы докладов конференции молодых ученых по нефтехимии (к 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-нефтехимика проф. А.Ф. Платэ, 3–6 октября 2006 г.). – Звенигород. – С.62.

5. Петров В.А. Изменение состава нефти Усинского месторождения при термоллизе в среде водяного пара / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.В. Савельев, В.И. Лукьянов // «Проблемы нефтегазового комплекса Западной Сибири и пути повышения его эффективности»: Сборник докладов Второй научно-практической конференции, (г. Когалым, 20–21 декабря 2006 г.). – Уфа: Изд-во научно-технической литературы «Монография». – 2006. – С. 287–295.

6. Петров В.А. Термоллиз нефти Усинского месторождения в среде водяного пара / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.В. Савельев // IV Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник трудов. (Россия, Томск, 15–18 мая 2007 г.). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2007. – С. 179–181.

7. Петров В.А. Изменение состава тяжелых нефтей при термоллизе в среде водяного пара / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.В. Савельев // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», (8–12 октября 2007 г.). – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2007. – С. 129–134.

8. Петров В.А. Изменение состава тяжелых нефтей при акватермоллизе / В.А. Петров, В.Р. Антипенко, В.В. Савельев // Материалы семинара «Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии» – Улан-Батор. – 2007. – С. 55–60.