

**XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ СО РАН**



ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

**28 СЕНТЯБРЯ - 2 ОКТЯБРЯ 2020 Г.
ТОМСК, РОССИЯ**



**РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**
ПРОЕКТ № 20-03-22032

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

ХІ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
посвященная 50-летию Института химии нефти СО РАН
(28 сентября – 2 октября 2020 г.)

Материалы конференции

Томск
Издательство ИОА СО РАН
2020

УДК 665.6 + 622.276

ББК 35.514 + 33.36

X46

Химия нефти и газа : материалы XI международной конференции, посвящённой 50-летию Института химии нефти СО РАН (28 сентября – 2 октября 2020 г.). – Томск : Издательство ИОА СО РАН, 2020. – 185 с. – 5,37 Мб. – 1 CD-ROM. – Систем. требования: Intel 1,3 ГГц и выше; дисковод CD-ROM; мышь; ОС Microsoft Windows; Acrobat Reader 4.0 и выше. – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-94458-185-3.

Электронное научное издание.

Подписано к использованию 11.11.2020 г.

Издательство ИОА СО РАН, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1. Тел. 8-3822-492384.

Издание содержит материалы докладов XI Международной конференции «Химия нефти и газа», посвященной 50-летию Института химии нефти СО РАН. В книге отражены аспекты решения фундаментальных научных проблем, связанных с решением геохимических вопросов формирования и эволюции природных углеводородных систем, исследованием физико-химических и реологических свойств поверхностных и объемных фаз в системе нефть – порода – растворы ПАВ и полимеров, регулированию коллоидно-химических и структурно-механических свойств высоковязких нефтей и водонефтяных эмульсий, направленностью превращений углеводородов, гетероорганических соединений и смолисто-асфальтеновых веществ нефтяного сырья различной химической природы в термических, каталитических, окислительных и суперкритических условиях, а также проблемам освоения нефтегазовых месторождений Арктического региона и экологическим аспектам добычи, транспорта нефти и газа.

Книга адресована научным сотрудникам, специалистам научно-исследовательских организаций, предприятий нефтегазодобывающей промышленности, преподавателям, аспирантам и студентам учебных заведений соответствующего профиля.

Публикуется в авторской редакции.

Ответственный редактор

кандидат химических наук А.Н. Очередько



Мероприятие проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 20-03-22032 от 25.08.2020 г.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Международная конференция "Химия нефти и газа", является традиционной, проводится с периодичностью раз в 2 года, а в этом году она посвящена 50-летию юбилею Института химии нефти СО РАН.

Целью конференции является развитие научного российского и международного сотрудничества, обсуждение актуальных проблем, подходов, целей и результатов в формировании и развитии следующих направлений:

А. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы. Закономерности распределения углеводородных, гетероатомных и высокомолекулярных соединений в нефтях, газовых конденсатах и органическом веществе пород. Новые методы исследования нефтей, состава и структуры нефтяных компонентов. Каустобиолиты: ресурсы, распределение по стратиграфическим комплексам, особенности состава и свойств. Лабораторное моделирование, влияния природных и техногенных факторов на состав и свойства нефтей и других каустобиолитов.

В. Увеличение нефтегазоотдачи, подготовка, транспорт нефти и газа. Физико-химические, микробиологические и комплексные методы увеличения нефтеотдачи, газо- и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Влияние методов увеличения нефтеотдачи на состав извлекаемой нефти. Новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин. Перспективные технологии подготовки и транспорта нефти и газа. Проблемы добычи, подготовки и транспорта высоковязких и высокопарафинистых нефтей. Экологические аспекты рационального освоения нефтегазовых месторождений, в том числе месторождений Арктического региона.

С. Термические и термokatалитические процессы переработки углерод- и углеводородсодержащего сырья. Термические и термokatалитические способы переработки углерод- и углеводородсодержащего сырья, в том числе газообразных углеводородов. Продукты и материалы, полученные из природных и попутных газов (включая синтез-газ), нефти, природных битумов, горючих сланцев, угля и др. Способы очистки, переработки и утилизации промышленных отходов нефтегазового комплекса.

Д. Альтернативные методы переработки традиционного и нетрадиционного сырья. Подготовка и переработка нефтяного сырья и других каустобиолитов, а также биологических объектов с применением различных видов экстремального физического воздействия (плазмохимия, фотохимия, радиохимия, механохимия, магнитные и акустические поля и др.). Материалы и вещества, полученные из углерод- и углеводородсодержащего сырья, биологических объектов с использованием методов нетермической активации протекания физико-химических процессов.

На конференции были затронуты вопросы перспективы добычи углеводородного сырья в Арктике.

В рамках конференции проведена Школа молодых ученых «Science O'Clock» и традиционный Конкурс на лучший устный доклад и лучшую флеш-презентацию стендового доклада среди молодых ученых.

Конференция показала, что научные достижения и практическая значимость представленных докладов по химии нефти и газа соответствует современному международному уровню. На конференции обсуждались актуальные проблемы, связанные с исследованием нефтей и родственных природных объектов, в частности, были представлены новые данные о составе и свойствах нефтей, особенностях структуры их компонентов. Большое внимание было уделено методам увеличения нефте-, газо- и конденсатоотдачи, моделированию этих процессов, новым технологиям обработки призабойных зон нефтяных и газовых скважин и перспективным технологиям подготовки и транспорта нефти и газа. На конференции рассматривались классические и альтернативные способы переработки различных видов углеводородного сырья с получением ценных продуктов нефтехимического синтеза и товарных нефтепродуктов. Кроме того, обсуждались вопросы экологической безопасности функционирования нефтегазового комплекса.

ИНСТИТУТУ ХИМИИ НЕФТИ 50 ЛЕТ: ИСТОРИЯ, ДОСТИЖЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

А.В. Восмери́ков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: canc@pc.tsc.ru*

Институт химии нефти, начавший свою деятельность в 1970 году, был организован после открытия в предшествующее десятилетие в Западной Сибири крупных нефтяных месторождений. Его профилем стали комплексные исследования в области химии и технологии нефти, позволяющие повысить эффективность разведки, добычи, транспортировки и переработки нефтяного сырья, а с конца 1980-х годов – и решение экологических проблем в районах нефтедобычи. Институт стал вторым академическим институтом, приступившим к работе на территории Томской области. Его появление было стратегически важным шагом для всей огромной территории Западной Сибири, поскольку для эффективного освоения ее недр требовались глубокие знания и передовые технологии.

Первые сотрудники Института химии нефти пришли из томских ВУЗов – ТГУ и ТПИ, научных учреждений Москвы, Иркутска и других городов. Сначала ИХН СО АН СССР располагался в историческом центре города Томска, в красивом старинном особняке в переулке Кооперативном. В новое здание, построенное методом «народной стройки» в Академгородке, сотрудники переехали в конце 1970-х годов.

Директором-организатором Института стал чл.-корр. М.Ф. Шостаковский. После него директорами были Ю.Г. Кряжев и А.Н. Плюснин, с избранием в 1981 году директором чл.-корр. Г.Ф. Большакова начался новый этап развития исследований. Именно в 1980-е годы в Институте сформировались основные научные направления исследований, были развернуты совместные работы со многими предприятиями министерств нефтяной, нефтехимической и химической промышленности СССР. В 1989 году на пост директора назначена профессор Сироткина Е.Е. и, благодаря её активной деятельности и жизненной позиции, Институт в это трудное для страны и науки время выстоял. В 1997 году директором Института была избрана профессор Алтунина Л.К. и в течение последующих двадцати лет под её руководством продолжают развиваться фундаментальные и прикладные исследования по химии нефтей, физико-химическим основам повышения нефтеотдачи и превращения нефтей, по химическим аспектам охраны окружающей среды и рационального природопользования, а также научное приборостроение.

В Институте располагается музей нефтей, включающий уникальное собрание нефтей и кернов со всего мира, а также базу данных о компонентном составе и свойствах нефтей. Со дня основания в нем организована работа «базовой» кафедры высокомолекулярных соединений нефти и нефтехимии ТГУ, а также аспирантуры и диссертационного совета.

С момента создания Института уже прошло полвека, а развиваемые здесь направления нисколько не утратили своей актуальности, территориально шагнув при этом далеко за пределы Сибирского региона. За прошедшие десятилетия достигнуты значительные успехи по всем основным научным направлениям. Среди них фундаментальные исследования состава и строения нефтей, их физико-химических и реологических свойств. Своеобразной «визитной карточкой» Института являются разработанные физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов – получен целый ряд композиций, эффективно решающих проблемы различных месторождений, а созданные промышленные технологии нефтеотдачи широко применяются не только в России, но и нефтяниками других стран.

Приоритетными направлениями исследований являются новые способы транспорта и переработки тяжелого нефтяного сырья – разработаны добавки, снижающие количество асфальтопарафиновых отложений при его транспортировке, и эффективные катализаторы, повышающие выход топливных дистиллятов. В числе стратегических задач – это создание технологий добычи трудноизвлекаемой нефти, месторождения которой расположены, в том числе в районах крайнего Севера и Арктики.

ГОПАНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ГОПАНОИДЫ В НАФТИДАХ ПРЭСНОВОДНЫХ ПАЛЕОБАССЕЙНОВ

В.А. Каширцев^{1,2}, Е.А. Фурсенко^{1,2}

¹ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект ак. Контюга, 3

²НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru

Секогопаноидные структуры являются специфичными биометками нафтидов, присущих в большей степени пресноводным отложениям. Впервые 8, 14-секогопаны C_{27} - C_{31} идентифицированы в биодegradированной нефти дельты р. Нигер [2]. На Сибирской платформе 8,14-секогопаны установлены в нефтях озера Байкал [1]. Многими исследователями отмечается устойчивость этих структур к биодegradации по сравнению с регулярными.

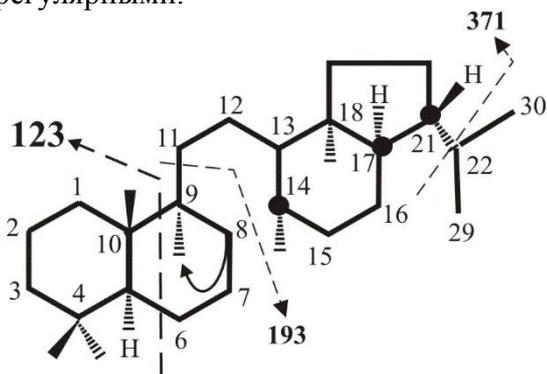


Рис. Структура и схема ионной фрагментации $14\beta(H)$, $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ - 8, 14-секогопана (8-десметил, 9-метил), идентифицированного в исследованных нефтях

В этом случае связь C_9 - C_{10} в молекуле остается целой (в противном случае сформировался бы ион m/z 125), но становится самой слабой в структуре, поскольку располагается между двумя четвертичными атомами C и в первую очередь разрывается при электронном ударе. Кроме того, в исследованных нефтях обнаружен моноароматический 8, 14-секогопаноид C_{30} (m/z 351), который также известен в экстрактах юрских озерных нефтематеринских отложений [3]. Находки секогопанов в экстрактах третичных аргиллитов Китая [4] свидетельствуют, что они могли иметь прямых микробиальных предшественников, хотя нельзя исключать их появление в результате бактериальной переработки органического вещества в раннем диагенезе.

Авторы благодарны Б. Хоргонзулу за предоставленные для исследований нефти Монголии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта ФНИ № 0331-2019-0022.

Литература

1. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. С. 243.
2. Schmitter J.M., Sucrow W., Arpino P.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1982. V. 46. P. 2345.
3. Killips S.D. // *Organic Geochemistry*. 1991. V. 17. P. 25.
4. Lu S.N., Li W.M., Gu H.M., Gao P. // *AAPG Bulletin*. 1985. V. 69. P. 281.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ЗАЛЕЖЕЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Л.К. Алтунина¹, В.А. Кувшинов¹, И.В. Кувшинов¹, Л.А. Стасьева¹, М.В. Чертенков²,
А.Ю. Карманов³, Д.Н. Письменников³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), 634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, e-mail: alk@ipc.tsc.ru

²ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», г. Москва,

³Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Пермь

Тяжелые, высоковязкие нефти в настоящее время рассматриваются в качестве основного резерва мировой добычи нефти. Для их эффективного освоения перспективно создания максимально автономных систем 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, с использованием «smart» композиций, способных после закачки в пласт сохранять длительное время высокую нефтевытесняющую активность и увеличивать степень охвата пласта, технологичных к применению в северных регионах.

В ИХН СО РАН созданы «smart» 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 увеличения нефтеотдачи, снижения обводненности добывающих скважин и интенсификации добычи нефти в осложненных условиях эксплуатации [1, 2]. На пермо-карбонатной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения предприятия ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» совместно с ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», ИХН СО РАН и ООО «ОСК» с 2003 г. проводят промысловые испытания и осуществляют промышленное использование комплексных технологий паротеплового и физико-химического воздействия, а также «холодных» физико-химических технологий при естественных условиях, без теплового воздействия, с целью увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи тяжелой нефти.

В последние годы для ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи при заводнении и паротепловом воздействии созданы новые наноструктурированные гелеобразующие композиции 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. Для области температур 60–200 °С создана гелеобразующая композиция на основе системы «соль Al – простой эфир целлюлозы – карбамид – вода», на Усинском месторождении успешно проведены промысловые испытания. В 2020–2021 гг. запланированы опытно-промышленные испытания новой низкотемпературной (20–70 °С) композиции на основе системы «поливиниловый спирт – полиол – многоосновная кислота – соль Al – карбамид – алифатический амин – вода».

В развитие работ по композициям ПАВ в 2018–2019 гг. 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 2020 г. начаты ее широкомасштабные промысловые испытания. Результаты проведенных работ показывают перспективность промышленного применения указанных технологий, в том числе в северных регионах и Арктике.

Исследование частично профинансировано РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261.

НАНОГЛОБУЛЯРНЫЙ УГЛЕРОД КАК НОСИТЕЛЬ В ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.А. Лихолобов¹, Р.М. Мироненко², О.Б. Бельская²

¹Институт катализа СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5, Факс: (383) 330-80-56; e-mail: likholobov47@mail.ru

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, 644040, Россия, Омск, улица Нефтезаводская, 54, Факс: (381-2) 646-156; e-mail: mironenko@ihcp.ru

Нанесённые палладиевые композиции на основе пористых углеродных материалов составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов и находят широкое применение в процессах гидрирования органических соединений при производстве фармацевтических препаратов, пестицидов, душистых веществ, красителей, синтетических волокон [1–3]. Катализаторы Pd/C, используемые в реакциях гидрирования, традиционно получают нанесением обычно от 5 до 20 мас. % палладия на специальные разновидности активного угля, производимые, например, карбонизацией древесины. В настоящее время с позиции применения в качестве носителей для палладиевых катализаторов вызывают интерес различные углеродные наноматериалы, такие как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, углеродные нанолуковицы, наносферы и наноглобулы [2]. Среди перечисленных выше углеродных наноматериалов *наноглобулярный углерод* (НГУ) является одним из наиболее распространённых. В промышленности НГУ производят при пиролизе углеводородного сырья (газообразного или жидкого) в строго контролируемых условиях и, поэтому, данный наноматериал (известный как *технический углерод*) характеризуется фиксированным и заданным технологией набором структурных и физико-химических характеристик. Особенности структуры частиц НГУ, сформированных агломератами углеродных наноглобул, различающихся размером и физико-химическими свойствами их поверхности, позволяют рассматривать НГУ как перспективный и имеющий свою «нишу» для использования в качестве носителя каталитических компонентов.

В настоящей лекции будут рассмотрены результаты исследований, связанных с разработкой методов синтеза, изучением закономерностей формирования и выяснением особенностей механизма функционирования композиций Pd/НГУ, особенно с точки зрения их применения как катализаторов гидрирования органических соединений. В лекции будут освещены следующие вопросы.

1. Особенности НГУ как носителя для каталитически активных компонентов. Способы получения НГУ и методы варьирования размера наноглобул, размера и структуры их агрегатов, состава функционального покрова их поверхности.

2. Методы нанесения палладия на углеродный носитель. Сложившиеся представления о механизме формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродного носителя. Влияние структуры и химии поверхности углеродных наноглобул на состояние палладиевых центров в композициях Pd/НГУ.

3. Процессы селективного гидрирования органических соединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ. Влияние условий приготовления Pd/НГУ на состояние нанесённого палладия и его каталитические свойства в практически важных реакциях гидрирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

Литература

1. Liu X., Astruc D. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2018. V. 360. № 18. P. 3426.
2. Serp P., Machado B. *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2015. 555 p.
3. Sajiki H., Monguchi Y. In: *Pharmaceutical Process Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. 2011. P. 77.

ГЛУБОКАЯ ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ: ТЕХНОЛОГИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ

А.С. Носков, М.О. Казаков, О.В. Климов

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр.
ак. Лаврентьева, 5, Факс: 8 (383) 330 68 78, e-mail: noskov@catalysis.ru*

В соответствии с Энергетической стратегией Российской Федерации до 2035 г. среди нефтепродуктов планируется преимущественно рост потребления дизельного топлива (ДТ) и авиационного керосина (АК). Приоритетным каталитическим процессам для увеличения производства данных видов топлив является гидрокрекинг тяжелого нефтяного сырья – вакуумного газойля (ВГО). Наряду с прямым вакуумным газойлем процесс гидрокрекинга позволяет вовлекать в производство ДТ и АК тяжелые нефтяные фракции вторичного происхождения (например, тяжелый газойль коксования, деасфальтизат и др.). Типичное сырье для процесса гидрокрекинга имеет температуру кипения 350–580 °С и содержит (в % масс.): полиароматических углеводородов (ПАУ) – до 50; смолистых соединений – до 15; соединений серы – до 5. Процесс гидрокрекинга проводится при давлении до 200 атм., температурах 350–450 °С и соотношении H₂/сырье – до 2000. Основным целевым продуктом этого процесса является ДТ с цетановым индексом более 55, остаточным содержанием серы менее 5 ppm, а ПАУ – менее 0,5 % масс. Суммарный выход (ДТ+АК) в процессе гидрокрекинга достигает 80 % масс.

Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, содержащими в своем составе как крекирующие (цеолиты), так и гидрирующие (металлы в виде Ni-Mo(W) – S фазы) компоненты. В зависимости от содержания и свойств используемых цеолитов процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать ВГО как в относительно легкое моторное топливо (бензин), так и в масляные фракции. Основным цеолитом, используемым в катализаторах процесса гидрокрекинга, является ультрастабильный цеолит типа Y.

На показатели процесса гидрокрекинга значительное влияние оказывают органические соединения азота, содержащиеся в ВГО. В связи с этим, преимущественно в настоящее время используется двухстадийный вариант процесса гидрокрекинга, когда на 2-ую стадию гидрокрекинга поступает уже гидроочищенное от серы и азота сырье.

В Институте катализа СО РАН разработана серия катализаторов гидрокрекинга, позволяющая обеспечить в 2-ух стадийном процессе выход средних дистиллятов (ДТ+АК) более 80 % масс. Учитывая содержание в ВГО смолистых соединений и соединений металлов, необходимым элементом используемых в гидрокрекинге каталитических систем является использование катализаторов защиты, на которых происходит поглощение примесей. В настоящее время в Институте катализа СО РАН разработаны катализаторы для поглощения соединений никеля, ванадия, кремния, мышьяка и соединений щелочных металлов.

Дальнейшее развитие катализаторов и технологии процесса гидрокрекинга связано с решением следующих научных проблем:

- разработка методов управления химическими и структурными свойствами оксида алюминия;
- разработка катализаторов глубокого деазотирования нефтяного сырья;
- исследования и разработка методов управления распределением кислотных и гидрирующих центров на поверхности катализаторов;
- разработка методов синтеза макро-мезопористых цеолитов и наноразмерных цеолитов;
- разработка кинетических моделей превращения сложных многокомпонентных смесей углеводородов (нефтяных фракций).

Таким образом, процесс гидрокрекинга является, пожалуй, самым динамично развивающимся как в научном, так и в прикладном плане процессом нефтепереработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, номер соглашения о предоставлении гранта 075-15-2019-1854 (вн. № 05.607.21.0309), идентификационный номер проекта RFMEFI60719X0309.

ПИРОЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА СЕГОДНЯ: ОТ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ ДО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Лавренов, Д.А. Шляпин, Н.Н. Леонтьева, Е.А. Булучевский, Т.Р. Карпова,
Ю.В. Суровикин

*Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Институт катализа
СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, e-mail: lavr@ihcp.ru*

Традиционный подход к химической переработке природного газа, который заключается в превращении метана в синтез-газ путем паровой, углекислотной или окислительной конверсии с последующим получением из него углеводородов (процесс Фишера-Тропша) или метанола, характеризуется высокой энергоемкостью и сложностью аппаратного оформления. В ЦНХТ ИК СО РАН разработана новая концепция газохимического комплекса, позволяющая производить на основе природного газа легкие олефины, моторные топлива и функциональные углеродные материалы. При этом в качестве основного способа превращения метана предлагается использовать процесс субокислительного пиролиза метана в ацетилен.

Субокислительный пиролиз является термokatалитическим процессом, позволяющим получать как ацетилен, так и углеродные материалы с высоким выходом. В его основе лежит высокотемпературное (1000–2500 °С) взаимодействие метана с находящимся в недостатке кислородом с последующей закалкой реакционной среды за счет резкого охлаждения. В зависимости от условий работы реактора субокислительного пиролиза можно производить либо канальный технический углерод, либо ацетиленовый. Введение в реактор вместе с сырьем соединений железа позволяет обеспечивать получение каталитического волокнистого углерода и даже углеродных нанотрубок. Ацетиленовый технический углерод относится к специальным электропроводным материалам, необходимым для автономных источников питания и хранения электроэнергии, систем радиоэлектронной борьбы, а также получения высокоэнергетических веществ. В этой связи расширение сырьевой и производственной базы для получения электропроводного технического углерода на основе субокислительного пиролиза природного газа является принципиально необходимым.

Наиболее крупнотоннажным сырьевым компонентом для нефтехимии и большого числа процессов органического синтеза служит этилен. Значительные его количества могут быть получены путем селективного гидрирования ацетилена, который также можно получать в реакторе субокислительного пиролиза природного газа. При этом процесс селективного гидрирования ацетилена реализуется в жидкофазном варианте в среде растворителя. Помимо прямого нефтехимического использования этилен может быть направлен на синтез другого важнейшего мономера – пропилена, а также на олигомеризацию для производства компонентов топлив и масел.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117021450096-8).

НЕОБХОДИМОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ЦЕЛЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ж. Цэвээнжав¹, В. Алимаа¹, Б. Хулан², Д. Сувд-эрдэнэ¹

¹МГУНУТ,

²МАН,

btseveen2003@yahoo.com, alimaav@yahoo.com, khuland88@gmail.com, suva88@yahoo.com

Монголия, хотя и имеет достаточные ресурсы и запасы как традиционных, так и нетрадиционных источников углеводородного сырья, свои потребности в нефтепродуктах полностью обеспечивает пока только за счёт импорта. Годовое потребление нефтепродуктов составляет всего 1,2–1,5 млн. т, из них около 60 % это дизельное топливо, в основном для интенсивно развивающейся горной промышленности, особенно в восточных, юго-восточных и южных районах, где осуществляется разработка, добыча и обогащение таких крупных месторождений как Тимуртэйн Обоское (цинк и свинец), Цагансуврагское (меди), Оюутолгойское (медь и золото), Тавантолгойское и Нарийнсухайтское (угля) и т.д.

Монголия имеет запасы традиционной жидкой нефти в количестве 332,6 млн. т. Из них 43 млн. т эксплуатационные, а нетрадиционные источники нефти, такие, как например, только ресурсы и запасы горючего сланца (oil shale), составляют более 700 трлн. т, не включая угольные газы (coal bed methane) и т.д.

Традиционный метод переработки углеводородного сырья и получения нефтепродуктов, применяющихся в настоящее время во всём мире – перегонка, в основном, тепловым методом – не годен, не экономичен и в принципе неприемлем для обеспечения потребности небольших месторождений разных типов нефтепродуктов. С одной стороны, обеспечение нефтепродуктами за счёт собственного производства очень важно с точки зрения национальной безопасности и суверенитета Монголии. С другой стороны, незначительная потребность в нефтепродуктах разного рода, порядка 1,5–2,0 млн. т/год, делает нерентабельным производство такого объёма продуктов традиционными методами. Так как суть и регулирование рыночной экономики – это соотношение потребности и производства, отсюда и возникла идея целевой и селективной переработки углеводородного сырья для получения дизельного топлива не традиционным способом перегонки, а принципиально новым методом, например, путём воздействия на сырьё механическими, акустическими, физическими, химическими методами и комбинациями этих методов на уровне вплоть до нано размерности.

Идея выдвинута не только для исследования и научного интереса, но и для решения насущной проблемы практики, исходя из нашей потребности и географии применения дизельного топлива. Решение этой крайне важной проблемы представляется возможным с применением принципиально новых теоретических и методических подходов с целью превращения фракции углеводородов нефтяного ряда в дизельные фракции нефти, используя любые методы воздействия – перемешивание, измельчение, висбрекинг, риформинг, изомеризация, нагревание, охлаждение, акустическое воздействие, разложение и т.п.

Нами полагаются возможности получения целевых продуктов, очень важных для местных и отраслевых нужд на восточной, юго-восточной и южной территориях, где превалирует потребность в дизтопливе для бурно развивающейся горнорудной промышленности страны. В связи с этим селективная переработка углеводородного сырья для получения дизельного топлива актуальна для Тамсагского бассейна, где основные эксплуатационные запасы нефти могут обеспечить такой объём переработки сырья (0,6–0,8 т/год) на десятки лет вперёд.

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОИСХОЖДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕЙ И КОНДЕНСАТОВ

Г.Н. Гордадзе

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, дом 65, корпус 1; Факс: +7 (499) 507-88-77, e-mail: com@gubkin.ru

Происхождение нефти, как и происхождение жизни, является фундаментальной проблемой естествознания. При этом происхождение нефти – это и актуальная проблема нефтяной геологии.

Сегодня существуют две основные гипотезы образования нефти. Первая – неорганическая (абиогенная) – предложена Д.И. Менделеевым, а затем развита Н.А. Кудрявцевым, В.Б. Порфирьевым, Т.М. Гольдом и др. Основным утверждением сторонников неорганической гипотезы происхождения нефти считается то, что углеводороды в нефтях находятся в термодинамически равновесных концентрациях, а *n*-алканы образовались из углерода и водорода по процессу Фишера-Тропша на больших глубинах при огромных давлениях и температурах, выше тысячи градусов. Однако, во-первых, в нефтях углеводороды не находятся в равновесных концентрациях, за исключением легко преобразующихся (Ал. А. Петров, Г.Н. Гордадзе, Т. В. Тихомолова и др.). А во-вторых, известно, что в нефтях содержится огромное количество углеводородов-биомаркеров, которые по процессу Фишера-Тропша генерироваться не могут.

Основное внимание в осадочно-миграционной (биогенной) гипотезе образования углеводородов нефтей и конденсатов уделяется термическим и термокаталитическим преобразованиям органического вещества (ОВ). Проведено большое количество сопоставлений на молекулярном уровне, имеющих целью установление генетического родства в системах нефть–нефть и нефть–рассеянное ОВ. Итог – доказательства несомненного участия живого вещества в образовании скоплений углеводородов в недрах. Это сначала предположил М.В. Ломоносов, а затем развили Г.А. Амосов, О.К. Баженова, А.И. Богомолов, А.Н. Гусева, А.Ф. Добрянский, Н.Б. Вассоевич, А.Э. Конторович, С.Г. Неручев, Ал.А. Петров, О.А. Радченко, Е.В. Соболева, Б.А. Соколов, В.А. Успенский, Ж.Т. Филиппи, Л.И. Хотынцева, В.А. Чахмахчев и др.

Но и органическая гипотеза не дает исчерпывающего ответа, объясняющего механизм и источники образования не только *n*-алканов, но и других углеводородов-биомаркеров нефтей. Несмотря на большое сходство углеводородного состава ОВ, так называемых, материнских пород и нефтей пока нет однозначных ответов на многие вопросы. В частности, это касается:

- установления непосредственной связи рассеянного органического вещества пород с нефтями (или, другими словами, определения механизма концентрации рассеянного ОВ с образованием скоплений концентрированного ОВ (нефти));
- невозможности количественного объяснения образования крупных и гигантских месторождений нефти и газа за счет рассеянного в окружающих породах ОВ.

Может быть нефть такое же концентрированное ОВ, как и уголь? Но, в отличие от угля, нефть жидкая и способна мигрировать.

В докладе, на основании фактического экспериментального материала, будут представлены новые данные, о возможных путях образования алифатических и циклических углеводородов-биомаркеров в нефтях и конденсатах.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ В ИЗУЧЕНИИ СОСТАВА НЕФТЕЙ И РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

М.Б. Смирнов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН 119991 Россия
Москва, Ленинский пр. д. 29, e-mail: m1952s@yandex.ru*

В геохимии нефти и рассеянного органического вещества (РОВ) до настоящего времени не задумывались, как количественно следует корректно характеризовать не единичный образец, а их группу. Принятая на сегодня схема описания состава по любому параметру такова. Приводят среднее значение, наибольшее и наименьшее, в отдельных случаях – среднеквадратичное отклонение. Изредка вместо среднего указывают медиану. Однако если брать все нефти в целом, то разница их состава по большинству параметров – 2–4 порядка при не гауссовом распределении значений. При наличии уникальных по составу нефтей крайние значения никакого отношения к основной их части не имеют. В итоге приводимые величины имеют информативность, мало отличную от 0. Корректное представление количественных данных – построение по экспериментальным данным либо функции распределения, либо функции плотности распределения для каждого параметра. Даны способы построения функций и рассмотрены области их применения.

Следующая проблема, игнорируемая в геохимии – оценка качества используемых критериев. В литературе [1] в лучшем случае указано «критерий специфичен» или «специфичность неизвестна». Исходя из основ математической статистики, критерий не существует, если для него не определены ошибки 1 и 2 рода, то есть вероятности того, что гипотеза H_0 будет отвергнута в том случае, когда она истинна и того, что она будет принята, когда она ошибочна. Таким образом, перед геохимиками встает задача количественного определения этих величин.

Третья проблема – изученность исходного вещества, синтезируемого организмами. Основное внимание уделяли веществам, остающимся внутри организмов. Относительно же соединений, удаляемых из организмов (вещества вторичного происхождения) для сообществ донных микроорганизмов единственно, что известно – их состав может очень сильно отличаться от состава соединений внутри организмов. Для геохимии нефти также важно, что у веществ вторичного происхождения в силу того, что они сильно разбавлены больше шансов перейти в ископаемое состояние.

Следующая проблема – природные катализаторы трансформации ОВ. Для геохимии нефти значимыми могут оказаться катализаторы, существенно менее эффективные, чем те, которые рассматривают в органической химии. Эти катализаторы просто не изучены. Работы в этом направлении не ведутся.

Игнорируется роль радиационных процессов в трансформации ОВ, хотя то, что радиационное воздействие на ОВ пород может быть значительным – общеизвестно. Радиационные процессы отличаются от термических и термокаталитических тем, что для них энергия активации равна 0. Соответственно, под действием радиации преобразования могут начинаться уже при низких температурах. Однако работ по оценке возможных последствий радиационного воздействия для геохимии нефти нет.

Рассмотрены также некоторые иные проблемы, нерешенность которых существенно сказывается на результатах работ в области геохимии нефти.

Работа, положенная в основу статьи, выполнена в 2018–2019 гг. в ИНХС РАН по теме № 2, шифр 44, Госзадания в рамках соглашения с Минобрнауки РФ.

Литература

1. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press. 2005. 1029 p.

ВОЗМОЖНОСТИ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ИНИЦИИРОВАННИИ ПРЕВРАЩЕНИИ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.А. Гушин, А.С. Манукян, В.В. Рыбкин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, Иваново, Шереметевский проспект, 7, Факс: +7 (4932) 41-79-95, e-mail: rector@isuct.ru

Хлорпроизводные органических соединений представляют собой особую группу приоритетных токсичных загрязнителей, перечисленных ЕРА США в Законе о чистой воде и Европейским решением 2455/2001/ЕС, так как большинство из них токсичны и слабо поддаются биологическому разложению. Их трудно удалить из окружающей среды - период полураспада в воде может достигать 3,5 месяцев в аэробных водах и нескольких лет в органических отложениях. Из-за многочисленных использований их находят в грунтовых водах, сточных водах и почве и даже в трофических цепях мест с очень низким уровнем загрязнения. Из-за высокой стабильности плазменная обработка воды является очень перспективным инструментом деградации этих соединений.

В данной работе рассмотрены немногочисленные результаты, касающиеся кинетики разложения хлорпроизводных некоторых органических веществ (хлорбензолы, хлорфенолы, хлорметаны), кинетики образования продуктов и возможные механизмы реакций под действием диэлектрического барьерного разряда, разряда скользящей дуги, электролиза тлеющим разрядом и стримерного разряда, горящих в различных газах: кислороде, азоте, воздухе. В зависимости от типа и параметров разряда, а также сорта плазмообразующего газа удается достигнуть степени разложения (65–100) %. Энергетические выходы разложения лежат в диапазоне $\sim (10^{-3} - 10^{-1})$ молекул на 100 эВ вложенной энергии. Кинетика разложения подчиняется первому кинетическому порядку по разлагаемому веществу, а формальные константы сильно зависят от типа газа, вида разряда, его параметров и начальной концентрации. Так, максимальные достигнутые величины констант разложения 2,4-дихлорфенола составляют $\sim 4 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и 2 с^{-1} при электролизе тлеющим разрядом, стримерным и барьерным, соответственно.

Повышение эффективности разложения достигается использованием гетерогенных катализаторов и сорбентов (активированный уголь, диатомит, TiO_2 (анатаз)), также реактива Фентона. Таким образом можно увеличить константы скоростей разложения до двух раз.

На начальных стадиях процесса основными продуктами являются гидроксипроизводные исходных соединений. Это позволяет предполагать, что реакциями инициирования являются реакции с участием ОН радикалов, образующихся при действии разряда на воду. Далее эти вещества превращаются в карбоновые кислоты и альдегиды. Последующее окисление этих веществ приводит к образованию молекул оксида и двуокиси углерода (CO_2 преимущественно). Характерной особенностью разложения хлорорганических соединений является образование хлорид-ионов в растворе и появлению молекул Cl_2 в газовой фазе. Их последующие реакции снижают концентрацию озона, образующего при действии разряда.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проекты № FZZW-2020-0009 и № FZZW-2020-0010) и поддерживалась РФФИ (проект № 18-08-01239 А).

РОЛЬ И МЕСТО ХИМИИ НЕФТИ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ

И.В. Гончаров^{1,2}

¹АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа», 634027, г. Томск, пр. Мира, 72, факс: (3822) 61-18-80, e-mail: nipineft@tomsknipi.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, факс: (3822) 60-64-44, e-mail: tpu@tpu.ru

Без преувеличения можно сказать, что нефти как основному энергетическому источнику и сырью для производства полимеров принадлежит ведущая роль в современном мире. С этих позиций роль химии нефти, как источнику знаний о составе и свойствах нефти трудно переоценить.

Обнаружение в составе нефти молекул – биомаркеров, унаследовавших структуру своих биологических предшественников явилось краеугольным камнем в обосновании теории органического происхождения. В настоящее время эта теория положена в основу программы бассейнового моделирования. На её основе геологи при выполнении геолого-разведочных работ ориентируются не только на наличие ловушек. По результатам моделирования можно знать, где, когда, сколько и какого качества было генерировано и аккумулировано нефти.

В процессе бурения и испытания скважин на основе особенностей состава можно отличить насыщающий коллектор флюид от фильтрата бурового раствора, а также выявить переток из одного пласта в другой.

На этапе подготовки проектного документа на разработку нового месторождения знание состава пластового флюида является залогом создания корректной гидродинамической модели пласта. При этом, выявив изменения в составе нефти в пределах пласта, можно обосновать наличие в нем изолированных зон и блоков гидродинамически не связанных друг с другом. Наличие такой модели позволяет правильно планировать схему расположения добывающих и нагнетательных скважин, а также вести мониторинг выработки запасов из пласта.

В случае многопластового месторождения принципиально важно знать долю каждого пласта в суммарную добычу каждой скважины и пласта на месторождении в целом. И здесь знание молекулярных особенностей нефтей каждого пласта является практически единственным инструментом, позволяющим вести такой учет.

На этапе проектирования добычи, сбора и подготовки нефти невозможно обойтись без знания поведения сложной многокомпонентной системы в процессе изменения термобарических условий от пластовых до атмосферных. Здесь глубокое знание химии нефти позволяет избежать проблем, которые потом возникнут на этапе эксплуатации установки подготовки нефти.

При проектировании системы дальнего транспорта важно знать не только реологию перекачиваемого флюида, но и учесть его поведение в условиях широкого диапазона температур, а также при изменении состава за счет смешения нефтей различных месторождений.

Обоснование варианта рациональной переработки нефти также базируется на знании её состава.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Е.А. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

В последнее десятилетие аддитивные технологии находят все большее применение в различных отраслях промышленности. В первую очередь это связано с тем, что использование таких технологий позволяет сократить затраты материалов при производстве за счет минимизации механических обработок, а также повысить производительность и сократить сроки изготовления изделий. Ключевой особенностью данных методов является возможность получения деталей заданной формы «as-built», разделяя производство на три этапа: подготовка САД-модели детали, 3D-печать изделия по выбранной модели и финальная обработка для получения готовой детали. Для изготовления крупногабаритных изделий в авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности наибольшее применение нашла технология электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП) на основе проволоки или прутка, так как обладает наиболее предпочтительными по сравнению с конкурентами особенностями: простотой реализации и высокой скоростью изготовления. Электронно-лучевое аддитивное производство из проволоки/прутка характеризуется процессом локальной нестационарной металлургии, при котором проволока подается напрямую в ванну расплава, создаваемую электронным пучком. Это позволяет тонко контролировать микроструктуру материала и управлять его свойствами на разных участках одного изделия. Благодаря использованию технологии многопроволочной подачи существует возможность формирования полиметаллических изделий с градиентом физико-механических свойств, а использование подачи металлических прутков позволяет осуществлять 3D-печать изделий из жаропрочных сплавов. В настоящем докладе будут показаны основные особенности и возможности оборудования для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства, производимого ИФПМ СО РАН, примеры использования в реальном секторе экономики, а также перспективные направления использования ЭЛАП в промышленном производстве.

THERMAL RECYCLING OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE OLD/NEW CHALLENGE DURING COVID-19 PANDEMIC

K. Stojanović¹, I. Kojić²

¹University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia, e-mail: ksenija@chem.bg.ac.rs, xenasyu@yahoo.com

²University of Belgrade, Innovation Center of the Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia, e-mail: ivan.kojic.87@hotmail.com

Polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) are the second and the third largest produced plastic materials in the world, after polyvinylchloride in terms of volume. The utilization of HDPE (plastic bottles and gloves) and particularly PP (masks and gloves) dramatically increased during last period due to the COVID-19 pandemic. Mentioned products are designed for one-shot usage and resulted in massive increase of plastic waste worldwide. HDPE and PP have high calorific values. However, direct burning of masks and gloves can be undesirable due to the melting during combustion. Pyrolysis e.g. thermal cracking of the polymeric materials by heating in the absence of oxygen results in the formation of a solid residue (char), liquid product and gas, and can be considered as valuable method for recycling of HDPE and PP.

In this study HDPE (plastic bottle) and PP (mask) were pyrolysed in the open system pyrolysis which prevent secondary processes such as further thermal oil cracking, coking of oil vapour on carbon residue, as well as recombination, condensation and aromatisation processes.

The thermal behaviour of HDPE and PP was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). In accordance, pyrolysis was performed at temperatures of 400 °C, 450 °C and 500 °C with heating rate of 100 °C/min and maintaining at final temperature for 30 minutes. The solid residues were characterised by elemental analysis. The composition of liquid pyrolysis products was determined by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), whereas qualitative composition of gases was estimated indirectly based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) data from TGA.

As expected, increase of the temperature from 400 °C to 500 °C resulted in increase of plastic conversion into liquid and gaseous products. In the case of HDPE the yields of solid, liquid and gaseous products at 500 °C were 55.34 %, 31.89 % and 12.77 %, respectively, whereas under the same conditions more reactive PP yielded 70.38 % of liquid and 29.62 % of gas, without any solid residue. The main constituents of liquid pyrolysates of HDPE are terminal *n*-alkenes, *n*-alkanes and terminal *n*-dienes which are identified in range from C₁₂ to C₄₃. Liquid products obtained by PP pyrolysis consist of C₁₀-C₁₂ 2,4,6-trimethyl-1-alkenes, C₁₃-C₁₅ 2,4,6,8-tetramethyl- terminal alkenes and dienes, C₁₆-C₁₈ 2,4,6,8,10-pentamethyl- terminal alkenes and dienes, as well as very small amount of higher molecular weight hydrocarbons having the same methyl substitution pattern on alkane chain. The noticeable prevalence of C₁₅ homologue was observed. Qualitative composition of gases based on FTIR indicated that main gaseous products of HDPE and PP destruction are methane, ethene and propene. Elemental analysis of solid products obtained by HDPE pyrolysis at all temperatures showed similar composition which is represented by ~86 % of C, ~13.5 % of H and up to 0.5 % of O. According to several proposed formulas for hydrocarbon fuels and waste materials (including plastic) [1 and references therein] the calculated net calorific value of solid residues ranged from 38 MJ kg⁻¹ to 46 MJ kg⁻¹.

The obtained result suggests that pyrolysis of HDPE and PP under simple conditions produces valuable gaseous, liquid and solid (in the case of HDPE only) products which can serve as fuel, including pyrolysis its self, or valuable petrochemical feedstock.

The study was financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Contract number: 451-03-68/2020-14/200168).

References

1. Kojić I., Bechtel A., Kittinger F., Stevanović N., Obradović M., Stojanović K. // Journal of the Serbian Chemical Society. 2018. V. 83. N 7–8. P. 923.

DYNAMICS OF EXHAUST GAS CATALYSTS (PT/CEO₂) DURING REDUCING/OXIDIZING CYCLES IN AN ENVIRONMENTAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE

F.J. Cadete Santos Aires^{1,2}

¹*Univ. Lyon, UCB Lyon1, IRCELYON UMR5256 CNRS. 69626 Villeurbanne. France.*

²*LCR, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University, Tomsk 634050, Russia.*

The size, structure, dispersion, and distribution of Pt entities (atomic species/cations, nanoparticles, rafts) on ceria appears to vary and evolve during reducing/oxidizing cycles even at moderate temperatures [1, 2]. From these observation arises the concept of dynamic catalysts that can be used to tailor, stabilize and /or modulate their catalytic properties by using appropriate treatments. Taking advantage of the possibility of working under gas pressure and temperature variable conditions in the Ly-EtTEM [3] during imaging/analyses at high spatial (atomic) and temporal resolution (~10 msec), we illustrate this approach with two studies performed over Pt/CeO₂ catalyst with potential application in diesel post-combustion.

This work is a team effort and would not have been possible without the input of my colleagues from IRCELYON/Villeurbanne-France (G. Ferré, L. Burel, M. Aouine, F. Bosselet, S. Ntais, T. Epicier, C. Geantet S. Loridant, P. Vernoux) and from ITCP-KIT/Karlsruhe-Germany (A. Gänzler, F. Maurer, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt. The Consortium Lyon-St-Etienne de Microscopie (CLYM) is thanked for the access to the Ly-EtTEM.

References

1. Gänzler A.M., Casapu M., Vernoux P., Loridant S., Cadete Santos Aires F.J., Epicier T., Betz B., Hoyer R., Grunwaldt J.-D. // *Angewandte. Chemie. International Edition.* 2017. V. 56. P. 13078.
2. Ferré G., Aouine M., Bosselet F., Burel L., Cadete Santos Aires F.J., Geantet C., Ntais S., Maurer F., Casapu M., Grunwaldt J.-D., Epicier T., Loridant S., Vernoux P. // *Catalysis Science & Technology.* 2020. V. 10. P. 3904.
3. The Ly-EtTEM (Lyon Environmental and tomographic TEM) is a FEI Titan ETEM G2 corrected for the aberrations of the objective lens installed at CLYM (Consortium Lyon–St-Etienne de Microscopie) in Lyon.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА НЕФТЕЙ В ЛОВУШКАХ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

С.А. Пунанова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, 119333, Россия, Москва, ул. Губкина, 3
e-mail: punanova@mail.ru

Разработанная классификация нефтей нефтегазоносных бассейнов по их обогащенности микроэлементами (МЭ) на определенных уровнях процессов нефтеобразования, вторичного преобразования и разрушения скоплений [1, 2] дает возможность прогнозировать состав флюидов в ловушках разного типа

Нефти *главной зоны нефтеобразования* (ванадиевая металлогения) и нефти *ранней стадии генерации* (никелевая металлогения), приуроченные отчасти к ловушкам антиклинального типа, в большей степени несут на себе влияние верхней осадочной коры, больше содержат хемофоссилий (Fingerprint) и элементов, характерных для исходного органического материала, т.е. *V, Ni, Mo, Co* и др.

В зонах *глубокого катагенеза*, при сильной дислоцированности территорий, их тектоническая активность провоцирует формирование ловушек в большей мере неантиклинального, комбинированного типа. Именно в этом типе ловушек сосредоточены основные запасы месторождений углеводородов, открываемых в настоящее время с использованием методом сейсморазведки 3D [3]. Часто встречаются тектонически экранированные залежи, что связано со спредингом на окраинах континентов. Ловушки подобного типа могут быть насыщены нефтями повышенной катагенной преобразованности, они значительно подвержены процессам глубинной переработки. Кроме того, возможно претерпели и миграционные существенные изменения. Нефти содержат другой набор МЭ, токсичных и летучих, ассоциированных с более легкими нефтяными компонентами, вероятно часть из которых связана с глубинными процессами в недрах земли (*As, Hg, Al, Sb, B, Li, PЗЭ* и др.). Залежи нефтей с низким содержанием асфальто-смолистых компонентов залегают в глубоких горизонтах (более 4,5 км) при хорошей изоляции.

В регионах *гипергенного выветривания* также преобладают нетрадиционные ловушки. Как правило, это неструктурные залежи сложного комбинированного типа, часто тектонически-экранированные в связи с образованием поднадвиговых зон выклинивания и литологического замещения. Аномальное же обогащение нефтей зоны гипергенеза *V, Ni, Mo, Re, Cd, Hg, U* и другими элементами может объясняться их эндогенным привносом при воздействии интрузий и гидротерм на скопления асфальтовых битумов преимущественно в пределах складчатых областей и обогащением *Hg, Cd, Sb* нефтей газовыми эманациями в зонах глубинных разломов (Предкарпатский прогиб, бассейны Калифорнии и др.).

Таким образом, с позиции теории онтогенеза нафтидов и классификации скоплений по микроэлементной характеристике на вертикальной шкале нафтидогенеза показана возможность прогнозировать физико-химические свойства, углеводородный состав, металлогеническую специализацию скоплений в ловушках различной морфологии.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме: «Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазоносных бассейнов», АААА-А19-119022890063-9

Литература

1. Пунанова С.А. // Докл. Академии Наук. 2019. Т. 488. № 5. С. 103.
2. Пунанова С.А. Онтогенез углеводородных систем: геохимические показатели. Тезисы докл. X Межд. конф. «Химия нефти и газа». Томск: Изд. Дом ТГУ. 2018. С. 683.
3. Dolson J., He Zh., Horn B.W. // Search and Discovery. Article #60054. 2018. URL: http://www.searchanddiscovery.com/documents/2018/60054dolson/ndx_dolson.pdf.

РАЙОНИРОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ДОМАНИКОВОЙ ФОРМАЦИИ СЕВЕРНЫХ И ЦЕНТРАЛЬНЫХ РАЙОНОВ ВОЛГО-УРАЛА ПО СОСТАВУ БИОМАРКЕРОВ

М.Б. Смирнов¹, Н.П. Фадеева²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. д.29. e-mail: m1952s@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Геологический факультет. 119991 Москва, Ленинские горы д.1, e-mail: fadeeva_nataly@mail.ru

Рассмотрен состав насыщенных биомаркеров (алканов, стеранов, тритерпанов), моноароматических стеранов, а также специфических ароматических соединений – свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в образцах из отложений верхнего девона (саргаевский, семилукский и мендымский горизонты, фаменский ярус), относящихся к доманиковой формации. Отложения этого типа широко распространены на территории Волго-Уральского бассейна. Изучен разрез север – юг, охватывающий северный и центральный районы бассейна (11 площадей, 16 скважин, 118 образцов). Коэффициенты битуминозности включенных в изученную выборку пород не превышали 20 %.

Для описания состава насыщенных углеводородов ОВ использован набор из 21-го параметра: Свидетели аноксии анализировали по методике, описанной в [1]. Для количественного определения состава моноароматических стеранов разработана методика, учитывающая неполное разделение хроматографических пиков компонентов.

По составу насыщенных биомаркеров наблюдалась четкая разница по большинству параметров между ОВ Южно-Татарского свода + Камско-Бельской впадины и Мухано-Ероховского прогиба. При этом во всех пробах найден весьма специфический маркер – 29,30-бисноргопана C₂₈ (далее – H₂₈). Ни по средним величинам, ни по графикам плотности для величины H₂₈/H₂₉ нет разницы между органическим веществом сводовой части региона и впадины, отложениями семилукского и прочих горизонтов. Из необычного следует отметить малые доли стеранов C₂₈ в сводовой части региона. Кроме того, большая часть проб выделяется высоким отношением t₂₂/t₂₁.

Иное районирование получено по составу моноароматических стеранов. Одна группа проб сосредоточена в пределах Южно-Татарского свода. Вторая – пробы из его обрамления (Камско-Бельская впадина, Мухано-Ероховский прогиб). Первая группа выделяется малой долей C₂₈ от суммы компонентов C₂₇ – C₂₉ (не более 7,5 %) и малыми значениями параметра диа-C₂₇-S/рег-C₂₇-S (как правило, 0,1 – 0,25). Во второй доля соединений C₂₈ во много раз больше (16 – 34 %) и отношение диа-C₂₇-S/рег-C₂₇-S больше 0,5.

Сероводородное заражение фотического слоя зафиксировано на большей части изученной территории. Для семилукского времени граница сероводородного заражения проходила в средней части прибортовой зоны Мухано-Ероховского прогиба. Наибольшая мощность – в северной части региона. В этой же части мощное постоянное сероводородное заражение зафиксировано в пашийское и саргаевское время. В прибортовой зоне Мухано-Ероховского прогиба для мендымского и фаменского времени характерно сильное изменение обстановки: от мощного постоянного заражения до полного его отсутствия. Показано, что изменения содержания свидетелей аноксии в пробах Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода вызваны именно вариацией мощности зараженного слоя.

Работа, положенная в основу статьи, выполнена в 2018–2019 гг. в ИНХС РАН по теме № 2, шифр 44, Госзадания в рамках соглашения с Минобрнауки РФ.

Литература

1. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. // Масс-спектрометрия. 2018. № 2. С. 93.

ОБРАЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ ИЗ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ *SHEWANELLA PUTREFACIENS*, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТИ

А.А. Юсупова¹, М.В. Гируц¹, Е.М. Семенова², Г.Н. Гордадзе¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Россия, г. Москва, пр.

Ленинский, дом 65, корпус 1; Факс: +7 (499) 507-88-77; e-mail: com@gubkin.ru

²Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук», Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, дом 33, строение 2; Факс: +7 (495) 954-27-32; e-mail: info@fbras.ru

Представленная работа является продолжением исследований в области моделирования процессов образования нефти из биомассы прокариот [1–5].

Ранее, на основании изучения соединений в растворимой части биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus* DS1^T, выделенных из нефти, а также продуктов термолитического разложения нерастворимой части биомассы этих бактерий был сделан вывод, о том, что бактерия *Geobacillus jurassicus* принимала участие только в образовании таких углеводородов-биомаркеров нефти месторождения Даган, как изопренаны (пристан, фитан), стераны и терпаны [6].

Настоящее сообщение посвящено результатам исследования закономерностей распределения насыщенных углеводородов-биомаркеров в растворимой части и в продуктах термолитического разложения (330 °С) нерастворимой части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, также выделенных из нефти месторождения Даган.

Основываясь на полученных результатах можно предположить, что в образовании углеводородов-биомаркеров нефти месторождения Даган внесла определенный вклад и биомасса бактерий *Shewanella putrefaciens*. Так, нами в экстрактах растворимой части биомассы бактерий и в продуктах термолитического разложения нерастворимой части среди алифатических углеводородов найден гомологический ряд *n*-алканов C₁₀–C₃₆, изопренанов C₁₁–C₂₀ и сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен); среди циклических – нефтяные стераны и терпаны. Наблюдаются отличия в превалировании различных *n*-алканов в экстрактах, отобранных в разное время, величина генетического показателя пристан/фитан соответствует органическому веществу морского генезиса. Распределение циклических углеводородов-биомаркеров в продуктах термолитического разложения нерастворимой части биомассы близко к нефтяному. Коэффициенты зрелости, рассчитанные по регулярным стеранам состава C₂₉, отношению Ts/Tm (0.19–0.73) и довольно большая относительная концентрация моретана C₃₀ свидетельствуют о низкой степени зрелости ОВ. Величина отношения диа/рег стеранов (0.52–0.64) характерна для ОВ, генерированного в глинистых толщах.

Литература

1. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.
2. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 374.
3. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 352.
4. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н. Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 135.
5. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 657.

ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ АЛМАЗОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ ИЗ ФРАКЦИЙ НЕФТИ 180–350 °С МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ

Г.А. Гаджиев¹, Г.Н. Гордадзе¹, Ч.М. Бадмаев², М.В. Гируц¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1; Факс: +7 (499) 507-88-77, e-mail: com@gubkin.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Калмыцкий государственный университет имени Б.Б. Городовикова», 358000, Россия, Республика Калмыкия, город Элиста, улица А.С. Пушкина 11; Факс: +7 (84722) 2-39-69, e-mail: uni@kalmsu.ru

В настоящее время адамантаноиды нашли широкий спектр применений в различных областях науки и техники. Так, они используются в качестве молекулярных строительных блоков в нанотехнологиях; эффективны при лечении многих заболеваний, применяются для получения гидравлических жидкостей и смазочных материалов, производстве полимеров и нанокompозитов с особыми свойствами [1–4]. В то же время применение их и создание на их основе материалов сдерживается крайне ограниченной сырьевой базой этих углеводородов.

Найдено, что адамантаноиды находятся во всех нефтях и конденсатах, но, как правило, в очень малых количествах [1, 2, 5]. В большинстве случаев, особенно в случае нефтей и конденсатов морского генезиса, на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантаноидов наблюдаются пики других углеводородов, которые исчезают в результате каталитических превращений. Возможно, что эти пики принадлежат протоадамантаноидам.

Попытки выделения адамантаноидов из нефтей физическими методами (комплексообразование с мочевиной или экстракция растворителями) ранее предпринимались [1, 2, 4], однако данных о возможности отделения адамантаноидов от протоадамантаноидов таким методом, как термодиффузия (ТДФ), когда достаточно удовлетворительно разделяются между собой *n*-алканы, *изо*-алканы, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические углеводороды, в литературе нет. В этой связи в качестве объекта исследования нами была отобрана фракция нефти 180–350 °С, которая подвергалась ТДФ-разделению на колонке Джонса-Мильбергера с отбором разделенных ТДФ-фракций из семи секций колонки, которые исследовались методом хроматомасс-спектрометрии.

На основании полученных данных нами установлено, что имеется явная тенденция по распределению протоадамантаноидов и адамантаноидов по высоте ТДФ-колонки. Так, в результате ТДФ-разделения на верху колонки (2–5 краны), в основном, концентрируются протоадамантаноиды, тогда как в нижней части ТДФ-колонки (краны 6 и 7) концентрируются, в основном, адамантаноиды. Также найдено, что по мере продвижения к низу колонки отношение протоадамантаноидов к адамантаноидам уменьшается и стремится к таким же величинам, как и в исходной нефти.

Литература

1. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО «Издательский дом Недра». 2017. 221 с.
2. Mansoori G.A. Diamondoid Molecules With Application in Biomedicine, Material Science, Nanotechnology & Petroleum Science. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2012. 408 p.
3. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97.
4. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
5. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.

ИЗУЧЕНИЕ ЮРСКИХ КЕРОГЕНОВ ЕНИСЕЙ-ХАТАНГСКОГО ПРОГИБА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.П. Родченко, Л.С. Борисова, Н.С. Ким

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,
пр. Ак. Коптюга, 3, e-mail: RodchenkoAP@ipgg.sbras.ru*

В настоящей работе представлены новые результаты анализа керогенов методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в диапазоне $200-4000\text{ см}^{-1}$, а также данные элементного состава, пиролиза и изотопного состава углерода. Материалом для исследования послужила коллекция 10 проб керогенов юрских отложений разного возраста из скважин Медвежья-316 (вымская, точинская, сиговская и яновстанская свиты), Сузунская-4 (шараповская, вымская, малышевская и яновстанская свиты) и Ушаковская-1 (малышевская и гольчихинская свиты), расположенных в западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба (ЕХРП).

Керогены юрских пород ЕХРП характеризуются пониженными концентрациями углерода, водорода, серы и атомного отношения Н/С, в больших концентрациях присутствуют азот и кислород. Аналогично традиционной диаграмме Ван-Кревелена атомных отношений Н/С и О/С для классификации типов керогена в работе была использована зависимость отношений интенсивностей алифатических (2860 см^{-1} , 2930 см^{-1}) и карбоксильных/карбонильных пиков (1710 см^{-1}) к ароматическим (1630 см^{-1}) т.е. факторов А и С соответственно [1]. Отмечено, что с увеличением катагенеза происходит карбонизация состава керогенов и закономерное уменьшение концентраций кислорода. При этом в структурно-групповом составе по данным ИК спектров наблюдается падение содержания алифатических и кислородсодержащих групп и рост вклада ароматических составляющих керогена, что наглядно показано на примере ИК-спектров скважины Сузунская-4. Оценка типа ОВ, его генерационного потенциала и катагенеза основывались на данных пиролиза. Установлена прямая связь между значениями водородного индекса HI и содержанием водорода в керогенах, $\text{H/C}_{\text{ат}}$, отношением ароматических (1600 см^{-1})/алифатических (1460 см^{-1}) групп и фактора А.

Вещественный состав органического вещества (ОВ) юрских отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба имеет смешанную природу – содержания террагенного и аквагенного материала в ОВ примерно равны или террагенный преобладает [2]. Данные элементного состава керогенов в совокупности с изотопно тяжелым составом углерода изученных юрских отложений свидетельствуют о преимущественно террагенном составе ОВ (III тип керогена). Однако, известно, что в верхней юре в отложениях возрастных аналогов баженовской свиты – яновстанской и гольчихинской свит распространены толщи с ОВ преимущественно аквагенного генезиса (II/III тип керогена) [3, 4], что также подтверждается результатами анализа керогена гольчихинской свиты из скв. Ушаковская-1. По данным ИК-спектроскопии для керогенов юрских отложений в целом характерны повышенный вклад ароматических и кислородсодержащих групп и низкая концентрация алифатических структур.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022 и при поддержке РФФИ (грант № 19-05-00786).

Литература

1. Ganz H., Kalkreuth W. // Fuel. 1987. V. 66. P. 708.
2. Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н.М., Рыжкова С.В., Созинов С.А., Фомин А.Н., Лившиц В.Р. // Геохимия. 2019. Т. 64. № 6. С. 585.
3. Родченко А.П. // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 107.
4. Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Кригин В.А., Ошмарин Р.А. // Нефтяное хозяйство. 2011. № 3. С. 12.

ПОРОДЫ ОГОНЬОРСКОЙ СВИТЫ СРЕДНЕГО И ВЕРХНЕГО КЕМБРИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК НЕФТИ И ГАЗА (ЧЕКУРОВСКАЯ АНТИКЛИНАЛЬ, СИБИРСКАЯ ПЛАТФОРМА)

Т.М. Парфенова^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3; e-mail: ParfenovaTM@ipgg.sbras.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

Вблизи пос. Чекуровка выходят на поверхность породы верхнего протерозоя, палеозоя и мезозоя. Автором изучались кембрийские отложения на обнажениях левого берега р. Лена на территории Туорасисского выступа (северо-восточная окраина Сибирской платформы), была собрана коллекция образцов. Естественные выходы кембрийских отложений сложены карбонатными, глинисто-кремнисто-карбонатными и глинисто-кремнистыми породами тусэрской, сэктэнской, маяктахской и огоньорской свит (Виноградов, 1962; Кембрий Сибири, 1992). Цель работы – оценить породы огоньорской свиты среднего и верхнего кембрия в качестве потенциального источника нефти и газа на северо-востоке Сибирской платформы. Комплекс исследований ОВ выполнен в лаборатории ИНГГ СО РАН.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в породах изменяется от 0,04 до 6,0 %, битумоидов – от 0,004 до 0,3 %. Обедненными ОВ являются карбонатные породы. Количество нерастворимого остатка (НО) варьирует от 4,0 до 70,5 %. Наблюдается прямая связь между содержаниями НО и $C_{\text{орг}}$ ($R=0,7$). Значения битумоидного коэффициента (β) лежит в интервале 2–8 %. В разрезе огоньорской свиты преобладают известняки и глинисто-кремнисто-карбонатные породы. Обогащенные карбонатным веществом породы с содержанием НО меньше 50 % составляют 86 % от всей коллекции, аргиллиты, карбонатно-глинисто-кремнистые породы – 14 %. Пиролиз показал, что значения HI варьируют от 86 до 354 мгУВ/г $C_{\text{орг}}$, T_{max} – от 444 до 460 °С. Содержание насыщенных УВ и ароматических соединений в групповом составе битумоидов, как правило, больше 40–50 %, достигает 70 %, количество асфальтеновых компонентов не превышает 10 % [2]. В распределении нормальных алканов максимум приходится на n-C₁₅₋₁₉. В среднем, соотношение Pr/Ph равно 1,9, Pr/n-C₁₇ – 0,4, Ph/n-C₁₈ – 0,2, CPI – 1,1. В следовых количествах наблюдаются 12 и 13-монометилалканы. Выявлено два типа распределения стеранов, для одного характерны приблизительно равные содержания гомологов C₂₇ и C₂₉, для второго доминирование C₂₉, соответственно. Среди терпанов преобладают трицикланы, их среднее содержание равно 81,5 %. Гопаны в среднем составляют 10,9 %, гомогопаны – 5,2 %. Отношение Ts/Tm фиксируется на уровне 8. Выводы. 1) Породы огоньорской свиты обогащены автохтонным аквагенным ОВ, катагенез ОВ соответствует главной зоне интенсивного нефтеобразования. 2) Стратиграфические исследования и сопоставление пород огоньорской свиты и черных сланцев дунабарской толщи [1] показали синхронность смены обстановок осадконакопления. Это указывает на широкое распространение обогащенных ОВ пород среднего и верхнего кембрия. Таким образом, выявленные геолого-геохимические предпосылки свидетельствуют, что при наличии ловушек в кембрийских и пермских осадочных комплексах могут быть найдены скопления нафтидов, генетически связанные с породами огоньорской свиты, целесообразно проведение поисков месторождений нефти и газа в палеозойских отложениях в арктических районах Восточной Сибири.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ (0331-2019-0022) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-05-70110).

Литература

1. Коровников И.В., Новожилова Н.В. // Геология и геофизика. 2012. № 8. С. 1014.
2. Парфенова Т.М., Меленевский В.Н., Коровников И.В. // Нефтегазовая геология. Теория и практика: электрон. науч. журнал. 2016. Т. 11. № 4.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ЮРСКО-МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНО-ТАМБЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЯМАЛ)

Н.С. Ким^{1,2}, А.Н. Фомин^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, e-mail: kimns@ipgg.sbras.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Для анализа перспектив нефтегазоносности слабоизученных северных областей Западной Сибири в 115 образцах кернового материала, представленного аргиллитами и глинистыми алевролитами, четырех скважин Южно-Тамбейского месторождения было определено содержание органического углерода в породах и проведен пиролиз. Из 22 образцов хлороформом проэкстрагированы битумоиды, насыщенные и ароматические фракции которых изучены методом газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

Содержание $C_{орг}$ в юрских породах составляет в среднем 2,29 % (74 пробы), в меловых – 1,82 % (41 проба). В 11 % проб концентрации органического углерода ниже кларковых значений (0,9 %). Повышенные (> 3 %) содержания $C_{орг}$, связанные с присутствием в составе породы углефицированного растительного детрита, выявлены в вымской и малышевской свитах (J_2), а также в ахской и покурской свитах (K_1).

По данным пиролиза, выходам и составу битумоидов в изученном разрезе были выявлены вторичные, миграционные битумоиды. Один из них, из березовской свиты (K_1), является аллохтонным. Для него характерно два максимума на хроматограмме: первый в низкомолекулярной области на нормальных алканах $C_{15}-C_{16}$, второй на $n-C_{23}$. Кроме того, в высокомолекулярной области наблюдается явно выраженный «нафтеновый горб». Распределение углеводородов-биомаркеров свидетельствует, что исходное для аллохтонного битумоида органическое вещество (ОВ) содержит существенную долю аквагенного генезиса (стераны $C_{29}/C_{27}=0,89$, трицикланы $2*\sum C_{19-20}/\sum C_{23-26}=0,11$) и накапливалось в восстановительных условиях (отношение пристана к фитану $Pr/Ph=0,86$) и зрелость соответствует главной зоне нефтеобразования.

Среди автохтонных битумоидов преимущественно аквагенное ОВ (стераны $C_{29}/C_{27}=0,89-1,11$, трицикланы $2*\sum C_{19-20}/\sum C_{23-26}=0,52-1,52$) диагностировано в абалакской, верхней части малышевской свит, а также выявлено два прослоя, обогащенных аквагенным ОВ, в вымской свите. В составе терпанов всех изученных битумоидов преобладают гопаны – 64–89 %, в битумоиде покурской свиты преобладание выражено меньше (55 %). Отношение гопана C_{30} , содержащегося в максимальных концентрациях, к диагопану C_{30} изменяется от 1,77 до 14,92, что наряду со значениями отношения Pr/Ph (в среднем 2,1) свидетельствует о субокислительных обстановках в диагенезе. В битумоиде из покурской свиты диагопан отсутствует. В ароматической фракции большинства битумоидов преобладают фенантрен, метил-, диметил- и триметилфенантрены. Присутствуют хризен (m/z 228) и бензопирены (m/z 252). Среди ароматических углеводородов битумоида из ачимовской толщи ахской свиты в максимальных концентрациях диагностирован 1,2,5,6-тетраметилнафтаден.

Биомаркерные параметры катагенеза ОВ показали, что породы находятся в главной зоне нефтеобразования, что согласуется с данными пиролитических и углепетрографических исследований. Исключение представляет битумоид покурской свиты, в котором идентифицированы бионопаны и гопены, значительное количество моретанов (27 % на сумму терпанов); отражательная способность витринита, содержащегося в образце породы составляет 0,45 % (ПК₃).

Работа выполнена в рамках проектов ФНИ (0331-2019-0022) и РФФИ (грант № 19-15-50119).

ГЕОХИМИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ БИТУМОИДОВ ХАТЫСПЫТСКОЙ СВИТЫ (НЕОПРОТЕРОЗОЙ, СИБИРСКАЯ ПЛАТФОРМА)

Д.С. Мельник^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3; e-mail: melnikds@ipgg.sbras.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

На северо-востоке Сибирской платформы распространены породы хатыспытской свиты, обогащенные органическим веществом (ОВ). Их изучают в качестве источника нефти и газа [1–3]. Недавно начато исследование ароматических углеводородов (УВ) ее битумоидов, рассмотрены фенантрены [3]. Настоящая работа направлена на изучение ароматических УВ и дибензотиофенов битумоидов пород. Проанализирована коллекция образцов карбонатных, реже карбонатно-кремневых пород (25 шт.) и черных сланцев (2 шт.). Содержание органического углерода в породах обычно составляет 0,02–2 %, в черных сланцах – 9,7–10,2 %, битумоида – 0,005–0,112 и 0,309–0,385 % соответственно. Содержание ароматических УВ в битумоидах, как правило, меньше 14 %. В черных сланцах их доля возрастает до 19–28 %. Изучены фенантрен и метилфенантрены (Ф), дибензотиофен и метилдибензотиофены (ДБТ), триароматические (ТАС) и моноароматические (МАС) стероиды. Для количественной оценки за 100 % принимали сумму идентифицированных соединений [4]. Содержание Ф в среднем равно 36 %, ДБТ – 5 %, МАС – 8 %, ТАС – 51 %. В черных сланцах Ф составляют 71–74 %, ДБТ – 16–19 %, МАС – 0,7 %, ТАС – 9 %. Установлено, что ТАС-индекс [4, 5] равен 0,06–0,53 и связан с содержанием ДБТ ($R=0,76$), отношением прегнаны/(стераны+прегнаны) ($R=0,65$). С увеличением отношения ТАС C_{28}/C_{26} растут значения отношения стеранов C_{29}/C_{27} ($R=0,59$). Значения индекса MPI-1 [5] составляют 0,28–0,79, (среднее – 0,53), рассчитанные значения R^0 – 0,6–0,9 % [5], а величины ФИ [4] – 0,3–1,8, редко повышаясь до 2,2–9,0. Отношение 4-МДБТ/1-МДБТ лежит в пределах 0,8–2,4 (среднее – 1,5). Заключение. 1. На этапе диагенеза ОВ хатыспытской свиты трансформировалось. При участии сульфатредуцирующих бактерий хатыспытского моря образовывались ДБТ, интенсивность формирования органических сульфидов контролировалась количеством ОВ и, вероятно, содержанием железа в осадке. Распределения ТАС и стеранов связаны. Широкий разброс значений ТАС-индекса и его прямая связь с содержанием ДБТ (ранее установленные для куонамской свиты кембрия) позволяют предполагать, что ТАС C_{20-21} образовывались за счет биodeградации стероидов в осадке. 2. Распределения и соотношения метилфенантронов и метилдибензотиофенов, расчетные значения R^0 свидетельствуют [4, 5] о том, что зрелость ОВ соответствует начальной стадии катагенеза МК₁¹ или началу «нефтяного окна». Эти данные согласуются с прежними результатами исследования насыщенных УВ. Потенциально нефтематеринские породы могли генерировать нефти на северо-востоке Сибирской платформы.

Работа выполнена в рамках проектов ФНИ (№ 0331-2019-0022), РФФИ (№ 18-05-70110).

Литература

1. Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Моисеев С.А. и др. // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 10. С. 1472.
2. Каширцев В.А. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 895.
3. Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головкин А.К. и др. // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 10. С. 1720.
4. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н. и др. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 873.
5. Peters K., Walters C., Moldowan J. The Biomarker Guide. Cambridge. Univ. Pr. 2005. 1155 p.

ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ БОВАНЕНКОВСКОГО И ВОСТОЧНО- БОВАНЕНКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.И. Бурухина^{1,2}, Е.А. Фурсенко^{1,2}

¹ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект ак. Коптюга, 3,

e-mail: BurukhinaAI@ipgg.sbras.ru

²НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Бованенковское месторождение обладает основным добыточным потенциалом нового, активно формирующегося на полуострове Ямал центра газодобычи в России.

В работе рассмотрены 2 нефтяные пробы Бованенковского месторождения (готеривский и тоарского резервуаров) и 2 нефтяные пробы Восточно-Бованенковского месторождения (готеривского резервуара). Задачей исследования является изучение особенностей распределения УВ-биомаркеров в составе насыщенной и ароматической фракций нефтей и их последующая генетическая типизация.

По распределению *n*-алканов и ациклических изопренанов ($n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{17}$, TAR, пристан/фитан, пристан/ $n\text{-C}_{17}$, фитан/ $n\text{-C}_{18}$) для нефтей коллекции диагностируются слабо восстановительные мелководноморские условия в бассейне седиментации исходного ОВ. При этом, в составе насыщенной фракции нефти тоарского резервуара Бованенковского месторождения повышено содержание высокомолекулярных *n*-алканов ($n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{17}$, TAR>1), что свидетельствует о генерации ОВ более “террагенного” генотипа [2, 3 и др.]. Большой вклад компонент высшей наземной растительности в исходное ОВ этой нефти определяется и по молекулярно-массовому распределению стеранов ($C_{29}/C_{27}=2$). В составе бованенковской нефти готеривского резервуара аналогичным образом преобладают этилхолестаны (C_{29}), а в составе нефтей готеривского резервуара Восточно-Бованенковского месторождения, наоборот – выше относительное содержание холестанов (C_{27}). Это предполагает их образование за счет смешанного ОВ с небольшим доминированием в составе нефтематеринских толщ аквагенной или террагенной органики, соответственно [2, 3 и др.]. Среди трицикловых УВ в исследованных нефтях Восточно-Бованенковского месторождения преобладают гомологи состава $C_{23}\text{-}C_{26}$ и значения $I_{TC}<1$, в нефтях Бованенковского месторождения преобладание высокомолекулярных гомологов незначительно и I_{TC} близок к 1, что подтверждает выделенный по распределению стеранов преимущественно аквагенный или террагенный генотип, соответственно [1]. По гомогпановому индексу, отношениям гопан C_{30} /адиантан и диастераны/регулярные стераны, нефтематеринское ОВ исследованных проб накапливалось в слабо восстановительных обстановках в осадочном бассейне с характерной для Западной Сибири терригенной седиментацией и нормальной соленостью вод [2, 3 и др.].

По комплексу биомаркерных параметров зрелости (индекс CPI; изомерные соотношения регулярных стеранов C_{29} : 20S/ (20S+20R), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$; соотношение S и R форм гомогпанов C_{32} : 22S/ (22S+22R); отношение Ts/ Tm; индексы MPI 1, ДБТИ, 4-МДБТ/ 1-МДБТ, ФИ, ТАСИ) для всех проб коллекции определен уровень зрелости, соответствующий формированию исследованных флюидов в условиях начала-конца главной зоны нефтеобразования [2, 3 и др.].

Работа выполнена при поддержке Проектов РНФ №18-17-00038 и ФНИ № 0331-2019-0022.

Литература

1. Конторович А.Э., Бурштейн Л.М. Лившиц В.Р. // Сб. науч. трудов к 70-летию ВНИГРИ. СПб., ВНИГРИ, 1999. с. 49.
2. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 264 с.
3. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Cambridge University Press. 2005. 1155 p.

ПРОДУКТЫ ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕЙ

Е.А. Фурсенко^{1,2}, А.И. Бурухина^{1,2}, К.В. Долженко¹

¹ИНГГ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект ак. Коптюга, 3, e-mail:

fursenkoea@ipgg.sbras.ru

²НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Объекты исследования – смолы и асфальтены (САВ) нефтей Новопортовского, Яунлорского и Ваньеганского месторождений Западной Сибири. Флэш-пиролиз (ФП) САВ выполнен в 2 этапа при помощи пиролитической приставки Pyroprobe 5000 series и клапанного интерфейса CDS 1500 (CDS Analytical Inc.). Продукты ФП исследовались на системе: газовый хроматограф HP 6890N – масс-селективный детектор MSD 5975C (Agilent Technologies). На первом этапе ФП – высвобождение термально дистиллируемых продуктов – пробу нагревали до 400 °С, а на втором этапе 1 – пиролитический крекинг пробы – до 650 °С. Выбор режима ФП опирался на современные представления о процессе [1–3 и др.]. В продуктах ФП идентифицированы н-алканы, причем н-алканы 2 этапа имеют более полный ряд, по сравнению с первым. Идентифицированы также ациклические изопренаны (m/z 71,183; C₁₈ – норпристан, C₁₉ – пристан, C₂₀ – фитан) и алкилциклогексаны (ЦГ) (m/z 83). На масс-фрагментограммах по m/z 69 → 410 в некоторых пробах определяется сквален. В продуктах 2 этапа ФП идентифицированы ряды н-алкенов (C₁₁-C₂₆) и жирные кислоты (ЖК C₁₂-C₁₈), как единичные, так и в виде гомологических рядов. Максимум концентрации для ЖК соответствует гексадекановой кислоте. Максимумы концентрации н-алканов и н-алкенов распределяются без явных закономерностей. Отношение пристан/фитан для продуктов, высвободившихся при ФП, сопоставимо с этим показателем, рассчитанным для УВ соответствующих нефтей. Отношения пристан/ н-C₁₇ и фитан/ н-C₁₈, рассчитанные по составу продуктов ФП САВ меньше 1, в то время как эти отношения для УВ биодegradированных яунлорский и ваньеганской нефтей >> 1. Отношения н-C₂₇/ н-C₁₇ для большинства нефтей и продуктов ФП САВ близки и имеют значения << 1.

Поскольку на 1 этапе ФП высвобождаются термально дистиллируемые вещества, присутствие в продуктах этого этапа н-алканов, ациклических изопренанов и алкилЦГ, и, в некоторых пробах, – сквалена, позволяет предполагать, что перечисленные соединения могли быть окклюдированы САВ. Наличие н-алканов, ациклических изопренанов и алкилЦГ в продуктах термодеструкции САВ (этап 2) показывает, что они одновременно являются частью их каркаса. При термодеструкции САВ высвобождаются н-алкены и ЖК, которые представляют части структур САВ. Показатели молекулярно-массового распределения н-алканов и ациклических изопренанов, высвобождающихся при ФП из САВ, соответствуют их аналогам, рассчитанным по составу УВ фракций неизмененных вторичными процессами (биодegradация) нефтей. Следовательно, полученный результат ФП можно рассматривать как свидетельство генетического родства УВ фракций и САВ исследованных нефтей.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022 и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-05-00786/18).

Литература

1. Посадов И.А., Сиротинкин Ю.В., Поконова Ю.В., Проскуряков В.А. // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 9. С. 2055.
2. Dhruvad R.B., Terry A.R. Programmed Temperature Pyrolysis: Alterations to the Standard Method // Encyclopedia of Petroleum Geoscience. - Springer Nature Switzerland AG, 2019.
3. Maende A., Pepper A.S., Jarvie D.M., Weldon W.D. Advanced pyrolysis data and interpretation methods to identify unconventional reservoir sweet spots in fluid phase saturation and fluid properties (API gravity) from drill cuttings and cores. Search and Discovery Article #80596 (2017)

ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ГЕКСАНЕ

Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Е.Ю. Коваленко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457

В результате термического разложения асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (АА) в потоке сверхкритического гексана¹ ($T_{кр}=234,2$ °С, $P_{кр}=2,96$ МПа) образуются жидкие продукты (ЖП, 50,1 % мас.), газы и коксоподобные вещества (Σсодержание 49,9 % мас.). ЖП состоят, главным образом, из асфальтенов (АА-1) (28,5 % мас.) и смол (40,5 % мас.). На долю масел приходится лишь 31,0 % мас.

Из сравнения структурных характеристик средних молекул АА и АА-1 следует, что увеличение молекулярных масс последних (с 1655 до 1864 а.е.м.) связано с укрупнением их молекул за счет прироста числа структурных блоков (с 3,35 до 3,91). Особенностью этих блоков является меньшее количество циклических структур ($K_o^*=6,15$ против 9,39), в составе которых число ароматических циклов практически не меняется ($K_a^*=3,68$ и 3,37), а число нафтеновых циклов (K_n^*) уменьшается почти в три раза (с 6,02 до 2,47). Положение ароматического ядра в нафтеноароматической системе не меняется. Оно по-прежнему расположено в ее центральной части ($C_a^*=5,57$ и 5,18 для АА и АА-1 соответственно). Деструкция нафтеновых фрагментов вносит вклад в рост числа парафиновых атомов углерода (C_n^*) с 1,59 до 7,27. Рост C_n^* и низкие значения $C_\gamma^*=1,66$ указывают на появление алкильных заместителей линейного или слабозветвленного строения. Средние молекулы образующихся смол по своим структурно-групповым характеристикам существенно отличаются от АА и АА-1. Они состоят из одного или двух блоков ($m_a=1,62$), построенных только из двух ароматических ($K_a^*=2,18$) и двух нафтеновых циклов ($K_n^*=1,61$). Значение параметра $C_a^*=4,01$, может свидетельствовать как о крайнем, так и о внутреннем расположении ароматического ядра в такой полициклической системе. Алкильные заместители состоят из десяти атомов С, образующих не более двух заместителей ($C_\gamma^*=1,77$).

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии, в составе масел ЖП конверсии асфальтенов нефти Ашальчинского месторождения, присутствуют n-алканы, 1-алкены, алкилциклогексаны, холестераны, гопаны и гопены, n-алкилбензолы, n-алкилтолуолы, n-алкилсилолы и n-алкилтриметилбензолы, нафталин, бифенил, антрацен, фенантрен, флуорен, пирен, флуорантен, хризен, бензо[a]антрацен, перилен, бензо[a]пирен, бензо[g,h,i]перилен и их алкилгомологи, а также бензотиофены, дибензотиофены и бензонафтотиофены и карбазолы. Состав соединений, идентифицированных в маслах, в значительной степени соответствует установленному ранее в продуктах автоклавной термической деструкции асфальтеновых веществ тяжелых нефтей [1–3]. Следовательно, они являются структурными фрагментами асфальтеновых молекул тяжелых нефтяных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания правительства РФ (Проект № V.46.2.2) и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-119022890003-5).

Литература

1. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. // ХИУР. 2012. Т. 20. № 2. С. 205.
2. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. // Petrol. Chem. 2014. V. 54, № 3. P. 178.
3. Korneev D.S., Melenevskii V.N., Pevneva G.S., Golovko A.K. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. № 3. P. 179.

¹ Процесс термического растворения асфальтенов выполнен в Институте угля ФИЦ УУХ СО РАН под руководством д-ра хим. наук Патракова Ю.Ф.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТЕЙ – ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ МЕТИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

М.Б. Смирнов, Р.С. Борисов, Н.А. Ванюкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН 119991 Россия, Москва, Ленинский пр. д. 29, e-mail: m1952s@yandex.ru

В работе представлены доказательства того, что одним из процессов, формирующих состав ароматических углеводородов нефтей, в отдельных регионах является реакция электрофильного метилирования ароматических циклов.

При анализе состава фракций ароматических соединений нефтей Татарстана (средний девон – средний карбон, 40 проб) обнаружены существенно повышенные концентрации C_{21} и C_{23} гомологов *n*-алкилбензолов и α -*n*-алкилнафталинов по сравнению с прочими членами ряда: В тех пробах, где указанные компоненты выделялись особенно сильно (превышение их концентраций над фоновыми – в 2,5–10 раз) наблюдались повышенные концентрации всех изомеров *n*-алкилтолуолов C_{22} и C_{24} , а также двух изомеров *n*-алкилнафталинов C_{22} и C_{24} .

Разработана методика количественной оценки концентраций компонентов, превышающих «фоновые», по данным ХМС. Показано, что во всех образцах, в которых точность измерений была достаточно высока, разности между измеренными и «фоновыми» концентрациями пара-изомеров *n*-алкилтолуолов примерно такая же, как орто-изомеров и в 2–4 раза больше, чем мета-изомеров. Такое распределение изомеров типично именно для электрофильного метилирования *n*-алкилбензолов. Показано, что прочие же варианты образования *n*-алкилтолуолов и последующей их изомеризации [1], в том числе нуклеофильное метилирование и радикальные реакции, подобного изомерного состава дать не могут.

Если имеет место электрофильное метилирование *n*-алкилбензолов, аналогичные реакции должны идти с участием и других ароматических соединений. Действительно, при наличии выделяющихся на общем фоне C_{21} и C_{23} *n*-алкилнафталинов везде присутствовали и C_{22} , C_{24} метил-*n*-алкилнафталины (по 2 изомера). Поскольку электрофильное метилирование алкилнафталинов не изучено, установить, какое именно метилирование имеет место на основании изомерного состава продуктов невозможно; поэтому в идентификацию изомеров метилалкилнафталинов не проводили.

Реакции электрофильного метилирования, как известно, протекают в кислой среде. В качестве катализаторов при метилировании метанолом использовали алюмосиликаты: как цеолиты, так и глины [2]. В карбонатных породах возникновение таких условий очевидно исключено. Напротив, в глинах или силицитах с существенной долей глинистого материала всегда достаточно высоко содержание кислотных центров Льюиса. Следовательно, наличие электрофильного метилирования ароматики – критерий формирования нефти в материнских породах с большим содержанием глинистого материала. Для территории Татарстана этот критерий должен быть существенно надежнее всех существующих, которые, как показано в [3], неработоспособны.

Работа, положенная в основу статьи, выполнена в 2018–2019 гг. в ИНХС РАН по теме № 2, шифр 44, Госзадания в рамках соглашения с Минобрнауки РФ.

Литература

1. Остроухов С.Б. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 206.
2. Vogt F., Wendlandt K.-P., Isakov Ja.S., Isakova T.A., Minachev Ch.M. // Journal f. prakt. Chemie. 1988. Т. 330. № 5. Р. 717.
3. Смирнов М.Б., Фадеева Н.П. // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16. № 1. С. 73.

СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТЕНОВ МАЗУТА НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Т.В. Чешкова, А.Д. Арышева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: cheshkova@ipc.tsc.ru

Информация о строении асфальтеновых компонентов тяжелых нефтяных остатков (мазутов, гудронов) имеет важное значение для повышения эффективности технологий переработки такого углеводородного сырья. Известно, что состав и структура асфальтенов зависят от химической природы исходных нефтей [1]. Поэтому получение и обобщение экспериментальных данных об особенностях строения асфальтеновых молекул остаточных фракций нефтей различных типов представляет научный и практический интерес. В предлагаемой работе представлены результаты изучения структурно-групповых характеристик асфальтенов, выделенных из мазутов нафтеноароматической нефти Усинского месторождения (АМУН) и метановой нефти месторождения Крапивинское (АМКН) Как следует из данных, приведенных в таблице, содержание асфальтенов в мазуте нафтеноароматической нефти выше, чем в мазуте нефти метанового типа.

Таблица – Физико-химические и структурно-групповые характеристики асфальтенов, полученных из мазутов нефтей нафтеноароматического и метанового типов

Образец	Выход, %мас.	Mm (aum)	Количество в средней молекуле							
			Структурных блоков	Структурных фрагментов						
				m_a	K_o^*	K_a^*	K_n^*	C^*	C_n^*	C_α^*
АМУН	8.5	2280	4.9	5.5	4.1	1.4	52.9	10.9	4.5	1.7
АМКН	5.2	1408	3.1	8.2	3.4	4.8	31.7	1.5	4.8	1.5

m_a – число структурных блоков в средней молекуле; K_o^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке, C_n^* – число атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах блока. C_α^* и C_γ^* количество углеродных атомов, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах

Исследуемые асфальтены различаются по молекулярной массе, что обусловлено особенностями строения их молекул. Так средняя молекула АМУН построена из пяти структурных блоков ($m_a = 4.9$), каждый из которых состоит из четырех ароматических (K_a^*) и одного нафтенового цикла (K_n^*), образующих единую полисопряженную систему. Общее число парафиновых атомов углерода в среднем структурном блоке молекул АМУН равно 10.9. Отношение $C_n^*/C_\gamma^* = 6.4$ свидетельствует о том, что часть этих атомов входит в состав относительно длинных линейных или слабо разветвленных заместителей.

Усредненная молекула АМКН меньше по общим размерам за счет снижения числа структурных блоков ($m_a = 3.1$), Особенностью этих блоков является большее количество нафтеновых циклов и меньшее количество ароматических колец и парафиновых атомов углерода. Последние представлены только одним метильным заместителем, так как их количество равно количеству атомов углерода в терминальных метильных группах ($C_n^* = C_\gamma^* = 1.5$).

Общим для усредненных молекул АМУН и АМКН является положение ароматического ядра в полисопряженной нафтеноароматической системе. Значение параметра C_α^* больше четырех (4,5 и 4,8) указывает, что в обоих случаях оно находится в центре полициклического образования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-119022890003-5).

Литература

1. Amerik, Y. B. // Petrol. Chem. 1995. 35 (3). P. 228.

STUDY OF POLYAROMATIC AND HETEROATOM MACROMOLECULES IN HEAVY CRUDE OILS

Vicmary Vargas^{1,2}, Jimmy Castillo¹, Brice Bouyssiére², Charles-Philippe Lienemann³, Rubén Ocampo Torres⁴

¹*UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas, 1053, Venezuela*

²*CNRS/UPPA, UMR 5254, IPREM/LCABIE, Hélioparc, 2 Avenue de Président Angot, 64053 Pau, France*

³*IFP Energies Nouvelles-Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France*

⁴*CNRS/UdS, UMR 7515, ICPEES Groupe de Physico-chimie de l'Atmosphère,*

23, rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France

e-mail: ocampo@unistra.fr

Our aim in this study is the separation, quantification and identification of polyaromatic and heteroatom compounds in crude oils as well as on their refining or precipitation fractions. Our approach in this work starts with a chromatographic separation on silica gel of crude oils as well as of VRs or asphaltenes (normal or after selective chemical degradations (desulfurization and acid hydrolysis). The obtained chromatographic fractions are studied by HPLC-UV/Vis, then fractions are studied using gel permeation chromatography (GPC) coupled to a plasma high resolution mass spectrometry (ICP-HRMS). The use of nanoparticles looking for a selective separation of asphaltenes are underway.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РИФЕЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

С.И. Голышев, Н.Л. Падалко, П.Н. Соболев, М.И. Праздничных, Е.В. Черников, П.Ф. Яворов
Томский филиал Акционерного общества «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья», 634021, Россия, г. Томск, проспект Фрунзе, 232,
e-mail: golyshev@tf-sniiggims.ru

На юго-востоке Сибирской платформы в рифейских отложениях Алдано-Майской впадины (одноименной нефтегазоносной области) выделяется Майский очаг нефтегазообразования (ОНГО, Т.К. Баженова и др., 2014). Основным нефтематеринским горизонтом этого ОНГО считается малгинская свита среднего рифея, в которой концентрация ОВ в количестве, соответствующем доманикоидным породам. Вклад ОВ других стратиграфических уровней рифея в нефтегазоносный потенциал этой нефтегазоносной области не учитывается, ввиду недостаточности данных и требует дополнительных исследований.

В данной работе были выполнены определения изотопного состава углерода рассеянного органического вещества (РОВ) и углерода и кислорода карбонатная составляющая пород (КСП) из отложений среднего и верхнего рифея, отобранных из обнажений в бассейнах рек Мая и Юдома. Результаты изотопных определений в обобщенном виде представлены в таблице.

Таблица – Изотопные данные доманикоидной формации среднего рифея Сибирской платформы

№ п/п	Возраст	Число проб	ОВ, ‰	Карбонатная составляющая, ‰	
			Диапазон $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$	Диапазон $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$	Диапазон $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}}$
1	R ₂ , тотинская свита	5	$\frac{-28,2 \div -29,2}{-29,0}$	$\frac{-1,7 \div 1,5}{-0,7}$	$\frac{26,5 \div 24,5}{25,6}$
2	R ₂ , малгинская свита I разрез	5	$\frac{-26,1 \div -28,0}{-27,5}$	$\frac{-0,8 \div 1,7}{0,6}$	$\frac{25,1 \div 24,1}{24,5}$
3	R ₂ , малгинская свита II разрез	13	$\frac{-30,5 \div -34,7}{-32,8}$	$\frac{-0,2 \div -1,5}{-0,5}$	$\frac{24,1 \div 23,1}{24,5}$
4	R ₃ , лахандинская свита I разрез	10	$\frac{-24,7 \div -29,3}{-26,6}$	$\frac{-3,1 \div -0,5}{-1,1}$	$\frac{26,2 \div 18,5}{23,1}$
5	R ₃ , лахандинская свита II разрез	14	$\frac{-27,3 \div -33,9}{-30,6}$	$\frac{2,0 \div 0,4}{1,4}$	$\frac{26,8 \div 24,3}{24,9}$
6	R ₃ , нельканская свита	5	$\frac{-27,2 \div -30,0}{-28,6}$	$\frac{-2,9 \div 2,7}{-0,4}$	$\frac{23,4 \div 21,0}{21,7}$
7	R ₃ , кандыкская свита	5	$\frac{-29,4 \div -33,4}{-30,2}$	$\frac{2,7 \div 0,6}{1,3}$	$\frac{25,1 \div 21,6}{24,5}$

Проведенные исследования позволили установить основные изотопные критерии доманикоидной формации среднего рифея Сибирской платформы. По изотопным данным (таблица) условия осадконакопления соответствуют прибрежно-морским фациям и близки к фациям других свит среднего и верхнего рифея Алдано - Майского бассейна. Наиболее вероятной причиной высокой биологической продуктивности и образования доманикоидных пород являются процессы, связанные с тектоно – магматической активностью, приводящей к поступлению в морской бассейн глубинных флюидов (С.Г. Неручев, 1982).

В отложениях малгинской свиты был измерен изотопный состав углерода битумоидов, они попадают в узкий диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$: от - 30,0 ‰ до - 31,4 ‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = - 30,6$ ‰. Как видно (таблица), битумоиды обогащены изотопом ^{13}C относительно РОВ этой свиты ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = - 32,8$ ‰), что обусловлено отсутствием сингенетичности в системе: порода (РОВ) – кероген – битумоид, вызванное высокой степенью миграции (эмиграции) углеводородов.

На основе изотопных показателей следует, что ОВ отложений среднего и верхнего рифея (лахандинской, нельканской и кандыкской свит) можно рассматривать в качестве дополнительного нефтематеринского комплекса Майского очага нефтегазообразования.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ГЕНЕЗИСА ГАЗОВ ВОРОШЕНИЯ НА НЕФТЕГАЗОПОИСКОВЫХ ПЛОЩАДЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Н.Л. Падалко, А.И. Сурнин, С.И. Голышев, И.В. Литвинова, М.И. Праздничных,
Е.В. Черников, П.Ф. Яворов

*Томский филиал АО «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья», 634021, Россия, г. Томск, проспект Фрунзе, 232,
e-mail: padalko@tf-sniiggims.ru*

Важной задачей прямых геохимических поисков нефти и газа является оценка генезиса выявленных геохимических аномалий, в т.ч. по субаквальным свободным газам в донных осадках (газам ворошения). Информативность использования изотопного состава углерода для генетической диагностики природных УВ газов доказана экспериментальными и теоретическими исследованиями (Галимов Э.М., Алексеев Ф.А., Голышев С.И. и др.).

Объектом изучения были компоненты CH₄ и CO₂ проб газов донного ворошения преимущественно метанового и азотно-метанового состава, отобранных на трёх нефтегазопроисловых площадях Восточной Сибири. Изотопные анализы выполнялись на масс-спектрометре DELTA V ADVANTA., погрешность ±0,5 %, химический состав – на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2», чувствительность 2x10⁻⁶ % об., Полученные результаты представлены в таблице.

Объект исследования	Кол-во проб	Диапазоны вариаций $\delta^{13}\text{C}$		Диапазон вариаций газового состава,		
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}}, \%$		ср. значения, об. %		
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂
Бассейн р. Арга-Сала (руч. Кюэнеелекян)	4	$-59,0 \div -68,4$ -63,9	$-19,7 \div -29,9$ -29,0	$4,6 \div 31,9$ 14,8	$0,63 \div 1,73$ 1,33	$0,51 \div 0,75$ 0,65
Бассейн р. Вилюй	40	$-47,7 \div -76,8$ -65,6	$-7,7 \div -47,8$ -24,3	$4,5 \div 80,0$ 39,5	$0,40 \div 6,90$ 2,70	$0,33 \div 2,80$ 1,22
Бассейн р. Туру	11	$-49,5 \div -71,8$ -59,6	$-17,3 \div -29,3$ -21,7	$9,3 \div 54,1$ 11,6	$0,74 \div 4,23$ 1,30	$1,05 \div 10,5$ 7,20

Газы ворошения р. Арга-Сала (ручей Кюэнеелекян). Диапазоны вариаций $\delta^{13}\text{C}$ метана и CO₂ соответствуют сингенетичным газам биохимического происхождения, но возможно наличие некоторой доли изотопно тяжелого миграционного газа, что подтверждается присутствием тяжелых углеводородов (ТУ) и этана.

Газы ворошения бассейна р. Вилюй. Широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в CH₄ и CO₂, характерен для сингенетичных газов биохимического происхождения, что подтверждается и химическим составом: высокая доля CH₄, низкое ($\leq 0,00n$ %) содержание ТУ, преобладание непредельных гомологов над предельными. При этом выделяются две группы газов, образующиеся в разных процессах: 1-ая группа – в аэробных условиях на начальных этапах разложения ОВ; 2-ая группа – в интенсивных процессах бактериального окисления метана, что вероятно связано с интенсивностью поступления УВ газов к поверхности вдоль зон тектонических нарушений. Отсюда следует, что поступающие к поверхности УВ -газы имеют миграционно-переточный или смешанный генезис.

Газы ворошения бассейна р. Туру (Верхневилуичанская пл.). По изотопным данным присутствуют две генетические группы газов: 1-ая группа – изотопно легкий метан и CO₂ с широким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$. Они соответствуют биогенным газам, что подтверждается химическим составом; 2-ая группа – изотопно тяжелый метан при очень узком интервале значений $\delta^{13}\text{C}$ для CO₂, что указывает на смешанный тип газа и позволяет в юго-западной части участка выделить зону с миграционно-переточным генезисом аномалий.

Комплексирование данных изотопного и химического составов газов ворошения позволило установить их генезис и с учетом этих данных рекомендовать перспективные геохимические аномалии, возможно связанные с УВ- скоплениями.

ГЕОХИМИЯ БИТУМОИДОВ ОТКРЫТЫХ И ЗАКРЫТЫХ ПОР ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ РАЙОНОВ

И.С. Сотнич, Е.А. Костырева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, e-mail:

SotnichIS@ipgg.sbras.ru, KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

Рассмотрены основные черты геохимии индивидуального состава битумоидов, экстрагированных хлороформом из открытого (из образцов регулярной формы и грубого дробления ($\geq 0,5$ см)) и закрытого (из образцов мелкого дробления (0,25 см)) порового пространства пород баженовской свиты по методике, разработанной в ИНГГ СО РАН [1]. Анализ распределения насыщенных и ароматических соединений органического вещества (ОВ) баженовской свиты центральных районов на примере северной части Хантейской гемиантеклизы (Сургутский район, ХМАО, Западная Сибирь) показал различие в составе битумоидов открытых и закрытых пор. Главным образом это отражается на показателях, основанных на распределении алканов ($1/K_1 = (n-C_{17} + n-C_{18}) / (Pr + Ph)$), этилхолестанов ($(\beta\beta 20S + 20R) / \alpha\alpha 20R$ и $\alpha\alpha 20S / \alpha\alpha 20R$), фенантронов ($FI = 2M\Phi / \Phi$, $MPI = 1,5 * (2M\Phi + 3M\Phi) / (0,69 * \Phi + 1M\Phi + 9M\Phi)$, $PP-1 = 1M\Phi / (2M\Phi + 3M\Phi)$), дибензотиофенов ($MDBT/1-MDBT$, $DBTI = (2 + 3MDBT) / DBT$) и характеризующих степень зрелости ОВ. Значения этих параметров ниже и более выравнены в битумоидах закрытых пор по сравнению с битумоидами из открытого порового пространства пород. Ранее такой эффект был отмечен при сравнении «связанного» и «легкорастворимого» битумоидов баженовской свиты Салымского месторождения [2]. Поскольку процессы катагенетического преобразования ОВ в одинаковой мере влияют на битумоиды открытых и закрытых пор, то отмечаемые в них различие значений показателей зрелости ОВ объясняются влиянием миграционных процессов, которые в первую очередь сказываются на битумоидах открытых пор [3].

Результаты битуминологического анализа ОВ баженовской свиты подтверждают полученные выводы. Групповой состав изученных битумоидов закрытых пор характеризуется пониженным содержанием углеводов (от 40 до 60 % на битумоид), большим содержанием асфальтенов (до 20 %) по сравнению с битумоидами открытых пор, в которых содержание углеводов достигает 80 % на битумоид, а концентрация асфальтенов – около 10 %. Среди изученных битумоидов, наиболее «легкий» групповой состав наблюдается на северо-востоке территории исследования в образцах Новоортьягунской и Повховской площадей, характеризующихся наибольшей степенью катагенетической преобразованности ОВ. В юго-западном направлении зрелость ОВ уменьшается и в групповом составе битумоидов возрастает концентрация ароматических УВ. Значение отношения насыщенные УВ/ароматические УВ в наименее преобразованном ОВ Южно-Ягунской площади уменьшается по сравнению с ОВ Повховской площади в 1,5–2 раза: в битумоидах открытых пор 0,9 против 1,9, в битумоидах закрытых пор – 0,7 против 1,3.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0022 «Органическая геохимия и история геологического развития доминантных нефтегазовых систем верхнего протерозоя и фанерозоя Сибири» и № 0266-2019-0006 «Разработка методик оценки ресурсов, разведки и подсчета запасов залежей трудноизвлекаемой нефти в углеродистых карбонатно-глинисто-кремнистых, карбонатных и засоленных песчаных коллекторах».

Литература

1. Конторович А.Э., Костырева Е.А., Родякин С.В., Сотнич И.С., Ян П.А. // Геология нефти и газа. 2018. № 2. С. 79.
2. Снимщикова Е.В., Трофимова И.А., Руднева Н.М., Северинова Л.П. Геохимические проблемы оценки нефтегазоносности. М.: ИГиРГИ. 1989. С. 122.
3. Белецкая С.Н., Боровая Г.М. Тезисы докладов VIII Международного конгресса по органической геохимии. 1977. Т. I. С. 90.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ХАТЫСПЫТСКОЙ СВИТЫ НЕОПРОТЕРОЗОЯ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Т.М. Парфенова^{1,2}, В.А. Каширцев^{1,2}, Д.С. Мельник^{1,2}, Д.В. Гражданкин^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, e-mail: melnik@ipgg.sbras.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Хатыспытская свита неопротерозоя (556–544 млн. лет) рассматривается в качестве нефтепроизводившей толщи на северо-востоке Сибирской платформы [1–4]. Она является уникальным объектом для изучения эдиакарской биоты [5–6]. В разрезе свиты в виде маломощных прослоев среди карбонатных пород встречаются обогащенные органическим веществом (ОВ) черные сланцы с содержанием органического углерода (C_{org}) до 12–14% [4]. В настоящей работе впервые обсуждается геохимия их битумоидов и насыщенных углеводородов (УВ). Изучение 2 образцов показало, что содержание в породах карбонатного вещества составляет 25–27 %, C_{org} – 9,7–10,2 %, битумоида – 0,32–0,39 %. Содержание в битумоидах насыщенных УВ равно 14 %, ароматических – 19–28 %, смол – 57–65 %, асфальтенов – 0,7–1,5 %. Среди нормальных алканов доминирует $n-C_{17}$, среди изопреноидных – пристан (Pr) и фитан (Ph). Отношение Pr/Ph и коэффициента нечетности n -алканов (CPI) сохраняется на уровне 1. В низких концентрациях присутствуют 12- и 13-монометилалканы. Идентифицированы прегнаны и стераны, отношение C_{29}/C_{27} равно 2,5–2,6, идентифицирован 4-метилстигмастан C_{30} . Среди терпанов доля гопанов и гомогопанов составляет 69–71 %, трицикланов – 24–25 %, моретанов – 4 %, тетрацикланов – 2 %. Отношение стеранов к терпанам равно 0,1, что ниже известных для хатыспытской свиты (0,2–0,5). Отношение гопанов $Ts/Tm = 0,5$, гомогопанов $C_{35}/C_{34} = 0,82–0,85$. Выявлено аномально низкое содержание гаммацераана (Ga) на уровне 0,1 % среди терпанов черных сланцев по сравнению с известными для ОВ карбонатных пород ($Ga = 0,7–9,9$ %).

Выводы. Органическое вещество черных сланцев накапливалось в нормальных условиях аэрации вод морского бассейна (без сероводородного заражения). Археи, эукариоты и прокариоты были источником ОВ осадков. Вероятно, преобладали микробные сообщества. На это указывает доминирование гопанов и гомогопанов над трицикланами, терпанов над стеранами. Среди эукариот существенный вклад вносили планктонные зеленые водоросли. Анализ УВ битумоидов черных сланцев показал, что их ОВ является зрелым, сланцы могли генерировать нефти на северо-востоке Сибирской платформы. Ранее была установлена генетическая связь между битумами Оленекского поднятия, Восточно-Анабарского битумного поля и битумоидами карбонатных пород хатыспытской свиты. Нафтидов, связанных с реализацией генерационного потенциала черных сланцев хатыспытской свиты, пока не обнаружено.

Работа выполнена в рамках проектов ФНИ (0331-2019-0022) и при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-67-46028), РФФИ (грант № 18-05-70110).

Литература

1. Каширцев В.А. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 895.
2. Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Моисеев С.А. и др. // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 10. С. 1472.
3. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Филп Р.П. // Доклады РАН. 1995. Т. 345. № 1. С. 106.
4. Натапов Л.М. // Советская геология. 1962. № 11. С. 110.
5. Vykhova N., Gill B., Grazhdankin D. et al. // Geobiology. 2017. V. 15. № 4. P. 572.
6. Grazhdankin D. Balthasar U., Nagovitsin K. et al. // Geobiology. 2008. V. 36. № 10. P. 803.

СОСТАВ АСФАЛЬТЕНОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЯНОЙ ЗАЛЕЖИ

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

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8,

Факс: (843) 273-18-72, 273-22-53; e-mail: ganeeva@iopc.ru

Согласно современным представлениям, асфальтены в нефти находятся в виде супрамолекулярных структур различных иерархий (стабильные наноагрегаты или кластеры наноагрегатов). Благодаря сетчатой структуре асфальтеновые надмолекулярные структуры могут окклюзировать, а благодаря развитой поверхности – адсорбировать соединения определенных размеров и структуры из окружающей среды (мальтенов). Состав окклюзированных соединений несет информацию о составе первичной нефти [1]. Сравнительный анализ адсорбированных и окклюзированных соединений позволит оценить эволюционные процессы в нефтяной залежи.

В представленной работе с целью выявления особенностей состава адсорбированных и окклюзированных соединений проведен сравнительный анализ асфальтенов из нефтей разновозрастных отложений Бавлинского месторождения Республики Татарстан (Россия). Адсорбированные соединения получены путем отмыва *n*-гептаном переработанных в бензоле асфальтенов. Окклюзированные соединения получены путем отмыва *n*-гептаном окисленных перманганатом калия асфальтенов.

В ходе проведенного исследования установлено, что в добываемых нефтях в ряду карбоновые отложения – девонские отложения уменьшается содержание асфальтенов, в асфальтенах уменьшается содержание ванадил ионов (растет показатель нефтяной индивидуальности), увеличивается укомплектованность асфальтенов, в асфальтенах растет содержание адсорбированных соединений. Адсорбированные соединения обеднены маслами (в 2–10 раз) и обогащены спирто-бензольными смолами (в 3–8 раз) по сравнению с нефтяными мальтенами. В адсорбированных соединениях обнаружено присутствие структурных фрагментов простых и сложных эфиров циклической и ациклической структуры, не зафиксированных в исходных нефтяных мальтенах. Кроме того, установлено, что по мере отмыва в адсорбированных соединениях уменьшается содержание алканов, в составе алканов увеличивается доля высокомолекулярных гомологов, увеличивается доля нормальных алканов относительно изопреноидных. Удаление адсорбированных соединений приводит к увеличению укомплектованности асфальтенов.

В окклюзированных в асфальтенах соединениях также установлено присутствие фрагментов предельных циклических и ациклических простых и сложных эфиров. Кроме того, обнаружены низкомолекулярные гомологи монометилзамещенных алканов, не зафиксированные в исходных нефтяных мальтенах. Показано, что ванадилпорфириновые комплексы являются менее устойчивыми к действию окисляющего реагента по сравнению с конденсированными ароматическими ядрами асфальтеновых структур.

Таким образом, в ходе проведенного исследования выявлено сходство и различия адсорбированных и окклюзированных в асфальтенах соединений, показано, что первичная нефть была обогащена монометилзамещенными алканами, а также эфирными и сложноэфирными группировками. Полученные данные могут быть использованы для оценки эволюционных процессов в залежи, а также для характеристики структуры асфальтеновых надмолекулярных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-45-160002.

Литература

1. Liao Z., Zhou H., Graciaa A., Chrostowska A., Creux P., Geng A. // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 180.
2. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. // *Org Geochem*. 2016. V. 91(1). P. 3.

СОСТАВ ЛИПИДОВ ВЕРХОВЫХ ТОРФОВ ОТДЕЛЬНЫХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Е.Б. Стрельникова¹, И.В. Русских¹, Ю.И. Прейс²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: seb@ipc.tsc.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 10/3, Факс: (3822) 491-950; e-mail: preisyui@rambler.ru

Западная Сибирь – один из крупнейших мировых торфяных регионов. Половина болот Западной Сибири – верховые (олиготрофные), типичными растениями которых являются сфагновые мхи, травянистые растения и кустарнички. Состав торфа определяет исходное растительное сырье. Рост растений напрямую зависит от температуры окружающей среды и количества атмосферных осадков, поэтому верховые болота очень чувствительны к изменению климата. Целью работы было определение влияния ботанического состава торфа и температуры окружающей среды на распределение алкильных структур в составе липидов торфа – *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов. Исследованные образцы торфа Западной Сибири отобраны в пределах шести природно-климатических зон от лесостепи до тундры. Торфа отобраны с глубин, не превышающих 50–60 см. Фускум торфа на 90–95 % сложены остатками *S. fuscum*, сфагновые топяные (мочажинные) – *S. magellanicum*, *S. fallax*, *S. balticum*, *S. maius*, с примесью пушицы и кустарничков. Липидные компоненты выделены из высушенного торфа экстракцией 7 % раствором метанола в хлороформе при 60 °С и проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии.

Для *n*-алканов торфов Западной Сибири характерно преобладание гомологов C₂₁–C₃₁ с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Вне зависимости от природно-климатических условий залегания высокое содержание гомолога C₂₃ наблюдается в торфах топяных участков повышенной обводненности, а C₂₅ – в торфах возвышенных дренированных участков. В ряду *n*-алкан-2-онов C₂₁–C₃₃ преобладает гомолог C₂₇ во всех изученных образцах торфа. Таким образом, исследованные торфа наследуют основные черты состава *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов основных растений-торфообразователей – влаголюбивых мхов и *S. fuscum* [1–3]. Однако в некоторых образцах торфа, наряду с *n*-алканами C₂₃ и C₂₅, выделяется еще ряд высокомолекулярных гомологов C₂₇–C₃₁, характерных для травянистых и древесных растений [4, 5]. Можно предположить, что присутствие дополнительного максимума C₂₇–C₃₃ в составе *n*-алканов сфагновых торфов свидетельствует о наличии в составе исходной биомассы растений, способных к более интенсивной гумификации по сравнению со мхами, и оставивших свои «отпечатки» в спектрах *n*-алканов. Это подтверждается результатами определения ботанического состава торфов, где зафиксированы следы кустарничков и пушицы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № р_a 18-44-700005).

Литература

1. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinnighe Damsté J.S. // Org. Geochem. 2002. V. 33. P. 675.
2. Bingham E.M., McClymont E.L., Väiliranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 214.
3. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2019. № 3. P. 225.
4. Bush R.T., McInerney F.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 117. P. 161.
5. Serebrennikova O.V., Gulaya E.V., Strel'nikova E.B., Kadychagov P.B., Preis Yu.I., Duchko M.A. // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2014. № 1. P. 257.

ГОМОПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ ОЛЕФИНОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.Н. Манжай

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: mang@ipc.tsc.ru*

Для снижения энергетических затрат (DR, %) на перемещение единицы объёма жидкости обычно используют различные способы понижения вязкости: нагрев, разбавление маловязким растворителем или дозирование депрессорных присадок. Но эти приёмы эффективны для ламинарного режима течения, скорость которого сильно зависит от вязкости. Но при перекачке нефти и нефтепродуктов (бензин, керосин и т.д.) чаще всего реализуется турбулентный режим, который слабо зависит от вязкости жидкости. Поэтому в последние два десятилетия широкое применение нашли антитурбулентные присадки, которые ламинаризуют поток и тем самым снижают диссипативные потери энергии.

Из широкого спектра нефтерастворимых полимеров (полиизобутилен, полибутадиен, полиизопрен и др.) после их гидродинамического тестирования наиболее эффективными оказались полиолефины (гомо- и сополимеры), которые и нашли применение в промышленных технологиях трубопроводного транспорта нефти.

Теоретически установленное и экспериментально подтвержденное неравенство $[\eta] \cdot M \cdot \tau_w / RT > 1$ свидетельствует о том, что эффект снижения гидродинамического сопротивления (эффект Томса) будет наблюдаться при тем меньшем напряжении сдвига τ_w в трубе, чем ниже температура (T) и чем больше молярная масса (M) и характеристическая вязкость $[\eta]$, величина которой свидетельствует о совместимости (растворимости) конкретного образца полимера с растворителями различной физико-химической природы.

Поэтому в процессе синтеза антитурбулентных добавок необходимо получать образцы полимеров с максимально большой молекулярной массой и с хорошей растворимостью в нефти и нефтепродуктах, т.е. они должны иметь углеводородную природу. С точки зрения экономической выгоды такими полимерами являются полиолефины, типичными представителями которых являются полиэтилен и полипропилен, макромолекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода.

После проведения синтеза при разной температуре полигексена (таблица, строка 5) и терполимеров, состоящих из звеньев этилена, пропилена и α -олефина (додекан – C_{12}) были экспериментально определены их молярные массы и характеристическая вязкость в различных растворителях (гептан, толуол, бензин), а также после тестирования образцов при напряжении сдвига $\tau_w = 10$ Па рассчитали величину эффекта (DR, %) и «пороговое» напряжение сдвига ($\tau_{пор.}$), выше которого образцы способны снижать гидродинамическое сопротивление в нефтепроводе. В таблице также представлен состав (C_n) макромолекул терполимеров, который формируется в результате полимеризации по ионно-координационному механизму на катализаторах Циглера-Натта при разной температуре.

№	T, К синтеза	Состав мономеров, % мас.			Характеристическая вязкость $[\eta]$, м ³ /кг			M, кг/моль	$\tau_{пор.}$ Па	C _{опт.} , кг/м ³	DR %,
		C ₂	C ₃	C ₁₂	гептан	бензин	толуол				
1	323	33	36	31	0.14	0.16	0.17	710	21.3	-	0
2	313	39	37	24	0.31	0.33	0.38	2110	3.5	0.55	44
3	303	50	30	20	0.29	0.34	0.41	2860	2.5	0.25	47
4	293	56	29	15	0.26	0.28	0.42	3110	2.8	0.35	46
5	293	-	-	100	-	0.87	-	6900	0.4	0.02	64

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № а-15-05-03910).

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЫСЛОВОГО ГИДРОТРАНСПОРТА ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-КОМСОМОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.О. Патракеев

Научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа АО «ТомскНИПИнефть», 634027, Россия, Томск, пр. Мира 72, факс: 8(3822)76-03-16, e-mail: nipineft@nipineft.tomsk.ru

При разработке месторождений высоковязкой нефти одной из основных проблем является организация системы сбора скважинной продукции от кустовых площадок до объекта подготовки. Эта проблема особенно актуальна для месторождений с большим фондом и протяженной сетью сбора, т.к. с ростом обводнённости до точки инверсии фаз наблюдается увеличение вязкости скважинной продукции [1]. В некоторых случаях максимальная вязкость при обводнённости близкой к точке инверсии фаз может достигать десятков тысяч сПз, в то время как в остальной период эксплуатации с ростом обводнённости она существенно меньше.

Целью данной работы является обоснования применения технологических решений при транспортировке высоковязкой нефти методом «гидротранспорта».

В качестве исходных данных в исследовании было принята высоковязкая продукция Северо-Комсомольского месторождения. Нефть данного месторождения относится к малопарафинистым (массовая доля парафина 0,54 %) и высоковязким (вязкость при 20 °С до 1149,7 сПз), при 15,5 °С и 40 % обводнённой достигает значений по вязкости порядка 4000 сПз.

В результате гидравлического расчёта транспорта высоковязкой нефти получено превышение рекомендуемых значений давлений на отдельных кустовых площадках №№ 14, 15, 16 (рисунок 1) в первые годы эксплуатации (2023–2025 гг.). Классическим подходом в данном случае является применение системы нефтегазосборного трубопровода большего диаметра, но данный способ негативно влияет на режимы работы в последующие периоды разработки (низкая скорость потока вызывает ручейковые коррозии). В связи с этим предлагается рассмотреть вариант искусственного заводнения («гидротранспорта») на кустовые площадки в периоды превышения устьевых давлений.

Данный вариант предполагает искусственное увеличение обводнённости нефтегазосборных трубопроводов непосредственно перед транспортом смеси с кустовых площадок. При этом необходимо увеличивать обводнённости скважинной продукции до 60–75 %, для поддержания состояния выше точки инверсии фаз в режиме «обратной эмульсии». Для реализации данного способа было принято решение организовать дополнительную закачку воды от системы ППД на три кустовые площадки с целью снизить давления в пиковые периоды (рисунок 2).

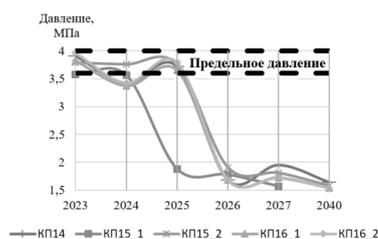


Рисунок 1 – Зависимость давления на кустовых площадках от года эксплуатации

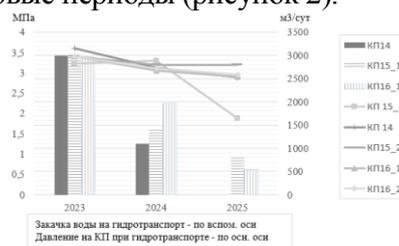


Рисунок 2 – Давления на кустовых площадках в режиме «гидротранспорта» и количество необходимой воды

По результатам расчётов было установлено, что давления на кустовых площадках снижаются до рекомендуемых значений (не более 3,6 МПа), при этом для поддержания режима «гидротранспорта» выше точки инверсии фаз (обводнённость 65–70 %) необходимо закачивать воду в первые три года эксплуатации месторождения на уровне от 500 до 3000 м³/сут в зависимости от года и кустовой площадки. Также в процессе эксплуатации нефтегазосборных сетей методом «гидротранспорта» рекомендуется стабилизировать получившуюся эмульсию «нефть в воде» специализированными присадками ПАВ.

Литература

1. Газизов Р.Э., Солодова Н.Л., Вагапов Б.Р. // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20 (10). Р. 17.

ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НЕФТЕВЫТЭСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПАВ

В.В. Козлов, У.В. Чернова, М.Р. Шолидодов, Л.К. Алтунина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

Важным направлением развития путей увеличения нефтеотдачи залежей тяжелой нефти является разработка новых физико-химических технологий, основанных на введении в пласт различного рода композиций химических реагентов, в том числе на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–2].

В Институте химии нефти СО РАН для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей разработана многофункциональная химическая нефтевытесняющая композиция на основе ПАВ, солей алюминия и аммония, аддукта неорганической кислоты, полиола и карбамида. Композиция обеспечивает в широком диапазоне температур от 20 °С до 220 °С регулируемую вязкость для достижения оптимального соотношения вязкостей пластовой нефти и вытесняющего ее рабочего агента и в результате этого увеличение коэффициента охвата пластов воздействием, является низкозастывающей, совместима с минерализованными пластовыми водами.

В работе представлены результаты лабораторных фильтрационных испытаний композиции для вытеснения высоковязкой нефти из карбонатной нефтематеринской породы.

Фильтрационные испытания нефтевытесняющей композиции проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик (ООО «КАТАКОН», Россия) применительно к условиям пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения. Наличие двух колонок, заполненных дезинтегрированным керновым материалом и имеющим различную проницаемость, позволяет моделировать неоднородность пласта- оценивать скорости фильтрационных потоков в разнопроницаемых пропластках.

Была проведена серия экспериментов по изучению фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта и оценке нефтевытесняющей способности многофункциональной химической нефтевытесняющей композиции. Во всех проведенных экспериментах наблюдается выравнивание фильтрационных потоков (подвижностей жидкости в колонках) и прирост коэффициентов нефтевытеснения. Увеличение коэффициента нефтевытеснения за счет применения композиции происходит как при низкой, так и при высокой температуре. Проведенный анализ компонентов многофункциональной химической нефтевытесняющей композиции на основе ПАВ в пробах воды, отобранных на выходе из модели неоднородного пласта, позволяет оценивать качественные и количественные изменения композиции в процессе ее работы. Увеличение значений водородного показателя рН до 8.9 ед. рН в процессе эволюции композиции и выделение CO₂, с последующим его растворением в нефти, существенно увеличивают мощную способность ПАВ и, следовательно, приводят к увеличению нефтевытеснения.

Работа выполнена в рамках проекта «V.46.2.3. Физическая химия и реология нефти и полидисперсных нефтесодержащих систем в процессах увеличения нефтеотдачи пластов и транспорта нефти (№ 0370-2018-0007) и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И. // Oil&Gas Journal Russia. 2010. № 6. С. 68.
2. Raffa P., Broekhuis A.A., Picchioni F. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. V. 145. P. 723.

ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ ЗАКАЧКИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ

И.В. Кувшинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), 634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, e-mail: kiv@ipc.tsc.ru

Для повышения эффективности площадной закачки горячей воды на пермокарбоновой залежи Усинского месторождения, в 2020 году планируется применение разработанной в ИХН СО РАН многофункциональной химической композиции (МФК) МИКА. Были выбраны 11 нагнетательных скважин, в которые будет производится закачка МФК, и к каждой из них относится участок с ~10 добывающими скважинами. Запланированы работы по закачке горячей воды сначала без композиции, для начального прогрева пласта, а затем с регулярным добавлением порций композиции к закачиваемой воде. Композиция содержит в своем составе ПАВ, обладает нефтеотмывающими свойствами, а также увеличивает свою вязкость под действием температуры, что должно выравнивать фронт вытеснения, увеличивая охват пласта заводнением.

По технико-экономическим соображениям, планируемый расход композиции составляет 0.1 % от объема закачиваемого теплоносителя, как для стационарной закачки ПАВ, т.е. при закачке горячей воды 500 м³/сут. на скважину, расход композиции планируется 0.5 м³/сут. Если закачивать композицию постоянно с таким расходом, то она сразу же будет очень сильно разбавлена, что значительно снизит эффективность ее действия. Поэтому, была предложена схема закачки композиции оторочками, 1 раз в 7 дней по 3.5 м³, при постоянной закачке воды. В данной работе представлена оптимизация схемы закачки, с постепенным увеличением объема разовой закачки композиции и интервала времени между закачками оторочек. Расчеты проводились в соответствии с предложенной ранее моделью дисперсии жидкости при фильтрации в пористой среде, представленной в [1].

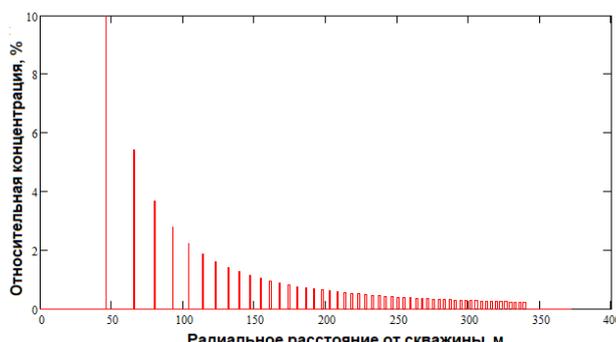


Рисунок 1 – Модельное распределение концентрации композиции по пласту при длительной закачке по 4 порции в месяц и постоянной продавке

На рисунке 1 показано распределение композиции по пласту в радиальном направлении от скважины при порционной закачке композиции. Видно, что ближняя к скважине зона пласта будет подвержена воздействию композиции более высокой концентрации, а по мере удаления от скважины концентрация стремится к 0.1 %, т.е. к полному разбавлению с учетом темпов закачки воды и МФК.

Увеличивая объем оторочки композиции, с сохранением общих темпов закачки, за счет увеличения интервалов времени между оторочками, можно последовательно проработать композицией в достаточно эффективной концентрации все большую радиальную область пласта вокруг нагнетательной скважины.

Исследование частично профинансировано РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К. // Нефтяное хозяйство. 2013. № 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КИСЛОТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ КАРБОНАТНОГО И ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРОВ

М.Р. Шолидодов¹, В.В. Козлов^{1,2}, Л.К. Алтунина^{1,2}, У.В. Чернова²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585, e-mail: sholidodov93@inbox.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: alk@ipc.tsc.ru

Особенностью современного этапа развития нефтяной промышленности является существенное изменение структуры запасов в сторону увеличения доли трудноизвлекаемых запасов, в том числе запасов нефтей в низкопроницаемых, терригенных и карбонатных коллекторах [1]. Доля трудно извлекаемых запасов нефти в России постоянно растет и в настоящее время превышает 60 % [2–3].

Для увеличения коэффициента извлечения нефти за счет повышения проницаемости пород коллектора и продуктивности добывающих скважин, а также увеличения коэффициента нефтевытеснения, в Институте химии нефти СО РАН разработана кислотная химическая нефтевытесняющая композиция на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). В работе исследовалась нефтевытесняющая способность кислотной химической композиции из карбонатного и терригенного коллекторов. Исследования проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик с использованием модели неоднородного пласта, которая состояла из двух параллельных колонок, заполненных дезинтегрированным керновым материалом, имеющих различные значения газовой проницаемости. Для фильтрационных испытаний и оценки нефтевытесняющей способности было приготовлено по две модели неоднородного пласта Русского и Усинского месторождений. Величина газовой проницаемости колонок в моделях неоднородного пласта лежала в диапазоне 0,343–2,210 мкм², отношение проницаемостей колонок внутри модели составляло 1,3:1 – 3,6:1.

Лабораторные исследования показали, что применение кислотной химической нефтевытесняющей композиции на основе ПАВ в процессе вытеснения тяжелой нефти приводит к значительному приросту коэффициента нефтевытеснения. Увеличение коэффициента нефтевытеснения за счет применения композиции наблюдалось как при низкой, так и при высокой температуре: прирост коэффициента нефтевытеснения для всех экспериментов при температуре 23 °С находится в диапазоне 6,2–10,9 %, при 150 °С – в диапазоне 4,5–16,4 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.3.), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Максютин А.В., Хусаинов Р.Р. // Геология, география и глобальная энергия. № 3. 2010. С. 231.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В., Козлов В.В. // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 4(1). С. 281.
3. Полищук Ю.М. Яценко Г.И. // Нефтегазовое дело. 2005. № 1. С. 1034.

АНАЛИЗ ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА СКВАЖИНАХ САМОТЛОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

М.С. Муллакаев¹, Ю.А. Салтыков², А.А. Салтыков^{2,3}, Р.М. Муллакаев

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31. Тел.: 8(919)7772077, e-mail: mullakaev@mail.ru

²ООО "Илмасоник-Наука" 121205, Россия, г. Москва, территория инновационного центра "Сколково", ул. Нобеля, 7, офис 25, e-mail: Alexander.Saltykov@ilmasonic.com

³Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 65. Тел.:8(999)9762681, e-mail: r.m.mullakaev@mail.ru

Актуальность исследования определяется одной из проблем нефтегазового комплекса РФ – низким коэффициентом извлечения нефти, что свидетельствует о низкой эффективности применяемых технологий. Назрела насущная необходимость освоения новых методов повышения производительности низкодебитных скважин, среди которых перспективным методом является ультразвуковая обработка (УЗО), которая не заменяет существующие методы нефтедобычи, а только избирательно их дополняет [1, 2].

В таблице 1 представлен анализ опытно-промышленных испытаний (ОПИ) ультразвуковой технологии и оборудования, проведённый на 68 скважинах Самотлорского месторождения [3].

Таблица 1 – Результаты опытно-промышленных испытаний ультразвуковой технологии

Пласт	Число скважин, шт.	Успешность, %	Средний дебит нефти до УЗО, т/сут	Средний прирост дебита нефти после УЗО, т/сут	Рост дебита, %
АВ ₁ ¹⁻²	12	92	3,04	6,65	219
АВ ₁ ⁽³⁾	9	100	2,48	3,9	157
АВ ₂₋₃	23	74	3,47	2,5	72
АВ ₄₋₅	10	70	3,74	4,1	110
АВ ₁ ⁽³⁾ , АВ ₁ ⁽¹⁻²⁾	3	100	1,67	5,3	317
АВ ₁ ⁽³⁾ , АВ ₂₋₃	3	100	1,63	2,8	172
БВ ₈	3	0	4,2	-1,8	- 42
БВ ₁₀	3	100	1,2	3,1	258
ЮВ ₁	2	100		–	Скважины ППД
Всего	68	80	3,23	4,4	136

Выполнен анализ механизмов ультразвукового воздействия на призабойную зону пласта (ПЗП), который обусловлен сложностью и разнообразием процессов в ней, а также показано, что акустическое воздействие имеет комплексный характер, хотя тот или иной эффект играет преобладающую роль. Проведён анализ результатов ОПИ скважин с особенностями геолого-физических характеристик обрабатываемых пластов, которые позволили сформулировать алгоритм подбора скважин-кандидатов для УЗО. Анализ результатов доказал высокую эффективность применения УЗ технологии очистки ПЗП, дополняющей существующие методы нефтедобычи и может быть предложен нефтесервисным компаниям нашей страны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-12-701-333).

Литература

1. Муллакаев 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. M.: HELRI. 2018. 376 p.
3. Муллакаев М.С., Салтыков Ю.А., Салтыков А.А., Муллакаев Р.М. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2019. № 7. С. 71.

АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ НА НАДЕЖНОСТЬ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ НАЛИЧИЯ КРИОГЕЛЯ В ОСНОВАНИЯХ

В.П. Бурков, Е.П. Васильев, П.В. Бурков

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: burkovpv@mail.ru

Вечномерзлые, или многолетнемерзлые, грунты широко распространены в северных регионах Российской Федерации. Считается, что вечная мерзлота – это наследие последнего ледникового периода, и она постепенно тает. Прочностные свойства грунтов связаны с долей льда в них и температурой: чем она ниже, тем их прочностные свойства выше. Распространение многолетней мерзлоты может быть сплошным, на глубину сотен метров от поверхности, или же прерывистым – в виде отдельных линз. Мерзлота весьма чувствительна к изменениям температурного режима: нарушение слабого поверхностного растительного слоя, например, гусеницами вездеходов или бульдозеров приводит к стремительному таянию мерзлоты, разрушению ее структуры и образованию огромных полей протаивания. Грунты, в мерзлом состоянии служившие надежным основанием, за несколько летних сезонов превращаются в болотную жижу, в которой возможно всплытие трубопроводов, их поперечное смещение и деформация. Увеличение риска аварий и отказов при эксплуатации магистральных нефтегазопроводов в криолитозоне объективно связана с проблемой обеспечения надёжности и безопасности трубопроводного транспорта. Строительство нефтегазопроводов на территории в условиях распространения многолетнемерзлых пород (ММП) характеризуется значительными экономическими потерями. В таких специфических природно-климатических и рельефных условиях обеспечение надёжной и безопасной эксплуатации магистральных газопроводов является актуальной задачей. Целью исследования изучение влияния на надёжность трубопроводов использования криогелей для стабилизации оснований в условиях Крайнего Севера. В настоящее время проблема прокладки магистральных трубопроводов в вечномерзлых грунтах приобретает новую актуальность в связи с началом реализации масштабного проекта международного магистрального газопровода «Сила Сибири», значительная часть которого проходит по территории вечномерзлых и многолетнемерзлых грунтов. По материалам инженерно-геологических изысканий геолого-литологический разрез сложен до глубины 1,3–1,5 м суглинками полутвёрдой консистенции. Местами до глубины 0,9–1,5 м развиты супеси твёрдые, до глубины 2,4–2,9 м мерзлые слабодистые. На участках примыкания к долине временного водотока по результатам горнопроходческих работ до глубины 0,7 м вскрыты супеси твёрдые с дресвой, подстилаемые до глубины 6,0 супесями слабодистыми с дресвой. Нижняя часть разреза до глубины 10 м (вскрытая мощность) сложена суглинками мерзлыми слабодистыми. В пределах рассматриваемого участка многолетнемерзлые грунты распространены повсеместно на всю глубину пробуренных скважин (5–15 м). Были проведены испытания образцов с ПВС (суглинок 30 % влажность, ПВС (поливиниловый спирт) 1, 2 и 3 % массовыми процентами). Такой грунт наиболее часто встречается на территории прокладки «Силы Сибири». В результате испытаний были получены коэффициент сцепления и угол внутреннего трения для образцов с 1 % ПВС. Далее были получены данные для 2 % ПВС. Коэффициент сцепления вырос на 63 % по отношению к 1 % образцу. А угол внутреннего трения на 80 %. При 3 % ПВС коэффициент сцепления вырос по отношению к 2 % образцу на 31 %, а угол внутреннего трения на 30 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-12-701333).

ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА И МЕТАН-ПРОПАНОВОЙ СМЕСИ

М.А. Варфоломеев¹, Ю.Ф. Зарипова¹, В.В. Ярковой¹, А.С. Стопорев^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская, 18, Факс: (843) 292-44-48, e-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Факс: (383) 330-94-89, e-mail: stopor89@niic.nsc.ru

Газовые гидраты – нестехиометрические кристаллические соединения, в которых молекула газа заключена в ячейке, построенной из молекул воды. Образуются эти соединения в условиях низких температур и высоких давлений. Скопления природных гидратов являются потенциальным энергетическим ресурсом [1]. Кроме того, совершенствование технологий получения гидратов важно для их применения в процессах хранения и транспортировки природного газа, разделения газовых смесей, снижения выбросов парниковых газов и даже опреснения воды [2, 3]. Таким образом, на сегодняшний день газовые гидраты представляют большой интерес в качестве объекта исследований.

В связи с этим исследование образования и разложения газовых гидратов в пористых средах является ключевым моментом как для фундаментального понимания поведения гидратов природного газа, так и для практического применения в процессах транспортировки и хранения. В настоящей работе с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (HP- μ DSC) было изучено влияние водонасыщенности на образование и разложение гидрата метана и метан-пропановой смеси в пористой среде, в качестве которой был взят кварцевый песок с различным размером частиц. Исследование показало, что при увеличении соотношения вода : песок от 1 : 1 до 1 : 100 (по массе) тепловой эффект разложения гидрата на единицу массы воды увеличивается более чем в 25 раз. В то же время конверсия воды в гидрат увеличилась примерно в 30 раз и превысила 90 %. Аналогичные результаты были получены при изучении гидратов, полученных из метан-пропановой смеси. Было проанализировано влияние размера частиц песка на образование и разложение газовых гидратов. Полученные в данной работе результаты по влиянию частиц песка и его водонасыщенности на образование и разложение газовых гидратов полезны для понимания протекания данных процессов в природных пористых средах, что необходимо в рамках потенциальной разработки газогидратных месторождений.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (Проект № 0671-2020-0048 государственного задания № 075-00216-20-05 от 04.06.2020 (часть II раздел 1)).

Литература

1. Zhang H., Hailong L.U., Liang J.Q., Wu N.Y. // Chin. Sci. Bull. 2016. № 61. P. 388.
2. Mimachi H., Takeya S., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Gotoh Y., Murayama T. // Chem. Eng. Sci. 2014. № 118. P. 208.
3. Em Y., Stoporev A., Semenov A., Glotov A., Smirnova E., Villevald G., Vinokurov V., Manakov A., Lvov Y. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. № 8. P. 7860.

РАЗРАБОТКА ТРАНСПОРТНОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ДЕФЕКТОСКОПА INTROSCAN A2072

Е.С. Терентьев, П.В. Бурков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: Gakonya5190@mail.ru

В настоящее время остро стоит проблема диагностики около 45 % магистральных газопроводов, которые не приспособлены для ВТД, так как классические решения непригодны для технически сложных участков. В связи с этим, для обеспечения промышленной безопасности и эксплуатационной надежности трубопроводов со сложной геометрией необходимо выявлять дефекты посредством ВТД трубопроводов с использованием роботизированных средств диагностики [1].

Наибольшую эффективность среди роботехнических средств диагностики демонстрирует IntrosScan A2072, который выгодно отличается от конкурентов своими небольшими габаритами и массой, автономностью работы и дальностью контроля [2].

В ходе полевых испытаний сканера-дефектоскопа IntrosScan A2072 на объектах компрессорной станции КС-4 Приобская подтверждена эффективность и соответствие заявленных характеристик дефектоскопа «Техническим требованиям к диагностическим комплексам для внутритрубного диагностирования ТТ КС ПАО «Газпром» [3]. При сказанном выше, на данном этапе развития РД необходимо проводить дальнейшие исследования для доработок оборудования. В ходе работ по анализу эффективности были выявлены и недостатки IntroScan A2072 и разработан новый прототип платформы.

Сущность настоящего изобретения заключается в том, что заявленная платформа для внутритрубного дефектоскопа на магнитных колесах, содержащая магнитные мотор-колесные модули, согласно изобретению дополнительно содержит немагнитные вставки в колесах и продольную ось, соединяющую шасси платформы между собой продольными шарнирами с ограничителями вращения. При этом продольная ось имеет поперечный шарнир, а крайние шарнирные втулки продольной оси соединены с валами мотор-редукторов, установленных на крайних шасси платформы в продольном направлении [4]. Возможность платформы самостоятельно вставать на колеса исключает возникновение внештатных ситуаций во время проведения диагностических работ, а кинематика обеспечивает неограниченное маневрирование в сложной трубопроводной обвязке с $Du \geq 300$ мм и преодоление вертикальных препятствий без механизма отключения магнитного поля.

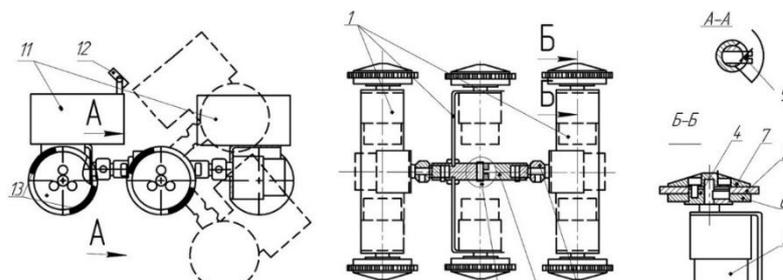


Рисунок 1 – Платформа для внутритрубного дефектоскопа на магнитных колесах, где: 1 - шасси; 2 - мотор-редуктор; 3 - продольная ось; 4 - промежуточная втулка; 5 - колесо; 6 - магнит; 7 - накладка немагнитная; 8 - втулка; 9 - упор; 10 - поперечный шарнир; 11 - технологическое оснащение тележки; 12 - видеокамера; 13 - немагнитные вставки.

Литература

1. Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник. 2003. С. 10.
2. Официальный сайт АО «ИнтроСкан Технолоджи». URL: <https://www.introsScan.ru/>.
3. СТО Газпром 2-2.3-066-2006. Положение о ВТД трубопроводов КС ОАО «Газпром».
4. Патент RU 2647143 «Платформа для внутритрубного дефектоскопа на магнитных колёсах».

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КРИОГЕЛЕЙ

М.С. Фуфаева, В.Н. Манжай

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания ($T < 0$ °С) и последующего их оттаивания в области положительных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела – криогели. Введение модификаторов и наполнителей в полимерную матрицу криогеля на стадии его формирования в значительной степени изменяет структурно-механические, теплофизические и физико-химические свойства материала. Перспективным направлением применения криогелей является разработка новых технологий обустройства и ремонта добывающих скважин.

В работе исследовали криогели, полученные из гомогенного раствора (ПВС – вода), (водный раствор ПВС – глицерин) и сформированные из эмульсии (водный раствор ПВС – минеральное масло). Реологические свойства криогелей исследовали на установке, принцип работы которой основан на реологической модели Максвелла и описывается уравнением: $\tau = \tau_0 \cdot \exp(-t/\theta)$, где τ_0 – начальное напряжение в образце, t – время эксперимента, θ – время релаксации. В результате проведенного эксперимента получены значения напряжения τ при деформации образца 0,03. Построены линейные графические зависимости в виде $\ln(\tau_0/\tau) = f(t)$, рисунок 1, на которых времена релаксации (θ) образцов численно равны величинам, обратным тангенсам угла наклона прямых и рассчитывались по формуле $\theta = t/\ln \frac{\tau_0}{\tau}$. На основании данных рисунка 1 рассчитаны значения времени релаксации, результаты представлены в таблице 1.

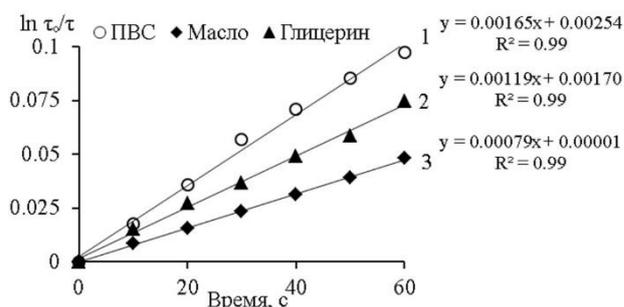


Рисунок 1 – Зависимость величины $\ln \tau_0/\tau$ от времени (t) образца криогеля при деформации 0,03: 1 – ПВС 5 %; 2 – ПВС 5 %, Глицерин 30 %; 3 – ПВС 5 %, Минеральное масло 30 %.

Таблица 1 – Время релаксации криогелей

Состав, % мас	Время релаксации, с
ПВС 5	606
ПВС 5 глицерин 30	840
ПВС 5 Масло 30	1265

Из таблицы 1 следует, что введение глицерина или минерального масла в раствор ПВС сопровождается увеличением вязкости коллоидной системы и согласно формуле $\theta = \eta/E$, где η – вязкость, E – модуль упругости, закономерно возрастает время релаксации криогелей.

Криогели содержащие гидрофобный наполнитель обладают водоотталкивающими свойствами и могут применяться в качестве барьерных экранов, например, для обустройства кустовых площадок. Исследование реологических свойств вязкоупругих криогелей позволяет разработать методику их применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № а-15-05-03910).

ВЯЗКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: bav@ipc.tsc.ru*

Повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ и парафиновых углеводородов в нефти приводит к образованию частиц новой фазы и потере текучести в технологическом диапазоне температур. Кинетика реологических свойств нефтяных дисперсных систем на сегодняшний день изучена все еще недостаточно. Причиной этого является уровень развития соответствующей техники физико-химического эксперимента.

Традиционно применяемые капиллярные и ротационные вискозиметры обладают принципиальными ограничениями при работе со структурообразующими объектами. Из существующих методов только вибрационная вискозиметрия может использоваться как в области маловязких ньютоновских жидкостей, так и в области твердообразного состояния вещества. Метод имеет необходимое для кинетических измерений быстрое действие, а малая амплитуда колебаний зонда не разрушает формирующуюся структуру. Однако, использованию вибрационной вискозиметрии в области потери текучести контролируемого образца препятствует весьма важное ограничение, приводящее к трудностям интерпретации получаемых при нарушении условия бесконечности размеров контролируемой среды экспериментальных результатов.

Для описания работы вибрационных вискозиметров используется функция механического сопротивления (Z) – отношение силы, действующей на колеблющееся пробное тело со стороны жидкости к скорости его движения. Для ньютоновских жидкостей величина Z связана с вязкостью образца простым соотношением: $Z=(\eta*\rho)^{0.5}$. Для объектов, характеризующихся сложным реологическим поведением, установление связи величины Z с упруго-вязкими свойствами исследуемого образца является нетривиальной задачей.

В реокинетическом эксперименте помещенный в измерительную ячейку вискозиметра образец нефти охлаждается с заданной скоростью, а регистрируемая температурная зависимость Z характеризует весь контролируемый процесс. При этом очевидно, что в начале, когда рассматриваемый объект представляет собой маловязкую жидкость, возможен адекватный пересчет измеренных значений Z в вязкость. Формально, можно перестроить весь график в координаты вязкость – температура. Так как в конце рассматриваемого эксперимента, объект точно не жидкость, возникает вопрос, в какой момент такой расчет теряет смысл и все-таки более целесообразно использовать функцию механического сопротивления? “Классическая” вибрационная вискозиметрия не дает ответа.

Для разрешения указанной неопределенности, в настоящей работе проведены реокинетические измерения ряда образцов нефтей, отличающихся содержанием основных структурообразующих компонентов. Использован вискозиметрический комплекс разработки ИХН СО РАН и экспериментальный метод [1], который позволяет определить точку потери текучести как точку расхождения реокинетических графиков, полученных в измерительных ячейках разной величины. Поскольку это расхождение происходит вследствие появления у образца неньютоновских реологических характеристик, в частности, сдвиговой упругости, эту точку можно трактовать как границу адекватного использования понятия ньютоновской вязкости.

Исследование частично профинансировано РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Богословский А.В., Кожевников И.С., Стасьева Л.А., Алтунина Л.К. // Вестник ТвГУ. Химия. 2017. № 4. С. 91.

ВИСКОЗИМЕТР ТИКСОТРОПНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А.В. Богословский¹, И.С. Кожевников¹, В.М. Галкин², Л.К. Алтунина¹

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

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

В процессе добычи нефти для увеличения нефтеотдачи внутри пласта могут быть сформированы слабосвязанные (soft matter) тиксотропные объекты. При этом энергия связи частиц такова, что встречающиеся в практике интенсивности механического воздействия достаточны для ее разрушения – разжижения. Для характеристики таких веществ одного значения вязкости, которая может быть измерена любым методом, недостаточно. Используют термины «вязкость разрушенной структуры (η_p)» и «вязкость сформировавшейся структуры (η_c)».

Если взять за основу метод вибрационной вискозиметрии, суть которого заключается в измерении тормозящей силы, действующей со стороны жидкости на погруженный колеблющийся зонд вискозиметра, очевидным является использование двух разных вибраторов, рабочие органы (зонды) которых должны быть погружены в один измерительный сосуд с образцом. Для разрушения структуры – адаптированный к большим нагрузкам вибратор с зондом разрушения (ЗР). Для измерения – высокочувствительный вибратор – датчик вискозиметра (измеритель) с зондом измерения (ЗИ).

При этом измерение будет происходить на некотором расстоянии от ЗР, где амплитуда деформации разрушения невоспроизводима. Отраженные от разных участков внутренней стенки измерительного сосуда акустические (сдвиговые) волны будут попадать в измерительный объем в разных фазах, зависящих от пройденного пути, и непредсказуемым образом гасить друг друга. Область воспроизводимого интенсивного разрушения не совпадает с областью измерения.

Возможно другое устройство. Вибрационный датчик связан с блоком переключения режима (БПР), который поочередно соединяет его с высоковольтным генератором мощности (режим разрушения) и измерительный генератором (режим измерения). В режиме разрушения (РР) пробное тело – зонд колеблется с большой, разрушающей структуру амплитудой. В режиме измерения (РИ) пробное тело колеблется с малой, не разрушающей структуру амплитудой.

После завершения РР начинается РИ. Включают регистрацию и получают зависимость выходного сигнала от времени. Ее экстраполируют к нулевому начальному моменту времени и определяют U_0 . Затем находят асимптотическое значение U_{max} , к которому стремится U с увеличением времени наблюдения. Определяют механическое сопротивление разрушенной и сформировавшейся структуры. Далее находят соответствующие значения вязкости. При этом область воспроизводимого интенсивного разрушения совпадает с областью измерения.

В процессе работы высокочувствительный измерительный вибратор периодически подвергается действию высокого напряжения. Это постепенно уменьшает его работоспособность и ограничивает число возможных измерительных циклов «разрушение структуры – восстановление структуры». Реально – до 100 (базовый макет). Периодически требуется замена или реставрация датчика.

Для решения указанной проблемы предложен двухзондовый вибрационный вискозиметр ВТЖ, погружающий в измерительный сосуд, внутренняя боковая поверхность которого выполнена в виде эллипса ЗР и ЗИ. При этом проекции зондов на измерительный сосуд совпадают с его фокусами. Так как по определению, эллипс есть геометрическое место точек, сумма расстояний каждой из которых до двух данных точек (называемых фокусами) есть величина постоянная, путь от зонда диспергатора – источника волны (в первом фокусе), до измерительного объема (второй фокус) будет одинаков для всех отражений. Волны деформации будут приходить в одной фазе и их взаимное гашение происходить не будет.

Таким образом, диспергатор и измеритель оказываются разделенными, а область воспроизводимого интенсивного разрушения совпадает с измерительным объемом.

Работа частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90030).

ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ И ТРАНСПОРТЕ НЕФТИ В ЯМАЛО-НЕНЕЦКОМ АО

М.Н. Алексеева, И.Г. Яценко

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

В рамках устойчивого развития топливно-энергетического комплекса актуально проведение экологического мониторинга территорий нефтегазодобычи Крайнего Севера. Геоинформационные технологии с привлечением космических снимков (КС) позволяют выявлять источники и неблагоприятные факторы влияния добычи и транспорта нефти на уязвимые в условиях вечной мерзлоты экосистемы.

На основе КС Landsat 8, Sentinel-2, информационного ресурса <https://gis.sobr.geosys.ru/> и наземных исследований построена геоинформационная система на территорию Пуровского района общей площадью 108,6 тыс. км², занимающего 15 % Ямало-Ненецкого автономного округа. Цифровыми слоями явились месторождения, газопроводы, нефтепроводы, факельные установки (ФУ), нефтезагрязненные земли, водные объекты. В Пуровском районе 46 разрабатываемых месторождений, из них 17 нефтяных месторождений, 23 нефтегазоконденсатных месторождений, 5 газонефтяных, 1 нефтегазовое, кроме того 16 газопроводов, 14 нефтепроводов.

В Пуровском районе растут объемы переработки попутного нефтяного газа (ПНГ). Так, на Вынгапуровском газоперерабатывающем заводе и Губкинском газоперерабатывающем комплексе ежегодно перерабатывается около 6 млрд. м³ ПНГ. Незначительные излишки ПНГ сжигаются на факельных установках с переменным режимом горения.

В результате дешифрирования КС Landsat 8 (дата съемки 20.04.2020 г.) ФУ обнаружены на следующих месторождениях: 1 на территории Берегового месторождения, 2 – на Яро-Яхинском, 4 – на Восточно-Уренгойском и Северо-Есетинском, 2 – на Ево-Яхинском, 3 – в юго-восточной части Уренгойского месторождения, 1 – на Западно-Таркосалинском, 2 – Восточно-Таркосалинском. Кроме того, в результате обработки КС Landsat 8 (даты съемки 29.01.2020 и 31.01.2020 гг.) обнаружены действующие факела на других месторождениях: 1 – Центрально-Пурпейское, 1 – Губкинское, 1 – Барсуковское, 4 – Комсомольское, 1 – Северо-Комсомольское, 1 – Верхнепурпейское, 2 – Суторминское, 2 в районе Спорышевского месторождения, 1 – Новогоднее месторождение, 1 – Вынгаяхинское и 2 на территории Тарасовского месторождения.

Известно, что за последние 20 лет в зоне вечной мерзлоты вследствие деформаций и растаивания грунта увеличилось число аварий на нефтяных месторождениях. Например, по официальным данным в ходе проверки проведенной в 2017 году на Комсомольском месторождении, разрабатываемом «РН-Пурнефтегаз» было обнаружено 8 разливов нефтесодержащей жидкости из-за аварии на нефтесборном трубопроводе. Общая площадь загрязнения земельных участков лесного фонда составила более 1 га.

В результате наземных и дистанционных исследований в 2019 г. составлена ГИС нефтезагрязненных земель Новопурпейского, Барсуковского и Тарасовского месторождений и определены площади нефтезагрязнения 0,004 км², 0,003 км², 0,002 км² соответственно. Мероприятия по восстановлению почв в ЯНАО в основном связаны с рекультивацией нефтезагрязненных земель. Например, на Барсуковском месторождении в 2018 г в ходе рекультивационных работ было срезано нефтезагрязненного грунта объемом около 2225 м³ на площади 19,503 га.

Проведенный геоинформационный анализ наглядно отражает источники антропогенного влияния на состояние природной среды нефтегазодобывающих предприятий Ямало-Ненецкого АО, что актуально и важно для развития арктических территорий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (Проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-05-98080 р_сибирь_a).

ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ

Т.О. Перемитина, И.Г. Ященко

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

Согласно данным организации «Совместная инициатива по нефтяной статистике» (JODI) Россия стабильно входит в перечень лидеров по добыче нефти [1]. Процесс добычи и транспортировки углеводородов оказывает существенное влияние на все компоненты окружающей среды. Разработка новых месторождений, сжигание попутного нефтяного газа, утечки нефти являются неотъемлемыми негативными факторами, способствующие ухудшению экологической ситуации. Нефтегазовый комплекс существенно видоизменяет литосферу, гидросферу, атмосферу, а также почвенный покров и естественную биоту. Важной задачей является разработка методологии количественной оценки состояния растительного покрова и анализа интегральной реакции экосистем на техногенное воздействие. Современные подходы экологического мониторинга все шире опираются на растущие возможности спутниковых данных, что делает актуальным их использование, в том числе в задачах, связанных с изучением состояния растительного покрова [2]. Использование данных спутникового дистанционного зондирования Земли (ДДЗ), позволяет обеспечить практически непрерывный мониторинг атмосферы, земной и водной поверхностей.

Целью данной работы является обработка и анализ значений вегетационного индекса растительности EVI (Enhanced Vegetation Index) по спутниковым данным MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) для оценки экологического состояния нефтедобывающих территории Мыльджинского месторождения Томской области. Проведено исследование сезонной динамики спектрального индекса EVI за периоды вегетации в 2015–2019 годы с 25 мая (145-й день в году) по 30 сентября (273-й день в году) по следующей методике [3]. На первом этапе вокруг Мыльджинского месторождения выделялись кольцевые концентрические зоны, ограниченные окружностями с различными диаметрами. Первая (внутренняя зона): от 0 до 10 км; вторая от 10 до 20 км; третья от 20 до 30 км и четвертая от 30 до 40 км. На втором этапе по спутниковым данным рассчитывались средние значения индекса EVI для каждой зоны. Такой подход позволяет наиболее детально охарактеризовать изменчивость значений индекса EVI, отследить наличие, либо отсутствие зависимости значений EVI от удаления относительно источника техногенной нагрузки.

Результаты оценки многолетней динамики вегетационного индекса EVI показали, что во «внутренней» зоне (диаметр 10 км) Мыльджинского углеводородного месторождения Томской области наблюдается специфика сезонной цикличности индекса, проявляющаяся в сокращении периода вегетации растительных сообществ. В целом можно заключить, что в 2019 году наблюдаются положительные тенденции увеличения значения индекса EVI, что свидетельствует о процессе восстановления растительного покрова.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-05-98080).

Литература

1. Joint Organisations Data Initiative: The JODI Oil World Database. URL: <https://www.jodidata.org/oil/>.
2. Перемитина Т.О., Ященко И.Г. // Оптика атмосферы и океана. 2019. Т. 32. № 11. С. 920.
3. Крицук С.Г., Горный В.И., Калабин Г.В., Латыпов И.Ш. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2013. Т. 10. № 1. С. 228.

НУКЛЕАЦИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ: ОТКЛОНЕНИЯ ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

А.К. Сагидуллин¹, А.С. Стопорев^{1,2}, В.А. Шестаков¹, Е.В. Грачев¹, А.Ю. Манаков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Факс: (383) 330-94-89;

e-mail: sagidullin@niic.nsc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская, 18, Факс: (843) 292-44-48; e-mail: andrey.stoporev@kpfu.ru

Вопрос применимости классической теории нуклеации к газогидратным системам является важным как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения [1]. В данной работе проведен анализ температурной зависимости скорости нуклеации гидрата метана в эмульсиях воды в нефти (50 % мас.) в диапазоне температур от +2 до -6 °С и давлении метана 12.5 ± 0.1 МПа, что соответствует переохлаждению от 13 до 21 °С. Сравнение экспериментальных и литературных данных по изо- и неизотермической нуклеации показало, что температурная зависимость скорости появления первых центров кристаллизации не может быть описана уравнениями классической теории. В разных экспериментах зарождение гидрата в сложных многокомпонентных системах может происходить на нескольких (~ 6 в наших экспериментах) типах центров зародышеобразования. Более того, анализ экспериментальных и литературных данных показал, что процесс нуклеации не может быть описан моделью, предполагающей активацию центров зародышеобразования после достижения определенного переохлаждения. Напротив, было показано, что активность центров нуклеации зависит от времени [2], а на начальной стадии может происходить формирование метастабильной фазы гидрата [3]. Всё это говорит о том, что механизм зарождения газовых гидратов не соответствует классическому, что делает необходимым построение новой теории нуклеации газовых гидратов, которая должна основываться на статистической обработке экспериментальных данных по появлению первых центров кристаллизации. В работе предлагается новый подход к анализу изотермических кривых «выживания». Обработка экспериментальных данных в соответствии с этим подходом позволяет определить вероятное количество центров зародышеобразования и влияние температуры на их активность. Следует отметить, что данный подход является универсальным и может быть применён к описанию нуклеации газовых гидратов как в водонефтяных эмульсиях, так и во всех других типах систем (вода – газ и др.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-60013.

Литература

1. Maeda N., Shen X.D. // Fuel. 2019. № 253. P. 1597.
4. Shestakov V.A., Sagidullin A.K., Stoporev A.S., Grachev E.V., Manakov A.Yu. // J. Mol. Liq. 2020. Just Accepted.
5. Stoporev A.S., Ogienko A.G., Sizikov A.A., Semenov A.P., Kopitsyn D.S., Vinokurov V.A., Svarovskaya L.I., Altunina L.K., Manakov A.Yu. // J. Gas Sci. Eng. 2018. № 60. P. 284.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ РЕАГЕНТОВ: ОДНА МОЛЕКУЛА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И КОРРОЗИИ

Р.С. Павельев¹, М.А. Варфоломеев¹, Ю.Ф. Зарипова¹, В.В. Ярковой¹, А. Фархадян¹,
А.С. Стопорев^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская, 18, Факс: (843) 292-44-48, e-mail: rpavelyev@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Факс: (383) 330-94-89, e-mail: stopor89@niic.nsc.ru

Газовые гидраты в процессе добычи и транспортировки углеводородов могут образовываться в стволах скважин, трубопроводах и некотором нефте- и газопромысловом оборудовании [1]. Агломерация гидратных частиц и их налипание на стенки приводит к сужению сечения и формированию гидратных пробок, что препятствует свободному потоку флюидов и зачастую приводит к техногенным авариям. Кроме того, наличие в пластовых флюидах ионов электролитов, сероводорода и диоксида углерода может усугубить ситуацию, вызвав отложения солей, коррозию трубопровода или других контактных стальных элементов, используемых при добыче и транспортировке углеводородов, что снижает срок их эксплуатации. Среди доступных методов предотвращения закупорки трубопроводов химическая обработка ингибиторами является наиболее экономически эффективным. Однако одновременное введение различных реагентов в поток флюидов зачастую способствует снижению их целевых свойств или появлению побочных явлений, обусловленных, в том числе, взаимодействием данных реагентов между собой и/или с другими компонентами потока. Следует также отметить, что снижение количества используемых в области нефтехимии реагентов и их номенклатуры может благоприятно сказаться на окружающей среде и здоровье человека. Таким образом, разработка реагента, способного одновременно ингибировать образование гидратов, коррозию и солеотложение является актуальным направлением развития нефтехимии как в России, так и за рубежом.

В настоящей работе был синтезирован ряд водорастворимых полиуретанов на основе изофорондиизоцианата, содержащих в себе фрагменты полиэтиленгликоля, N-замещенного диэтаноламина и карбоновой кислоты. Варьируя соотношение реагентов, порядок их добавления и заместитель при атоме азота диэтаноламина удалось получить ингибиторы образования газовых гидратов, сопоставимые по эффективности с коммерческими образцами. Изучение антикоррозионных свойств некоторых полученных соединений показало их высокий потенциал в качестве ингибиторов коррозии (например, [2]). Проведенные ранее исследования по биодegradации данного рода полимеров показали их высокую способность разлагаться в условиях окружающей среды, что на сегодняшний день также представляет актуальную проблему. На текущий момент продолжаются работы по модификации полученных соединений данного класса с целью придания им свойств ингибиторов солеотложения. Полученные в данной работе результаты могут быть полезны для нефте- и газодобывающих компаний.

Исследование выполнено в рамках научного проекта ИСН и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-55-20010).

Литература

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton. 2008. 752 p.
2. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Rezaeisadat M., Semenov A.P., Stoporev A.S. // Energy. 2020. Just Accepted.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ НА НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ОБОРУДОВАНИИ

П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов, Н.В. Полякова, А.Д. Павлов

Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159Д,
e-mail: zadorozhny@mail.ru

Полимеры широко применяются в различных нефтепромысловых реагентах в качестве добавок, влияющих на вязкость, ингибиторов коррозии, солеотложений и др. В то же время наличие их остаточных количеств в продукции нефтепромысловой скважины может приводить к ряду технологических проблем, таких как образование стойких эмульсионных слоев и хорошо скрепленных твердых отложений в оборудовании. Анализ и идентификация полимеров представляет собой довольно сложную задачу, что связано как с составом образца, так и отсутствием стандартизированных методик определения полимерных компонентов нефтепромысловых реагентов. Целью данной работы было выделение и идентификация полимерных компонентов из отложений, отобранных из разных узлов оборудования для подготовки нефти.

Для удаления нефтяных составляющих матрицы образцы промывали толуолом, высушивали при 105–120 °С и экстрагировали горячей водой. Для удаления солей и водорастворимых органических соединений проводили диализ полученного экстракта. Для идентификации природы полимера использовали пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Пи-ГХ/МС) и эксклюзионную ВЭЖХ. В исследованных образцах наиболее часто были идентифицированы полимеры полиакриловой кислоты (рис. 1), средневзвешенная молекулярная масса которых составила 1200–1400 кДа. В некоторых образцах обнаруживаются небольшие количества (доли процента) производных целлюлозы, в частности карбоксиметилцеллюлозы (совпадение с библиотечными данными 89 %), массой более 2000 кДа. Результаты показывают, что предварительная очистка и выделение полимера способствуют увеличению достоверности его идентификации методом Пи-ГХ/МС, что позволяет установить источник поступления полимера.

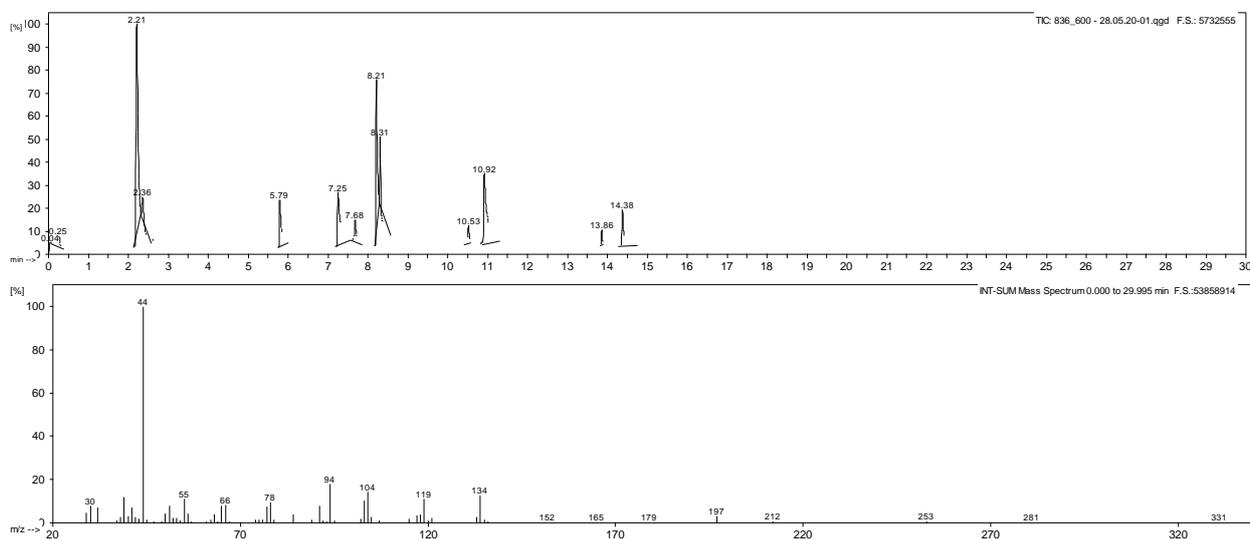


Рисунок 1 – Пирограмма и полный масс-спектр образца отложения из тестового сепаратора платформы Пильтун-Астохская А (шельф о. Сахалин), совпадение 88 % со спектром полиакриловой кислоты (библиотека F-Search “All-In-One” Ver. 3.10)

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002, на оборудовании ЦКП ДВСЦИ Института химии ДВО РАН.

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ НА СОСТАВ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: nebogina@ipc.tsc.ru

Состав и интенсивность образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) нефтей определяется множеством различных факторов, таких как их компонентный состав, обводненность и температура нефтяного потока. Использование ингибирующих присадок является наиболее эффективным способом, предотвращающим процесс образования АСПО. В работе показано влияние ингибирующей присадки К-210 на состав парафиновых углеводородов (ПУ) АСПО высокопарафинистой нефти (содержание ПУ – 9,4 % мас., смол – 2,5 % мас., асфальтенов – 1,3 мас.) и 10 % водонефтяных эмульсий на ее основе. Использование присадки показывает высокую эффективность ее применения для предотвращения АСПО, как для нефти, так и для эмульсий на ее основе. Степень ингибирования АСПО составляет 78,6 % и 83,0 % для нефти и эмульсий соответственно. На рисунке 1 показано молекулярно-массовое распределение (ММР) ПУ исследуемых осадков. Для осадков нефти и нефти с присадкой характерно мономодальное ММР с максимумом, приходящимся на С17-С18. Для ПУ осадков водонефтяных эмульсий характер ММР не изменяется. Введение присадки также не приводит к изменению ММР ПУ исследуемых осадков.

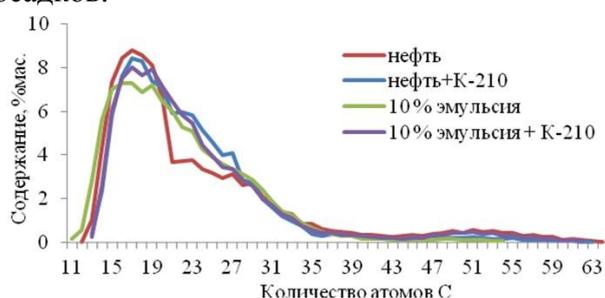


Рисунок 1 – Молекулярно-массовое распределение ПУ АСПО нефти и 10 % эмульсий

Состав осадка нефти представлен преимущественно фракцией твердых ПУ С17-С40, минимальное содержание приходится на высокомолекулярные углеводороды С41-С63 (табл.1). Введение присадки снижает содержание низко- и высокомолекулярных углеводородов в составе АСПО. Появление воды в нефтяной системе сопровождается значительным снижением доли высокомолекулярных углеводородов С41-С63. Известно, что высокомолекулярные ПУ

участвуют в формировании прочных межфазных оболочек на каплях эмульгированной воды, что препятствует их участию в формировании осадка. Использование К-210 в эмульсиях, как и в нефти, приводит к снижению доли низкомолекулярных ПУ в составе АСПО.

Таблица 1 – Состав ПУ АСПО, выделенных из нефти и 10 % эмульсий

Образец осадок	С11-С16	С17-С40	С41-С63
нефть	21.1	71.7	7.3
нефть +К-210	16.1	80.7	3.3
10 % эм.	23.4	75.3	1.4
10 % эм.+ К-210	16.4	78.2	5.4

Таким образом, показано, что использование высокоэффективной ингибирующей присадки приводит к изменениям в составе ПУ образующихся осадков, как в нефти, так и в эмульсиях.

Работа выполнена в рамках в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.3), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90030).

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСАДКАХ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА

А.В. Морозова, Г.И. Волкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Методы воздействия, применяемые при транспорте парафинистых нефтей, влияют на структурно-механические свойства, в частности седиментационную устойчивость дисперсной системы, и, вероятно, состав формирующихся парафиновых отложений.

В данной работе исследовано влияние ультразвуковой обработки, добавки бензолных (БС), спирто-бензолных (СБС) нефтяных смол, а также совместного воздействия ультразвука и нефтяных смол на содержание н-алканов в гексанорастворимой фракции осадков (ГРФО), выделенных из 6 % мас. раствора нефтяного парафина в декане.

Индивидуальный состав ГРФО определен методом газовой хроматографии. ГРФО содержат н-алканы ряда C_{13} - C_{40} ; характер распределения мономодальный с максимумом, приходящимся на C_{28} для исходного осадка, образцов после УЗО, введения СБС и БС. Для ГРФО, выделенных после совместного воздействия (УЗО + СБС, УЗО + БС) максимум сдвигается на C_{29} . Кроме того, после всех видов воздействий на раствор НП-д в исследуемых осадках наблюдается перераспределение н-алканов: в составе ГРФО уменьшается содержание углеводородов (УВ) фракции C_{13} - C_{28} и увеличивается – фракции C_{29} - C_{40} по сравнению с исходным образцом.

Образец	Содержание, % мас.	
	C_{13} - C_{28}	C_{28} - C_{40}
НП-д	53	47
+ УЗО	44	56
+ СБС	49	51
+ УЗО + СБС	41	59
+ БС	43	57
+ УЗО + БС	41	59

Как видно из таблицы 1, снижение содержания фракции C_{13} - C_{28} и концентрирование высокомолекулярных УВ в ГРФО более выражено в присутствии БС, чем после введения в исходный раствор СБС.

После совместного воздействия ультразвука и нефтяных смол ГРФО содержит максимальное количество углеводородов C_{29} - C_{40} независимо от структуры вводимых смол (таблица 1), что приводит к изменению низкотемпературных свойств осадков. После всех используемых в данной работе воздействий на исходную систему повышается температура

кристаллизации осадков и изменяется их микроструктура. Осадок исходного раствора НП-д представлен радиально-лучистыми кристаллическими агрегатами диаметром до 250 мкм и фибриллярными кристаллами длиной 30–240 мкм. После ультразвукового воздействия на исследуемый раствор повышается степень дисперсности агрегатов. В присутствии БС структура исходного НП полностью разрушается и формируется осадок волокнистой неупорядоченной структуры. При добавлении в раствор СБС осадок представляет собой систему параллельно ориентированных структурных единиц, которые не образуют упорядоченной кристаллической сетки, а расположены хаотично. Внесение смол в обработанный ультразвуком раствор НП-д приводит к более существенному изменению структуры кристаллизующегося нефтяного парафина: при введении БС формируется волокнистый осадок с элементами дендридов, а в присутствие СБС – осадок представляет собой систему дезориентированных стержнеобразных частиц

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90030.

МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ГАЗОПРИОКА ИЗ ГАЗОВОЙ ШАПКИ В ДОБЫВАЮЩИЕ НЕФТЯНЫЕ СКВАЖИНЫ.

Г.Р. Ганиева, А.И. Баширов, Ю.О. Лапин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ул. Кремлевская д. 4/а, РФ,
e-mail: Gguzelrafikovna@mail.ru

На сегодняшний день проблема эффективной добычи нефти остается актуальной проблемой. Проблема добычи нефти заключается в потере газа при прорыве его в нефтяные скважины [1].

Цель данной работы заключается в поиске методов ограничения прорыва газа в скважине. В случае прорыва газа к нефтяной залежи, процесс добычи нефти не возможен.

В качестве метода предлагается применение поверхностно-активного вещества (далее ПАВ), за счет которого создается экран / блок. Авторами работы [2] предлагается использование композиции ПАВ. Устойчивость пены зависит от присутствия в составе масла. По мнению авторов, данный подход способствует образованию стабильной пены. Такой подход увеличивает добычу нефти на 20 %.

В работе [3] предлагается одновременное применение двух поверхностно-активных веществ, а именно С14-16 -олефинсульфоната (AOS) и смесей AOS и полимерного фторуглерода. (ФК) сложный эфир.

В данной работе предлагается применение ПАВ с различной концентрацией реагентов. ПАВ разбавляли с минерализованной водой различной концентрацией. Для проведения экспериментальных работ, сконструирована лабораторная установка. Эксперимент заключается в том, что происходит процесс образования пены, другими словами, образуются ламели – это процесс разделения пузырьков газа тонкой пленкой. Суть работы зафиксировать время образования пены, межпузырьковое расстояние, густота пены, и время оседание пены. В ходе работы были протестированы и проанализированы различные реагенты. Среди образцов были выделены несколько реагентов для дальнейшей работы.

Таким образом, пена является потенциально эффективным методом повышения нефтеотдачи. Так как в процессе пенообразования происходит впрыск, что снижает подвижность газа, задержание большей части газа без ущерба для его эффективности.

Литература

1. Хлебников В.Н., Мишин А.С., Антонов С.В., Гуцина Ю.Ф., Бардин М.Е., Сулова А.А., Винокуров В.А // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. № 3. С. 95.
2. Andrianov A., Farajzadeh R., Mahmoodi Nick M., Talanana M., and Zitha P.L.J. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. P. 2214.
3. Simjoo M., Dong Y., Andrianov A., Talanana M., and Zitha P.L.J. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. P. 6221.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ И ВОДЫ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИЕЙ ГАЛКА® ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ В СИСТЕМЕ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННОГО ДРЕНИРОВАНИЯ

В.С. Овсянникова, Ю.В. Савиных, И.В. Кувшинов, Л.К. Алтунина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
СО РАН, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: varja@ipc.tsc.ru

В 2018 г. на Ярегском месторождении в горизонтальной скважине, разрабатываемой по технологии термогравитационного дренирования, проведена изоляция прорыва теплоносителя с применением гелеобразующей композиции ГАЛКА®. Три обработки проведено с 06.12 по 10.12, и одна – 17.12–18.12, до и после которых проведены анализы добываемого флюида (таблица).

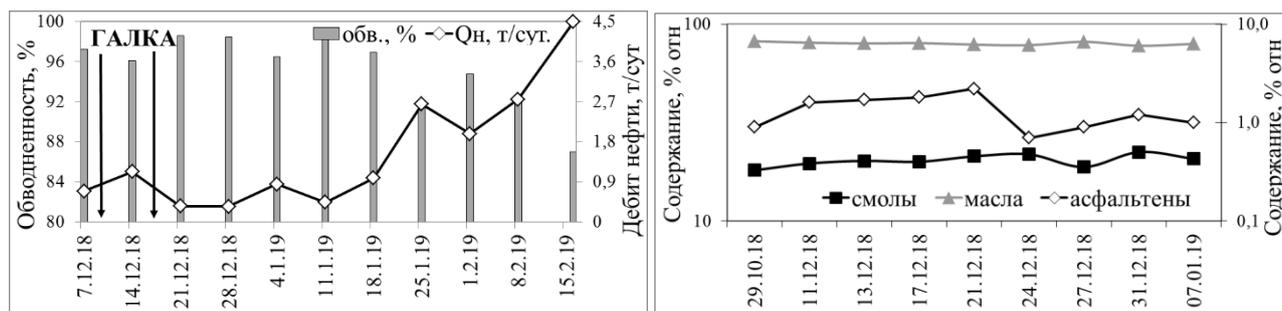


Рисунок – Изменение дебита и состава нефти и обводненности после изоляции прорыва теплоносителя горизонтальной скважины Ярегского месторождения

Результатом обработок стало постепенное увеличение среднесуточной добычи с 0,7–1,3 до 2,5–4,5 тонн через два месяца, что сопровождалось снижением обводненности с 96–98 до 86–92 % (рисунок). В процессе обработок менялись свойства добываемого флюида: перед или непосредственно после обработки рН воды был 7,0–7,3, минерализация 2–4,2 г/см³, после обработки вдвое повысилась минерализация, рН – до 9,1–9,7 за счет увеличения содержания аммония и гидрокарбонатов – продуктов гидролиза карбамида (таблица).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики проб воды и нефти из скважины № 2704, площадь Лыазель, Ярегского месторождения

Дата отбора	Минерализация, г/см ³	рН	Минеральный состав воды (в мг/дм ³)							Вязкость нефти, мПа·с
			NH ₄ ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻⁻	(NH ₂) ₂ CO	
29.10.18	5,2	9,6	2650	330	13,2	3150	0	2430	0,027	5655
06.12.18–10.12.18			3 обработки композицией ГАЛКА®							
11.12.18	4,2	7,1	0	1060	140	2125	83	0	0,012	15039
13.12.18	2,0	9,1	260	400	20,5	1055	464	58	0,0	11486
17.12.18	4,9	7,3	0	1495	168	2460	107	0	0,0	13317
17.12.18–18.12.18			обработка композицией ГАЛКА®							
21.12.18	7,3	9,7	7065	335	21	4450	0	4080	0,060	1111
24.12.18	7,8	9,7	8130	372	34,7	4825	0	4248	0,032	14396
31.12.18	5,3	9,7	4907	386	15,6	3050	0	3408	0,021	6465
07.01.19	5,2	9,5	3585	350	16	3025	0	2736	0,022	5875

В составе добываемой нефти 24.12–27.12 отмечено снижение вязкости, доли смол и асфальтенов и повышение содержания масел, а затем обратные изменения (рисунок). Это может быть следствием подключения в разработку небольшого ранее не дренированного участка залежи, а затем доотмыва остаточной нефти.

Работа частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90030).

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ МУН НА ОСНОВЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Рохас, Р.И. Зигангиров, В.А. Судаков

Казанский Федеральный Университет, Институт Геологии и Нефтегазовых Технологий, Ул. Кремлёвская Д 4/5, 420008, г. Казань, Россия, email: geofak@kpfu.ru

Thermal methods have been proved to be the most successful methods on sweeping efficiency of heavy oils. In some geological conditions as low thickness pay zone, steam methods as Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) are not viable and vertical wells in Cycling Steam Stimulation (CSS) may be limited due to high heat losses on the top/bottom formations. On the other hand, In-Situ Combustion (ISC) often requires significant amount of energy during air pumping into the reservoir. An alternative to produce heavy oils without requirements of energy consumption or any additional expenses is the application of a thermo-chemical method as the injection of a solution of hydrogen peroxide (H_2O_2) which releases heat in-situ, while a decomposition reaction is being driven. The use of H_2O_2 as an Enhanced Oil Recovery (EOR) agent has been patented and well documented in literature [1]; however, very limited reports of field applications exist. Its calorific potential and optimal geological conditions for injection are being studied with the support of a numerical complex for the first time, as far as our knowledge is.

Three different oil types were evaluated, corresponding to a light, medium and heavy oil. Their properties are referenced to input data from a previous simulation study [2] with the exception of the medium oil, which is referred to an oil of the Tatarstan Republic. Two different well settings and set of relative permeabilities were evaluated. Parameters as H_2O_2 solution volume injection, H_2O_2 solution concentration, initial reservoir oil saturation and kinetic parameters such as the effect of activation energy and pre-exponential factor were mainly analyzed. Kinetics obey to the Arrhenius equation. The study assumes a reaction of H_2O_2 decomposition only, in which O_2 , water (or steam) and heat are produced. Decomposition outputs are produced throughout the producer well and heat is used to reduce the value of oil viscosity. tNavigator – Rock Fluid Dynamics (RFD) 20.1 and a compositional model was used for the simulation of H_2O_2 injection.

Wells on a cycling regime showed to be a more optimal well setting. In higher concentrations of the H_2O_2 solution, below the sensitive limit (50 %) oil production may be enhanced considerably. Reservoir mineralogy varies from reservoir to reservoir and might have a significant impact on the overall heat release, since the activation energy of the reaction is a function of it. Additionally, more hydrophobic reservoirs showed to be more desirable. Due to water's heat capacity, water flooded reservoirs would be not convenient for its application. The results show that H_2O_2 application can have great potential in low thickness viscous reservoirs to decrease oil viscosity and increase oil mobility; however further studies and detail analysis may be required for each particular case.

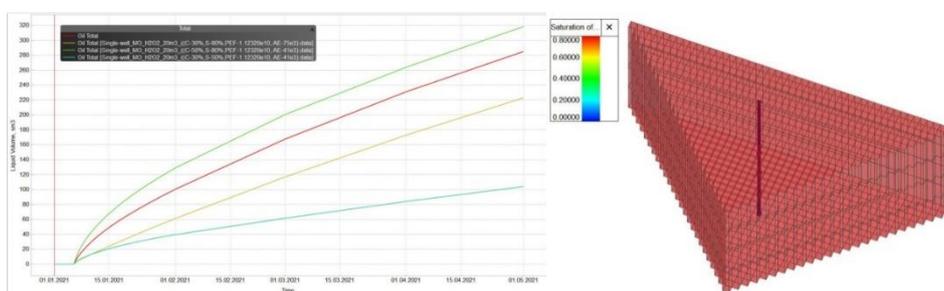


Figure 1 – Comparison of total oil with effect of different parameters analyzed. Figure 2 – 3D view of block model with vertical cycling well

References

1. Bayless et. al. Recovery of viscous oil from geological reservoirs using Hydrogen Peroxide. US patent 4867238. 1989.
2. Aziz K., Ramesh A.B., Woo P.T. Fourth SPE comparative solution project: Comparison of steam injection simulators. SPE 1987.

ПАРАМЕТРЫ МАКРОСТРУКТУРЫ НАНОАГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

В.Р. Антипенко¹, О.Н. Федяева², А.А. Востриков²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: avr@ipc.tsc.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 1, Факс: (383) 330-84-80; E-mail: fedyayeva@itp.nsc.ru

Информация об изменении параметров макроструктуры асфальтенов при конверсии тяжелых нефтяных фракций и природных битумов в сверхкритической воде (СКВ) весьма ограничена. Цель настоящей работы – выявление тенденций изменения параметров макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного высокосернистого асфальтита в зависимости от условий его СКВ конверсии.

Объекты исследования – асфальтены (A0), выделенные из природного высокосернистого асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области и жидких продуктов его СКВ конверсии без (A1) и с добавками алюминия (A2) и цинка (A3). Рентгенофазовый анализ асфальтенов проводили на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (Cu K α излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D детектором. Запись дифрактограммы осуществлялась в диапазоне углов 2Θ от 5 до 80 градусов при комнатной температуре. Структурные параметры рассчитывали при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. База данных PDF использовалась для идентификации фаз.

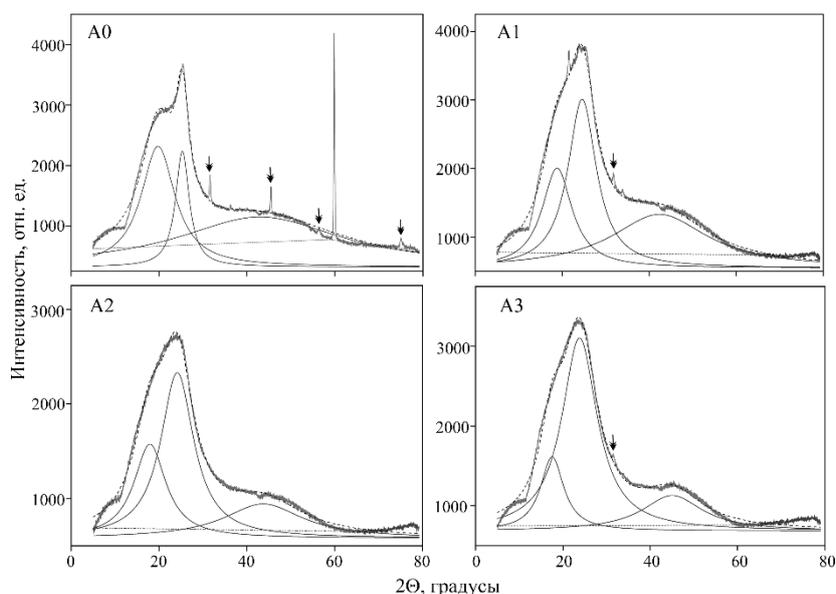


Рисунок 1 – Экспериментальные дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита (A0) и продуктов его СКВ конверсии без (A1) и с добавками алюминия (A2) и цинка (A3). Стрелками обозначены полосы, соответствующие NaCl, галит (PDF Card 01-070-2509).

Установлено, что в асфальтенах, выделенных из продуктов конверсии, толщина пачки L_c и число слоев в ней M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита. Почти в 3 раза увеличивается степень их ароматичности $f_{a.p.}$, увеличивается средний диаметр ароматических слоев L_a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках ϕ_a . В присутствии добавок металлов различия с асфальтенами исходного асфальтита по перечисленным показателям проявляются более ярко.

Работа поддержана РФФИ (грант № 14-03-00055).

ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА МАСЕЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Д.С. Корнеев¹, Г.И. Маразакова¹, Г.С. Певнева²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Югорский государственный университет», 628011, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, e-mail: korneevds90@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Томск, пр. Академический, 4

При переработке тяжелых нефтей важную роль имеет процесс сольвентной десфальтизации, производящий деасфальтизат, который используется как сырье в термических и каталитических процессах [1]. При этом наблюдается новообразование вторичных смол и асфальтенов, что нивелирует эффект от десфальтизации тяжелых нефтей [2]. В связи с этим, необходимо установление закономерностей новообразования смолисто-асфальтеновых веществ из компонентов деасфальтизата и его компонентов.

Целью работы является исследование влияния состава масел на содержание и структуру образующихся при их термолитизе вторичных смолисто-асфальтеновых веществ.

Объекты исследования – масла (М1, М2, М3), выделенные из трех тяжелых нефтей различного состава. Термолитиз масел проводился при 450 °С в течение 120 мин в среде N₂.

Исходные масла существенно различаются по химическому составу (табл. 1). Так, М1 характеризуются наибольшим содержанием насыщенных углеводородов (НУВ), тогда как в составе М2 и М3 их содержание на 11–12 % мас. ниже. При этом суммарное количество моно-, би-, трициклических ароматических углеводородов (АУ) и полициклических аренов (ПАУ) в М2 максимальное. Содержание азота увеличивается в ряду М2→М3→М1 с 0,37 до 0,64 % мас. Доля серы в исходных маслах изменяется от 0,51 в М1 до 3,59 в М2.

Таблица 1 – Характеристика исходных масел

Образец	Групповой углеводородный состав, % мас.			Содержание гетероэлементов, % мас.		Н/С
	НУВ	Моно-, би-, три- АУ	ПАУ	N	S	
М1	44,2	31,8	24,0	0,64	0,51	1,64
М2	35,3	53,6	11,1	0,37	3,59	1,75
М3	36,6	39,4	24,0	0,53	1,55	1,66

Анализ компонентного состава продуктов термолитиза масел показал, что наибольшей конверсии подвержены М2 (8,5 % мас.), причем выход высокомолекулярных компонентов максимален (табл. 2). Вероятно, определяющую роль в новообразовании смолисто-асфальтеновых веществ играют ароматические углеводороды и серосодержащие соединения, находящиеся в составе масел тяжелых нефтей.

Таблица 2 – Компонентный состав продуктов термолитиза масел

Образец	Содержание продуктов термолитиза, % мас.				
	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Кокс
М1	2,0	94,0	2,2	1,0	0,8
М2	2,6	91,5	4,5	0,3	1,1
М3	2,2	93,5	3,2	0,4	0,7

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00290.

Литература

1. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллоу Т.С. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1641.
2. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479.

ТЕРМОЛИЗ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА УСИНСКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

С.В. Бояр¹, М.А. Копытов¹, Д.Н. Логачева²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Томск, пр. Академический, 4

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
e-mail: www.stas95232008@mail.ru, kma@ipc.tsc.ru, logacheva_dasha@list.ru

Особенностью тяжелых нефтяных остатков является высокое содержанием смол и асфальтенов, что делает затруднительным их переработку традиционными каталитическими методами из-за быстрого выхода из строя катализаторов. По этой причине до сих пор термические методы (коксование, замедленное коксование, висбрекинг и др.) преобладают при переработке тяжёлого сырья [1]. Влиять на качество и количество получаемых продуктов в процессе некаталитических термических процессов возможно за счёт введения в сырьё различных крекинг добавок, например, угля [2], сланцев [3], древесных опилок [4], растительных масел [5] и т.д.

Целью исследования являлось изучение термической конверсии (при 435 °С, 2 ч) нефтяного остатка (> 350 °С) в присутствии растительного масла (в качестве добавки использовали подсолнечное масло). Выбор растительного масла обусловлен тем, что оно, и продукты его разложения могут влиять на процесс коксообразования и выход топливных фракций (НК – 350 °С) [5, 6].

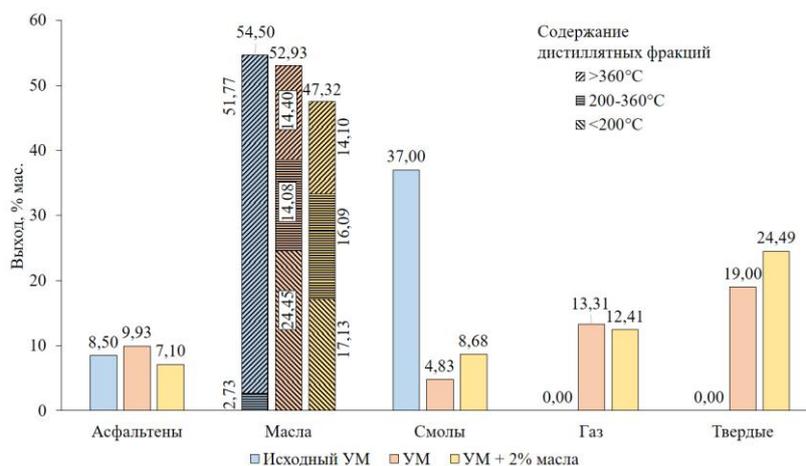


Рисунок 1 – Состав исходного мазута и продуктов термолитиза сырьевой смеси

Добавление масла в количестве 2 % мас. способствует увеличению выхода смол и твердых продуктов, но снижается выход асфальтенов, масел и газообразных продуктов. В составе дистилятных фракций снижается выход бензиновых (< 200 °С) на 10 %, а дизельных (200–360 °С) – повышается на 7.4 %.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-33-00478

Литература

1. Luis C. Castaneda, José A.D. Munoz, Jorge Ancheyta // Catalysis Today. V. 220–222. 2014. P. 248.
2. Копытов М.А., Головки А.К. // Химия твердого топлива. 2013. № 5. С. 26.
3. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головки А.К. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
4. Стрижаков Д.А., Юсевич А.И., Юрачка В.В., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 475.
5. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 241.
6. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 3.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

М.А. Копытов, С.В. Бояр

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Проведено сравнение структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов мазута (температура кипения выше 350 °С) тяжелой нефти Зуунбаян (Монголия) и продуктов его термической конверсии в присутствии нерафинированного подсолнечного масла (НПМ) и микросфер зол ТЭЦ (МС).

Введение НПМ сказывается на направленности превращения смолисто-асфальтеновых компонентов [1–2]. Асфальтены, выделенные из продуктов термолитиза мазута и НПМ отличаются более низкой молекулярной массы, в их структуре снижается доля нафтеновых и парафиновых структур и более чем в 1,5 раза увеличивается доля ароматических структур.

В смолах выделенных из продуктов термолитиза (без добавок МС и НПМ): уменьшается молекулярная масса, число атомов в средней молекуле снижается с 55.6 до 55.2, среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1.64 до 1.45. При этом в 2,5 раза увеличивается количество насыщенных колец и несколько снижается доля ароматических циклов. Добавление НПМ в процессе термолитиза способствует деструкции молекул смол, число атомов углерода в средней молекуле уменьшается с 55.2 до 46.7, наиболее заметно снижается доля нафтеновых циклов.

Добавки НПМ и МС способствует более глубокой деструкции компонентов мазута с образованием более низкомолекулярных структуры смол. Молекулярная масса смол снижается до 402 а.е.м., число атомов углерода в средней молекуле сокращается до 28.1, среднее число блоков в молекуле до 1.44.

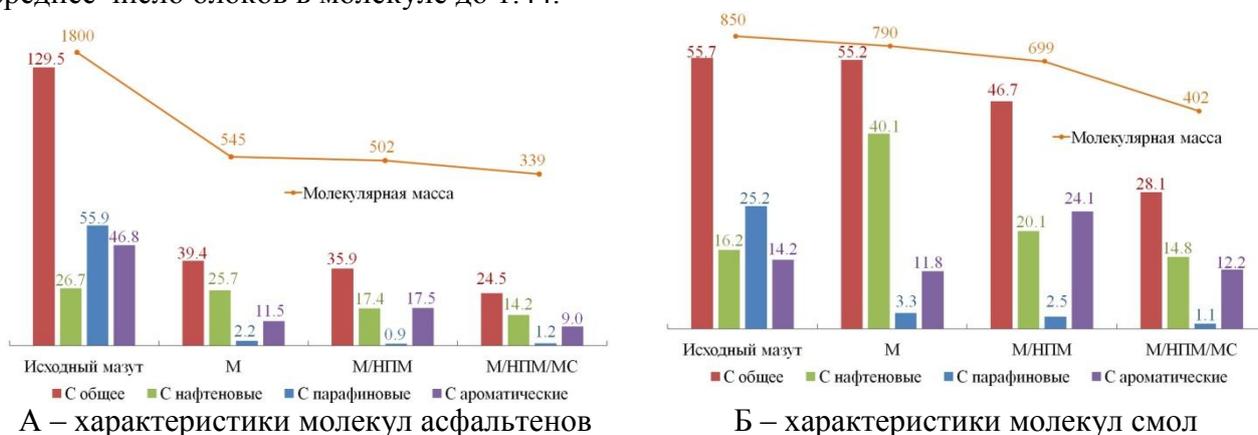


Рисунок 1 – Структурно-групповых характеристики молекул смол и асфальтенов продукты термолитиза: М – мазута, М / НПМ – мазута и подсолнечного масла, М / НПМ / МС – мазута, подсолнечного масла и микросфер

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-33-00478.

Литература

1. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 241.
2. Копытов М.А., Бояр С.В., Мозгайская М.В. // Petroleum Chemistry. 2020. V. 60. № 3. С. 348.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЦЕТАТА КАЛЬЦИЯ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА

А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: mad111-2011@mail.ru

В связи со стремительным развитием промышленности и технологий, спрос на моторные топлива увеличивается. Однако, снижение мировых запасов «легких» нефтей, стимулирует необходимость в глубокой переработке остатков вакуумной перегонки нефти (гудрон) в ценные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо) [1]. Особенностью тяжелых нефтяных остатков (ТНО) является низкое содержание легких фракций (либо их полное отсутствие), низкое отношение Н:С, значительное содержание высокомолекулярных гетероатомных соединений [2]. В связи с этим, одним из наиболее важных направлений научных исследований в мире является разработка способов управления реакциями термического крекинга компонентов нефтяных остатков. Разработка методов глубокой деструкции высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков позволит снизить содержание смолисто-асфальтеновых веществ и получить дополнительные количества светлых фракций [3]. Перспективным способом получения «синтетической» нефти из тяжелого углеводородного сырья является термический крекинг в присутствии добавок, инициирующих протекание реакций крекинга углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Целью работы являлось установление влияния добавки ацетата кальция на состав продуктов крекинга компонентов высокосернистого гудрона.

Крекинг объекта исследования проводился в реакторе объемом 12 см³. Температура процесса составляла 500 °С, продолжительность – 30 минут. Вещественный состав гудрона и продуктов крекинга устанавливали по стандартной методике (СТО 1246-2011). Содержание светлых фракций в жидких продуктах крекинга определяли по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры с точностью 1 %.

Таблица 1 – Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии ацетата кальция

Условия	Содержание, % мас.				
	Газ	Жидкость	Кокс	н.к.–200	200–360
Исх. гудрон	0,0	100,0	0,0	0,0	1,4
Термокрекинг	19,7	75,1	5,2	19,2	24,7
+ 0,33 % мас.	11,2	77,3	11,5	24,7	25,5
+ 0,42 % мас.	10,8	79,4	9,8	21,9	34,4

Установлено, что при термическом крекинге гудрона преобладают реакции газообразования. Добавление ацетата кальция в реакционную среду меняет направленность реакций: снижается выход газообразных продуктов, увеличивается содержание продуктов уплотнения асфальтенов. Однако добавка Ca(CH₃COO)₂ способствует увеличению содержания светлых фракций в составе жидких продуктах крекинга. Максимальное содержание фракции н.к. – 360 °С составляет 56,3 % мас.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-00478).

Литература

1. Lababidi H.M.S., Sabti H.M., AlHumaidan F.S. // Fuel. 2014. № 117. P. 59.
2. Kaminski T., Husein M.M. // Fuel Processing Technology. 2019. V. 189. P. 89.
3. Jin N., Wang G., Han S., Meng Y., Xu C., Gao J. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 4. P. 2594.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ГИДРОПРОЦЕССОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ

А.П. Глотов¹, А.В. Ставицкая¹, А.А. Новиков¹, В.А. Винокуров¹, Ю.М. Львов²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Москва, пр. Ленинский, 65, к. 1, Факс: (499) 507-88-77, e-mail: glotov.a@gubkin.ru

²Louisiana Tech University, LA 71272, Ruston, USA, e-mail: ylvov@coes.latech.edu

Структурированные мезопористые силикаты и алюмосиликаты являются перспективными функциональными материалами для катализаторов различных процессов нефтехимии и нефтепереработки, включая гидроочистку, гидрокрекинг, каталитический крекинг, изомеризацию, селективное гидрирование. По сравнению с цеолитами, структурированные мезопористые диоксиды кремния или алюмосиликаты характеризуются большим диаметром пор (2–10 нм) с 2D (типа MCM-41) или 3D (типа HMS, SBA-16) системой каналов, а их удельная площадь поверхности достигает 800-1000 м²/г. Путем подбора условий синтеза таких материалов можно регулировать их текстурные свойства, кислотность. Кроме того, включение гетероатомов в силикатный каркас позволяет контролировать кислотные или окислительно-восстановительные свойства носителей и катализаторов на их основе. Промышленное применение данных материалов в качестве носителей для катализаторов высокотемпературных процессов ограничено ввиду их низкой механической прочности и термической стабильности.

В данной работе мы представляем наши последние исследования по созданию катализаторов на основе новых композитных материалов, состоящих из алюмосиликатных нанотрубок (галлуазит) природного происхождения и синтетических мезопористых алюмосиликатов, для гидропроцессов. Галлуазит (ГНТ) – природный алюмосиликат, схожий по своему химическому составу с каолином, но, в отличие от последнего, обладающий уникальной трубчатой структурой. ГНТ представляет собой нанотрубки длиной 0,5–1,5 мкм, внешним и внутренним диаметром 50–60 и 10–20 нм соответственно [1]. Внешняя поверхность нанотрубок сформирована диоксидом кремния, а внутренняя – оксидом алюминия, причем алюмосиликатные слои разделены молекулами воды. Такое различие в химическом составе и электростатическом заряде позволяет направленно модифицировать внутреннюю или внешнюю поверхности, что делает материалы на основе галлуазита перспективными функциональными наносистемами типа «оболочка-ядро» и открывает широкие возможности их применения, в особенности, для катализа.

Методом темплатного синтеза нами получены мезопористые алюмосиликаты типа MCM-41, селективно закрепленные на внешней поверхности или во внутренней полости нанотрубок галлуазита [2], что доказано с привлечением комплекса физико-химических методов анализа (адсорбция N₂, РФА, РЭМ, ПЭМ и др.). Показано, что образцы характеризуются высокой удельной площадью поверхности (порядка 400-800 м²/г), бимодальным распределением пор по размерам (2,4 нм (MCM-41) и 8-20 нм (ГНТ)). Композит MCM-41/ГНТ обладает улучшенными термомеханическими характеристиками по сравнению с исходным MCM-41 (термически стабилен до 1110 °С при вдвое большей механической прочности). Представлены результаты исследования активности катализаторов на основе указанных материалов в различных гидропроцессах.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 14.Z50.31.0035).

Литература

1. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. // Adv. Mater. 2016. V. 28 (6). P. 1227.
2. Glotov A., Levshakov N., Stavitskaya A., Artemova M., Gushchin P., Ivanov E., Vinokurov V., Lvov Y. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 5507.

СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.В. Вутолкина^{1,2}, А.Л. Максимов³, Э.А. Караханов², В.А. Винокуров¹, Ал.А. Пимерзин¹,
А.П. Глотов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 65, к. 1, Факс: (499) 507-88-77, e-mail: annavutolkina@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет МГУ, 119991б Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Факс:(495) 932-88-46, e-mail: szv@org.chem.msu.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 29, ГСП-1, Факс: (495) 633-85-20, e-mail: director@ips.ac.ru

Тенденция к увеличению доли тяжелых высокосернистых нефтей в общей структуре добываемого и перерабатываемого сырья придает задаче поиска новых каталитических систем для процессов гидрооблагораживания и гидроочистки особую актуальность. В случае традиционных систем на основе соединений переходных металлов, нанесенных на оксид алюминия или цеолиты, при переработке тяжелого углеводородного сырья влияние процессов массопереноса и наличие диффузионных ограничений приводят к блокировке пор носителя отложениями кокса, что сопровождается спеканием частиц активной фазы катализаторов и, как следствие, к их дезактивации [1]. Решением существующих проблем может стать применение упорядоченных мезопористых силикатных и алюмосиликатных носителей, как синтетических (упорядоченные материалы структурного типа MCM-41, SBA-15, SBA-16), так и природного происхождения (алюмосиликатные нанотрубки галлуазита), а также ненанесенных систем, распределенных в углеводородной среде. Диаметр пор упорядоченных мезопористых силикатов превышает размер молекул, входящих в состав тяжелого нефтяного сырья, что обеспечивает беспрепятственный доступ реагентов к активным центрам катализатора и диффузию продуктов внутри силикатного каркаса. Однако такие материалы характеризуются низкой механической прочностью и термостойкостью, что накладывает существенные ограничения на их применение в качестве компонентов катализаторов высокотемпературных процессов. Армирование упорядоченных мезопористых силикатов нанотрубками галлуазита позволяет существенно улучшить прочностные характеристики с сохранением высокой удельной площади поверхности носителя (~600–800 м²/г).

К преимуществам систем без носителя стоит отнести возможность их получения непосредственно в реакционной среде путем диспергирования прекурсоров металлов, что обеспечивает образование стабильных наноразмерных частиц с высоким содержанием активной фазы. Они менее подвержены дезактивации за счет высокой доступности активных сульфидных центров, участвующих в превращениях предшественников кокса. В данной работе показаны особенности формирования сульфидной фазы катализаторов на основе упорядоченных мезопористых силикатов, армированных нанотрубками галлуазита, и систем без носителя, полученных путем диспергирования прекурсоров металлов в углеводородной среде, а также перспективы их применения в процессах гидрирования и гидроочистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-79-10016).

Литература

1. Glotov A., Levshakov N., Vutolkina A., Lysenko S., Karakhanov E., Vinokurov V. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 135.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ 1D МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОГРАММ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н.Н. Леонтьева¹, Л.Н. Степанова¹, А.В. Лавренов¹, С.В. Черепанова², В.А. Дроздов¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: n_n_leonteva@list.ru

²Институт катализа СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Оксидные системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) являются привлекательным материалом для получения как массивных, так и нанесенных металлических катализаторов. Так, алюмомагниевого СДГ при использовании в качестве носителей неокислотного типа для платиновых катализаторов в реакциях дегидрирования алканов обеспечивают высокую селективность, а также стабильность катализаторов в условиях закоксуывания и окислительно-восстановительных обработок [1]. Массивные катализаторы на основе NiAl СДГ перспективны в реакциях гидрирования фурфурола, который является одним из соединений для производства промышленно важных продуктов: разнообразных добавок для топлива, таких как фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофуран [2].

Молекулярный дизайн современных катализаторов не возможен без понимания связи между химическим составом и характеристиками получаемых кристаллических структур, поскольку каталитические свойства, во многом, определяются реальной кристаллической структурой носителя. В работе будут изложены результаты исследования дефектной структуры MgAl и NiAl СДГ и оксидов на их основе.

Основным методом исследования дефектной структуры рассматриваемых материалов был выбран метод 1D моделирования рентгенограмм, поскольку он является наиболее информативным при исследовании кристаллов содержащих планарные дефекты. Наличие планарных дефектов обычно выражается в присутствии на рентгеновских дифракционных картинах, снятых по методу порошка, дополнительных дифракционных пиков, наличия уширений или изменения формы профилей рентгеновских отражений. Такой тип дефектов не может быть учтен при рассмотрении кристалла как трехмерно периодической структуры, что заложено в традиционном подходе Ритвельда.

Данный подход позволил установить тип и количество планарных дефектов в MgAl и NiAl СДГ с разным соотношением двух- и трехвалентных катионов, разобраться со структурными перестройками при терморазложении до температуры 550 °С и установить структуру оксидов, полученных при этих температурах, а также объяснить как влияет структура оксидов на «эффект памяти» – свойство, которым обладают СДГ определенного катионного состава, связанное со способностью восстанавливать исходную слоистую структуру при контакте оксида с водой. Все модели структур, полученные из данных анализа порошковых рентгенограмм, подтверждались комплексом физико-химических методов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

Литература

1. Abelló S., Verboekend D., Bridier B., Pérez-Ramírez J. // Journal of Catalysis. 2008. Vol. 259, № 1. P. 85.
2. Meng, X., Yang, Y., Chen, L., Xu, M., Zhang, X., & Wei, M. // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9. P. 4226.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МОЛИБДЕНИТА В КРИОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

К.Н. Лисовая¹, В.В. Майков², Т.А. Федущак¹, А.А. Восмериков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: taina@ipc.tsc.ru

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18

В области современной гидроочистки нефтяных топливных фракций все более востребованы методы и подходы к приготовлению оригинальных каталитических систем, в условиях энергосберегающих и экологических подходов, высоко эффективных в процессах гидроочистки нефтяных топливных фракций. Этим требованиям отвечают прямые способы получения массивных сульфидных каталитических систем в одну стадию, посредством твердофазного механического измельчения молибденита [1].

Цель данного исследования состояла в измельчении молибденита в криогенных условиях, определении структурных особенностей MoS₂-нанопорошков, физико-химических свойств их поверхности и гидродесульфорирующей способности как катализаторов. Крио-катализаторы были приготовлены механическим измельчением крупнодисперсного коммерческого порошка дисульфида молибдена MoS₂ (ДМИ-7) в вертикальной вибрационной мельнице в криогенных условиях (77 К) в среде твердого аргона и жидкого азота. Физико-химические характеристики Крио-образцов получены с привлечение методов рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, седиментационного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, температурно-программированного восстановления, метода электронного парамагнитного резонанса и кумольной модели. Активность крио-катализаторов оценивали по глубине их гидродесульфорирующей способности в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидроочистки смесевой дизельной фракции, с использованием автоклава Autoclave Engineers Bolted Closure (США), объем реактора 100 мл, объем гексадекана в нем 80 мл, при давлении 2,8–3,4 МПа и температуре 280–340 °С.

Впервые показано, что измельчение молибденита в твердом аргоне (77 К) и жидком азоте приводит к получению порошков с высокой дисперсностью (<40 нм), характеризующихся низкодефектной структурой. Обнаружено, что Крио-MoS₂ обладает способностью исчерпывающего (S_{ост} = 0 ppm) гидродесульфирования ДБТ в модельной реакции и в процессе эффективного гидрообессеривания компонентов ДФ (S_{ост} = 15 ppm). Причем, для активирования крио-катализатора сульфидирующий агент не требуется. Установлено, что Крио-MoS₂ сохраняют свою активность при снижении стандартной температуры гидродесульфирования ДБТ на 40 °С (до 300 °С) при одновременном уменьшении давления в реакторе на 0.4 МПа. Каталитическая активность крио-образцов сохраняется на первоначальном уровне после трех циклов их использования. Показано, что реакция гидрогенолиза ДБТ протекает по крекирующему и гидрирующему маршрутам. Обнаружено, что Крио-MoS₂ способен эффективно инициировать модельную реакцию окисления изопропилбензола, характеризуется высокой концентрацией парамагнитных центров (S_{ПМЦ} ~ 10²² спин/г). Обсуждаются вопросы влияния криогенной среды на формирование каталитически активных центров.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90052).

Литература

1. Feduschak T., Akimov A., Morozov M., Uymin M., Zaikovskii V., Prosvirin I., Vosmerikov A., Zhuravkov S., Vlasov V., Kogan V. // Comptes Rendus Chimie. 2016. V. 19. I. 10. P. 1315.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

А.А. Восмерилов, Я.Е. Барбашинов, Л.Н. Восмерилова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: antonvosmerikov@gmail.ru*

В связи с ограничением запасов нефти и увеличением затрат на ее добычу требуются альтернативные источники углеводородов, себестоимость получения которых была бы ниже или соизмерима с ценой на нефть. По этой причине большую значимость приобретает разработка способов превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в углеводороды большей молекулярной массы, в частности, в ароматические соединения на цеолитсодержащих катализаторах. В основе получения высококремнеземных цеолитов лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей. Природа и тип исходных реагентов, состав реакционной смеси, условия синтеза направленно влияют на процесс кристаллизации, вызывая изменения структуры, морфологии, фазового, дисперсного и химического составов получаемого продукта, что приводит к изменению его физико-химических свойств и соответственно активности цеолитного катализатора. Цель работы – исследование влияния природы источника кремния на кислотные и каталитические свойства получаемого цеолита в процессе ароматизации пропана.

Для проведения исследований был синтезирован цинкалюмосиликат структурного типа цеолита MFI с мольным отношением $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) = 40$, содержащий $[\text{ZnO}] = 0,82 \%$ мас., $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 3,09 \%$ мас. В качестве источников катионов кремния использовали жидкое стекло (19 % SiO_2), белую сажу (БС-100, 86 % SiO_2) и золь (40 % SiO_2), источниками оксидов алюминия и цинка служили растворы их азотнокислых солей, а структурообразующим компонентом выступал гексаметилендиамин.

Процесс превращения пропана изучали на стендовой установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре реакции 400–600 °С, объемной скорости подачи пропана 250 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения стабильности работы катализаторов процесс вели непрерывно в течение нескольких часов, анализ продуктов осуществляли через определенные промежутки времени их работы.

Исследования каталитических свойств показали, что все исследуемые образцы проявляют достаточно высокую активность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Наибольшей активностью и селективностью в отношении их образования обладает цинкалюмосиликат, полученный с использованием белой сажи. Селективность образования ароматических углеводородов на нем составляет при 550 °С не менее 40 %. Наименьшую ароматизирующую активность в конверсии пропана проявляет образец, полученный с жидким стеклом.

Результаты по исследованию стабильности работы цеолитов при температуре процесса 550 °С в зависимости от используемого в синтезе источника кремния показали, что их можно расположить в следующий ряд: с жидким стеклом (28 часов) > с БС-100 (16 часов) > с золом (6 часов).

Исходя из полученных результатов, установлено, что Zn-алюмосиликаты, синтезированные из щелочных алюмокремнегелей с использованием различных источников катионов кремния, проявляют достаточно высокую активность в образовании целевого продукта – ароматических углеводородов. В качестве основных критериев для выбора источника кремния служат степень его чистоты, доступность и стоимость.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90052.

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ГУДРОНОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Е.Б. Кривцов¹, А.В. Гончаров¹, Ю.А. Иовик¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-020, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Переработка остатков атмосферно-вакуумной разгонки нефтей с высоким содержанием металлов, асфальтенов и гетероатомов осложняется процессами образования большого количества твердого продукта (кокса), отравлением катализатора перечисленными компонентами, что приводит к необратимой дезактивации дорогостоящих каталитических систем [1]. Перспективными являются технологии, позволяющие не только получить дополнительное количество дистиллятных фракций, но и удалить значительную часть неуглеводородных компонентов из состава сырья [2]. Основными способами получения дистиллятных фракций из тяжелого углеводородного сырья являются различные варианты крекинга. В этих процессах происходит разрушение крупных молекул (асфальтенов, смол, гетероатомных компонентов и др.) с образованием широкого набора низкомолекулярных соединений, попадающих в состав новообразованных дистиллятов. При этом структурные фрагменты смол и асфальтенов, содержащие атомы серы, практически не претерпевают изменений, обогащая продукты крекинга производными тиофена. Это приводит к необходимости дальнейшего глубокого обессеривания полученных продуктов. Целью данной работы является установление кинетических закономерностей образования производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых гудронов различного состава.

Крекинг гудронов Новокуйбышевского ($S_o=3,04$ % мас.) и Омского НПЗ ($S_o=1,80$ % мас.), гудрона Зюзеевской нефти ($S_o=6,45$ % мас.) проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³ при температуре 500 °С, с различной продолжительностью процесса (0–60 мин). На основании хроматографического анализа жидких продуктов крекинга установлен групповой состав сернистых соединений (ΣT , ΣBT , ΣDBT), рассчитано содержание гомологов тиофена (Т), бензо- и дибензотиофена (БТ и ДБТ), построены кинетические профили, произведен расчет констант скоростей образования и расходования гомологов тиофена.

Таблица 1 – Состав сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудронов

Соединение	Содержание, % мас.					
	НГ		ОГ		ЗГ	
	крекинг 15 мин	крекинг 60 мин	крекинг 15 мин	крекинг 60 мин	крекинг 15 мин	крекинг 60 мин
$S_{o \text{ б щ В}}$ продуктах	1,36	1,86	1,18	0,70	1,80	1,54
ΣT^*	0,67	0,21	0,34	0,04	1,78	0,38
ΣBT^{**}	5,04	5,72	1,99	2,32	5,92	6,90
ΣDBT^{***}	0,67	0,56	0,15	0,20	0,45	0,22

* ΣT – сумма гомологов тиофенов; ** ΣBT – сумма гомологов бензотиофенов; *** ΣDBT – сумма гомологов дибензотиофенов

Установлено, что термообработка гудронов приводит к незначительному уменьшению содержания серы в жидких продуктах крекинга. Происходит образование гомологов Т, БТ и ДБТ, что, вероятно, обусловлено, протеканием реакций деструкции молекул смол и асфальтенов и концентрированием низкомолекулярных серосодержащих фрагментов (новообразованных гомологов Т, БТ и ДБТ) в составе продуктов.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-33-00478.

Литература

1. Zhao Y.X., Yu Y. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 977.
2. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

М.В. Майлин, Е.В. Францина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: maylin_max@mail.ru, evf@tpu.ru

В работе проанализированы результаты расчета энергий взаимодействия углеводород-присадка для 3 групп углеводородов.

Как видно из таблицы 1 максимальным значением положительной энергией взаимодействием обладают углеводороды группы н-парафинов, что свидетельствует о том, что скорость образования радикалов н-парафинов наибольшая по сравнению с другими, что и подтверждается экспериментальными значениями цетановых чисел н-парафинов. Отрицательная энергия взаимодействия углеводород-присадка соответствует нафталин замещенным углеводородам с заместителем изо-алкил. Данный факт свидетельствует о том, что для данной группы углеводородов будет наблюдаться минимальное значение скорости реакции образования радикала, а следовательно и низкое значение цетанового числа, что и подтверждается экспериментальными данными.

Таблица 1 – Энергии взаимодействия углеводород-присадка

Группа углеводородов	E, кДж/моль*К
н-парафины	56,89635644
Нафтен замещенные (заместитель н-алкил)	-0,234625846
Нафталин замещенные (заместитель изо-алкил)	-0,330536

В таблице 2 приведены значения энергии Гиббса для реакций образования радикала углеводорода для каждой из групп УВ.

Таблица 2 – Значение энергии Гиббса реакции образования углеводородного радикала

Группа углеводородов	Энергия Гиббса, кДж/моль
н-парафины	-749,082127
и-парафины	-810,370815
Нафтен замещенные (заместитель н-алкил)	-20,71998099
Нафтен замещенные (заместитель изо-алкил)	-128,237173
Нафталин замещенные (заместитель н-алкил)	-40,4000256
Нафталин замещенные (заместитель изо-алкил)	-24,47515844
Бензол замещенные (заместитель н-алкил)	-108,0153298
Бензол замещенные (заместитель изо-алкил)	-38,73330149

Как видно из таблицы 2 высоким значением энергии Гиббса реакции образования радикала, обладают углеводороды группы н-парафинов, что свидетельствует о том, что скорость образования радикалов н-парафинов наибольшая по сравнению с другими, что и подтверждается экспериментальными значениями цетановых чисел н-парафинов. Для и-парафинов значение энергии Гиббса образования радикалов также велико, однако значение энергии взаимодействия намного меньше, чем для н-парафинов, поэтому скорость образования будет меньше, чем для н-парафинов, что также подтверждается экспериментальными значениями цетановых чисел для и-парафинов. Минимальное значение энергии Гиббса реакции образования радикала соответствует нафталин замещенным углеводородам с заместителем изо-алкил. Данный факт свидетельствует о том, что для данной группы углеводородов будет наблюдаться минимальное значение скорости реакции образования радикала, а следовательно и низкое значение цетанового числа, что и подтверждается экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 18-79-00095).

РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.С. Боев, Г.О. Засыпалов, В.В. Недоливко, Е.В. Иванов, П.А. Гуцин, А.П. Глов, В.А. Винокуров

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Москва, пр. Ленинский, д. 65, к. 1, Факс: +7 (499) 507-88-77, e-mail: sevastyaaan@mail.ru

В связи с растущим спросом на топлива и продукты тонкого органического синтеза, мировая экономика стремится снизить зависимость от минерально-сырьевых источников углеводородов. Одним из вариантов решения данной проблемы является вовлечение в переработку растительной биомассы различного происхождения. Однако бионефть, получаемая из возобновляемого органического сырья, непригодна для непосредственного использования в качестве компонента топлив или сырья нефтехимии из-за высокой концентрации в ней непредельных и кислород-содержащих соединений, что обуславливает необходимость ее каталитического гидрооблагораживания. Процессы гидрирования и гидродеоксигенации наиболее эффективно протекают на каталитических системах на основе благородных металлов (Ru, Rh, Pt, Pd), нанесенных на пористый носитель. Перспективным представляется использование в качестве носителя природных алюмосиликатных микро-мезопористых нанотрубок галлуазита ввиду их уникального строения, доступности и низкой стоимости [1].

В данной работе с помощью микроволнового излучения был синтезирован наноструктурированный рутений-содержащий катализатор на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (Ru/Hall). Катализатор обладает следующими характеристиками: удельная поверхность по БЭТ – 74 м²/г; средний диаметр пор – 61 Å; содержание Ru – 1,1 масс %; средний размер частиц Ru – 1,8 ± 0,1 нм.

Так как бионефть содержит в своем составе порядка 20 % воды и 10 % метанола, то в качестве объектов исследований каталитического гидрирования были выбраны одно- и двухкомпонентные модельные системы на основе бензола, фенола и различных растворителей. Процесс проводили в реакторах периодического действия (автоклавах) при температуре 80 °С и давлении H₂ 3,0 МПа. Анализ продуктов гидрирования проводили с помощью газожидкостного хроматографа «Хромос ГХ-1000».

Установлено, что наибольшую активность катализатор Ru/Hall проявляет в реакции гидрирования бензола в однофазной системе (таблица 1). В отсутствие растворителя конверсия бензола превышает 95 % уже через 15 мин после начала реакции, а спустя 2 ч ее значение достигает 100 %. Количественная конверсия фенола наблюдается в системе с водой за 3 ч. Единственным продуктом гидрирования модельной смеси фенол-вода является циклогексанол.

Таблица 1 – Результаты каталитических исследований катализатора Ru/Hall

Система	Бензол	Бензол – вода	Фенол – вода	Фенол – метанол
Удельная активность, ч ⁻¹	6711	448	2525	1717
Конверсия, %	98	39	100	68

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

Литература

1. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A. et al // Catalysts. 2020. V. 10. P. 537.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С.В. Кудряшов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: ks@ipc.tsc.ru*

Добыча, подготовка и переработка нефтяного сырья и других каустобиолитов является приоритетным направлением современной экономики России. Учитывая стремительное развитие нефте- и газодобывающей и перерабатывающей промышленности, снижение энергозатрат и интенсификация как отдельных технологических операций, так и всего производства, внедрение новых энергоэффективных технологий обеспечит не только устойчивое развитие всей нефтехимической отрасли, но и вовлечение «тяжёлого», а также нетрадиционного сырья в производственный цикл, включая и его подготовку, и глубокую переработку. В связи с этим разработка физико-химических основ таких технологий с учётом принципов рационального природопользования и «зелёной химии» является актуальной задачей.

Наряду с применением традиционных термических и термокаталитических технологий начинают развиваться методы переработки и подготовки различного углеводородсодержащего сырья с использованием активации физико-химических превращений его компонентов на основе различных видов экстремального воздействия (плазмохимия, фотохимия, радиохимия, механохимия, магнитные и акустические поля и др.). В частности, применение электрофизических методов позволяет существенно расширить возможности управления направлением протекания химических реакций и контроля структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем.

Базовые научные основы методов с применением плазмохимии для целей органического и нефтехимического синтеза и в сфере технологий с участием нефтяных дисперсных систем были заложены ещё во второй половине прошлого века. Однако до сих пор основным препятствием, сдерживающим внедрение подобных методов, является низкая селективность плазмохимических процессов, недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в низкотемпературной плазме, а также многофакторность технологических процессов.

В связи с этим дальнейшая разработка научных основ технологий с использованием низкотемпературной плазмы является одной из важнейших задач современной науки.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 11-03-98008).

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

А.Ю. Рябов, А.Н. Очередыко, С.В. Кудряшов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Ранее [1], при превращении газообразных алканов в реакторе с барьерным разрядом (БР) в присутствии жидкости – воды, показан новый подход к селективному плазмохимическому синтезу. Предложен метод моделирования химической кинетики [2], на примере неокислительного превращения метана в БР в присутствии воды. Одним из выводов рассмотренной модели является образование углеводородов C_{3+} происходит за счет реакций встраивания CH_2 радикала в С-С-связь молекулы образовавшегося алкана.

Моделирование кинетики превращения пропана в присутствии воды выполнено по данной методике. В таблице 1 приведен расчетный состав и экспериментальное содержание продуктов превращения смеси пропан-вода [1]. Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными, некоторое расхождение по содержанию этана и бутанов, по-видимому, связано с упрощением модели на стадии разрядного инициирования реакции.

На основании кинетических расчетов видно, что образование углеводородных соединений с большей молекулярной массой происходит за счет реакций рекомбинации этильных или пропильных радикалов. Роль CH_2 радикала в образовании продуктов не значительная, из-за его низкого содержания. Данный факт для модели химической кинетики превращения смеси пропан-вода является существенным отличием от кинетики превращения смеси метан-вода.

Таблица 1 – Расчетный состав и экспериментальное содержание продуктов превращения смеси пропан-вода [1]

Соединение	Содержание, %	
	Расчет	Эксперимент
H_2	30.25	29.1
CH_4	18.41	20.3
C_2H_4	13.28	15.4
C_2H_6	3.91	13.1
C_3H_6	15.6	-
C_4H_{10}	2.85	8.1
C_5	4.56	5.3
C_6	7.7	8.2
C_7	0.01	0.4
C_8	0.01	0.1
Кислородсодержащие	0.14	< 0.01
Конверсия, %	9.4	10.3

Приведенная напряженность электрического поля (E/n) = 110 Td, $[H_2O] = 2$ об %, что соответствует её равновесной концентрации при 20 °С

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы. № ГР АААА-А17-117030310198-4 и частично профинансирована РФФИ (грант № 11-03-98008).

Литература

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередыко А.Н. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 137.
2. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.

УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ, СОЗДАННЫХ В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО СВЧ-РАЗРЯДА

С.А. Сосновский¹, А.А. Цхе², А.А. Цхе³, АА Луканин³, В.И. Сачков¹, Н.И. Головков²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, Факс: (3822) 533-034, e-mail: mail@spti.tsu.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 701-779, e-mail: rector@tpu.ru

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, д.2, Факс: (3822) 652-422, e-mail: rector@tsuab.ru

Высокие темпы развития нефтехимической, химической и фармацевтической отраслей, увеличение номенклатуры химической продукции неуклонно приводят к росту потребления химической препаратов. Со сточными водами от нефтехимической, химических и фармацевтических производств, лечебно-профилактических учреждений и животноводческих ферм химические вещества попадают в водоемы. Современные методы очистки водных стоков оказались неэффективными в отношении ряда химических препаратов. Эти препараты способны вызывать гибель микроорганизмов систем биоочистки сточных вод, а при попадании в водоем наносят тяжелый урон его флоре и фауне. В настоящее время наиболее универсальным и широко применяемым методом очистки сточных вод является биологическая и электрохимическая очистки. Одним из способов подготовки воды для биологической и электрохимической очистки могут служить процессы деструкции синтетической органики при действии активных радикалов созданных в атмосферной плазме СВЧ- разряда в результате высокой энергетической эффективности плазмохимических реакций, протекающих в результате колебательного возбуждения молекул вещества в СВЧ- плазме. Одна из причин этого интереса заключается в новых возможностях, которые открывает этот разряд для практического использования. Основными разрядными продуктами являются активные окислители: короткоживущие частицы $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ и другие, способные воздействовать на растворы непосредственно во время СВЧ-электроразрядной обработки воздуха. Целью настоящей работы явилось исследование деструкции водных растворов диклофенака ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$), как модельного вещества, представляющего особую сложность при очистки сточных вод, в условиях воздействия активных радикалов созданных в плазме атмосферного СВЧ-разряда. Также на выбор этого вещества повлияло возможностью прямого спектрофотометрического определения в интервале длин волн 200–600 нм с использованием спектрофотометра. Анализ оптических спектров поглощения водного раствора диклофенака показал протекание процесса деструкции, сопровождающегося снижением интенсивности поглощения в области 590 нм и увеличением интенсивности поглощения в области 200 нм. Согласно литературным данным снижение интенсивности поглощения в области 590 нм обусловлено деструкцией по ауксохромным группам. Наибольшие изменения состава модельного раствора при воздействии плазмы СВЧ- разряда получены в среде воздуха, в отличие от Ag и CO_2 , что обусловлено протеканием окислительных реакций с участием $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ радикальных продуктов плазмообразующего газа. В докладе представлены обзорные данные, данные экспериментов, данные экспериментального оборудования, аналитические данные, общие выводы, выводы о перспективах использования этой технологии и список литературы. Показана физико-химическая и математическая модель процесса.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ: ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, А.Н. Очередыко, Е.Е. Сироткина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: andrew@ipc.tsc.ru*

В последнее время интерес исследователей к использованию низкотемпературной плазмы барьерного разряда (БР) для различных целей в области обработки материалов, плазменного катализа, плазменной медицины, очистки от органических загрязнителей интенсивно возрастает [1]. Однако степень внедрения процессов с использованием возможностей низкотемпературной плазмохимии остаётся невысокой несмотря на их привлекательность, особенно в области нефтехимии для очистки углеводородсодержащих газов от сероводорода. Отчасти это связано со сложностью протекающих в низкотемпературной плазме процессов и трудностями контроля реакций на всех этапах. Особенно, это касается плазмохимических процессов с участием молекул углеводородов, часто сопровождающихся осмолением и глубокой деструкцией реагентов.

Использование плазмы БР в области нефтехимии, в частности для удаления сероводорода из потока углеводородных газов, достигло значительных успехов [2–9], однако в литературных источниках до сих пор отсутствуют сообщения об успешном внедрении данных процессов. В связи с этим накопление знаний о реакциях с участием молекул углеводородов в плазме БР является актуальной задачей, решение которой необходимо для эффективного развития плазмохимических технологий обработки углеводородсодержащего сырья.

В данной работе исследован процесс удаления сероводорода из метана в плазме БР в присутствии паров октана. Использование паров октана в исходной смеси с метаном и сероводородом позволяет добиться высокой степени ингибирования реакций, ответственных за образование отложений на электродах реактора, что позволяет избежать образования депозита на электродах плазмохимического реактора. Степень удаления сероводорода достигает 98 % об., конверсия метана не превышает 10 %. Энергозатраты на удаление сероводорода составляют 83 кВт·ч/кг. Основными газообразными продуктами обработки исходной смеси в барьерном разряде являются водород (30 %) и этан (30 %). Среди серосодержащих продуктов обнаружены преимущественно моно- и диалкисульфиды. Обсуждается возможный механизм процесса. Обоснованы способы управления плазмохимическим процессом.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 11-03-98008.

Литература

1. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge University Press. 2008. 978 p.
2. Nozaki T., Hiroyuki T., Okazaki K. // Energy and Fuels. 2006. V. 20. P. 339.
3. Gutsol K., Robinson R., Rabinovich A., Gutsol A., Fridman A. // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 45. P. 68.
4. Li K., Liu J-L., Li X-S., Zhu X., Zhu A-M. // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 288. P. 671.
5. Liu J-L., Park H-W., Chung W-J., Ahn W-S., Park D-W. // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 285. P. 243.
6. Unseld M., Szepanski C., Lindermeir A., Maus-Friedrichs W., Dahle S. // Chemical Engineering and Technology. 2017. V. 40. P. 333.
7. Abatzoglou N., Boivin S. // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2009. V. 3. P. 42.
8. Awe W.A., Zhao Y., Nzihou A., Minh D. P., Lyczko N. // Waste and Biomass Valorization. 2017. V. 8. P. 267.
9. Plasma catalysis. Springer international publishing. 2019. 348 p.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТНОГО ФАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПОСРЕДСТВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НИХ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

Н.А. Сергеева¹, М.Ю. Доломатов², А.Г. Телин¹, И.В. Грехов³

¹ООО «Уфимский Научно-Технический Центр», 450078, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Кирова, д. 99, корп. 3, а/я 74, e-mail: sergeevana@ufntc.ru

²ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

³ООО «Газпромнефть НТЦ», 190000, Россия, г. С.-Петербург, Наб. реки Мойки, д. 75-79

Проблема сокращения расходов деэмульгаторов за счет воздействия силовых полей является важной экономической задачей, позволяющей наряду с экономией ресурсов обеспечивать качество подготавливаемой нефти. Для стимулирования деэмульсирующих свойств реагентов и снижения их расхода нами рассмотрена возможность использования комбинированного влияния реагента и низкочастотного электромагнитного поля (НЭМП) на процесс фазоразделения водонефтяных эмульсий (ВНЭ) ряда месторождений ПАО «Газпром нефть».

Для исследования влияния данного воздействия на кинетику деэмульсации ВНЭ были проведены испытания на установке «Стенд для исследования воздействия переменного электромагнитного поля НЧ и СЧ на водонефтяную эмульсию» производства ООО НПП «ВМ система». В конструктивных особенностях данного лабораторного стенда нашли отражение сообщения о большей эффективности воздействия на эмульсии вращающегося электромагнитного поля.

В наших экспериментах облучение ВНЭ проводили при частотах 50, 100 и 200 Гц в течение 60 секунд. Кинетику деэмульсации естественных и искусственных ВНЭ определяли методом стандартного статического отстоя – «бутылочная проба». Объектами исследований являлись ВНЭ пяти месторождений, условно обозначенных А, В, С, D и Е. В ходе выполнения экспериментов было установлено, что воздействие НЭМП частотами до 200 Гц без использования деэмульгатора эффекта не оказывает, однако при комбинированном действии с реагентом в ряде случаев достигается положительный результат.

Установлен синергетический эффект комбинированного воздействия НЭМП частотой 50 Гц и деэмульгатора при фазоразделении эмульсий месторождений А, В и Е; причем во многих случаях данный эффект проявляется при снижении температуры отстоя. Так, например, использование базового реагента ЭМАЛСОТРОН в дозировке 40 г/т приводит к отделению 78,6 % воды из эмульсии (обводненность 56 %) месторождения Е при проведении отстоя при температуре 38 °С в течение 120 минут. При комбинированном воздействии на данную эмульсию реагента в той же самой дозировке и ЭМП частотой 50 Гц происходит более эффективное отделение воды, и уже за первые 30 минут проведения отстоя отделяется 96,8 % воды.

Фазоразделение эмульсий месторождений D и С протекает эффективнее в случае совместного действия реагента и НЭМП частотой 100 Гц, в то время как воздействие НЭМП частотой 50 Гц положительного эффекта не оказывает.

Предполагаемый механизм разрушения эмульсии под действием НЭМП и деэмульгатора заключается в резонансной деструкции водородных связей в частицах воды с гетероатомными стабилизаторами их бронирующих оболочек [1].

Литература

1. Доломатов М.Ю., Телин А.Г., Сафуанова Р.М., Борисов Г.К. и др. // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2014. Т. 10. № 3. С. 114.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЛАКТИДА

О.А. Лапуть¹, Ч. Ян¹, У.В. Горошкина¹, А.Н. Очерedyкo², И.А. Курзина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585, e-mail: rector@tsu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт химии нефти сибирского отделения российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, факс: (3822) 491-457, e-mail: canc@ipc.tsc.ru

Плазменная обработка полимерных материалов, как известно, приводит к изменениям элементного состава и структуры поверхности полимеров, что, в свою очередь, способствует модификации функциональных свойств материалов, таких как смачиваемость, клеточная адгезия. В данной работе изучалось влияние обработки низкотемпературной плазмой барьерного разряда полилактида (ПЛ) в потоках аргона. Экспериментальные образцы на основе двух видов ПЛ: промышленный PURASORB® PL 38, Purac и синтезированный в лабораторных условиях [1], были получены методом электроформования научным коллективом Лаборатории гибридных биоматериалов НИ ТПУ под руководством Твердохлебова С. И. При обработке ПЛ в низкотемпературной атмосферной плазме, в качестве плазмообразующего газа использовался аргон, расход газа составлял – 60 см³/с и время экспозиции – 120 с. Элементный состав поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты обрабатывались с помощью программы CasaXPS [2].

Установлено, что плазменная обработка приводит к снижению доли связей -С-О с энергией связи 533,66 эВ в 1,4 и 1,3 раза и увеличению доли связи -С=О с энергией связи 532,25 эВ в 1,9 и 1,6 раз для лабораторного и промышленного ПЛ, соответственно. Стоит отметить, что облучение плазмой аргона приводит к аналогичным изменениям соотношения связей в двух типах материалов, в них увеличивается в 1,3 и в 1,1 раз доля связей атома углерода в координации -СН₃-С и в примерно 1,03 раза в координации -О-СН и уменьшается доля связи атома углерода в координации -О-С=О в 1,3 раза, для лабораторного и промышленного ПЛ, соответственно. По соотношению атомных концентраций основных элементов С/О можно отметить, что происходит карбонизация поверхности, поскольку углеродных связей становится больше.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка низкотемпературной плазмой барьерного разряда является эффективным инструментом для изменения элементного состава поверхности полилактида, при этом синтез ПЛ не имеет значения. В дальнейшем планируется углубленное изучение причин, приводящих к модификации физико-химических и механических характеристик материалов в условиях плазменной обработки.

Работа выполнена в рамках научного проекта при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 11-03-98008).

Литература

1. Botvin V.V., Shapovalova E.G., Zenkova E.V., Pozdnyakov M.A. Synthesis of glycolic and lactic acid oligomers, X International Conference of Students and Young Scientists "Prospects of Fundamental Sciences Development". 2013. P. 266.
2. G. Beamson, D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 1992.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОСЕКУНДНОГО ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЕМЕНА ПШЕНИЦЫ

Е.Н. Сурнина, А.Н. Бутенкова, А.А. Буренина, Т.П. Астафурова
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585, e-mail: rector@tsu.ru

Предпосевное облучение семян способствует повышению экономической эффективности возделывания сельскохозяйственных культур за счет ускорения роста и развития растений, сокращения сроков созревания и увеличения урожайности. Наилучшие результаты получают при облучении семян низкого качества и в неблагоприятных погодных условиях, когда существуют ограничения для нормального развития растений [1].

В качестве объекта исследования использовали семена мягкой яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Ирень урожая 2017 г., посевные качества которых определяли по ГОСТ 12038-84. Перед закладкой опыта семена обрабатывали импульсно-периодическим рентгеновским излучением (ИПРИ) с поглощенной дозой 0,07 Гр и частотами повторения импульсов 13 и 25 Гц. В качестве контроля использовали необработанные семена.

Через сутки после закладки опыта у варианта 25 Гц отмечено достоверное увеличение размеров зародыша на 9–17 % относительно контроля (таблица 1). Обработка ИПРИ в дозе 13 Гц не повлияла на размерные характеристики семян.

Таблица 1 – Морфометрические показатели семян пшеницы при обработке ИПРИ

Вариант опыта	ППС почечки, мм ²	ППС зародышевого корешка, мм ²	ППС зародыша, мм ²
Контроль	1,71 ± 0,05	1,69 ± 0,10	3,40 ± 0,14
13 Гц	1,65 ± 0,04	1,50 ± 0,10	3,15 ± 0,12
25 Гц	2,00 ± 0,07*	1,85 ± 0,09*	3,84 ± 0,15*

Примечание: ПСС – площадь продольного сечения

Под влиянием обработки ИПРИ у 7-дневных проростков пшеницы наблюдалось уменьшение длины корней, а их масса при этом возрастала на 37–45 % относительно контроля (таблица 2). Под влиянием облучения 13 Гц отмечено уменьшение массы ростка, но значительных изменений ростовых параметров не наблюдалось.

Таблица 2 – Влияние обработки ИПРИ на морфометрические параметры проростков пшеницы

Вариант опыта	Длина, мм		Масса, г	
	корня	ростка	корня	ростка
Контроль	135,04 ± 3,98	197,62 ± 6,94	0,62 ± 0,03	1,05 ± 0,02
13 Гц	112,41 ± 3,62*	182,45 ± 5,86	0,85 ± 0,05*	0,88 ± 0,04*
25 Гц	123,21 ± 3,94*	199,45 ± 6,38	0,90 ± 0,05*	1,00 ± 0,05

*Примечание: * – Статистически значимое (p < 0,05) отличие от контроля*

Таким образом, выявлен стимулирующий эффект на ранних этапах развития растений пшеницы при предпосевной обработке семян ИПРИ в варианте 25 Гц. Под влиянием обработки семян увеличивались размеры зародыша и его частей, а у 7-дневных проростков наблюдалось увеличение массы корня.

В статье использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, проект № 8.1.29.2018.

Литература

1. Алексахин Р.М., Санжарова Н.И., Козьмин Г.В., Гераськин С.А., Павлов А.Н. // Вестник Российской академии естественных наук. 2014. № 1. С. 78.

СЖИГАНИЕ КОМПОЗИТНОГО ПОРОШКОВОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЯ И СОСНОВОГО ОПИЛА

Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН г. Новосибирск, Кутателадзе, 18, 630128, Россия, e-mail: podgorbunskikh@bk.ru

Лигноцеллюлозные отходы деревообрабатывающих и целлюлозно-бумажных производств представляют на сегодняшний день большую часть альтернативных источников энергии. В течение последних лет наблюдается активное развитие научных и технологических подходов, нацеленных на комплексное использование природных ресурсов, в том числе, на получение жидких и твердых видов биотоплива [1]. Основной уклон в сфере получения твердого биотоплива идет на производство топливных гранул (пеллет или брикет) по средствам измельчения и горячего формования, а также на экспорт древесины [2].

Растительное сырье в отличие от угля (традиционного твердого топлива) содержит больше кислорода и водорода и меньше углерода, что уменьшает его теплотворную способность, поскольку энергии С-О и С-Н связей ниже энергии С-С связей, при этом имеет высокую реакционную способность в термических процессах.

Известно, что в процессе механической активации поверхности частиц угля образуются активные центры, в существенной мере влияющие на процессы горения [3]. Влияние механической обработки на сжигание растительного сырья и композитных частиц, остается малоисследованным. Сжигание композитов, состоящих из мелкодисперсных лигноцеллюлозного сырья и угля, позволит решить ряд экологических проблем (снижение выбросов парниковых газов, оксида азота и диоксида серы) и увеличение экономической стабильности процесса (меньшая коррозионная нагрузка на оборудование).

В качестве стандарта для изучения оптимальных условий механической активации, увеличивающих доступность полифенольной компоненты растительного сырья, был выбран сосновый опил. Сосновый опил имеет одну из самых высоких среди растительной биомассы теплоту сгорания 21,1 МДж/кг при низких содержаниях «полностью окисленных» твердых компонентов (2 %) – оксида кремния, щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, снижающих температуру горения. Сосновый опил содержал 31 % лигнина, средневзвешанный размер частиц исходного материала составил 404 мкм, степень кристалличности – 68 %.

При совместном сжигании соснового опила (10 %) с угольным топливом, сосновые опилки воспламеняются в самом начале горелочного устройства с подводом тепловой энергии к углю, что приводит к более раннему воспламенению и горению угольного топлива.

Совместная механическая обработка угля и растительной биомассы позволяет увеличить теплотворную способность порошкового топлива – один из основных теплофизических параметров топлива. В результате обработки образуются композитные частицы, характеризующиеся повышенной поверхностью контакта фаз и дефектностью структуры по сравнению с отдельными компонентами, обладающие высокой реакционной способностью во многих химических реакция, включая термические процессы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24028.

Литература:

1. Gaurav N, Sivasankari S, Kiran GS, Ninawe A, Selvin J. // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 73. P. 205.
2. Myasoedova V.V. // Polymer Science, Series D. 2012. V. 5. P. 213.
3. Burdukov A.P., Butakov E.B., Kuznetsov A.V., Chernetskiy M.Y. // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2018. V. 54. P. 20.

ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ГЕНЕРИРУЕМЫМ ШИРОКОАПЕРТУРНЫМ УСКОРИТЕЛЕМ ЭЛЕКТРОНОВ

С.Ю. Дорошкевич¹, Т.И. Зюбанова², М.С. Воробьёв¹, Е.Е. Акимова², О.М. Минаева²,
Н.Н. Терещенко², Н.Н. Коваль¹, В.И. Шин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 2/3, e-mail: doroshkevich096@gmail.com

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного центра агrobiотехнологий Российской академии наук, 634050, Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3 (а/я 1668), e-mail: sibniit@mail.tomsknet.ru

В работе приведены результаты предпосевного облучения семян яровой пшеницы сорта Ирень ускоренными электронами, генерируемыми широкоапертурным (750×150 мм) ускорителем электронов с сетчатым плазменным катодом, позволяющим выводить в атмосферу электронный пучок с энергией до 200 кэВ. Целью лабораторного эксперимента было исследование влияния облучения на всхожесть семян и выбор оптимальных режимов облучения. Отличительной особенностью данного ускорителя является возможность генерации низкоэнергетического пучка и эффективный вывод (до 80 %) такого пучка в атмосферу через выпускное фольговое окно, что позволяет обеспечивать поверхностную дозу от сотен Гр/имп. до 10 кГр/имп. в диапазоне энергии электронного пучка (100–200) кэВ на расстоянии до 50 мм от выводной фольги.

Результаты оценки 9-ти режимов импульсного электронного воздействия на лабораторную всхожесть семян яровой пшеницы представлены в таблице 1. Все режимы проводились при соизмеримой дозе облучения при различном ускоряющем напряжении. В качестве контроля использовали семена без обработки.

Таблица 1 – Влияние различных режимов облучения на всхожесть семян яровой пшеницы

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Контроль
Режим облучения	100 кВ				130 кВ			160 кВ		–
	1,5 кГр	3 кГр	6 кГр	15 кГр	1,5 кГр	3 кГр	15 кГр	1,5 кГр	3 кГр	–
Всхожесть, %	98	98	100	100	98	94	100	92	28	96

Как видно из таблицы, облучение при ускоряющем напряжении 160 кВ (образцы 8–9) приводит к ингибированию всхожести семян, тогда облучение при 100 кВ и 130 кВ (образцы 1–7), напротив, способствует некоторому увеличению процента взошедших семян по сравнению с контролем. По этой причине режимы обработки 1–7 рекомендованы для дальнейших исследований с целью оценки влияния импульсного электронного облучения на рост растений и зараженность семян возбудителями болезней.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-08-00248).

ИЗМЕНЕНИЕ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ *LACTUCA SATIVA* ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКОЙ СЕМЯН ПЛАЗМОЙ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.Е. Иваницкий¹, А.С. Минич¹, И.Б. Минич¹, А.Н. Очередыко²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный педагогический университет», 634061, Россия, г. Томск, улица Киевская, 60, Факс: (3822) 31-14-64, e-mail: rector@tspu.edu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: canc@ipc.tsc.ru

Предпосевная обработка семян плазмой барьерного разряда является одним из способов стимулирования прорастания семян и жизнедеятельности растений в целом [1]. Результаты подобных исследований на различных видах растений с использованием плазмы барьерного разряда различных характеристик широко представлены в научных публикациях [1–4]. Однако, данные таких исследований на *Lactuca sativa* – виде растения, широко выращиваемом в культуре, не представлены.

Целью наших исследований являлось изучение влияния предпосевной обработки семян *Lactuca sativa* ‘Лолло Бионда’ плазмой барьерного разряда на их посевные качества и жизнедеятельность растений в целом.

Растения выращивались из семян в светокультуре до технической спелости в почве, состоящей из равных количеств чернозема, перегноя и торфа. Источником излучения служили лампы ДНаЗ-150 (ООО «Рефлакс», Россия). Интенсивность светового потока составляла 120 Вт/м², фотопериод – 16 ч, температура воздуха – 24 °С. Контролем служили необработанные плазмой семена и выращенные из них растения. Опытные семена обрабатывались плазмой в течение 5, 10, 15 и 25 с.

Для обработки семян использовался плазмохимический реактор с планарным расположением электродов и одним диэлектрическим барьером из стеклотекстолита толщиной 2 мм. Площадь высоковольтного электрода составляла 48 см², величина разрядного промежутка – 2 мм, амплитуда высоковольтных импульсов напряжения – 8 кВ, частота повторения – 2 кГц.

Предпосевная обработка семян плазмой приводила к изменению их посевных качеств, однако определенной зависимости величины изменений от времени обработки не выявлено. Установлено, что энергия прорастания для обработанных плазмой семян повышается на 16–23 %. Однако лабораторная всхожесть увеличивается на 1–2 % только для семян, обработанных в течение 5, 10 и 15 с, а обработка семян в течение 25 с приводит к ухудшению показателя лабораторной всхожести относительно контроля.

Не выявлено изменений в жизнедеятельности растений, выращенных из семян, обработанных плазмой в течение 5 и 25 с семян. У салата, выращенного из семян, обработанных плазмой в течение 10 и 15 с, отмечается стимулирование жизнедеятельности растений. Установлено достоверное увеличение накопления биомассы надземной части и корней растений, что способствовало повышению их продуктивности в 1,5–1,6 раза.

Работа частично профинансирована РФФИ (грант № 11-03-98008).

Литература

1. Randeniya L.K., de Groot G.J.J.B. // Plasma Processes and Polymers. 2015. V. 12 (7). P. 608.
2. Stolárik T., Henselová M., Martinka M., Novák O., Zahoranová A., Černák M. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2015. V. 35 (4). P. 1.
3. Kozhayeva J.P., Lyubimtseva V.A., Zuimatch E.A., Dubinov A.E. // Plasma Processes and Polymers. 2015. V. 12 (3). P. 293.
4. Šerá B., Špatenka P., Šerý M., Vrchotová N., Hrušková I. // IEEE Transactions on Plasma Science. V. 38. № 10. 2010. P. 2963.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФОРМАЦИИ: ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗА ПРОДУКТИВНЫХ ЛОВУШЕК

С.А. Пунанова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, 119333, Россия, Москва, ул. Губкина, 3,
e-mail: punanova@mail.ru*

В докладе рассмотрены два аспекта изучения углеродсодержащих осадочных формаций (сланценосных толщ), связанных с их комплексным использованием – как источника рудных концентраций ряда химических элементов, так и углеводородного сырья.

1. Проанализированы содержания микроэлементов (МЭ) в сланцах различных сланценосных бассейнах мира; отмечены концентрации ряда элементов, значительно превышающие кларковые содержания для глинистых пород: в Кендерлыкских сланцах Республики Казахстан, в доманиковых отложениях Волго-Урала и Тимано-Печоры, в баженитах Западной Сибири, в куанамских сланцах и их аналогах Восточной Сибири, некоторых американских формациях (Барнетт, Грин-Ривер), менилитовых сланцах Карпат, в сланцах нижнепалеозойского возраста Прибалтийского палеобассейна и др. Например, в битумоидах доманиковых отложений Волго-Урала концентрации металлов достигают промышленных рудных значений [1].

Выявлено отсутствие четкой связи повышенных концентраций МЭ в сланцах с возрастом сланценосных формаций. Это объясняется влиянием фациального типа осадков и геоструктурным положением сланценосного бассейна. Максимальное содержание МЭ в сланцах часто приурочено к платформенным формациям (битуминозным породам доманика Русской платформы, баженовской свите Западной Сибири), однако и некоторые глинисто-сланцевые формации геосинклинальных областей также могут быть обогащены МЭ (Байсунское месторождение, сузакские сланцы Узбекистана и Таджикистана) [1].

2. Проблема прогноза продуктивности углеродсодержащих толщ до сих пор четко не прорисовывается. Особенности свит, их сланцевый характер и частое чередование более плотных и менее плотных пород – накопителей и производителей УВ, приводят к трудностям дешифровки собственно нефтематеринских и продуктивных прослоев в их строении. Эта неопределенность вызвана тем, что методы исследования традиционных УВ скоплений не применимы к нетрадиционным объектам, которые являются одновременно и нефтематеринскими и нефтесодержащими. Пласты коллекторы не являются ловушками в обычном понимании, а представлены довольно протяженными участками с хорошими коллекторскими свойствами. Их часто называют «непрерывными» (continuous) или тонкими ловушками несоответствия (unconformity subtle traps) [2]. По нашим исследованиям, любые перемещения флюидов внутри таких толщ приводят к изменению их состава, в частности к обогащению более подвижными (Cu, Au, As и Se) и обеднению менее подвижными (V, Ni, Co, Mo, Zn) элементами и изменению их соотношений. Последние ассоциированы со смолисто-асфальтовыми компонентами. Выявленные особенности МЭ состава флюидов могут являться маркерами прогноза продуктивности резервуаров углеродсодержащих формаций [3].

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме: «Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазоносных бассейнов», АААА-А19-119022890063-9

Литература

1. Shpirt M.Y., Punanova S.A. // Doklady Earth Sciences. 2008. V. 423 (2). P. 1469.
2. Luti S. Petroleum Geology. AES/TA 3820. Delft University of Technology. 2019. URL: https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/pgeo_16_petroleum_geology_-_lecture_6_08.pdf.
3. Пунанова С.А., Шустер В.Л. // Георесурсы. 2018. 20 (2). С. 67.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ И КЕРОГЕНА В ДИА- И КАТАГЕНЕЗЕ

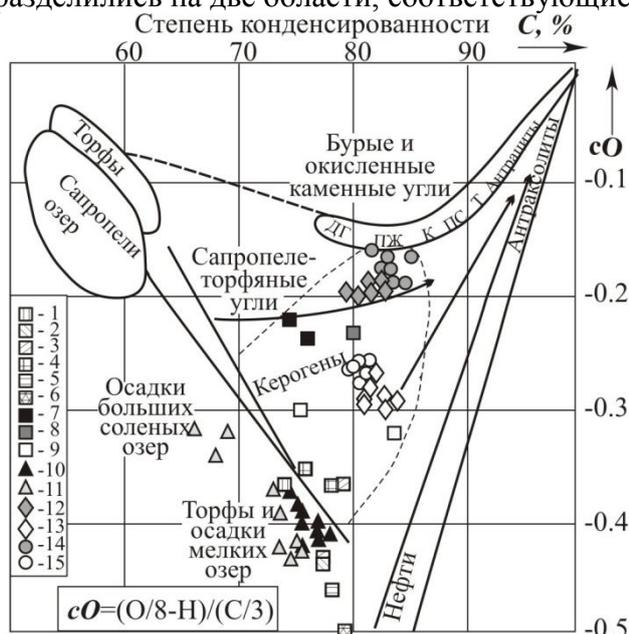
Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр.

Ак. Коптюга, 3, Факс: (383) 333-25-13; e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru,

TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

Исследования асфальтенов (протоасфальтенов) торфов и сапропелей [1], асфальтенов протокатагенеза [2, 3] и мезокатагенеза наметили эволюционную линию преобразования их состава в зависимости от глубины погружения осадка [4]. Параллельное изучение керогенов показало, что состав асфальтенов в катагенезе претерпевает направленные изменения, подобные установленным для керогенов: на схеме В. С. Веселовского [5] асфальтены ОБ разделились на две области, соответствующие генетическим типам керогена.



Генетические ряды молекулярной ассоциации в координатах С - сО по В.С. Веселовскому с изменениями по асфальтенам Ушумунского бурогольного месторождения Среднеамурского бассейна (1 – глины ушумунской свиты (N_1^1), 2 – глины бирофельдской свиты (P_3^2), 3-5 – глины (3), угли (4) и алевроиты (5) чернореченской (P_3^{1-2}) свиты); по асфальтенам горючего сланца карьера Фушунь в Китае (6); по асфальтенам (7) и керогену (8) бурых углей барзасской свиты (D_2) Барзасского месторождения и по асфальтенам (9) горючих сланцев дмитриевско-перебойской свиты (D_2) Дмитриевского месторождения Кузбасса; по асфальтенам торфов (10) и озерных сапропелей (11) Западной Сибири; юрского террагенного (12) и аквагенного (13) ОБ Западной Сибири; по керогенам юрского террагенного (14) и аквагенного (15) ОБ Западной Сибири.

Асфальтены повторяют изменения элементного состава керогена в процессе катагенеза, но при этом несколько отстают от керогенов, дольше сохраняя водородсодержащие компоненты [4, 6]; асфальтены барзасских углей также менее преобразованы, чем кероген (рисунок). Горючий сланец карьера Фушунь (Китай) по элементному составу асфальтенов близок к торфам и осадкам мелких озер, эта особенность требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00786) и в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022.

Литература

1. Борисова Л.С. // Геология и Геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 366.
2. Борисова Л.С. Геохимические особенности строения и эволюции гетероциклических компонентов органического вещества современных и ископаемых осадков // Междунар. научно-практич. конф. «Новые идеи в геологии нефти и газа». 2019. М.: МГУ. С. 51.
3. Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Характеристика асфальтенов бурых углей и горючих сланцев // Материалы Всесоюзн. конф. «Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев. 2019. Сыктывкар. С. 13.
4. Borisova L.S. // Petroleum Chemistry. 2019. V.59 (10). P. 1118.
5. Веселовский В.С. Испытание горючих ископаемых. М.: Гос. изд-во геологической литературы. 1951. 332 с.
6. Борисова Л.С. // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 75.

ГЕНЕЗИС АЛЛОХТОННЫХ БИТУМОИДОВ НЕЛЬКАНСКОЙ И КАНДЫКСКОЙ СВИТ (ВЕРХНИЙ РИФЕЙ) МАЙСКОЙ ВПАДИНЫ

И.Д. Тимошина¹, Л.Н. Болдушевская²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак.

Коптюга, 3, Факс: (383)3332301, e-mail: timoshinaid@ipgg.sbras.ru

² ООО «РН-КрасноярскНИПИнефть», Россия, 660098, г. Красноярск, ул. 9 мая, 65Д, e-mail: BoldushevskayaLN@knipi.rosneft.ru

Изучены два верхнерифейских образца с р. Мая: 1) бедный $C_{орг}$ (0.03 %) доломит нельканской свиты и 2) обогащенный $C_{орг}$ (1.2 %) песчаник кандыкской свиты. Каждый образец был разделен на две части; первая истерта до размерности 0.25 мм и проэкстрагирована – хлороформенные битумоиды (ХБ) 1а и 2а изучены ранее [1]. Из второй части после грубого дробления на щековой дробилке получены ХБ открытых пор 1б и 2б. В доломите ХБ обоих типов мало (0.002 и 0.001 %). Песчаник обогащен ХБ как 2а (0.26 %), так и 2б (0.33 %); концентрация 2б > 2а, вероятно, образец содержит легкие соединения, которые при растирании до 0.25 мм были потеряны. ХБ 1б беден ароматическими углеводородами (УВ) (0.0001 %), а насыщенных УВ почти в два раза ниже, чем в ХБ 1а, и значительно повышена концентрация смол. Исходное органическое вещество (ОВ) накапливалось в глинистом осадке ($\beta\alpha / (\alpha\alpha + \beta\beta) > 4$). ХБ 1а аквагенный (в *n*-алканах $C_{27}/C_{17} = 0.3$, Pr/Ph ~ 1, в стеранах C_{29}/C_{27} равно 1.2 и 1.4, трициклановый индекс $2C_{19-20}/C_{23-26} < 1$, Ts/Tm ~ 1), незрелый и слабозрелый (гопанов C_{27-35} больше, чем трицикланов C_{19-31} , стерановые коэффициенты зрелости $\beta\beta(20S+20R)/\alpha\alpha 20R$ в C_{27} и C_{29} составляют 1.9–2.6). ХБ 1б имеет признаки незрелой террагенной примеси: «пилообразный» профиль *n*-алканов и повышенный CPI (2.2), а некоторое повышение количества трицикланов (гопаны C_{27-35} / трицикланы $C_{19-31} = 1.2$) в нем может быть связано с миграцией. В ХБ 1а отмечен гомологический ряд 2,7-диметилалканов, найденный ранее в ОВ кумахинской и нельканской свит [2], в ХБ 1б этих соединений нет. Судя по отличию в составе ХБ 1б и 1а, доломиты нельканской свиты, вероятно, испытали, по крайней мере, 2 фазы миграции слабо зрелых флюидов, и более поздняя содержала террагенную примесь. По групповому составу ХБ 2б и 2а идентичны (насыщенных УВ ~ 47 %, ароматических УВ ~ 7 %, смол ~ 45 %, асфальтенов 0.2 %). *n*-алканы и гопаны ХБ 2б деградированы. Стераны отсутствуют в обоих ХБ, и трицикланы имеют одинаковое распределение с аквагенным максимумом на C_{23} . Вероятно, ХБ 2а и 2б имеют единый источник. Это аквагенное ОВ (*n*-алканы, соотношение трицикланов и гопанов и распределение трицикланов), древнее (отсутствие стеранов, видимо, по причине отсутствия эукариот в материнском ОВ). Высокое Ts/Tm (6.2) и повышенный трициклановый индекс $2C_{19-20}/C_{23-26}$ (~ 1), ранее встречавшиеся в кумахинской и игниканской свитах этого района [3], при высоких содержаниях трицикланов могут указывать на высокую зрелость ОВ и/или быть связано с миграционными эффектами. Работа выполнена в рамках проекта ФНИ (проект № 0331-2019-0022) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-05-00705-а).

Литература

1. Тимошина И.Д., Болдушевская Л.Н., Лапочкина Е.С. Геохимия органического вещества рифея (малгинская, ципандинская, мильконская, нельканская и кандыкская свиты) на юго-востоке Сибирской платформы // Всеросс. науч.-практич. конф. Якутск. 2015. С. 191.
2. Парфенова Т.М., Сулова Е.А. Новые сведения о геохимии рассеянного органического вещества пород неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы // Междунар. науч.-практич. конф. «Новые идеи в геологии нефти и газа». Москва. 2019. С. 363.
3. Конторович А.Э., Тимошина И.Д., Соболев П.Н., Наговицин К.Е. Углеводороды-биомаркеры верхнего протерозоя Майской впадины (восток Сибирской платформы) // Материалы 8-ой Междунар. конференции «Химия нефти и газа». Томск. 2012. С. 192.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВТОРОГО ПОРЯДКА ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ОБЪЕКТАХ

Т.В. Петренко, Л.Д. Стахина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634021, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: typ.petrenko@yandex.ru

В последнее время в добыче углеводородов возрастает доля тяжелых нефтей, в которых присутствует значительное количество металлопорфиринов – ванадиловых (VO-) и никелевых (Ni-) комплексов [1]. Нефть, в которой суммарное содержание ванадия и никеля превышает 0,1 мас. %, может являться, с одной стороны, сырьевым источником данных металлов. С другой стороны, такой уровень концентраций металлов в нефтях существенно осложняет их переработку, так как дезактивирует катализаторы. Для качественной и количественной характеристики металлопорфиринов обычно используют, как наиболее информативную, электронную спектроскопию в видимой (400–600 нм) и ближней УФ-области. Однако, при низкой концентрации порфиринов (менее 10 мг на 100 г образца) определение содержания затруднено, так как при этом полосы поглощения металлопорфиринов в видимой области спектра не просматриваются за счет фона, который создают другие нефтяные компоненты (смолы и асфальтены). В качестве аналитического метода определения содержания VO- и Ni- порфиринов нами предложено использование производных второго порядка, полученных методом спектрофотометрии [2]. Спектр второй производной $d^2A/d\lambda^2$ представляет собой график зависимости кривизны оптической плотности (A) спектра поглощения от длины волны (λ) и связан с концентрацией (C) металлопорфирина следующим образом: $d^2A/d\lambda^2 = d^2A_{1\text{cm}}^{1\%}/d\lambda^2 \cdot C \cdot L$. При расчете производных повышается уровень дифференциации полос поглощения, обеспечивается разделение взаимоперекрывающихся полос, уточняется истинное положение точек экстремумов. Значительно возрастает селективность определения аналита в сложных смесях.

Для разработки методики были взяты образцы тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика КОМИ) с известным содержанием VO- и Ni- порфиринов, количество которых было определено спектрофотометрическим методом с предварительным выделением и концентрированием нефтяных фракций. Оптическая плотность металлопорфиринов в растворе нефти в толуоле измерялась на спектрофотометре UVIKON – 943 в кварцевых кюветах с толщиной рабочего слоя 1 см. Прибор имеет программное обеспечение, позволяющее получать производные спектра на основе метода полиномиального дифференцирования по Савицкому-Голею [3], характеризующемуся достаточной точностью. Были определены производные второго порядка удельного коэффициента поглощения в области максимума при 570 нм для VO- и 550 нм для Ni- порфиринов.

Представленная методика позволит определять содержание VO- и Ni- порфиринов при их совместном присутствии в образцах нефти, фракциях, нефтепродуктах, а также значительно снизить чувствительность идентификации никельпорфиринов. Относительная ошибка среднего результата (n=20; P=0,95) составила менее 5 %.

Литература

1. Fish R.M., Komlenic J.J. // Anal. Chem. 1984. Bd. 56. N 3. P. 2452.
2. Шорманов В.К., Щербаков Д.П. // Курский научно-практический вестник: Человек и его здоровье. 2017. № 4. С. 120.
3. Savitzky A., Golay M.J.E. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1627.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ НА СОДЕРЖАНИЕ ИНГИБИТОРОВ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Н.В. Сизова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр.
Академический, 4, e-mail: sizovaNV@mail.ru*

Известно, что высокомолекулярные соединения (ВМС) нефти обладают способностью ингибировать радикальные реакции и действовать по механизмам акцептирования как алкильных, так и перекисных радикалов. Преобладание тех или иных акцепторов зависит от природы нефти и способа выделения фракции. Установлено, что антиоксидантные свойства нефтяных систем связаны с содержанием в смолисто-асфальтеновых компонентах соединений с пространственно-экранированной функциональной группой, а стабилизирующие – с наличием конденсированных ароматических систем. Установлено, что акцептировать алкильные радикалы ВМС нефти могут только в присутствии кислорода, через образование промежуточных структур хиноидного типа [1].

Микрокалориметрический метод определения ингибиторов в нефтяных фракциях наряду с традиционными методами исследования нефтей дает информацию о составе гетероатомных фрагментов ВМС нефти. Измерения проведены на микрокалориметре МКДП-2, произведенном в ИХН СО РАН, методика тестирования антиоксидантов адаптирована применительно к микрокалориметру [2]. При наличии антиоксиданта с высокой скоростью обрыва цепного окисления, на экспериментальной кривой регистрируется период индукции, что позволяет рассчитать константу скорости ингибирования. Как правило, для ВМС нефти константа скорости ингибирования составляет $k_7 = n \cdot 10^3$ л/моль·с, что доказывает наличие фрагментов пространственно-экранированных фенолов. Но часто основной механизм ингибирования окисления ВМС нефти заключается в понижении скорости окисления. Поэтому методически возможно оценить термо-стабилизационную активность нефтепродуктов по конечной скорости окисления модельной реакции. Установлено, что скорость окисления минимальна в присутствии высоко-молекулярных асфальтенов и составляет $w_{ок} = (0,6-0,9) \cdot 10^{-6}$ моль/л сек, что в 7–10 раза меньше, чем скорость окисления кумола в холостом опыте без добавок тестируемых объектов ($w_{ок} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л сек).

Иногда наблюдается эффект иницирования модельной реакции в присутствии ВМС нефти, например такой эффект зарегистрирован для низко-молекулярных асфальтенов Крапивинской нефти, где концентрация гидроксильных, карбоксильных и эфирных групп существенно выше, чем в высокомолекулярных асфальтенах. Вероятно, вследствие разрыва сложноэфирных и эфирных мостиков наблюдается дополнительное иницирование радикального окисления.

Учитывая теоретически доказанную термо-стабилизационную активность ВМС нефти, предпринимались попытки применять асфальтены и смолы в качестве добавок в полимерные материалы, что оказалось технологически неприемлемым по причине черного цвета этих фракций, нестабильности состава и большой доли балластных веществ.

Литература

1. Великов А.А., Сизова Н.В. // Нефтехимия. 2002. № 1. С. 55.
2. Сизова Н.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Томск. 2000.

СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ И ЭФИРНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е.Ю. Коваленко¹, В.Т. Байшибилова²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585, e-mail: rector@tsu.ru

Получение и накопление информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтовых компонентов органического вещества (ОВ) горючих сланцев (ГС) является важным этапом в определении энергетического и химического потенциала сланцевого материала. Ранее [1], было установлено, что в составе масел ОВ ГС Дмитриевского месторождения в молекулярной форме присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, моноциклоалканы, стераны и гопаны, триароматические стероиды, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды (АУ), в том числе их фенил- и нафтенопроизводные. В работах [2, 3] было показано, что некоторые представители насыщенных углеводородов (УВ) и АУ присутствуют в составе масел нефтей и природных битумов в связанном виде, через сульфидные и эфирные мостики.

В докладе приведены данные о составе С-S и С-O связанных соединений в масляных компонентах ОВ дмитриевского ГС. Для деструкции эфирных и сульфидных мостиков использовали селективные химические реакции с VBr_3 и с Ni_2V соответственно.

Хромато-масс-спектральные данные позволили установить, что связанные через сульфидные и кислородные мостики фрагменты в молекулах масел исследуемого ОВ представлены n-алканами и терпанами, C_3 – C_4 нафталинами, C_2 – C_4 бифенилами, C_0 – C_4 фенантренами, C_0 – C_3 фенилнафталинами, C_2 – C_3 флуоренами, C_0 – C_2 флуорантенами и пиренами и бензо[с]фенантrenom, C_0 – C_1 периленами и бензо[е]пиренами. Среди «серосвязанных» АУ дополнительно установлено присутствие нафталина, флуорена, трифенилена и индено[1,2,3-сd]флуорантена. Состав идентифицированных в маслах «серосвязанных» УВ, в значительной степени соответствует установленным ранее в продуктах деструкции сульфидных связей в молекулах смолисто-асфальтовых компонентов ОВ дмитриевского ГС [4]. Совокупность полученных данных вносит вклад в существующие представления о составе органического вещества горючих сланцев и имеют важное значение для выбора эффективных способов их переработки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-119022890003-5).

Литература

1. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
2. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 3. С. 16.
3. Баканова О.С., Антипенко В.Р. // ХИУР. 2018. Т. 26, № 1. С. 109.
4. Петров А.В., Коваленко Е.Ю., Гринько А.А. // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина. В 2-х томах. / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2019. Том 2. С. 356.

НЕФТЯНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ОЗЕРЕ ДОРОНИНСКОЕ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ

О.В. Серебренникова¹, Е.А. Ельчанинова¹, С.В. Борзенко², И.В. Русских¹, Е.Б. Стрельникова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: canc@ipc.tsc.ru

²Институт природных ресурсов экологии и криологии СО РАН, 672090 Чита, ул. Бутина, 26,
Факс: (3022) 20-61-97, e-mail: inrec.sbras@mail.ru

В работе проведены исследования органического состава бактериального мата (БМ) и карбонатных отложений озера Доронинское – содового меромиктического водоема Восточной Сибири, находящегося в 150 км к юго-западу от г. Читы. Идентифицирован широкий ряд липидных биомаркеров, определены основные биопродуценты и экологические условия, приводящие к доминированию тех, или иных представителей биоты. Анализ состава органических соединений проводили методом хромато-масс-спектрометрии.

Результаты исследования показали, что наряду с биологическими соединениями в озере Доронинское присутствуют нефтяные стераны, гопаны и алкилбензолы нормального строения (н-АБ), а также линейные АБ – продукты деградации моющих поверхностно-активных веществ, или биодеградации лигнина. Стераны и гопаны обнаружены в БМ и определены в отложениях на глубине от 10 до 30 см (таблица). На глубине 20–30 см обнаружены также н-АБ, в остальных образцах моноарены представлены линейными АБ.

Таблица – Содержание биогенных и нефтяных стероидных и терпеноидных соединений в БМ и осадках озера Доронинское, мкг/г сухого остатка

Соединения	Бакт. мат	Донные отложения, см								
		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90
Биогенные соединения										
Стероиды С27	0,86	4,42	0,92	0,27	0,70	6,40	0,33	0,14	0,31	2,33
Стероиды С28	0,73	5,50	0,58	0,10	0,46	1,57	0,33	0,05	0,31	0,72
Стероиды С29	0,69	10,81	8,90	1,67	2,93	17,77	4,21	0,73	1,79	9,01
Тритерпеноиды	2,16	2,28	1,08	0,88	0,82	1,56	0,51	0,37	0,54	1,97
<i>Сумма</i>	<i>4,43</i>	<i>23,01</i>	<i>11,48</i>	<i>2,92</i>	<i>4,91</i>	<i>27,30</i>	<i>5,38</i>	<i>1,28</i>	<i>2,95</i>	<i>14,02</i>
Нефтяные соединения										
Стераны С27	0,06	0	0,01	0,04	0	0	0	0	0	0
Стераны С28	0,02	0	0,01	0,02	0	0	0	0	0	0
Стераны С29	0,04	0	0,01	0,04	0	0	0	0	0	0
Гопаны	0,03	0	0	0,298	0	0	0	0	0	0
<i>Сумма</i>	<i>0,16</i>	<i>0</i>	<i>0,02</i>	<i>0,40</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

БМ показал хорошую сорбцию из воды нефтяных соединений, предохраняя от них поверхность осадка, а биомолекулы хорошо сохраняются в карбонатных осадках как в условиях техногенного воздействия на природу, так и в более древних отложениях.

Работа выполнена по проекту РФФИ (грант № 18-05-00104).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТОРФОВ СЕВЕРА ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

О.В. Серебренникова¹, С.Б. Селянина², И.В. Русских¹, Е.Б. Стрельникова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: ovs49@yahoo.com

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, 163069, Россия, Архангельск, набережная Северной Двины, 23, Факс: (8182) 287-636, e-mail: gumin@fciarctic.ru

Торф содержит широкий набор биомолекул и других органических соединений, выделенные концентраты которых могут быть использованы в медицине, животноводстве, химической промышленности т.д. Рациональное использование торфяного сырья требует знания его вещественного состава. Значительные запасы торфа сосредоточены в Арктической зоне РФ. Поэтому нами проведено исследование молекулярного состава липидных компонентов торфов, залегающих в пределах одного из арктических участков России – Архангельской области.

Охарактеризованные залежи торфа расположены в пределах материковой части в Ненецкой АО, Мезенском, Приморском и Онежском районах, а также на острове Мудьюг. Липидные компоненты были выделены из высушенного торфа экстракцией 7 % раствора метанола в хлороформе при 60 °С и проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии.

Вблизи г. Нарьян-Мар залегают кустарничково-лишайниковый торф с повышенным содержанием усниновой кислоты, обладающей антимикробным действием, и производных ланостерола, проявляющих противоопухолевые, противовоспалительные, противовирусные и иммуномодулирующие свойства. Для лишайниково-кустарничково-сфагнового торфа двух залежей, расположенных на правом и левом берегу р. Мезень, присуще повышенное содержание α - и γ -токоферолов, являющихся антиоксидантами. Максимальное количество этих компонентов зафиксировано в слое 50–100 см. На этой же глубине отмечено максимальное количество бегеновой кислоты, широко применяемой в косметике.

Залежь осоково-сфагнового торфа на о. Мудьюг (Приморский район), особенно ее нижние 100–200 см представляет несомненный интерес как источник дитерпенов пимаранового типа, проявляющих вазорелаксантное действие, а также α - и γ -токоферолов. В интервале 50–100 см торф обогащен сесквитерпеноидами, используемыми в парфюмерии, а также β -ситостеролом, применяемом при заболеваниях сердца, модуляции иммунной системы, профилактике онкологических и других заболеваний, и его производными. В материковой части Приморского района морошково-водяниково-сфагновый торф, залегающий вблизи д. Нижняя Золотица, в высокой концентрации содержит тараксерен, а также α - и β -амирины, которые проявляют анальгетический, противовоспалительный, гастропротекторный, гепатопротекторный и др. эффекты. Среди стероидов преобладает β -ситостерол. Тараксереном и тараксероном обогащен также сосново-кустарничково-сфагновый торф Иласского болотного массива, а в нижней (104–260 см) части залежи осоково-кустарничково-сфагновых торфов Онежского района присутствует большое количество лупенола – представителя тритерпенов лупанового типа, использование которых в терапии приводит к снижению риска развития рака.

Высоким содержанием высокомолекулярных жирных кислот, алканонов и альдегидов, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности, характеризуются торфа нижних частей залежей на о. Мудьюг и в Мезенском районе. В них же, а также в торфах залежи Онежского района, максимальна концентрация *n*-алканов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ РЕСУРСЫ АРКТИКИ № 18-05-70087.

БИОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МАЗУТА УСИНСКОЙ НЕФТИ

Д.А. Филатов, М.А. Копытов, Е.А. Ельчанинова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: Filatov@ipc.tsc.ru*

Мазут – это горючая вязкая жидкость, горючее топливо. По своему химическому составу представляет собой смесь различных углеводородных и неуглеводородных компонентов.

Из многочисленных методов, которые позволяют уменьшить концентрацию нефтепродуктов в экосистемах, наиболее перспективными считаются биологические методы [1, 2]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов содержащих углеводородоокисляющие микроорганизмы (УОМ), но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов [3].

Цель работы – исследовать процессы биогенного окисления мазута Усинской нефти, в том числе смол и асфальтенов аборигенной почвенной микрофлорой.

Выбор данного нефтепродукта обусловлен высоким содержанием высокомолекулярных гетероорганических соединений. Содержание смол и асфальтенов 37 и 8,5 мас. % соответственно. Загрязнение почвы проводили искусственно, мазут подогревали и вносили в концентрации 50 г/кг почвы.

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что в исходном образце мазута присутствуют в основном соединения нафтеновых углеводородов в виде неразделенного "горба" и полностью отсутствуют насыщенные углеводороды, такие как алканы, а также не обнаружены ароматические соединения. Однако, в образце мазута, подвергнутом биодеструкции, снижается содержание нафтеновых углеводородов в полтора раза и появляется небольшое количество низкомолекулярных углеводородов – алканы нормального строения состава от C₁₄ до C₂₅. Такие изменения в составе биодеградированного мазута могут быть связаны с расщеплением и превращением смолисто-асфальтеновых веществ в более простые соединения.

После биодеструкции происходит снижение молекулярной массы выделяемых смол с 585 до 510 а.е.м., число блоков в молекуле сокращается с 1,5 (для исходных смол) до 1,3. В 1,3–1,4 раза сокращается число атомов серы и азота в средней молекуле: серы с 0,51 до 0,37, азота с 0,64 до 0,48, а число атомов кислорода в средней молекуле увеличивается с 0,66 до 1,02. При этом заметно меняется соотношение Н/С – с 1,20 до 1,10. Почти в 1,7 раза, снижается число атомов в парафиновых структурах с 2,7 до 1,6, а число атомов углерода в ароматических структурах уменьшается в 1,3 раза с 12,4 до 9,3.

Молекулярная масса асфальтенов выделенных после биодеструкции сокращается более чем в 2 раза с 2280 до 1120 а.е.м., из чего следует, что структура асфальтенов претерпевает более заметные изменения, чем структуры смол. Наиболее заметные изменения количества атомов углерода происходят в нафтеновых структурах, их содержание сокращается с 63,0 до 22,6 атомов.

Данные изменения смол и асфальтенов указывают на то, что в первую очередь биодеструкция протекает с «отщеплением» периферийных парафиновых структур, так же скорей всего активно разрушаются мостиковые гетероатомные структуры, что приводит к снижению доли атомов серы и азота и среднего числа структурных блоков в молекуле.

Работа выполнена по проекту РФФИ № а-15-05-03910

Литература

1. Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В. Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь.: Изд-во ПГУ. 2008. 511 с.
2. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. // Нефтяное хозяйство. 2007. № 2. С. 110.
3. Жуков Д.В., Мурыгина В.П., Калюжный С.В. // Успехи современной биологии. 2006. Т. 126. № 3. С. 285.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ НА СТРУКТУРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ

М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: mkozhasyskaya@ipc.tsc.ru*

В работе проведена очистка нефти сжиженным углеводородным газом от компонентов образующих АСПО. В качестве объекта исследования взята нефть Харьягинского месторождения с высоким содержанием твердых парафинов (10,2 % мас.), смол 5,4 % и асфальтенов 1,6 % мас. Обработку нефти сжиженным газом проводили при соотношении нефть:сжиженный газ 1:3 и различных отрицательных температурах (0, -5, -15, -25 °С) с получением осадка (смеси твердых парафинов, смол и асфальтенов) и очищенной нефти - рафината. Асфальтены, выделенные из осадков, проанализированы методом структурно-группового анализа, который позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул смол и асфальтенов.

Понижение температуры от 0 до минус 25 °С приводит к увеличению количества образующегося осадка с 10,9 до 13,4 % мас. за счет увеличения содержания в нем твердых парафинов и смол. Количество твердых парафинов в осадке, полученном при минус 25 °С в 2,4 раза, а смол – в 1,3 раза выше, чем в осадке, полученном при 0 °С. В процессе депарафинизации при всех температурах асфальтены полностью переходят в осадок.

Анализ данных изменения структурно-группового состава средних молекул асфальтенов осадков, образующихся в процессе депарафинизации при различных температурах, показал, что их молекулярная масса значительно выше, чем у исходных асфальтенов. Это происходит за счет увеличения количества нафтеновых и ароматических колец в средних молекулах асфальтенов. Однако четко выраженной закономерности изменения молекулярной массы асфальтенов в зависимости от температуры процесса депарафинизации не выявлено. Так с понижением температуры от 0 до минус 15 °С молекулярная масса средних молекул асфальтенов осадков снижается с 1771 до 1262 а.е.м., затем при понижении температуры до минус 25 °С увеличивается до 1520 а.е.м. Кроме того средние молекулы асфальтенов осадков, выделенных при температурах от 0 до -15 °С, являются четырехблочными. Тогда как молекулы асфальтенов, выделенных при минус 25 °С, и исходных асфальтенов состоят из 3 структурных блоков.

Алифатическое обрамление средних молекул асфальтенов, полученных в процессе депарафинизации, при понижении температуры уменьшается по сравнению с исходными асфальтенами. По сравнению с исходными в средних молекулах асфальтенов, выделенных из осадков, увеличивается количество ароматических и нафтеновых колец. Возможно, это связано с тем, что при изменении состава дисперсионной среды за счет разбавления сжиженным газом и проведения процесса при отрицательных температурах происходят изменения сил межмолекулярного взаимодействия молекул асфальтенов как друг с другом, так и с другими нефтяными компонентами.

Таким образом, полученные данные показали, что изменение химического состава дисперсионной среды за счет разбавления сжиженным газом и отрицательных температур процесса депарафинизации нефти сказывается на изменении структуры нано- и микроагрегатов асфальтенов, их самопроизвольной сборки и выпадении в осадок. Изменяется молекулярная масса, доля ароматических и нафтеновых фрагментов, общее количество алкильных заместителей и их разветвленность.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант № 18-33-00478).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОАГУЛЯЦИИ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ

К.Б. Кривцова, А.Д. Стреляев

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 60-63-33, e-mail: tpu@tpu.ru

В настоящее время в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности в основном пытаются решить задачи, связанные с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений, с помощью различных методов, одним из которых является добавление к сырью различных растворов, основными компонентами которых являются ПАВ.

Данный метод относится к химическим, так как базируется на добавлении к нефтяному сырью химических соединений, которые уменьшают, а в некоторых случаях вовсе предотвращают образование АСПО. Однако, стоит также рассматривать асфальтеновые агрегаты как центры кристаллизации парафинов, поэтому ингибирование процесса коагуляции асфальтенов является одним из способов предотвращения образования АСПО [1].

Цель работы – изучить ингибирующую способность природных нефтяных смол на процесс образования асфальтеновых агрегатов.

В качестве объекта исследования был выбран образец тяжёлой нефти Поселковского месторождения. В качестве ингибирующих агентов были использованы полученные ранее смолы, которые с помощью экстракции разделяли на бензолые и спирт-бензолые. Это два разных класса соединений, которые характеризуются различными свойствами, в связи с чем можно предположить их различное влияние на процессы ингибирования агрегации асфальтенов. Смеси получали путём добавления различного количества смол к сырью.

Из экспериментальных данных (таблица 1) можно видеть, что наиболее хорошие результаты показали смеси № 1, 3, 4. Стоит отметить минимальное количество выделенных асфальтенов из смеси № 3, также снижение содержания бензоловых смол и увеличение количества масел. При использовании смеси № 4, количество асфальтенов так же снижается, при этом уменьшается количество как бензоловых, так и спирт-бензоловых смол, количество масел так же увеличивается. Данные смеси являются наиболее пригодными для использования в качестве ингибитора осаждения асфальтенов для тяжёлых нефтей.

Таблица 1 – Вещественный состав образцов смесей

Образец	Содержание, мас. %			
	Асфальтены	Бензолые смолы	Спирт-бензолые смолы	Масла
Сырьё	1,08	4,37	3,45	89,74
Смесь №1	0,94	3,84	3,61	89,84
Смесь №2	1,15	4,60	3,62	88,52
Смесь №3	0,75	3,83	3,80	89,76
Смесь №4	0,81	3,63	3,33	90,58

По результатам исследования можно говорить о перераспределении сродственных групп соединений (асфальтены, бензолые смолы), имеющих похожие свойства (молекулярное строение, парамагнетизм), в процессах коагуляции и седиментации смолисто-асфальтеновых веществ. При использовании стабилизирующей смеси из природных ингибиторов отмечено не только уменьшение количества выделенных асфальтенов, но и повышение стабильности системы во времени. Следовательно, смолы могут выступать в качестве перспективного стабилизатора НДС.

Литература

1. Lowry E., Sedghi M., Goual L. // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 230. P. 589.

МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ В ТЕРМОГИДРОЛИЗАТЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ КУЗБАССА

Т.А. Романова, Н.Н. Рокосова, Ю.В. Рокосов

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук», 650000, Россия, Кемерово, проспект Советский, 18, Факс: (3842) 366-904, e-mail: geochem@ngs.ru

Как следует из данных, представленных в таблице 1, в смеси прометилованных монометилзамещенных алифатических карбоновых кислот, извлекаемых из термогидролизата горючих сланцев Кузбасса, преобладают метиловые эфиры алифатических изо- и антеизокарбоновых кислот. Соотношение их концентраций (изо : антеизо = 0,54 : 0,69) равно 0,8. Помимо метиловых эфиров изо- и антеизокарбоновых кислот, зарегистрировано также присутствие метиловых эфиров 5-метилоктановой и 8-метилундекановой кислот, причем если относительная концентрация первого оказалась наименьшей (0,07), то второго – наибольшей (0,47). В целом, в распределении метиловых эфиров монометилзамещенных монокарбоновых кислот C₁₀–C₁₄ наблюдается тенденция – увеличение концентрации изомеров от 0,07 (C₁₀) до 1,10 (C₁₃) и затем резкий сброс до 0,19 (C₁₄).

По относительному содержанию прометилованные диметилзамещенные алифатические карбоновые кислоты уступают метиловым эфирам монометилзамещенных кислот (0,79 против 1,77). Следует заметить, что большая часть этих диметилзамещенных соединений содержит одну метильную группу в «изо» или в «антеизо» положении. Кроме метиловых эфиров этих условных изо- и антеизокарбоновых кислот, обнаружено присутствие метиловых эфиров 2,4-диметилнонановой, 4,6- диметилнонановой и 2,8-диметилундекановой кислот.

Таблица 1 – Результаты идентификации прометилованных монокарбоновых кислот, содержащих метильные заместители в алифатической цепочке, в составе термогидролизата

№ п/п	Метиловый эфир	Формула	Время выхода, мин	Относительное содержание, %
1	2,6-диметилгептановой кислоты	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	30.53	0,06
2	5-метилоктановой кислоты	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	30.85	0,07
3	4,6-диметилоктановой кислоты	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	31.78	0,10
4	8-метилнонановой кислоты	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	32.36	0,19
5	4,8-диметилнонановой кислоты	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	35.61	0,19
6	2,4-диметилнонановой кислоты	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	36.94	0,14
7	9-метилдекановой кислоты	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	38.07	0,09
8	8-метилдекановой кислоты	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	39.14	0,13
9	4,6-диметилнонановой кислоты	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	42.10	0,05
10	5,9-диметил-декановой кислоты	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	43.07	0,19
11	10-метилундекановой кислоты	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	43.60	0,26
12	9-метилундекановой кислоты	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	44.81	0,37
13	2,8-диметилундекановой кислоты	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	48.92	0,06
14	8-метилундекановой кислоты	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	49.77	0,47
15	10-метилдодекановой кислоты	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	50.61	0,19

Результаты исследования алифатических изо- и антеизокарбоновых кислот в термогидролизате горючесланцевых пород заслуживают специального рассмотрения при доказательстве генетических связей углеводородов нефти и природных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-43-420001) и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-43-420001.

ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ НА ОСАЖДЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ

Т.В. Петренко, Н.Н. Герасимова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: canc@ipc.tsc.ru

Высокопарафинистые нефти агрегативно неустойчивы, вследствие чего при их добыче, хранении и транспортировке возникают нежелательные явления, приводящие к образованию на технологическом оборудовании асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Важная роль при этом отводится асфальтенам, осаждение которых зависит от состава и содержания дисперсной фазы и дисперсионной среды нефтяной дисперсной системы (НДС). Особое место среди нефтяных соединений занимают азотсодержащие основания (АО) и кислородсодержащие кислые соединения (ККС), являющиеся поверхностно-активными веществами НДС. Известно, что АО нефтей могут как повышать устойчивость асфальтенов к осаждению, так и способствовать формированию асфальтеновых агрегатов и выпадению осадка, что связано со структурными характеристиками молекул таких АО [1]. Отличие АО высокопарафинистых нефтей заключается в том, что среди них преобладают высокомолекулярные соединения с сильно развитым алкильным замещением, которые преимущественно участвуют в образовании АСПО [2, 3].

В докладе представлены результаты исследования особенностей влияния высокомолекулярных АО различного строения и ККС высокопарафинистой нефти на осаждение её асфальтенов из модельных растворов, из растворов, содержащих природные ингибиторы, а также определена собственная агрегативная стабильность АО и ККС.

Устойчивость к осаждению асфальтенов, АО и ККС определяли с помощью спектрофотометрического метода, позволяющего фиксировать в видимой области стадии флокуляции и последующего осаждения сформированных частиц. Для измерений использовали спектрофотометр UVIKON-943 с автоматической записью изменения оптической плотности во времени при длине волны 650 нм и 1 см герметичную кювету.

Установлено, что АО с развитым алкильным замещением (число алкильных атомов углерода $C_n=20,5-33,4$) способствуют выпадению асфальтенов из модельных толуол:гексановых (1:3) растворов. Высокомолекулярные АО со слабо развитым алкильным замещением ($C_n=4.1$), добавленные в незначительных количествах, ингибируют процесс осадкообразования асфальтенов, а в избыточных к их содержанию в нефти количествах – способствуют осаждению асфальтенов. Показано, что высокомолекулярные АО различного строения понижают активность смолистых и масляных компонентов, являющихся природными ингибиторами осаждения асфальтенов. ККС стабильно препятствуют осаждению асфальтенов. Отмечена высокая агрегативная устойчивость толуол:гексановых растворов ККС и АО с развитым алкильным замещением. Склонность к осаждению АО со слабо развитым замещением регистрируется только для достаточно концентрированных растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания правительства РФ (Проект № V.46.2.2) и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-119022890003-5).

Литература

1. Ларичев Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мартьянов О.Н. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 638.
2. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 2. С. 28.
3. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 343.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

К.Б. Кривцова, Д.Н. Логачева, Е.Н. Шатова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, Ленина, 30, Факс: (3822) 606-333, e-mail: shatova-yekaterina@bk.ru

Природный источник металлпорфиринов – это тяжелая нефть, которая содержит большое количество асфальтенов и смол. Порфирины в основном делятся на никелевые ($Ni > V$) и ванадиевые ($V > Ni$).

Наиболее интересным и актуальным является вопрос выделения металлпорфириновых компонентов. Так, концентрация металлов, содержащихся в порфириновых компонентах нефти отдельных месторождений, может быть настолько высока, что её сравнивают с содержанием этих же металлов в рудах [1].

Цель работы – исследовать влияние порфиринов на тяжёлое нефтяное сырьё.

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Поселковского, Ясного и Снежного месторождений, из которых с помощью горячего метода Гольде были выделены асфальтены. Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования. Полученные бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. При облучении ультрафиолетовым светом растворов порфиринов можно увидеть различные интенсивные флуоресцентные свечения, что говорит о наличии разных металлов в каждой аликвоте (Рисунок 1).

Полученные фракции анализировали на спектрофотометре «Sprecord UV-VIS» от 420 до 650 нм. Как видно из рисунка 2 для всех экстрактов нефтей зарегистрировано наличие двух полос поглощения разной степени интенсивности при 530 и 570 нм это подтверждает наличие V и Ni в избыточной концентрации.

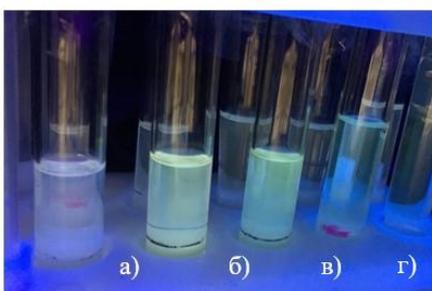


Рисунок 1 – Порфирины при облучении УФ-светом. а) V-содержащие; б) Zr-содержащие; в) Ni-содержащие; г) W-содержащие.

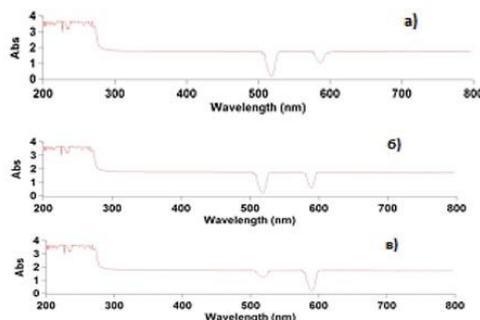


Рисунок 2 – УФ-спектры. а) порфиринов Поселковского месторождения; б) порфиринов Снежного месторождения; в) порфиринов Ясного месторождения.

Количество металлпорфиринов в тяжёлом нефтяном сырье и в их смолисто-асфальтовой части обычно выше по сравнению с лёгкой нефтью. Процесс выделения металлпорфиринов из тяжёлого сырья и нефтяных остатков позволит оптимизировать процессы переработки нефти, а также получать порфириновые концентраты, что в свою очередь делает этот этап не только эффективным, но и экономически выгодным.

Литература:

1. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлпорфирины в науке и практике. Красанд. 2019. 704 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ПОРОД ВЕРХНЕЙ ПОДСВИТЫ УКСКОЙ СВИТЫ (ВЕРХНИЙ РИФЕЙ, ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Т.М. Парфенова^{1,2}, Д.С. Мельник^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3; e-mail: parfenovtm@ipgg.sbras.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

На Южном Урале распространены породы укской свиты. Верхняя ее часть сложена крупными биогермными постройками и массивами осадочных карбонатных и глинисто-карбонатных образований между ними. Возраст укской свиты на основании отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ оценивается древнее, чем 720 Ма [2]. На ее докриогениевый возраст также указывают текстуры “molar tooth” в карбонатных породах [2, 5]. Исследовано органическое вещество (ОВ) укской свиты. Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) составляет 0,01–0,05 % в карбонатных породах и 0,14 % в известковом аргиллите. Выходы битумоида в среднем равны 0,001 %, величины битумоидного коэффициента лежат в интервале 0,7–11,3 %. Насыщенные углеводороды (УВ) битумоидов составляют 19–26 %, ароматические – 4–15 %, сумма смол и асфальтенов – 64–75 %. Таким образом, битумоиды можно отнести к остаточным автохтонным по [1]. Насыщенные УВ проанализированы методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. На хроматограммах ГЖХ и ХМС фракций насыщенных УВ наблюдаются широкие области неразделенных УВ, что характерно для ОВ неопротерозоя [6]. Максимум в распределении нормальных алканов приходится на $n\text{-C}_{17}$. Были обнаружены в следовых и низких концентрациях 12- и 13-монометилалканы. Отношение пристана (Pr) и фитана (Ph) составило 0,7–1,2. Идентифицированы стераны C_{27} , C_{28} и C_{29} . Их соотношение в среднем на уровне 35 %:26 %:39 % соответственно. Величины отношения $C_{29} 20S/(20S+20R)$ обычно равны 0,4; $C_{29} bb/(aa+bb) - 0,44$, отношение диастеранов к регулярным – 0,26–0,31, оно не зависит от состава пород. Среди терпанов зарегистрированы хейлантаны, гопаны и гомогопаны, моретаны. Отношение Ts/Tm в среднем равно 1,0, гомогопанов $C_{35}/C_{34} - 0,8-0,9$, соотношение стеранов $C_{27}\text{-}C_{29}$ к сумме гопанов и гомогопанов $C_{27-31} - 0,5-0,6$. Выводы. 1) Величины отношений Ts/Tm и $C_{29} 20S/(20S+20R)$ указывают на зрелость ОВ, соответствующей «нефтяному окну» [3, 6]. 2) Значения отношений Pr/Ph и гомогопанов C_{35}/C_{34} указывают на отсутствие стратификации водной толщи и сероводородного заражения придонных вод укского морского бассейна [6]. Присутствие гопанов, метилированных, изопреноидных алканов и стеранов указывает на развитие в среде как прокариотических, так и эукариотических сообществ. Отношение стеранов к гопаном в ОВ укской свиты выше, чем в докриогениевых отложениях формаций Hussar, Wallara, Johnnys Creek и других [4]. Это может свидетельствовать о распространении эукариот в укском морском бассейне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00062).

Литература

1. Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. Тр. СНИИГГиМС. вып. 229. 1976. 250 с.
2. Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А., Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Колесников А.В., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. // Литосфера. 2019. 19(5). С. 659.
3. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984. 263 с.
4. Brocks J., Jarrett A., Sirantoine E. et al. // Nature. 2017. V. 548. P. 578.
5. Kuang H.-W., Hu X.-F.J. // Journal of Palaeogeography. 2014. V. 3. N 4. P. 359.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2005. 2nd ed. New York, Cambridge University Press. V. 2. 1155 p.

ГЕНЕРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

З.Р. Насырова¹, Г.П. Каюкова², А.В. Вахин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, Факс: (843) 2924448, e-mail: public.mail@kpfu.ru

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Россия, РТ, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, Факс: (843) 273-18-72, e-mail: arbuzov@iopc.ru

В работе представлены результаты серии экспериментов по преобразованию высокоуглеродистой доманиковой породы Ромашкинского месторождения с содержанием $C_{орг}$ 7 % в среде суб- и сверхкритической воды при температурах 320, 374 и 420 °С и давлениях 17, 24.4 и 24.6 МПа. Органическое вещество кремнисто-глинистой карбонатной доманиковой породы состоит из тяжелой нефти и керогена. Выявлены отличительные особенности в выходах и составах тяжелой нефти из пород в зависимости от температуры экспериментов. Наибольший выход нефти наблюдается в опыте с субкритической водой при 320 °С в результате деструкции смол и более полного извлечения из породы асфальтенов, высокомолекулярных *n*-алканов состава C_{22} - C_{30} и ароматических углеводородов. Сверхкритическая вода при 374 и 420 °С приводит к интенсивному разложению структуры керогена и высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефти путем отрыва алифатических цепей из конденсированных структур, приводящих к образованию низкомолекулярных *n*-алканов ряда C_{12} - C_{21} и углистых веществ типа карбенов-карбоидов.

В составе керогена и высокомолекулярных компонентов остаточной нефти в породах Среднего Поволжья содержатся моносахаридные звенья *n*-алкильных цепей, замещенные спиртовыми, кето- и альдегидными группами, а также длинноцепочечные C_{19} - C_{32} карбоновые кислоты [1, 2]. Воздействие суб- и сверхкритической воды на доманиковую породу приводит к высвобождению, как свободного кислорода, так и кислородсодержащих структурных фрагментов, которые по данным ИК спектроскопии присутствуют во фракциях асфальтенов и карбенов-карбоидов. Структурирование асфальтенов при их карбонизации приводит к снижению их парамагнитных свойств и удалению металлов из структуры порфириновых молекул. В структуре асфальтенов после опыта при 420 °С выявлено расщепление на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ^{14}N , что свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в процессах dealкилирования, деметаллизации и гидрогенизации.

Таким образом, результаты исследований показали, что воздействие суб- и сверхкритической воды на доманиковую высокоуглеродистую породу находит свое отражение не только в углеводородной части продуктов опытов, но и в изменении высокомолекулярных поликонденсированных структур асфальтенов и карбенов-карбоидов, а также их парамагнитных свойств. Преобразование минералов пород приводит к переходу слюды в смешанный слой слюда-монтмориллонит, а также к накоплению микроэлементов Fe, Ni и Zn в составе асфальтенов и карбенов-карбоидов.

Литература

1. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Геология и геофизика. 2009. № 50(7). С. 822.
2. Kawamura K. et al. Organic Geochemistry. 1986. V. 10. № 4–6. P. 1059.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА НЕФТЕЙ НЕНЕЦКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА

Н.А. Красноярова, О.В. Серебренникова, Н.А. Волкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр.

Академический, 4, e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

В российской нефтегазодобывающей отрасли Ненецкий АО один из самых перспективных регионов, являющийся северной частью Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. С целью определения особенностей химического состава были исследованы нефти карбонатных отложений нижней перми и терригенных отложений триаса месторождений Перевозное, Тобойское, Мядсейское и Торавейское, добываемые в юго-восточной части побережья Баренцева моря.

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе нефтей идентифицированы алканы (нормальные и изопреноидные), стераны (регулярные и перегруппированные), терпаны (би-, три-, тетра-, пентациклические) и ароматические углеводороды (УВ). Ароматические УВ представлены бициклическими соединениями, такими как нафталины (C_0), его C_1 , C_2 , C_3 , C_4 замещенные гомологи и бифенилы (C_0 , C_1 , C_2 , C_3), трициклические УВ: флуорены (C_0 , C_1 , C_2 , C_3), фенантрены (C_0 , C_1 , C_2 , C_3) [1–3].

Среди алифатических УВ исследованных нефтей только в нефтях Перевозного, Мядсейского и Торавейского месторождений преобладают алканы нормального строения (80.53, 82.23 и 62.36 % мас. на сумму идентифицированных соединений соответственно). Доля нормальных алканов нефти Тобойского месторождения составляет всего 16.23 %, при этом в ее составе значительно увеличивается доля циклогенсанов до 36.3 %, би- и три- циклических ароматических УВ (36.30, 24.41 и 8.72 % масс. соответственно). Содержание этих соединений в нефтях Перевозного и Мядсейского месторождений в диапазоне 6.30–7.10 % для диалогексанов, 3.30–5.10 % для биаренов и 1.58–1.77 % для триаренов. Торавейское месторождение характеризуется повышенной долей триароматических соединений (5.06 % масс.). В молекулярно-массовом распределении нормальных алканов преобладают легкие гомологи C_{12} – C_{17} , за исключением тобойской нефти, где максимум приходится на C_{23} – C_{25} .

В составе нафталинов и фенантронов УВ преобладают диметилзамещенные структуры. Для триароматических соединений отмечено присутствие ретена во всех образцах нефтей, для биароматических – кадалена в тобойской и мядсейской нефтях. Бифенилы C_1 , C_2 отсутствуют только в нефти Перевозного месторождения. Флуорен и его гомологи метил-, диметил- и триметилзамещенные структуры обнаружены только в тобойской и торавейской нефтях.

Содержание стеранов в нефтях составляет от 0.48 до 0.67 %, только в тобойской нефти их доля увеличивается до 1.34 %. Они представлены регулярными и перегруппированными стеранами (диастеранами). Диастераны отличаются от регулярных стеранов положением метильных заместителей в молекулах. В составе всех образцов преобладают стераны регулярного строения.

В составе пентациклических терпанов (гопанов) идентифицированы трисноргопаны $17\alpha(H)$, $18\alpha(H)$, гопаны (H) $17\alpha H, 21\beta H$, моретаны (M) $17\beta H, 21\alpha H$, диагопан (DH30) $17\alpha(H)$ и гаммацеран (G), среди которых преобладает гопан с 30 атомами углерода в молекуле (H30).

Сесквитерпаны в исследованных нефтях представлены тремя группами изомеров бициклических насыщенных структур (C_{14} – нордриманы, C_{15} – дриманы и C_{16} – гомодриманы), содержащих в качестве боковых заместителей метильные, а в гомодриманах также одну этильную группы. Их максимальное содержание в нефти Тобойского месторождения (3.53 %), в остальных их количество колеблется от 1.10 до 1.59 %.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-03910).

Литература

1. Serebrennikova O.V., Filipova T.Yu., Krasnoyarova N.A. // Petrochemistry. Т. 43. N 3. 2003. P. 163.
2. Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 91.
3. Chirkova D.Yu., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V. // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. N 1. P. 54.

СОСТАВ БИОМАРКЕРОВ НЕФТЕЙ АРЫСКУМСКОГО ПРОГИБА (ЮЖНЫЙ КАЗАХСТАН) И ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Р.К. Мадишева¹, О.В. Серебренникова², Н.А. Краснаярова²

¹Карагандинский Государственный Технический Университет, 100027, Казахстан, Караганды, проспект Н. Назарбаева, 56, e-mail: rimma_kz@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Целью исследования явилось выявление сходства и различия состава нефтей залежей доюрского фундамента и состава нефтей залежей в перекрывающих юрско-меловых осадочных толщах, определение особенностей фациальных условий накопления нефтематеринского вещества на территории Арыскумского прогиба [1], а также их сравнение с ранее исследованными одновозрастными нефтями юго-востока Западной Сибири [2–4].

Исследованы нефти из нижнего мела, нижней юры, палеозоя и протерозоя Арыскумского прогиба Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна. Состав южно-казахстанских и западно-сибирских нефтей проанализирован по единой методике методами газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Определены распределение в нефтях и индивидуальный состав алканов, n-алкилбензолов, нафталинов, фенантронов, хейлантанов, пентациклических тритерпанов и стеранов, рассчитаны геохимические параметры, отражающие особенности условий формирования нефтематеринских отложений. Полученные данные продемонстрировали генетическое единство нефтей из нижнего мела и протерозоя Акшабулакской грабен-синклинали, а также единый генезис нефтей из нижнего мела и палеозоя Аксайской горст-антиклинали и отличие в фациальных условиях накопления нефтематеринских пород на этих территориях.

Нефти, залегающие в отложениях нижнего мела и протерозоя в пределах Акшабулакской грабен-синклинали, отличаются от остальных повышенным содержанием норгопана, указывающем на больший вклад карбонатов в генерировавшие их нефтематеринские породы. Для этих нефтей характерны более низкие величины отношения пристана к фитану, свидетельствующие о формировании исходного органического вещества в менее окислительных условиях, чем на территории Аксайской горст-антиклинали, нефти которой, залегающие в нижнем мелу и палеозое, характеризуются более высоким содержанием гаммацераана и диастеранов, что указывает на повышенную соленость бассейна, представлявшего собой, видимо, засоленную лагуну, в которой отлагалась преимущественно глинистая нефтематеринская толща.

Особенностями состава УВ нефти из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали являются отсутствие в ней хейлантанов и C₂₄ тетрациклического терпана, а также низкая доля стеранов C₂₇, указывающие на незначительный вклад водорослевого материала в исходное нефтематеринское вещество, повышенная доля в составе фенантронов 1,2,6-триметилфенантрена, происхождение которого связывают с наземным источником, максимальное значение отношения пристана к фитану, характеризующее окислительные условия в диагенезе, и очень низкое содержание гаммацераана. По-видимому, нефть из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали генерирована отложениями, сформированными в опресненной дельтовой зоне.

Отличительной особенностью, характеризующей биомаркеры нефтей юры и палеозоя юго-востока Западной Сибири, является присутствие в их составе арилизопреноидов и металлопорфиринов. Содержание арилизопреноидов достигает 87 % от суммы алкилбензолов, а их преобладание свидетельствует о нестабильных фотических бескислородных условиях накопления нефтематеринского вещества в девоне или более ранних периодах на этой территории.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-05-03910.

Литература

1. Paragulgov T.H., Paragulgov H.H., Fazylov E.M., Shabalin L.V. // Regional Geology, Izvestiya NAS RK. 2013. N 2. P. 8.
2. Serebrennikova O.V., Filipova T.Yu., Krasnoyarova N.A. // Petrochemistry. T. 43. N 3. 2003. P. 163.
3. Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 91.
4. Chirkova D.Yu., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V. // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. N 1. P. 54.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИМПОРТНЫХ И РОССИЙСКИХ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ДОБАВОК К НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАМ

В.Н. Манжай, Д.А. Зубарев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Противотурбулентные присадки (ПТП) нашли широкое применение при транспорте углеводородных жидкостей по магистральным трубопроводам, по которым в настоящее время перекачивается ~ 20 % нефти с полимерными добавками. Если на начальном этапе (XX век) такие присадки производились в виде очень вязких концентрированных растворов высокомолекулярных полимеров ($\eta > 1$ Па·с; $C \sim 10$ %, масс.; $M_r > 1 \cdot 10^6$), то в настоящее время (XXI век) нефтеперекачивающие компании используют маловязкие ($\eta < 1$ Па·с) присадки с высоким содержанием ($C_p \sim 30$ %, масс.) гидродинамически активного и сверхвысокомолекулярного полимера ($M_r > 5 \cdot 10^6$). Такие присадки имеют коллоидную форму (суспензия), в которых дисперсионной средой является органическая жидкость, не растворяющая полимер, но хорошо совместимая с нефтью. Для снижения гидродинамического сопротивления и, соответственно энергетических затрат ($DR \sim 50$ %), в нефтепровод дозируется ничтожно малое количество присадки ($C < 10$ г/м³), что делает экономически выгодным применение ПТП в энергосберегающих технологиях трубопроводного транспорта.

Первыми производителями суспензионных присадок были зарубежные компании, но в настоящее время выпуск присадок коллоидной формы освоили и российские производители. В таблице приведены некоторые характеристики отечественных (строки 1–5) и импортных присадок (строки 6–9).

Наименование присадки	$C_{опт.}$, г/м ³	C_p , % масс.	$[\eta]$, м ³ /кг
1. Присадка НИОСТ	5,0	30	2,8
2. Присадка M-Flowtreat	11,0	25	1,8
3. Присадка ТурбулентМастер-8010	8,0	30	2,3
4. Присадка ForeFTA (м.FTA)	6,0	25	2,5
5. Присадка КОЛТЕК ПТН 3170	10,0	20	3,1
<u>Импортные присадки</u>			
6. Присадка Baker	4,0	31	-
7. Присадка Necadd	6,0	30	-
8. Присадка X-Pand	8,0	28	-
9. Присадка Liquid Power	14,0	25	-

Типичной особенностью кривых зависимости величины эффекта энергосбережения (DR , %) от концентрации растворенного полимера (C , г/м³) является наличие максимума при некоторой концентрации ($C_{опт.}$), называемой «оптимальной». Чем меньше численное значение «оптимальной» концентрации, тем эффективнее считается противотурбулентная присадка. Величина $C_{опт.}$ той или иной присадки зависит от содержания полимера (C_p , %) в коллоидной системе и его молекулярной массы, о величине которой можно судить по значению характеристической вязкости $[\eta]$.

Анализ результатов, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что наиболее эффективной присадкой является импортный образец Baker, которому лишь незначительно уступает российский образец НИОСТ. Все остальные образцы, как импортные, так и отечественные, также способны снижать гидродинамическое сопротивление, но их эффективность несколько ниже присадок Baker и НИОСТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № а-15-05-03910).

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЗАКАЧКИ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ НА СОСТАВ ДОБЫВАЕМОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Ю.В. Савиных, Л.Д. Стахина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: yu-sav2007@yandex.ru*

В последнее время все большее внимание уделяется добыче нефти не только из истощенных коллекторов, но и с трудноизвлекаемыми запасами высоковязких тяжелых нефтей. Часто в разработке находятся сложные многопластовые месторождения. Их разработка осложнена тем, что совместная эксплуатация нескольких пластов приводит к извлечению нефти из пород с хорошими фильтрационными свойствами, а менее проницаемые пласты остаются неохваченными. Для современного этапа развития нефтегазового комплекса характерно создание технологий, направленных на разработку этих месторождений. Одними из таких методов повышения нефтеотдачи являются разнообразные композиции, направленные на снижение обводненности продукции, вовлечение в разработку низкопроницаемых коллекторов и доотмыв нефти [1]. Наиболее распространенными физико-химическими методами увеличения нефтеотдачи являются: заводнение с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) с целью доотмыва остаточной нефти или заводнение с использованием растворов полимеров с целью увеличения охвата пласта [2].

В работе представлены данные об изменении группового состава, а также дебита тяжелой нефти Усинского месторождения в процессе двух последовательных закачек композиций поверхностно-активных веществ и полимеров, разработанных в ИХН СО РАН [3]. Полученные результаты показали, что повторная закачка композиций также приводит к увеличению нефтеотдачи с подключением новых целиков залежи и доотмыву нефти из ранее обводненных участков. При этом характерным является значительное увеличение содержания насыщенных углеводородов в добытой нефти.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-03910).

Литература

1. Максutow Р.А., Орлов Г.И., Осипов А.В. // Технологии ТЭК. 2005. № 6. С. 36.
2. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: Недра. 1986. 308 с.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Chertenkov M.V. and Ursegov S.O. // Proceedings of SPE Russian Petroleum Conference. Moscow. October 26-28, 2015. Paper 176703-15 p.

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ДОБЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

Ю.В. Савиных

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: yu-sav2007@yandex.ru

На сегодняшний день осуществление контроля выработки запасов нефти проводится геофизическими и гидродинамическими методами. Но эти методы являются трудоемкими и дорогостоящими, а также не всегда реализуемыми. В качестве альтернативного метода контроля выработки нефти из каждого продуктивного пласта при их совместной эксплуатации возможно использование оптических методов анализа нефти и её компонентов, содержание и характеристики смол и асфальтенов, азоторганических соединений и др. [1–4].

Для контроля разработки Ярегского многопластового месторождения мы использовали спектральные коэффициенты, ГЖХ-анализ и групповой состав проб нефтей. На месторождении 6–17.12.2018 г. проведено 4 закачки гелеобразующей композиции «Галка-С», разработанной в Институте химии нефти СО РАН [5]. Анализ проб нефти, отобранных до начала закачки и в процессе отбора показал, что с 24.12.2018 г. в нефтях повысилось содержание масел (рис. 1 а). Это свидетельствует о подключении в разработку ранее не дренированного участка залежи. Участок этой залежи небольшой, так как через неделю содержание масел упало, а содержание смол и асфальтенов начало возрастать. То есть пошел процесс доотмыва остаточной нефти. Наибольшие изменения при отборе проб в разное время претерпел спектральный коэффициент C_2 , отражающий условное содержание нафтеновых структур ($C_2 = D_{975}/D_{1465}$). Так, увеличение коэффициента C_2 после 24.12.2018 г. (рис. 1 б) показывает, что в добываемой нефти произошло увеличение содержания насыщенных углеводородов. ГЖХ-анализ также показал увеличение содержания n-парафинов в период с 24 по 31.12.2018 г. Таким образом, использованный комплекс методов анализа позволяет оперативно проводить контроль разработки многопластового месторождения.

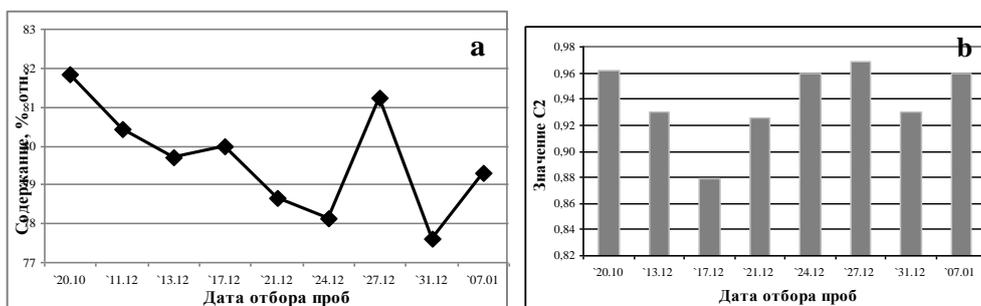


Рисунок 1 – Содержание масел в пробах нефти (а), спектральные коэффициенты проб нефти (б)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-03910).

Литература

1. Девликамов В.В. Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М.: Недра. 1970. 160 с.
2. Телин А.Г. // Технологи ТЭК. 2004. № 5. С. 74.
3. Якубов М.Р., Якубова С.Г., Петрова Л.М. // Технологи ТЭК. 2007. № 1. С. 34.
4. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. // Известия ВУЗов. Нефть и газ. 2010. № 6. С. 92.
5. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. // Oil & Gas Science and Technology. 2008. V. 63. N 1. P. 37.

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ПАВ МФК-1 ПРИ ВЫТЕСНЕНИИ НЕФТИ ВОДОЙ СКВАЖИНАМИ В ВИДЕ РАЗНЕСЕННОГО ДИПОЛЯ

В.И. Пеньковский¹, Н.К. Корсакова¹, Л.К. Алтунина², В.А. Кувшинов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 15, e-mail: penkov@hydro.nsc.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, e-mail: alk@ipc.tsc.ru

Опыт разработки месторождений вязкой нефти методом заводнения показывает, что основной причиной низкой нефтеотдачи пластов являются вязкостная неустойчивость фронта вытеснения нефти менее вязкой водой, в результате которой значительная часть нефти остается в пласте в форме неподвижных включений – макро- и микро-ганглий (целиков), находящихся в динамическом равновесии с потоком вытесняющей воды [1, 2]. На стадии потери связности нефтяного поля главенствующими факторами нефтевытеснения становятся физико-химические процессы и капиллярные явления, зависящие от состояния внутренней поверхности порового пространства породы и свойств жидкостей. На этой стадии разработки месторождения эффективным методом увеличения нефтеотдачи является закачка нефтевытесняющих композиций ПАВ.

В данной работе использована гидродинамическая модель из двух скважин с равными по величине, но разными по знаку дебитам, расположенных на заданном расстоянии друг от друга в неограниченном по протяженности пласте. Такая модель является разнесенным диполем, в котором скорость потенциального фильтрационного течения жидкости убывает обратно пропорционально квадрату расстояния от центра диполя. Модель позволила получить оценки размеров целиков нефти в зависимости от характеристик режима нефтевытеснения в расчетной области пласта с гарантированной точностью вычислений.

На плоской физической модели пласта, реализующей схему разнесенного диполя, проведены эксперименты по увеличению нефтеотдачи композицией ПАВ МФК-1, разработанной в Институте химии нефти СО РАН [3]. Изучены два варианта инъекции реагента: через дополнительную скважину, расположенную на оси диполя, и введением реагента через нагнетательную скважину. Параллельно проведены фильтрационные эксперименты по нефтевытеснению на объемной неоднородной модели пласта.

В результате экспериментов установлено, что композиция МФК-1 способствует коалесценции ганглий и целиков нефти и вовлечению их в общий поток флюидов. Тем самым увеличивается коэффициент нефтеотдачи пласта. Закачка реагента в нагнетательную скважину значительно увеличивает ее приемистость и, как следствие, повышает эффективность процесса нефтевытеснения.

Исследование частично профинансировано РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Данаев Н.Т., Корсакова Н.К., Пеньковский В.И. Многофазная фильтрация и электромагнитное зондирование скважин. Алматы: Изд. «Эверо». 2014. 277 с.
2. Penkovsky V.I., Korsakova N.K., Kuvshinov V.A., and Altunina L.K. Oil Recovery Enhancement by Wave Stimulation and Treatment with an Oil-Displacing Composition of Bottomhole Formation Zone // AIP Conference Proceedings. 2051. 020233 (2018).
3. Filatov D.A. Thermobaric studies of multifunctional composition based on surfactants / D.A. Filatov, E.A. Rozhdestvenskiy, and L.K. Altunina // Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, Tomsk, October 1–5, 2019. – AIP Conference Proceeding. V. 2167 (1). P. 020100.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОПРОВОЖДЕНИЯ ТРУБОПРОВОДА В ОСЛОЖНЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПО ПОПЛАВКАМ

Ю.А. Никулина, П.В. Бурков

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 606-444, e-mail: yan22@tpu.ru

Значительный потенциал энергетических ресурсов России сосредоточен в Охотском море на востоке страны. Всего на шельфе Сахалина открыто 16 месторождений, в разработке находятся 6 [1]. ПДК позволяют осваивать глубоководные и круглогодично разрабатывать арктические месторождения, значительно быстрее, по сравнению с морскими платформами, выводить месторождения на проектную мощность и повышать безопасность (в том числе экологическую) проектов [2]. По средствам автономных подводных необитаемых аппаратов (АНПА) возможен непрерывный мониторинг нефтяных месторождений, что могло бы повысить надежность данных систем добычи нефти, за счет того, что АНПА будет иметь возможность передавать данные о комплексном состоянии оборудования подводных нефтяных и газовых месторождений в режиме онлайн трансляции. В случае разного рода повреждений будет возможность оперативно ликвидировать отказ с минимальными потерями продукта, а также минимизировать ущерб окружающей среде.

В данной статье предложен метод ультразвуковой передачи данных под водой на основе технологии МИМП (Множество излучателей, множество приёмников или МИМО – Multiple Input-Multiple Output). Такой подход позволит реализовать многоканальную передачу данных в воде и существенно увеличить скорость передачи информации.

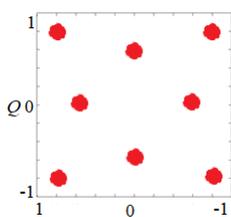


Рисунок 1 – Амплитудно-фазовые значения восьми различных кодов на комплексной плоскости

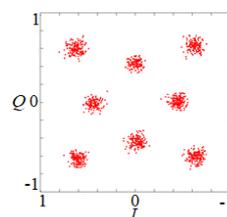


Рисунок 2 – Восстановленные амплитудно-фазовые значения восьми различных кодов на комплексной плоскости с учетом неоднородности среды

Данное моделирование проводилось в среде Mathcad. На рисунке 2 представлен результат численного моделирования передачи и приёма сигналов в воде на расстояние 5 метров с учётом неоднородности среды. Так как границы каждого облака (нашем случае, все возможные варианты восстановления исходного сообщения) различимы, можем говорить о хорошей точности восстановления и о правильности данного метода. По результатам моделирования установили, что связь под водой при учете неоднородности будет более стабильна и точна.

Без сомнения, развитие морской добычи углеводородов – есть важнейший фактор развития отечественной нефтегазодобывающей отрасли и гарантия энергетической безопасности страны. Надежность – является основным показателем нефтедобывающих комплексов. Одним из вариантов повышения надежности, может быть улучшение процесса мониторинга, по средствам АНПА, который имел бы возможность передавать данные о состоянии подводного добычного комплекса в режиме онлайн трансляции.

Литература

1. Кроха В., Шибакин С. // Газовая промышленность. 2016. № 1. С. 93.
2. Мансуров М., Островская В. // Деловой журнал Neftegaz.RU. 2017. № 8. С. 42.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ СВАЙНОГО ОСНОВАНИЯ ПРОМЫСЛОВОГО ТРУБОПРОВОДА В КРИОЛИТОЗОНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

А.Э. Волков, А.А. Марина, П.В. Бурков

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет",
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 606-444,
e-mail: A_E_Volkov@inbox.ru*

Возведение промышленных газонефтепроводов в многолетнемерзлых грунтах (ММГ) сопровождается рядом геокриологических факторов (криогенное пучение грунтов, процессы термоэрозии, проваливание грунта из-за оттаивания ледяных включений (линз)), но главный фактор – нарушение устойчивого положения трубопровода. Оттаивание вечномерзлых грунтов, окружающих промышленный газонефтепровод, происходит из-за теплового взаимодействия с атмосферой и свайным основанием, так происходит образование ореола оттаивания вокруг промышленного газонефтепровода или сезонное оттаивание грунтов, которое отрицательно влияет на эксплуатационную надежность газонефтепроводов из-за потери устойчивости литотехнической системы и оказывает воздействие на безаварийную работу трубопровода. Свайное основание является одной из самых ответственных частей надземных газонефтепроводных систем. На него ложится основное усилие от промышленного газонефтепровода, которое по несущим конструкциям передается грунту. В связи с этим рассматривается тепловое взаимодействие свайного основания с многолетнемерзлыми грунтами. Целью исследования ставится повышение эксплуатационной надежности свайного основания с применением жидкой теплоизоляции. При выборе теплоизоляционного материала важно учитывать свойства покрытия в зависимости от условий сооружения нефтепровода и экономической эффективности. По результатам расчета экономической эффективности наиболее предпочтительным оказалось использование сверхтонкой жидкой теплоизоляции, обладающей устойчивостью к атмосферным воздействиям, в качестве изоляции опоры трубопровода от солнечного излучения и, следовательно, теплового воздействия на многолетнемерзлый грунт. В исследовании проведен прогноз теплового поля многолетнемерзлого грунта [2] со свайным основанием без теплоизоляции и с нанесенной сверхтонкой жидкой теплоизоляцией для снижения теплового воздействия опоры на грунт. Моделирование проведено в ПК Frost 3D. С помощью моделирования проводилось определение ореола оттаивания грунта вокруг свайного основания из-за теплового воздействия, которое обусловлено атмосферным нагревом. По результатам проведения прогноза тепловых режимов многолетнемерзлых грунтов в условиях теплового влияния от свайного основания установлено, что опора оказывает значительное тепловое воздействие на многолетнемерзлый грунт и применение жидкой теплоизоляции способствует уменьшению размера ореола оттаивания. Для расчета функции надежности [1] используются результаты прогноза в ПК Frost 3D. По итогам расчета выявлено, что функция надежности свайного основания, покрытого жидкой теплоизоляцией, выше, чем без теплоизоляции, также повышается вероятность безаварийной работы трубопровода. Следовательно, доказана эффективность применения жидкой теплоизоляции свайного основания для повышения эксплуатационной надежности и уменьшения теплового воздействия на многолетнемерзлый грунт.

Литература

1. Бурков П.В. // Вестник ТГАСУ. 2018. № 6. С. 115.
2. Павлов В.В. // Нефть и газ. 2014. № 2. С. 73.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ГАЗОПРОВОДА

Е.С. Терентьев, П.В. Бурков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: Gakonya5190@mail.ru

Общая протяженность газотранспортной системы РФ свыше 180 тыс. км магистральных газопроводов. В этой системе тройники являются не только одной из наиболее часто используемых деталей, но и наиболее подвержены разрушению. При этом, определение напряженно-деформированного состояния (НДС) является основным критерием безопасной эксплуатации газопроводов [1].

Расчет НДС трубопроводных конструкций магистрального газопровода методами строительной механики не позволяет произвести точный анализ и оценку этих объектов. Для исследования процесса нагрузок на трубопровод в САПР Autodesk Inventor применен метод компьютерного моделирования [2].

Смоделирован коррозионный дефект. По результатам (Рисунок 1) эквивалентные напряжения по Мизесу при глубине дефекта 1,3 мм – незначительны. Максимальное повышение напряжений – 168,9 МПа, гораздо меньше предела текучести материала газопровода (9Г2С) $\sigma_T = 345$ МПа. Выявлено, что полученные значения точно интерпретируют ситуацию (полученные значения соотносятся с напряжениями, рассчитанными по нормативно-технической документации).

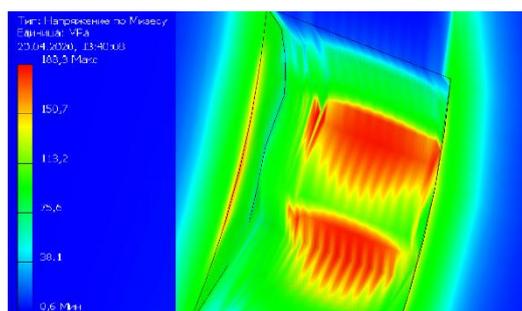


Рисунок 1 – Расчет НДС дефектного участка

Помимо моделирования процесса нагрузок дефектного участка, данная процедура была проведена для тройника без дефектов. В результате проведенного анализа сделан вывод о том, что области с наибольшими значениями напряжений и деформаций являются допустимыми.

Таким образом, проведение моделирования НДС участка газопровода дает адекватную оценку, что подтверждается расчетами согласно нормативно-технической документации. При этом, используя данную методику расчета, нельзя определить точные значения критических напряжений. Моделирование позволяет определить значения напряжений, с учетом влияния дефекта на общее состояние напряжений участка газопровода.

Внутритрубная диагностика совместно с моделированием НДС наиболее опасных участков могут дать более полное и точное представление о дефекте, спрогнозировать дальнейшее развитие разрушений [3].

Литература

1. Рудаченко А.В., Саруев А. Л. Исследования напряженно деформированного состояния трубопроводов. Томск: изд. ТПУ. 2011. 119 с.
2. Бурков П.В., Буркова С.П. Компьютерное моделирование технологий в нефтегазовом деле. Томск: изд. ТПУ. 2012. 143 с.
3. Р 51-31323949-42-99. Рекомендации по оценке дефектных участков газопроводов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ НЕФТЕЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: sric@ipc.tsc.ru

Нефти с высоким содержанием смол и асфальтенов относятся к трудноизвлекаемым запасам, наиболее полная информация о свойствах которых имеется в созданной в Институте химии нефти СО РАН глобальной базе данных (БД) по физико-химическим свойствам нефтей мира. Повышение эффективности добычи и переработки нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол требует совершенствования существующих и создания принципиально новых технологий, что и определяет важность и актуальность изучения свойств и закономерностей пространственного распределения таких нефтей. Многолетний опыт использования БД показал ее эффективность в проведении комплексного анализа физико-химических свойств нефтей в зависимости от их географического местоположения, глубины залегания и др.

В БД в настоящее время представлено 33900 образцов из 6373 месторождений 195 нефтегазоносных бассейнов мира. Общая характеристика информации в БД, использованной в исследованиях свойств нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов, дана в приведенной ниже таблице.

Таблица 1 – Число описаний высокоасфальтеновой и высокосмолистой нефтей в БД

Тип нефти	Объем выборки из БД	Количество нефтегазоносных бассейнов	Количество месторождений
Высокоасфальтеновая (содержание асфальтенов более 10 %)	494	48	237
Высокосмолистая (содержание смол более 13 %)	2615	60	825

Проведенный анализ показал, что основные мировые запасы нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов размещаются в Канаде, России и Венесуэле. Анализ распределения запасов высокоасфальтеновых и высокосмолистых нефтей позволил установить, что почти 94 % российских запасов данных нефтей сосредоточено в трех основных российских нефтегазоносных бассейнах – Волго-Уральском, Западно-Сибирском и Тимано-Печорском. Показано, что из них наибольшими запасами указанных типов нефти (около 51 %) обладает Волго-Уральский бассейн и почти 40 % их сосредоточено в Западно-Сибирском бассейне.

На основе статистических исследований установлено, что высокоасфальтеновые и высокосмолистые нефти характеризуются повышенными плотностью и вязкостью, высоким содержанием серы, азота и кислорода, а также ванадия и никеля. Выявлены закономерности изменения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов в зависимости от возраста отложений, глубины и литологических характеристик коллекторов.

На основе информации из БД построены карты нефтегазоносных бассейнов, отображающие закономерности размещения месторождений с высокоасфальтеновыми и высокосмолистыми нефтями на территории бассейнов и позволяющие выявлять районы преимущественной локализации запасов рассматриваемых нефтей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46. 2.3), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-05-28080).

ДОБАВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ *n*-ПАРАФИНОВ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

А.М. Орлова, М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, e-mail: orlovaalina41@gmail.com

На сегодняшний день, наиболее эффективным способом получения зимних и арктических марок дизельного топлива (ДТ), удовлетворяющих требованиям [1], является вовлечение депрессорных присадок. Эффективность действия депрессорных присадок во многом зависит от состава топлива. Присутствие *n*-парафинов в топливах значительно ухудшает их низкотемпературные свойства, в то время как формирование первых кристаллов *n*-парафинов запускает действие низкотемпературных присадок [2].

Целью данной работы является исследование целесообразности добавления небольших количеств тяжелых *n*-парафинов для повышения эффективности действия депрессорных присадок.

Таблица 1 – Исходные данные

Низкотемпературные свойства образца ДТ		Концентрация присадки (Ad), на 100 мл ДТ, мл	Концентрация тяжелых <i>n</i> -парафинов (П), % мас.		
ПТФ, °С	<i>T</i> _з , °С		0,05	0,1	0,25
-5	-16	0,26			

Методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Chromates-Crystal 2000 был определен углеводородный состав используемых тяжелых *n*-парафинов, которые были выделены методом вымораживания из образца вакуумного газойля: содержание *n*-парафинов *C*₂₀₊ – 54,92 % мас., содержание *n*-парафинов *C*₃₀₊ – 7,71 % мас.,

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей ДТ с присадкой с добавлением и без добавления тяжелых *n*-парафинов представлены на Рисунке 1 (*T*_з – температура застывания, ПТФ – предельная температура фильтруемости).

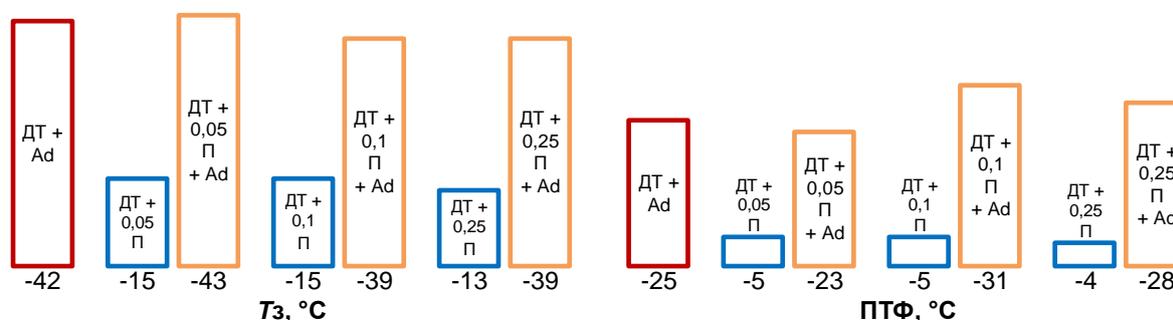


Рисунок 1 – Низкотемпературные свойства исследуемых смесей

Как можно видеть из данных, представленных на рисунке 1 добавление небольшого количества (0,25–0,10 % мас.) тяжелых *n*-парафинов повышает эффективность действия депрессорной присадки в отношении ПТФ ДТ (на 3 °С и 6 °С соответственно), что является перспективным для получения низкозастывающих марок топлива.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-48-703025) и Томской области в рамках научного проекта.

Литература:

- ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». URL: <http://vsegost.com>.
- Orlova A., Bogdanov I., Nikonova N.P., Kirgina M.V. // Petroleum and Coal. 2020. Vol. 62. Issue 1. P. 142.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВЛЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 180–240 °С НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

Я.П. Морозова, И.А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: yanamorozova@mail.ru

Ежегодной рост объемов потребления дизельного топлива (ДТ), связан с его широким применением. При этом из-за суровых климатических особенностей отдельных регионов нашей страны, возникает потребность именно в зимних и арктических марках ДТ.

Наиболее эффективным и рентабельным способом достижения требуемых низкотемпературных характеристик зимних и арктических марок ДТ является введение присадок. Однако, учитывая специфический механизм взаимодействия низкотемпературных (депрессорных) присадок с углеводородами, входящими в состав ДТ, возникают случаи, в которых присадки не приносят ожидаемого улучшения низкотемпературных характеристик. Также возможна обратная ситуация, когда наличие определенных углеводородов в составе ДТ усиливает эффект от использования депрессорной присадки [1].

В данной работе для исследования влияния добавления дизельной фракции (ДФ) с пределами выкипания 180–240 °С на эффективность действия депрессорной присадки были приготовлены смеси прямогонного ДТ с присадкой (индекс Ad) и различными концентрациями ДФ 180–240 °С. Также была приготовлена смесь без добавления ДФ 180–240 °С, а только с добавлением присадки. Для полученных смесей были определены следующие низкотемпературные свойства: температура помутнения ($T_{п}$), температура застывания ($T_{з}$) и предельная температура фильтруемости (ПТФ). Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения низкотемпературных свойств смесей

Смесь	$T_{п}$	ПТФ	$T_{з}$	Изменение низкотемпературных свойств при добавлении ДФ к смеси ДТ с присадкой		
				$T_{п}$	ПТФ °С	$T_{з}$
ДТ + Ad	-6	-25	-36	0	0	0
ДТ + 1% ДФ + Ad	-6	-20	-37	0	↑5	↓1
ДТ + 3% ДФ + Ad	-5	-15	-36	↑1	↑10	0
ДТ + 5% ДФ + Ad	-6	-20	-35	0	↑5	↑1
ДТ + 10% ДФ + Ad	-6	-19	-36	0	↑6	0

Из результатов, представленных в Таблице 1, следует, что увеличение содержания ДФ в смеси приводит к снижению эффективности действия присадки в отношении ПТФ. Присадка не оказывает влияния на $T_{п}$ и $T_{з}$ всех смесей (изменение температур ± 1 °С находится в пределах погрешности экспериментальных методов определения данных свойств).

Полученные результаты согласуются с представлениями и механизме действия депрессорных присадок. Добавление ДФ 180–240 °С уменьшает содержание в ДТ высококипящих (легкозастывающих, тяжелых) компонентов, которые быстро кристаллизуются, а так как депрессорные присадки могут начать действовать только при образовании первых кристаллов n-парафинов, то присутствие присадки в данном случае не приносит результата. ПТФ с добавлением ДФ ухудшается поскольку присадка не успевает вступить во взаимодействие со всем образовавшимся мелкими кристаллами n-парафинов, но их количества достаточно для того, чтобы забить стандартный фильтрующий элемент.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-48-703025 и Томской области.

Литература:

1. Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 11. С. 37.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРИОРИТЕЗАЦИЯ ВНУТРИПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

В.В. Севостьянов, П.В. Бурков

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 606-444, e-mail:

vvsevastyanov@mail.ru

Внутрипромысловые трубопроводы (ВПТ) являются неотъемлемой частью добычи углеводородов, осуществляя транспортировку нефтегазосодержащей жидкости от кустовых площадок до объектов подготовки. Согласно документу по эксплуатации ВПТ «ФНИП № 515 от 30.11.2017 г. «Правила безопасной эксплуатации внутрипромысловых трубопроводов» [1], основным этапом оценки технического состояния является проведение ревизии, включающее в себя множество этапов от визуального осмотра трубопровода до проведения внутритрубной диагностики. Периодичность ее проведения самостоятельно устанавливают эксплуатирующие организации. На данный момент отсутствует унифицированный комплексный подход к установлению периодичности проведения ревизий и перечня объектов, подлежащих ей. При большой протяженности ВПТ качественная оценка технического состояния и прогнозирование безотказной работы во время эксплуатации становится трудновыполнимой задачей в силу большого количества воздействующих факторов.

Предлагаемая система технической приоритезации рисков ВПТ основана на матричной оценке вероятности возникновения инцидента и тяжести его последствий. Вероятность учитывает данные о фактической аварийности, наличии дефектов, неустраненных хомутах, оценку остаточного ресурса, проектные решения, наличие внутренней и внешней изоляции и т.д. [2, 3]. Все эти показатели объединяются в 5 комплексных параметров: фактическое число инцидентов или остаточный ресурс; диагностика; внутренняя защита; внешняя защита; дефекты. Каждый параметр имеет относительную оценку и показатель весомости, которые путем произведения дают относительную оценку. Максимальное относительное значение вероятности инцидента 10 и в матрице на рисунке 1 учитывается по оси абсцисс.

10	С	В	В	В	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
9	С	В	В	В	В	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
8	С	С	В	В	В	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
7	С	С	С	В	В	В	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
6	С	С	С	С	В	В	В	ОВ	ОВ	ОВ
5	Н	С	С	С	С	В	В	В	В	ОВ
4	Н	Н	С	С	С	С	В	В	В	В
3	Н	Н	Н	С	С	С	С	В	В	В
2	Н	Н	Н	Н	С	С	С	С	В	В
1	Н	Н	Н	Н	Н	С	С	С	С	С

Рисунок 1 – Матрица рисков трубопроводной системы

Оценка тяжести последствий учитывает также множество показателей, объединяемые в комплексные параметры: объем транспорта продукта, экологическая значимость, наличие сероводорода, транспортируемый продукт, важность участка, давление. В зависимости от предназначения трубопровода (нефтепровод, газопровод, водовод) параметры изменяются. Показатель откладывается по оси ординат и определяет тяжесть возможных последствий.

В результате оценки трубопроводы ранжируются, приобретают категорию риска, которая характеризует необходимую периодичность проведения ревизии и дает относительную оценку надежности объектов системы.

Литература

1. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасной эксплуатации внутрипромысловых трубопроводов» № 515 от 30.11.2017 г.
2. СП 366.1325800.2017 Промысловые трубопроводы. Оценка технических решений на основе анализа риска.
3. М-01.02.04-02 Методический документ. Приоритезация рисков промысловых трубопроводов для формирования программ надежности.

ОБОСНОВАНИЕ РЕСУРСА БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЫ ПОСЛЕ ЕЁ МОДЕРНИЗАЦИИ

О.А. Курасов, П.В. Бурков

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 606-444, e-mail:*

olegakurasov@gmail.com

Процессы старения и деградации, происходящие в конструкционных материалах и элементах газопроводов (коррозия, эрозия, распространение трещин и т.д.), приводят к развитию различных геометрических дефектов, влияющих на общие характеристики работоспособности эксплуатируемых и перспективных объектов газотранспортных систем (ГТС). В связи с этим возникает необходимость получения информации о размерах таких дефектов и их состояниях на каждом из временных этапов.

Основной задачей технической диагностики и мониторинга состояния объектов ГТС, испытывающих постоянные природно-климатические и эксплуатационные нагрузки, является своевременная оценка технического состояния газопроводов при их функционировании в пределах заданных проектных режимов работы и параметров. Результаты контроля и испытаний служат основой для оценки остаточного ресурса трубопровода и выбора наиболее эффективного типа технического обслуживания и ремонта [1].

В соответствии с принципом предупреждающего технического обслуживания опасных производственных объектов, категория «условных предельных состояний», – переходов от исходных штатных к предельным состояниям, – может охватывать условия, реализация которых не обязательно требует использования по прямому назначению или вывода из эксплуатации элементов ГТС. Эти состояния служат «уровнями», которые запускают ряд мероприятий, направленных либо на техническое перевооружение эксплуатируемых объектов ГТС, либо на поддержание их технического состояния и целостности. Комплексные подходы по нормированию и управлению функционированием объектов ГТС направлены на оптимизацию этих «уровней» путем изучения вероятностей достижения предельных состояний несущих элементов рассматриваемых объектов. Оценка вероятности возникновения отказов и аварийных ситуаций является ключом к обеспечению безопасности, прочности и ресурса объектов ГТС [2].

Определение оставшегося времени достижения объектом определенного критического или предельного состояния позволяет оптимизировать временные и стоимостные затраты на обслуживание и ремонт ГТС, не создавая необоснованных рисков нарушения их целостности, и принимать обоснованные управленческие решения о выборе критериев критического или предельного состояния (отказ, авария или катастрофа) для проектных, запроектных и гипотетических ситуаций [3].

В статье приводится анализ обеспечения сроков безопасной эксплуатации проектируемых опасных производственных объектов ГТС путем количественного метода оценки показателей рисков и безопасности по параметрам прочности, ресурса и живучести.

Работа выполнена по проекту РФФИ (грант № 12-08-90026).

Литература

1. Махутов Н.А., Гаденин М.М., Печёркин А.С., Красных Б.А. // Безопасность труда в промышленности. 2020. № 1. С. 7.
2. Махутов Н.А., Гаденин М.М. // Вести газовой науки. 2018. № 2(34). С. 109.
3. Махутов Н.А., Абросимов Н.В., Гаденин М.М. // Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз. 2013. № 3. С. 46.

БИОДЕСТРУКЦИЯ ВЯЗКИХ НЕФТЕЙ ЛАБАГАНСКОГО И ИНЗЫРЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В.С. Овсянникова, А.Г. Щербакова, Е.А. Ельчанинова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр.

Академический, 4, факс (3822) 491-457, e-mail: varja@ipc.tsc.ru

В настоящее время большое внимание уделяется освоению нефтяных месторождений Арктики. В Арктической зоне России находятся 78 месторождений вязких и тяжелых нефтей Западно-Сибирского и Тимано-Печорского бассейнов, в т.ч. Русское, Северо-Комсомольское, Новопортовское, Комсомольское, Вынгапуровское, Западно-Мессояхское, Тазовское, Наульское, Ярегское, Медыньское-Море, Приразломное, Торавейское.

В данной работе исследованы особенности биодegradации нефтей Лабаганского и Инзырейского месторождений Тимано-Печорской НПП аборигенной микрофлорой для оценки перспектив разработки микробиологических методов повышения нефтеотдачи. Пластовая микрофлора была представлена родами *Bacillus*, *Rhodococcus* и *Pseudomonas*.

Моделировали биодеструкцию нефти (1 %) в жидкой минеральной среде в присутствии кислотной композиции ГБК (0,5 %) в течение 45 суток. Стимулирующий эффект композиции ГБК на численность микрофлоры отмечен на 7–14 и 4–35 сутки опыта при деструкции нефти Лабаганского и Инзырейского месторождений соответственно (рисунок).

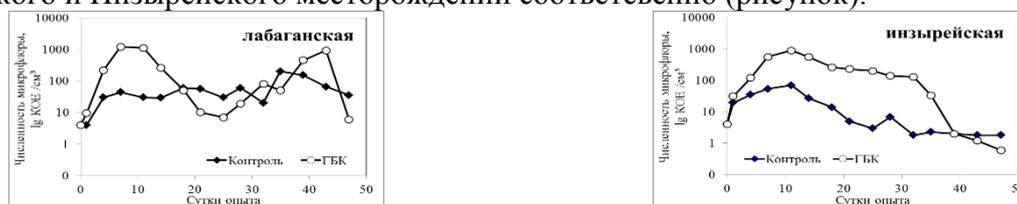


Рисунок – Динамика численности микрофлоры при биодеструкции Арктических нефтей

В структурном составе нефтей отмечено снижение доли насыщенных структур относительно ароматических (рост C_1 , снижение C_2 , A_4), изменение соотношения би- и триаренов (A_1 , A_3), рост окисленности (C_0) (таблица), наиболее выраженные для инзырейской нефти с ГБК. По данным хромато-масс-спектрометрии, после биодegradации в групповом составе масел увеличилась доля n-алканов и нафтеноаренов, снизилась доля циклических и ароматических УВ. Эффект был заметнее в контрольных вариантах.

Таблица – Изменение структурного состава хлороформенного экстракта и группового состава масляной фракции Арктических нефтей при биодegradации в присутствии композиций для увеличения нефтеотдачи (в % отн.)

Спектр. коэфф., группы УВ	лабаганская			инзырейская		
	исх.	контроль	ГБК	исх.	контроль	ГБК
$C_1=D_{1610}/D_{725}$	0,831	0,952	0,975	0,458	0,515	0,538
$C_2=D_{750}/D_{725}$	0,891	0,863	0,868	0,656	0,637	0,632
$C_3=D_{720}/D_{1380}$	0,271	0,246	0,254	0,362	0,382	0,375
$A_1=D_{825}/D_{750}$	0,948	0,963	0,977	0,839	0,840	0,870
$A_2=D_{875}/D_{725}$	0,605	0,642	0,647	0,403	0,415	0,437
$A_3=D_{825}/D_{875}$	1,397	1,295	1,310	1,365	1,287	1,257
$C_0=D_{1710}/D_{1380}$	0,014	0,164	0,168	0,062	0,150	0,156
n-Алканы	72,63	76,55	75,22	85,83	88,34	86,87
Арены	14,37	12,44	12,18	9,80	7,81	8,86
Цикланы	7,13	6,00	7,16	2,01	1,98	1,89
ГОС	3,30	2,94	2,96	1,46	1,06	1,56
Нафтеноарены	0,85	0,48	0,70	0,19	0,12	0,17

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-05-03910).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ИХ ДИСПЕРСНОСТЬ

И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: nebogina@ipc.tsc.ru

Длительная эксплуатация нефтяных месторождений и заводнение нефтеносных пластов приводит к образованию водонефтяных эмульсий, обладающих высокими значениями вязкости и устойчивости. Реологические характеристики образованных эмульсий и их устойчивость напрямую зависят от размеров частиц их дисперсной фазы. Как известно, физико-химические свойства нефти и воды, а также условия образования эмульсий оказывают значительное влияние на размеры капель.

Цель данной работы заключалась в исследовании реологических свойств и дисперсности водонефтяных эмульсий различной степени обводненности в зависимости от температуры их формирования. Анализ микрофотографий показывает, что увеличение содержания водной фазы способствует увеличению числа капель воды, как в самих эмульсиях, так и в их асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО). В эмульсиях, сформированных при 10, 20 и 40 °С, и их осадках средний диаметр капель воды изменяется незначительно. Однако в эмульсиях, сформированных при 60 °С, средний размер капель больше, чем средний диаметр капель в их осадках.

Согласно рисунку 1 для всех исследуемых водонефтяных эмульсий и их осадков характерно увеличение среднего диаметра капель воды в 1,5 – 2 раза при повышении температуры формирования до 60 °С.

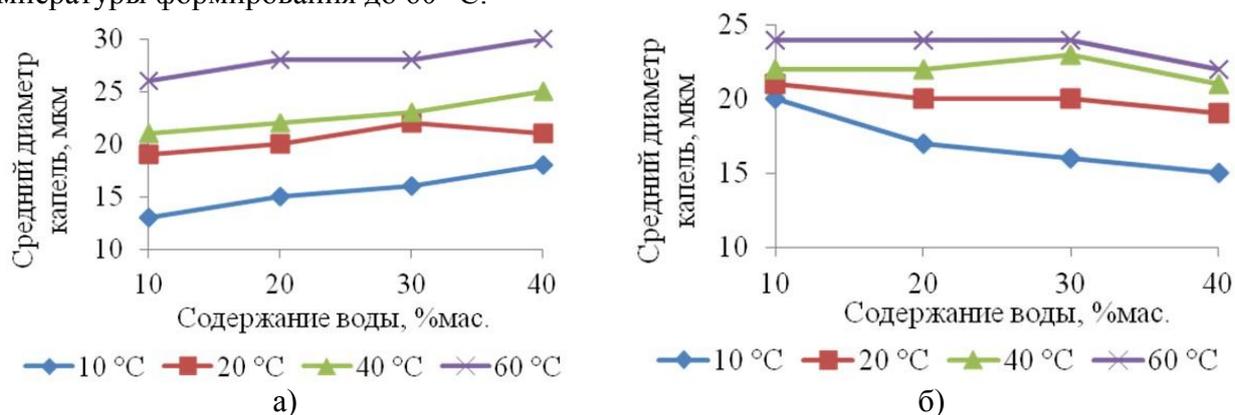


Рисунок 1 – Средний диаметр капель воды: а) эмульсий при различных условиях формирования; б) АСПО эмульсий

С увеличением содержания воды средний диаметр капель незначительно увеличивается при всех температурах формирования. Таким образом, увеличение температуры формирования и доли водной фазы эмульсий приводят к росту среднего диаметра капель воды, что может способствовать снижению устойчивости водонефтяной системы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.3), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90030).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЯХ, ОСАДКАХ И ОТЛОЖЕНИЯХ

С.В. Суховерхов, В.Б. Логвинова

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159Д,
e-mail: svs28@ich.dvo.ru*

Присутствие воды в нефти существенно усложняет ее транспортировку по трубопроводам и переработку. Наличие воды в нефти приводит к увеличению вязкости, образованию с водой эмульсий, осадков и отложений в различных нефтеприемных и нефтетранспортирующих устройствах. Такие осадки и отложения часто называют нефтешламами. Они представляют собой сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефти или нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка), солей, воды, реагентов буровой и нефтепромысловой химии, различных технологических добавок. Одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам нефтешламов практически не встречается.

Важной практической задачей является определение содержания воды в нефтесодержащих эмульсиях, осадках и отложениях. В нефти и нефтепродуктах воду часто определяют по ГОСТ 2477-2014 отгоняя с толуолом или другим несмешивающимся с водой растворителем. В отработанных нефтепродуктах воду определяют по ГОСТ 26378.1-2015 с использованием экзотермической реакции обезвоженной серноокислой меди с содержащейся в нефтепродукте водой. Однако данный метод практически неприменим для нефтесодержащих отложений с высоким содержанием воды, отложений сложного состава, при наличии в составе отложений растворенных солей из морской воды.

В ИХ ДВО РАН разработан метод определения содержания воды практически в любых нефтесодержащих эмульсиях, осадках и отложениях. Содержание воды в нефтесодержащих эмульсиях и отложениях определяют по величине теплового эффекта экзотермической реакции безводного сульфата меди с содержащейся в пробе водой. Однако в отличие от ГОСТ 26378.1-2015 используют не табличные данные, а данные калибровочного графика, полученные с помощью эталонных проб эмульсии или отложений с известным содержанием воды. Температуру в ходе реакции гидратации измеряют до того момента, когда она перестает расти или начинает уменьшаться, и отмечают ее максимальное значение. Вычисляют разность между начальной температурой пробы и ее измеренным максимальным значением и находят концентрацию воды по калибровочному графику.

В большинстве случаев для построения калибровочного графика готовят эталонные пробы, содержащие 0,5–6,0 масс. % воды с растворенными веществами, аналогичными обнаруженным в воде исследуемой пробы, 9,0–11,0 масс. % песка, остальное – нефть или нефтепродукты. Калибровочная кривая линейна только при содержаниях воды в определенных узких пределах. Для определения более высоких содержаний воды по калибровочной кривой необходимо разбавление исследуемой пробы нефтепродуктом, не содержащим воды (керосин, дизельное топливо или нефть). Из-за того что консистенция и неоднородность анализируемого материала не всегда позволяет с достаточной точностью взять одинаковую навеску для проведения анализа, во многих случаях навеску исследуемой пробы доводят добавлением нефтепродукта до 100 г и анализируют, а затем при определении в исходной пробе количества воды учитывают степень ее разбавления.

Метод обеспечивает возможность корректирования качественного и количественного состава эталонных проб в соответствии с типом и составом анализируемых нефтесодержащих отложений и эмульсий, повышает точность анализа при одновременном расширении диапазона анализируемых содержаний воды, не нуждается в сложном оборудовании и может быть применен в полевых условиях.

На разработанный метод получен патент РФ № 2650079. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН тема № 265-2019-0002.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ СКВАЖИНЫ НА НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПЛАТФОРМЕ (ШЕЛЬФ О. САХАЛИН)

Н.В. Полякова, С.В. Суховерхов, П.А. Задорожный, А.Н. Маркин

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159,
e-mail: polyakova@ich.dvo.ru*

Информация о составе отложений позволяет снизить техногенные риски и грамотно планировать меры по введению различного типа нефтепромысловых реагентов, например ингибиторов коррозии, солеотложений, парафинообразования и других. В данной работе на примере добывающей скважины на морской нефтедобывающей платформе предложена схема исследования отложений, образующихся в процессе добычи нефти, включающая анализ как органической, так и неорганической составляющей.

Все отложения из скважины на нефтедобывающей платформе (Пильтун-Астохское месторождение, шельф о. Сахалин) были отобраны в течение 2–3-х суток, при проведении плановых работ по технологическому обслуживанию скважины. По плану было провести обработку скважины растворителем солеотложений, закачать в один из добывающих пластов ингибитор солеотложений и поменять задвижку на устье скважины, ввиду ее неудовлетворительной работы. После проведения обработки растворителем солеотложений пробка, разделяющая продуктивные слои, застряла, для ее извлечения применяли различные инструменты и попутно доставляли на поверхность отложения с различных глубин по стволу скважины. Отложения были обнаружены также в задвижке на устье скважины. Минеральный состав отложений определяли методами рентгеноспектрального анализа, органическую часть – методами пиролитической газовой хроматографии и ВЭЖХ, ионный состав воды – методом ионной хроматографии и ААС.

Отбор проб попутно добываемой воды в указанный период проводили регулярно; общая минерализация составила 28–32 г/дм³, состав воды типичен для вод шельфовых месторождений. Высокое содержание сульфатов (975–1200 мг/дм³) указывает на возможность прорыва морской воды из системы поддержания пластового давления.

Соотношение воды, органической и неорганической составляющей осадка изменяется в широких пределах с преобладанием неорганической части. В ряде образцов на основании данных ЭДРФА была обнаружена смазка (углеродная и молибден-сульфидная). Состав неорганической части осадка также значительно отличается, хотя преобладают карбонаты щелочноземельных металлов, сульфаты стронция и бария, а также алюмосиликаты. Интерес вызывает обнаружение силиката магния, относящегося к минеральной группе оливинов. Вероятным источником этого компонента может служить попадание горной породы вместе с пластовой водой. Прослеживается зависимость химического состава отложений от глубины, на которой они были обнаружены – на большой глубине отложения обогащены сульфатами бария и стронция, с уменьшением глубины в отложениях начинает преобладать карбонат кальция. Такая закономерность объясняется тем, что с уменьшением глубины уменьшается давление в стволе скважины, из воды выделяется СО₂ и создаются условия для осаждения СаСО₃, в то время как на осаждение сульфатов изменение давления влияет незначительно.

Применение Пи-ГХ/МС позволило идентифицировать полимеры в органической части осадка, с совпадением 90–96 % были идентифицированы полимеры со структурой, подобной полиакриловой кислоте, концентрация составляла 3–5 % масс.

Применение различных физико-химических методов анализа позволяет комплексно проанализировать качественный и количественный состав минеральной и органической части отложений. Информация о химическом составе отложений важна для правильного выбора растворителя солеотложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002, на оборудовании ЦКП ДВСЦИ Института химии ДВО РАН.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТАХ

Н.В. Полякова, В.Б. Логвинова, П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов
Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159,
e-mail: polyakova@ich.dvo.ru

Образование отложений приводит к выходу из строя оборудования, коррозии и нарушению герметичности трубопроводов, а для их удаления требуется введение в систему агрессивных химических реагентов. В настоящей работе рассмотрены растворимости неорганической части отложений, отобранных из оборудования нефтедобывающей скважины с глубин 0–3150 м. Эффективность растворения отложений (Э, %) исследовали в 50 %-ном растворе реагента Scale Cure® (действующее вещество – соль диэтилен-триаминпентауксусной кислоты), 10 %-ных растворах соляной и муравьиной кислот при нагревании и рассчитывали по формуле:

$$\text{Э} = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{исх}}} * 100\%$$

где $m_{\text{исх}}$ – исходная масса образца отложений, г; $m_{\text{ост}}$ – масса остатка образца отложений, г.

По сравнению с реагентом Scale Cure®, растворы кислот показали более высокую эффективность (Табл.), они способны растворить от 28 до 74 % масс. компонентов осадка. Сравнивая эффективность использованных растворителей, необходимо учитывать минеральный состав неорганической части осадка. Реагент Scale Cure® показал меньшую эффективность если рассматривать убыль массы осадка, кроме того, необходимо большее время контакта для реагента, в то время как растворы кислот показывают высокую эффективность в первые минуты после добавления. Тем не менее, для удаления самых проблемных для нефтепромыслового оборудования сульфатов бария и стронция, данный реагент показывает хороший результат – для образца с глубины 3147 м, где содержание сульфатов бария и стронция около 50 %, обработка кислотой была наименее эффективной. Однако, при использовании реагента Scale Cure®, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, отмечено снижение сигнала серы и бария, что указывает на растворение наиболее проблемного сульфата бария.

Таблица – Эффективность растворения отложений из скважины Э, %

Образец, глубина, м	50% p-p Scale Cure®	10% p-p HCl	10% p-p HCOOH	Концентрация сульфатов в исходном образце, %	Концентрация карбонатов в исходном образце, %
0	6,67	73,98	63,49	0,79	85,01
590	1,26	41,10	39,64	1,72	38,75
3147	8,63	29,67	28,83	47,74	17,31
3152	9,37	53,87	56,41	27,05	45,24

Таким образом, кислотные растворители хорошо работают в случае доминирования в осадке карбонатов и солей натрия, калия и железа, но они не растворяют сульфаты бария и стронция, которые эффективно удаляет 50 % раствор реагента Scale Cure®. Кроме того, применение растворов кислот, особенно в условиях повышенных температур способствует коррозии нефтепромыслового оборудования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002, на оборудовании ЦКП ДВСЦИ Института химии ДВО РАН.

РЕОКИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ЗАКАЧИВАЕМЫХ СОСТАВОВ ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТИ

А.В. Богословский, И.С. Кожевников, Л.А. Стасьева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Томск, пр. Академический, 4*

Важнейшей эксплуатационной характеристикой гелеобразующих составов (ГОС) является точка гелеобразования (ТГ) – момент времени или температура изменения (в предельном случае – потери) текучести, однако ее определение является нетривиальной задачей, особенно в случае высокой начальной вязкости образца.

Ранее был предложен вибрационный способ определения ТГ. В предлагаемой работе рассматривается применение указанного метода для контроля кинетики потери текучести полимерсодержащих составов, имеющих повышенное исходное значение вязкости.

Суть метода заключается в том, что проводятся параллельные реокинетические измерения идентичных образцов в измерительных сосудах разной величины. Находится область расхождения полученных зависимостей, которые совпадают на первом этапе эксперимента. Положение области расхождения указывает на момент гелеобразования.

Основой метода является вибрационная вискозиметрия, которая непосредственно определяет тормозящую силу, действующей со стороны жидкости на погруженный колеблющийся зонд – механическое сопротивление Z . Оно связано с вязкостью η и плотностью ρ жидкости. Используются относительные величины:

$$Z_{\text{отн}} = \frac{U - U_{\text{возд}}}{U_{\text{эт}} - U_{\text{возд}}} = \frac{\sqrt{\rho\eta}}{\sqrt{\rho_{\text{эт}}\eta_{\text{эт}}}},$$

где $\rho_{\text{эт}}$ и $\eta_{\text{эт}}$ – плотность и вязкость эталона для рассматриваемого ниже эксперимента – воды. $U_{\text{возд}}$, $U_{\text{эт}}$, U – выходной сигнал датчика вискозиметра, соответствующий колебаниям зонда на воздухе, в эталонной жидкости, в контролируемой среде.

Разработанный в ИХН вискозиметр двойного резонанса дает возможность одновременно проводить измерения в цилиндрических ячейках разного диаметра. Он содержит два одинаковых датчика с пробными телами в виде заостренных вертикальных отрезков металлической проволоки. Выходной сигнал датчиков пропорционален механической нагрузке.

В ходе эксперимента непрерывно регистрируют текущие значения U_i . Далее, для каждого U_i по приведенной выше формуле вычисляют $Z_{\text{отн}i}$.

Были получены графики изменения механического сопротивления гелеобразующего составов на основе неорганического гидроксополимера алюминия (ГОС-3) и на основе гидроксополимера и полимера с верхней критической температурой растворения (ВКТР) – поливинилового спирта (ГОС-4) от времени. Соответствующие начальные значения механического сопротивления отличаются более чем в 5 раз. Это указывает на 25 кратную разницу в уровне вязкости.

Зависимости, полученные для ГОС-3 в измерительных ячейках диаметром 10 и 12 мм, расходятся в точке гелеобразования через 1000 с. от начала эксперимента. Далее на них наблюдаются несовпадающие квазипериодические фрагменты. Значения механического сопротивления раствора ГОС-4, измеренные в таких же ячейках, расходятся в точке гелеобразования через 500 с. По наклону регистрируемых участков линейного монотонного возрастания вязкости можно оценить относительную скорость накопления новой фазы в образцах.

Графики механического сопротивления от температуры, полученные в измерительных сосудах разной величины для термотропной композиции на основе полимера с нижней критической температурой растворения НКТР (начальная вязкость 36 мПа*с), расходятся при 40 °С.

Таким образом, показано, что метод и вискозиметр двойного резонанса могут быть использованы для определения точки гелеобразования полимерсодержащих композиций с повышенной начальной вязкостью.

Исследование частично профинансировано РФФИ (грант № 19-33-90030).

СРАВНЕНИЕ ВЫХОДА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Н.Е. Белозерцева, Д.В. Соснина, А.Т. Бальжанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия,
г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: belozertsevanatasha@mail.ru

В настоящее время неоспорима актуальность разработки альтернативных источников топлива в связи с истощением традиционных, а также на фоне остро стоящих вопросов, связанных с экологией. Биодизельное топливо (БиоДТ) является одним из наиболее перспективных среди альтернативных топлив, вследствие того, что его свойства достаточно близки к свойствам нефтяного дизельного топлива, а следовательно, его применение не требует внесения изменений в производство автомобильных двигателей.

Одним из способов получения БиоДТ является реакция переэтерификации в присутствии катализатора и переэтерифицирующего агента [1]. Для оценки возможности применения данного способа в крупнотоннажном производстве, было проведено исследование влияния варьирования основных параметров реакции на выход целевого продукта – БиоДТ.

Сырьем синтеза было выбрано, наиболее доступное на рынке, подсолнечное нерафинированное масло. В качестве переэтерифицирующего агента использовался этиловый спирт, катализатором выступил гидроксид натрия, как наиболее сильное основание для смещения скорости реакции в сторону образования продуктов и снижения времени протекания реакции. После проведения реакции полученная смесь отстаивалась для отделения непрореагировавших компонентов и глицерина, далее проводилась отгонка остаточного спирта на роторном испарителе. Варьирование параметров реакции переэтерификации представлено в Таблице 1.

Таблица 1 – Варьирование параметров реакции переэтерификации

Номер синтеза	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Масса катализатора, % от массы масла	1,0	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Время синтеза, ч	1,0	1,0	1,0	0,5	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Соотношение масло: этанол	1:6	1:6	1:6	1:6	1:6	1:3	1:9	1:12	1:6	1:6
Температура, °С	45	45	45	45	45	45	45	45	30	60

Выходы БиоДТ по реакциям, проведенным в соответствии с Таблицей 1, представлены на Рисунке 1 (номера на гистограмме соответствуют номеру синтеза). Продукт синтезов №№ 2 и 6 не был получен в достаточном для анализа количестве.

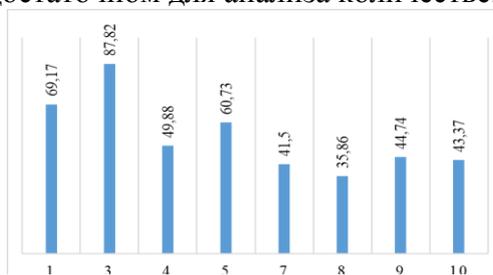


Рисунок 1 – Выход БиоДТ, % мас.

Из представленных данных можно сделать вывод, что условия синтеза № 3 (масса катализатора 2,0 % от массы масла; время синтеза – 1,0 час; соотношение масло: этанол – 1:6; температура реакции 45 °С) являются оптимальными для получения наибольшего количества БиоДТ.

Литература

1. Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Бальжанова А.Т., Торчакова О.М., Соснина Д.В., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 2. С. 131.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА НА ГРАНУЛИРОВАННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОДВЕРГНУТОМ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ

Л.М. Величина¹, О.С. Травкина², Р.З. Куватова², А.В. Восмерилов¹, Б.И. Кутепов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: mps@ipc.tsc.ru

²Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, Уфа, пр. Октября, 141

Цеолиты типа пентасил, применяемые для получения высокооктановых автомобильных топлив в процессе облагораживания прямогонных бензинов, обычно синтезируют в виде высокодисперсных порошков, а затем формуют со связующим материалом. Введение в катализатор связующего вещества снижает содержание в нем цеолитной фазы и уменьшает активность каталитической системы. Авторами работ [1, 2] представлен способ синтеза алюмосиликатов непосредственно в виде гранул. Пористая структура гранулированного цеолита высокой степени кристалличности характеризуется микропорами отдельных кристаллов цеолита, а также мезо- и макропорами, образующимися между сростками кристаллов цеолита различной дисперсности. Такие материалы названы гранулированными цеолитами высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

Цель настоящей работы – изучение влияния кислотной обработки на физико-химические и каталитические свойства гранулированного цеолита типа ZSM-5 с упорядоченной структурой при облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти.

Исходный гранулированный цеолит ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 24, был обработан 0,3 н раствором лимонной кислоты. Исследование каталитических свойств образцов проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 340–420 °С с шагом 20 °С, при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Состав прямогонного бензина и продуктов его превращения, а также октановые числа бензинов определяли хроматографическим методом.

Установлено, что кислотная обработка гранулированного цеолитного катализатора способствует его деалюминированию, повышая мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 47, при этом степень кристалличности цеолита практически не изменяется: 95 % – исходный и 96 % – обработанный образец. У обработанного цеолита увеличивается адсорбционная емкость, площадь удельной поверхности, объем мезо- и макропор, существенно снижается кислотность. Изменение физико-химических характеристик цеолитного катализатора после кислотной обработки способствует увеличению выхода жидких продуктов реакции – высокооктановых бензинов. В составе образующихся бензинов уменьшается содержание ароматических углеводородов, в том числе наиболее токсичного из них – бензола, и увеличивается доля углеводородов изостроения, что улучшает экологические характеристики топлива. Октановые числа почти всех полученных бензинов по исследовательскому методу – не ниже 85 пунктов.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-60009) и в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов» № гос. регистрации АААА-А19-119022290006-2.

Литература

1. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. // RSC Advances. 2017. V. 7. N 52. P. 32581.
2. Kutepov B.I., Travkina O.S., Agliullin M.R., Khazipova A.N., Pavlova I.N., Bubenov S.V., Kostyleva S.A., Grigor'eva N.G. // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. N 3. P. 297.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКСИДА ЭТИЛЕНА В МЭГ

Д.Х. Сафин¹, Р.Т. Зарипов¹, А.В. Пресняков¹, В.И. Гайнуллин², А.Р. Идрисов¹

¹ПАО «Казаньоргсинтез», 420051, Россия, г. Казань, ул. Беломорская, 101, Факс: +7(843) 533 97 94, e-mail: safin_damir@kos.ru

²Казанский Федеральный Университет, 420009, Россия, г.Казань, ул. Кремлевская, 18, Факс: +7 (843) 292-44-48, e-mail: VIGajnullin@kpfu.ru

Традиционная технология получения моноэтиленгликоля (МЭГ) основана на процессе гидратации оксида этилена. С целью обеспечения высокого выхода МЭГ, процесс гидратации оксида этилена проводят в условиях большего мольного избытка воды (мольное соотношение оксида этилена:воды 1:10-25), с применением «очищенной» воды. В указанных условиях селективность МЭГ составляет в пределах 80–88 % моль и в качестве побочных продуктов образуются ди-, три-, и полиэтиленгликоли [1, 2].

Основными недостатками данного процесса являются высокий расход энергии на упаривание разбавленной реакционной массы (содержание этиленгликоля в пределах 5–15 % масс.) и образование побочных продуктов в виде ди-, три-, и полиэтиленгликоли, каждый из которых имеет свой рынок сбыта.

«Бесфосгенная» технология производства поликарбонатов [3], основанная на использовании в качестве сырья бисфенол-А, оксида этилена (ОЭ) и CO₂ позволяет производить одновременно ПК широкого ассортимента, а также МЭГ «волоконной чистоты».

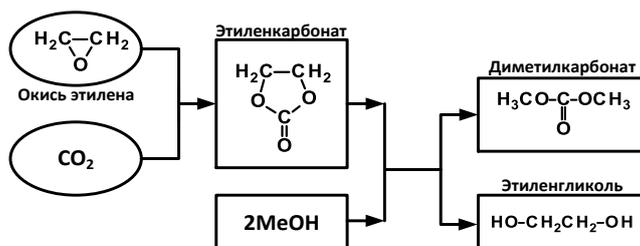


Рисунок 1 – Принципиальная блок-схема производства МЭГ

«Бесфосгенная» технология (рисунок 1) включает в себя процесс получения мономера дифенилкарбоната (ДФК) «полимеризационной чистоты», который осуществляется постадийными процессами: получение этиленкарбоната (ЭК) взаимодействием ОЭ и CO₂ в сверхкритических условиях в присутствии галогенидов; получение диметилкарбоната (ДМК) взаимодействием ЭК и метанола; взаимодействием ДМК и фенола с получением дифенилкарбоната (ДФК). Реакции взаимодействия ЭК с метанолом, и ДМК с фенолом равновесные, что затрудняет обеспечить высокую конверсию сырья.

Несмотря на эти ограничения, осуществление процессов в режиме вывода продуктов процессов из зоны реакции позволяет обеспечивать высокую конверсию сырья. Образование МЭГ является результатом цепочки превращения ОЭ в ЭК, взаимодействием с CO₂, и ЭК в ДМК взаимодействием с метанолом. Указанные процессы характеризуются высокой селективностью образования целевых продуктов и низкими потерями. Селективность превращения ОЭ в МЭГ по данной технологии составляет до 99 % моль, с выделением продукта высокой чистоты.

Литература

1. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия. 1976. 373 с.
2. Алкиленкарбонаты – Сборник научных трудов «ВНИИНефтехим». Л.: 1975. 210 с.
3. Fukuoka S., Tojo M., Nachiya H. et al. // Polymer Journal. 2007. V. 39. N 2. P. 91.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА

Д.Х. Сафин¹, Р.А. Сафаров¹, Ф.Л. Каллимуллин¹, Р.Т. Зарипов¹, А.Р. Идрисов¹

¹ ПАО «Казаньоргсинтез», 420051, Россия, г. Казань, ул. Беломорская, 101, Факс: +7(843) 533 97 94, e-mail: safin_damir@kos.ru

В настоящее время общий объем мирового производства этилена превышает 160 млн. тонн [1]. Основным сырьем для процесса пиролиза являются этан, пропан и бутаны, содержащиеся в природном, попутном нефтяном газе, и прямогонный бензин (нафта), получаемый перегонкой нефти. В последнее время в мире доля этанового сырья в производстве олефинов увеличивается по причине нефтехимического бума, обусловленный, в том числе и «сланцевой революцией» в США. В период 2015–2025 гг. на территории США уже введены в строй или планируется ввести дополнительные мощности по производству до 20 млн. тонн этилена пиролизом этана.

Аналогичные проекты начинают реализовываться и на территории Российской Федерации: 1) ПАО «СИБУР Холдинг»; 2) ПАО «Газпром» и АО «РусГазДобыча»; 3) ООО «Иркутская нефтяная компания».

Процесс пиролиза этана в последнее время остается наиболее часто реализуемой технологией производства этилена. Основными преимуществами данного вида сырья по сравнению с пиролизом прямогонного бензина и СУГ являются: 1) Потенциальная доступность этана как сырья пиролиза благодаря наличию современной и эффективной технологии газоразделения, позволяющей реализовать процесс выделения этана и СУГ из потока этансодержащего газа; 2) Основным продуктом пиролиза этана является этилен, селективность образования этилена в зависимости от режима ведения процесса составляет до 80–82 %.

Перечисленные выше факторы определяют наименьшую стоимость затрат на производство единицы этилена из этана среди прочего сырья.

Альтернативной пиролизу газохимической технологией производства легких олефинов (этилен, пропилен) является процесс, основанный на высокотемпературной конверсии метанола, получаемого из природного газа – так называемая «технология GTO» (gas-to-olefins – газ в олефины) – разработчики и лицензиары – UOP/Hydro и McDermott. Технология GTO включает в себя три основных процесса: процесс получения синтез-газа, процесс синтеза метанола и процесс конверсии метанола в олефины [2].

Преимуществами технологии МТО являются: 1) Возможность используемого для получения олефинов природного газа; 2) Возможность одновременного производства этилена и пропилена, селективность образования сумм этилена и пропилена составляет более 80 %; 3) Образование незначительного количества побочных продуктов по сравнению с пиролизом, что приводит к упрощению процесса отделения продуктов.

В рамках представленной работы проводили сравнительный анализ указанных двух газохимических технологий получения олефинов

Литература

1. Argus Сжиженный газ и конденсат. Еженедельный обзор рынка сжиженного газа и конденсата в СНГ. 2020. вып. XVII. № 10.
2. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S. // Catalysis Today. 2005. N 106. P. 103.

ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВОК ПИРОЛИЗА ЭТАНОВОГО СЫРЬЯ И СУГ ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»

Д.Х. Сафин¹, Р.А. Сафаров¹, А.А. Белов¹, А.Ф. Сафин², В.И. Гайнуллин³, В.А. Смолко¹
¹ПАО «Казаньоргсинтез», 420051, Россия, г. Казань, ул. Беломорская, 101, Факс: +7(843)
533 97 94, e-mail: safin_damir@kos.ru

²ПАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, Россия, г. Нижнекамскнефтехим, ул.
Соболековская, 23, Факс: +7 (8555) 37-93-09, e-mail: nknh@nknh.ru

³Казанский Федеральный Университет, 420009, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Факс:
+7 (843) 292-44-48, e-mail: VIgajnullin@kpfu.ru

Сырьевое обеспечение установок пиролиза ПАО «Казаньоргсинтез» исторически осуществляется поставкой этана по этанопроводу «Оренбург-Казань» от Оренбургской промышленной площадки ПАО «Газпром» и Миннибаевской установки по переработке газа ПАО «Татнефть». Необходимые объемы СУГ закупаются на рынке и поставляются на ПАО «Казаньоргсинтез» железнодорожным транспортом.

К основным преимуществам использования этана в качестве сырья пиролиза можно отнести [1]: высокую селективность процесса; наиболее низкие операционные затраты в пересчете на этилен; низкие удельные затраты на строительство единичной мощности; компактность установок пиролиза (этиленовый комплекс).

В развитии производств этилена компании можно выделить три этапа (рисунок 1): период 2004-2010 гг. – коренная модернизация действующих установок пиролиза; период 2012-2016 гг. – реализация мероприятий по обеспечению надежности и стабилизации работы производства; период 2017-2019 гг. – реализация мероприятий по созданию «гибкой» схемы совместного пиролиза этанового сырья и СУГ при определенных соотношениях [2].

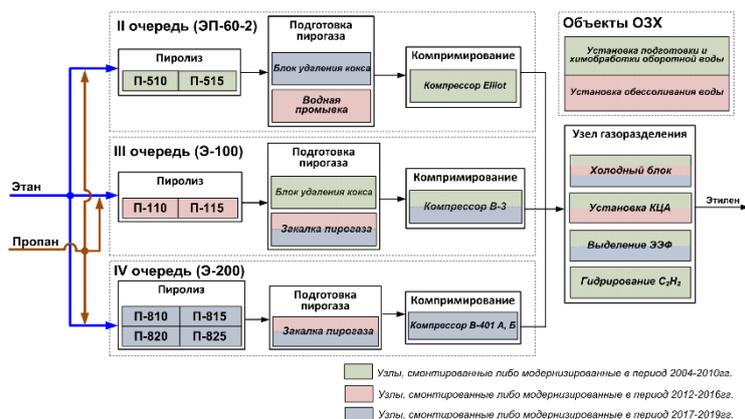


Рисунок 1 – Основные обновленные в рамках модернизаций (отражены окраской блоков) 2004-2019 гг. узлы завода Этилена ПАО «Казаньоргсинтез»

Модернизации, проведенные в 2017-2019 гг., позволили довести выпуск этилена до 650 тыс. тонн в год, благодаря созданию «гибкой» технологии одновременной переработки этанового сырья и пропановой фракции.

Литература

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья М.: Химия. 1987. С. 204.
2. Сафаров Р.А., Сафин Д.Х. Основные направления развития производственного комплекса ПАО «Казаньоргсинтез» // Тезисы научно-практической конференции «Нефтехимия Татарстана: наука, инновации, производство. 2018. С. 14.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (CO₂) В РАМКАХ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАРБОНАТОВ

Д.Х. Сафин¹, А.Р. Валитов¹, А.В. Пресняков¹, В.И. Гайнуллин², В.А. Смолко¹

¹ПАО «Казаньоргсинтез», 420051, Россия, г. Казань, ул. Беломорская, 101, Факс: +7(843) 533 97 94, e-mail: safin_damir@kos.ru

²Казанский Федеральный Университет, 420009, Россия, г.Казань, ул. Кремлевская, 18, Факс: +7 (843) 292-44-48, e-mail: VIGajnullin@kpfu.ru

Реализованная в промышленном масштабе «бесфосгенная» технология получения поликарбонатов, разработанная компанией «Asahi Kasei Chemicals» (Япония) [1] осуществляется по-стадийно и включает в себя стадии получения этиленкарбоната (ЭК) взаимодействием оксида этилена с CO₂, получения диметилкарбоната (ДМК) реакцией переэтерификации ЭК метанолом, получения дифенилкарбоната (ДФК) переэтерификацией ДМК фенолом. На заключительной стадии осуществляется поликонденсация бисфенола А и ДФК в режиме расплава (рис. 1).

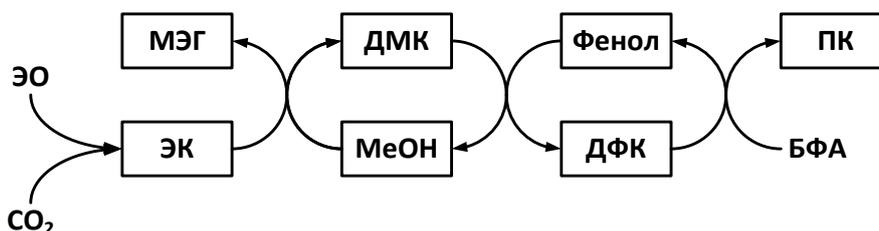


Рисунок 1 – Блок-схема производства ПК

(ЭО – этиленоксид, ЭК – этиленкарбонат, ДМК – диметилкарбонат, МеОН – метанол, ДФК – дифенилкарбонат, БФА – бисфенол А, ПК – поликарбонат)

Данную технологию можно отнести к технологиям «зеленой химии», одним из достоинств которой технологии является вовлечение в переработку CO₂. При этом доля его использования находится на уровне 0,2 т/т ПК. Однако, химическая активность CO₂ очень низкая и поэтому сразу внедрить его в полимерную цепочку ПК не представляется возможным. В рамках «бесфосгенной» технологии разработан метод избирательного вовлечения CO₂ в структуру ПК. CO₂ вступает в реакцию с ОЭ с образованием ЭК.

Требуемый для процесса производства ПК CO₂ может быть получен из различных источников: выделение из «дымовых газов», получение целенаправленно из природного газа и др. В то же время к CO₂ выдвигаются высокие требования к чистоте с содержанием основного вещества не менее 99,95 % масс. и содержанием влаги не более 0,03 % масс. Практический опыт показывает, что наиболее подходящим источником CO₂ являются «отходящие» газа производства оксида этилена, характеризующиеся наименьшим содержанием посторонних примесей. В основе выделения CO₂ из отходящих газов производства ОЭ лежит технология «аминной» очистки газов с примесями этаноламина или диметилэтанолamina (ДМДА) в качестве адсорбента [2].

В предоставленной работе показаны основные экологические преимущества технологии, которая позволяет решить проблему снижения выбросов CO₂ в атмосферу за счет утилизации CO₂ путем его вовлечения в дальнейшую переработку. Представлена эксплуатируемая технологическая схема выделения CO₂ из потока «отходящих» газов.

Литература

1. Fukuoka S., Tojo M., Nachiya H. et al. // Polymer Journal. 2007. V. 39. N 2. P. 91.
2. Зимаков П.В., Дыммент О.Н. и др. Окись этилена. М.: Химия. 1967. 320 с.

КРЕКИНГ СМЕСИ МАЗУТ-МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГОРЮЧИЙ СЛАНЕЦ В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА

М.В. Можайская, Г.С. Певнева, М.А. Копытов, В.Г. Сурков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

В настоящее время, в связи с истощением запасов легких нефтей, большое внимание уделяется разработке технологий глубокой переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков.

В работе [1] приведены результаты исследований по разработке процесса термического крекинга гудрона с измельченным прибалтийским горючим сланцем (ГС) и показаны преимущества этого процесса перед промышленным термокрекингом. Крекинг тяжелых нефтяных остатков совместно с механоактивированным (МА) горючим сланцем позволяет интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута, что приводит к увеличению выхода компонентов моторных топлив [2]. Известно, что оксиды железа являются катализаторами крекинга нефтяных остатков, способствуя увеличению выхода светлых фракций [3]. Каталитическая активность оксида железа может быть усилена при использовании в качестве прекурсоров неорганических соединений железа, например, нитрата железа.

Цель данной работы: изучение крекинга смеси мазута и МА горючего сланца пропитанного нитратом железа.

Объектами исследования являются горючий сланец месторождения Тухурмийн Нуур (Монголия) и мазут тяжелой нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). Механообработку сланца проводили на установке АГО – 2М при скорости вращения реакторов 2220 об/мин, в течение 10 минут, в среде аргона. Для пропитки горючего сланца использовали железо (III) азотнокислое 9-водное. ($4 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$). Кристаллическая структура образованного при термораспаде нитрата железа оксида соответствует модификации – Fe_2O_3 (гематит). Термолиз проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде аргона при температуре 435 °С, в течение 60 минут. В работе использовалась смеси мазут – механоактивированный горючий сланец (МА ГС) при соотношении 80/20, содержание нитрата железа в смеси 2 % масс.

Показано, что оксиды железа, образующиеся в процессе крекинга в результате термораспада нитрата железа, нанесенного на поверхность сланца, являются сильными катализаторами. В составе продуктов крекинга в присутствии каталитической добавки в 2 раза снижается содержание газообразных продуктов. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел, тогда как количество смол и асфальтенов изменяется незначительно в сравнении с составом продуктов крекинга без добавки. Каталитическое воздействие добавки приводит к изменению фракционного состава продуктов термолиза: в 1,7 раза увеличивается доля бензиновых (НК – 200 °С) и в 1,2 раза доля дизельных фракций (200–360 °С).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00478).

Литература

1. Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б. // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 20.
2. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головкин А.К. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
3. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. // Fuel. 2015. V. 159. P. 538.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, АКТИВИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ МАЗУТА

Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: nat@ipc.tsc.ru

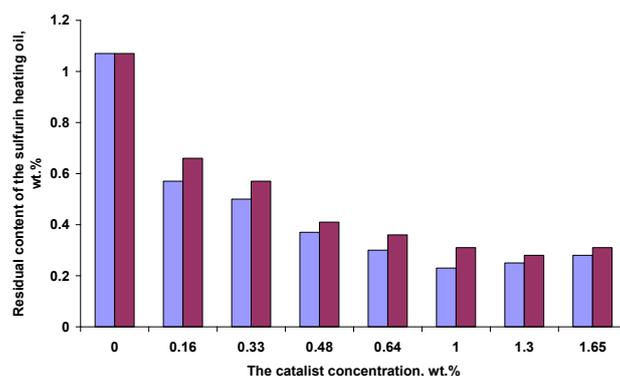
Каталитические системы на основе различных форм углерода с нанесенными на поверхность металлами используются и в нефтехимии в процессах удаления серосодержащих соединений (СС) из нефтяного сырья [1–3]. Проблема удаления СС достаточно актуальна, т.к. в настоящее время происходит увеличение доли тяжёлых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти во всем мире.

Темой настоящего исследования является создание композиционного материала на основе активированных никелем и никелем/кобальтом углеродных нанотрубок, исследование их структурных и текстурных характеристик и каталитической активности в процессе окислительного обессеривания мазута (ЗАО «Черниговский НПЗ»).

В качестве катализаторов были созданы 5 образцов композиционного материала на основе углеродных нанотрубок (УНТ) с различной концентрацией в них переходных металлов – никеля и кобальта.

Присутствие никеля и кобальта в составе композиционного материала подтверждали данными Ик-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР).

Каталитическую активность композиционных материалов изучали в процессе окисления серосодержащих соединений (СС) соединений мазута пероксидом водорода. Процесс удаления СС проводили в два этапа – окисление СС и извлечение (экстракция) окисленных сернистых соединений (ОСС) растворителем. Влияние концентрации катализатора и используемого экстрагента на глубину обессеривания мазута представлено на гистограмме. Процесс проводили при 50 °С и продолжительности 90 минут. Экстракцию СС из нефти осуществляли ДМФА или АН, с содержанием воды 10 % об.



Литература

1. Jing Xiao, Luoming Wu, Ying Wu, Bing Liu, Lu Dai, Zhong Li, Qibin Xia, Hongxia Xi // Applied Energy. 2014. N 113. P. 78.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем. 2002. 669 с.
3. Zhao Rongxiang; Li Xiuping; Su Jianxun; Shi Weiwei; Gao Xiaohan // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2017. Vol. 19. N 2. P. 65.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОПАНА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННОМ ФОСФОРОМ

Л.Н. Восмерикова¹, А.А. Восмерилов¹, А.А. Маркова², А.В. Восмерилов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585

С каждым годом потребление мономеров возрастает в среднем на 4–5 %, что приводит к необходимости поиска новых источников сырья для получения низших олефинов и разработке более эффективных способов его переработки. Одним из перспективных процессов может стать каталитическое превращение низших алканов в олефиновые углеводороды с использованием цеолитсодержащих систем. Повысить селективность цеолитных катализаторов по отношению к целевому продукту можно путем введения в их состав различных промотирующих добавок. Цель данной работы заключалась в изучении влияния модифицирования цеолита структурного типа ZSM-5 фосфором на его кислотные и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

В качестве исходного цеолита использовали водородную форму высококремнеземного цеолита семейства пентасил с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, а источником фосфора служило соединение аммония фосфорнокислого $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Модифицирование цеолита фосфором проводили следующими способами:

1. пропиткой водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Концентрацию фосфора в катализаторе варьировали от 2,0 до 6,0 % мас. (в пересчете на P);
2. сухим механическим смешением порошка цеолита с солью $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
3. ионным обменом с использованием водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Концентрация фосфора в образцах, приготовленных вторым и третьим способами, составляла 4,0 % мас.

Процесс превращения пропана в олефиновые углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 500–650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Показано, что введение фосфора в цеолит путем пропитки приводит к существенному снижению его кислотности, и с ростом его содержания в катализаторе сила и концентрация кислотных центров уменьшаются. Снижение кислотности фосфорсодержащего цеолита способствует существенному повышению селективности образования олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана. Наибольшая селективность образования олефинов C₂-C₃ достигается на цеолитном катализаторе, содержащем 4,0 % фосфора, и составляет около 70 % при температуре процесса 650 °С, при этом основная доля приходится на пропилен. Можно отметить, что образование жидких продуктов реакции не происходит.

Установлено, что фосфорсодержащие цеолиты, приготовленные данными способами, отличаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам. Наибольшей селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана обладает P-содержащий цеолитный катализатор, в который фосфор введен методом пропитки. Цеолит, модифицированный фосфором методом механического смешения, несколько уступает по дегидрирующей способности образцу, приготовленному первым способом. Образец, полученный методом ионного обмена, проявляет наименьшую дегидрирующую активность.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90052).

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Г.С. Певнева, Н.Г. Воронецкая

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

Углубление переработки тяжелого углеводородного сырья обеспечивается преимущественно за счет деструкции смол и асфальтенов, но не менее важно иметь информацию об изменении углеводородного состава в процессе крекинга. Данная работа является частью исследований термических превращений компонентов тяжелых нефтей и природных битумов. Целью работы является выявление закономерностей изменений состава углеводородов тяжелых нефтей в процессе крекинга. Объектами исследования явились метановая (Зюзеевское месторождение, республика Татарстан) и нафтеновая (Усинское месторождение, республика Коми) нефти, имеющие плотность при 20 °С – 940,0 и 967 кг/м³ соответственно, что определяет их как тяжелые. Термический крекинг проведен в реакторе закрытого типа в течение 2 часов при температуре 450 °С. Определены материальные балансы процесса крекинга, вещественный и углеводородный составы.

Хромато-масс-спектральный анализ состава УВ проведен на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для оценки изменений в составе *n*-алканов использовали значения отношения суммарного содержания низкомолекулярных *n*-алканов C₁₀–C₂₀ (НМ) к содержанию высокомолекулярных C₂₁–C₃₆ гомологов (ВМ). Соотношение НМ/ВМ в исходных метановой и нафтеновой нефтях составляет величину, равную 1,0 и 1,9 соответственно. В продуктах термического крекинга метановой нефти соотношения НМ/ВМ достигает значения 2,7, а для нафтеновой – 2,6, что свидетельствует об увеличении содержания низкомолекулярных *n*-алканов. Низкомолекулярные *n*-алканы могут образовываться в результате распада алкильных радикалов до алкенов и новых свободных алкильных радикалов меньшей молекулярной массы, при термической деградации алкилзамещенных цикланов и аренов, а также за счет раскрытия нафтеновых колец и отрыва алкильных фрагментов смол. В процессе крекинга нафтеновой нефти деструкции подвергаются нафтеноароматические соединения, о чем свидетельствует уменьшение площади нафтенового горба на хроматограмме. Алкены идентифицированы только в продуктах крекинга нафтеновой нефти и представлены четными гомологами C₁₆–C₂₈.

Характерной особенностью обеих изученных нефтей – нафтеновой и метановой – является то, что алкилбензолы (АБ *m/z* 133) представлены преимущественно с изопреноидной цепью нерегулярного строения с 13–23 атомами углерода в молекуле. Наличие таких АБ в нефтях свидетельствует об условиях сероводородного заражения на стадии их формирования. АБ (*m/z* 91) и метилзамещенные АБ (*m/z* 105) с цепью нормального строения в этих нефтях отсутствуют. При крекинге происходит деструкция 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов за счет реакций деалкилирования, которая приводит к образованию низкомолекулярных метил- и этилбензолов состава C₇–C₁₀. Изменения в составе алкилзамещенных би- и триароматических УВ продуктов крекинга изученных нефтей обусловлены преимущественно протеканием реакций деметилирования, что подтверждается изменением распределения метилзамещенных изомеров и составом газообразных продуктов, а также реакций конденсации, приводящих к образованию высокомолекулярных полиаренов. ПАУ в термолизатах представлены пиреном и его метилзамещенными гомологами, хризеном, терфениленом.

Показано, что количественные и качественные отличия в составе углеводородов продуктов крекинга зависят от химической природы нефтяной дисперсионной среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-00478.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОЛИЗА МАЗУТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНОМ И ИЗОПРОПИЛОВОМ ФЛЮИДАХ

А.Д. Ешмуханова, П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30. Факс (3822) 606-444, e-mail: tpu@tpu.ru

На сегодняшний день в нефтеперерабатывающей промышленности возникает необходимость повышения ресурсоэффективности и создания новых методов переработки тяжелого углеводородного сырья.

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) обуславливают повышенные значения плотности и вязкости данного вида сырья. САВ склонны к конденсации и агрегированию при термическом воздействии, следствием чего является коксообразование. В связи с этим для переработки ТНС неприменимы традиционные гидрогенизационные подходы, которые так же требуют больших эксплуатационных затрат из-за необходимости предварительной подготовки сырья и постоянного подвода водорода. Альтернативным методом переработки тяжёлого углеводородного сырья является термолиз в среде сверхкритических флюидов (СКФ), обладающих высокой растворяющей и диффузионной способностью при изменении температуры и давлении, высокой плотностью и низкой вязкостью. Также СКФ являются эффективными донорами водорода для процессов крекинга ТНС.

Целью данной работы является исследование превращений компонентов мазута в среде сверхкритических водного и изопропилового флюидов.

В качестве объекта исследования выбран мазут тяжёлой нефти Усинского месторождения, физико-химические характеристики которого представлены в таблице 1. Термолиз мазута проводили в реакторе-автоклаве объемом 60 см³, при соотношении сырьё:протонодонор (вода, изопропиловый спирт (ИПС)), равном 1:15. при температуре 400 °С и давлении 30 МПа для воды и 27 МПа для ИПС. Продолжительность воздействия составила 60 мин. Основные физико-химические характеристики продуктов и результаты вещественного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исходного мазута и мазута после

Показатели	Исходный мазут	Мазут после термолиза	Мазут, H ₂ O	Мазут, ИПС
Плотность, кг/м ³	976,5	995,7	861,3	894,2
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	–*	55	25,0	35,0
Сера общая, % мас.	2,4	1,57	0,4	0,8
Вещественный состав, мас. %:				
Газ	–	12,41	18,14	14,85
Масел	54,5	50,41	59,74	47,36
Смол	37,0	5,03	7,2	16,41
Асфальтенов	8,5	9,13	1,7	5,1
Кокс	–	23,02	13,2	16,28

* – вязкость не определяли, т.к. при данной температуре нет свободного истечения

Таким образом выявлено, что термолиз без добавления протонодонорных добавок не позволяет достичь необходимой степени деструкции сырья. При термолизе в среде водяного пара в большей степени наблюдается улучшение физико-химических характеристик, снижение количества высокомолекулярных соединений – смолисто-асфальтеновых веществ – и содержания серы по сравнению с термолизом в среде ИПС.

Литература

1. Huang S., Cao M., Huang Q. // International Journal of Environmental Science and Technology. 2019. V. 16. № 9. P. 5023.

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МО

Ж.Б. Будаев¹, Л.Л. Коробицына², Е.П. Мещеряков¹, А.В. Восмерилов^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 36, Факс: (3822) 529-585, e-mail: budaev17@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: kll@ipc.tsc.ru

Разработка процессов переработки природного и попутного нефтяного газов в практически важные продукты приведет к предотвращению потери ценного углеводородного сырья, основным компонентом которого является метан. Большой интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды, наибольшую активность в котором проявляют катализаторы типа ZSM-5 с добавкой Мо.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния условий синтеза цеолитов на физико-химические и адсорбционные свойства приготовленных на их основе катализаторов Мо/ZSM-5, а также на их активность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Методика синтеза высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 описана в работе [1]. В качестве структурообразователя, наряду с гексаметилендиамином, использовали технический углерод, который формировал мезопористую структуру цеолита. Катализаторы Мо/ZSM-5 готовили путем сухого механического смешения H-формы цеолитов и наноразмерного порошка Мо (4 % масс.).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые конверсии метана на исследуемых катализаторах. Образец, синтезированный без добавки углерода, более активен в первые 120 минут протекания реакции, после чего наблюдается резкое снижение его активности, в то время как образец, обладающий микро- и мезопористой структурой, более стабилен. Кинетика адсорбции исследовалась на стендовой установке по измерению адсорбционной емкости по парам воды. Показано, что использование при синтезе цеолита технического углерода приводит к увеличению его адсорбционной емкости.

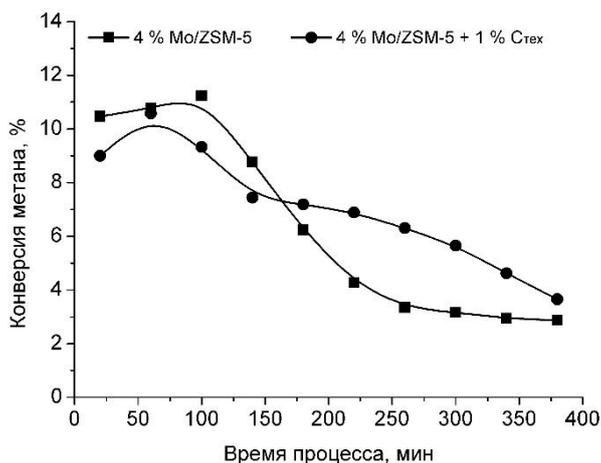


Рисунок 1 – Кинетика конверсии метана на катализаторах Мо/ZSM-5

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037) и в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Литература

1. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. С. 32.

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА С ПОДСОЛНЕЧНЫМ МАСЛОМ

С.В. Бояр¹, Д.Н. Логачева², К.Б. Кривцова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, факс: (3822)491-457; e-mail: kma@ipc.tsc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, Факс: (3822) 606-444, e-mail: logacheva_dasha@list.ru

Интенсивная эксплуатация нефтяных месторождений за последние десятилетия привела к значительному истощению запасов лёгких и средних нефтей. Нефтеперерабатывающие компании вынуждены вовлекать в переработку нетрадиционное тяжёлое нефтяное сырьё (природные битумы, битуминозные пески, асфальт), тяжёлые нефти и нефтяные остатки. Традиционные методы переработки не дают достаточной глубины переработки ТНС, что связано с высоким содержанием в нем смол и асфальтенов. В связи с этим наиболее актуальными становятся новые альтернативные методы переработки тяжелого сырья, направленные на улучшения качества продуктов процесса [1].

В качестве объекта исследования был выбран мазут Усинской нефти (УМ) добавкой нерафинированного подсолнечного масла (НПМ). Выбор мазута в качестве объекта исследования связан с тем, что он содержит большое количество парафиновых углеводородов и высокомолекулярных соединений, НПМ – в его составе находятся жирные кислоты с двойными связями, которые могут блокировать реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов. Термолиз УМ и УМ с добавлением масла (2 % мас.) проводили в автоклаве объемом 12 см³ (450 °С, 2 часа), оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. После проведения термолиза определяли вещественный состав продуктов (Таблица 1).

Компонент	Исходный УМ, %мас.	УМ, %мас.	УМ+2% НПМ, %мас.
Газ	0,00	12,41	13,31
Масла	54,50	50,41	54,27
Смолы	37,00	5,03	4,44
Асфальтены	8,50	9,13	7,10
Твёрдые	0,00	23,02	20,88

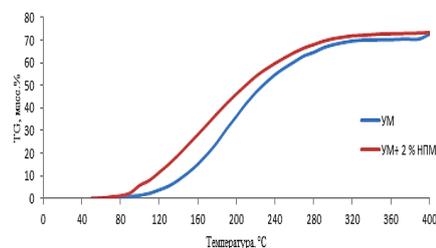


Рисунок 1 – Результаты термогравиметрического анализа

Видно, что выход газа и масел увеличивается на 7,3 % мас. и 7,7 % мас. соответственно, выход смол уменьшается на 11,7 % мас., асфальтенов – на 22,2 % мас., твердых компонентов – на 9,3 % мас. Так же, по данным термогравиметрического анализа (Рисунок 1), с добавлением растительного масла в количестве 2 % масс. выход легких фракций увеличивается с 64 до 69 % мас.

Литература:

1. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: дис. ... канд. техн. наук. Томск. 2019.

Со-Мо-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

А.С. Акимов¹, Н.Н. Свириденко¹, В.О. Алексенко², С.В. Панин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: zerobox70@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 492-576, e-mail: root@ispms.tomsk.ru

В связи с необходимостью увеличения глубины переработки нефти, ужесточающимися требованиями (экологическими) к различным топливам и нефтепродуктам, все большую актуальность приобретают исследования, направленные поиск и/или создание эффективных каталитических систем [1]. Катализаторы на основе универсальной композиции Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ широко применяются в гидрогенизационных процессах переработки различного нефтяного сырья. Несмотря на тот факт, что эти каталитические системы начали применять в промышленности порядка 90 лет назад, исследования в области изучения состава и структуры активных компонентов и активных центров остаются предметом дискуссий до настоящего времени [2–4]. В настоящее время общепризнанным является следующий момент: положительный синергетический эффект соединений (сульфидов) Co(Ni) и Mo обеспечивается формированием так называемой «CoMoS фазы», в которой боковых гранях кристаллита MoS₂ локализованы атомы Co(Ni). Различают как минимум два типа «CoMoS фазы» – «CoMoS фаза типа I» и «CoMoS фаза типа II». Причем «CoMoS фаза типа II» превосходит по каталитической активности «CoMoS фазу типа I» вследствие слабого взаимодействия активного компонента с носителем.

В последние годы для синтеза каталитических систем на основе Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ композиции используют следующие подходы: применение органических комплексообразователей (например, на основе нитрилтриуксусной или этилендиаминтетрауксусной кислот); использование новых или модифицированных алюмооксидных носителей; применение новых исходных соединений (прекурсоров). Особый интерес представляет использование полиоксомолибдатных соединений (молибденовых синей) в качестве прекурсоров активной фазы. Молибденовые сини представляют собой смесь нестехиометрических оксидных соединений молибдена. Они широко применяются в течение последних 200 лет. Несмотря на это в литературе практически отсутствует информация о возможности создания нанесенных материалов на основе синей.

Таким образом, целью данной работы является синтез Со-Мо-содержащих каталитических систем, с использованием молибденовых синей. Полученные каталитические системы планируется протестировать в гидродесульфировании модельного сырья.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90052.

Литература

1. Shalaby N.H., Hanafi S.A., Hassan S.A., Elmelawy M.S. // Нефтехимия. 2018. № 3. С. 282.
2. Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. // Кинетика и катализ. 2018. № 5. С. 622.
3. Vatutina Y.V., Klimov O.V., Stolyarova E.A., Nadeina K.A., Danilova I.G., Chesalov Y.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // Catalysis Today. 2019. V. 329. P. 13.
4. Данилевич В.В., Столярова Е.А., Ватутина Ю.В., Герасимов Е.Ю., Ушаков В.А., Сайко А.В., Климов О.В., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2019. № 3. С. 193.

КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛБРОМИДА

Н.Н. Свириденко, Н.Г. Воронежская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-020; e-mail: dark_elf26@mail.ru

По мере истощения запасов лёгких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжёлые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжёлых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы лёгких и оцениваются более чем в 810 млрд т [1]. Одной из основных проблем, связанных с переработкой такого сырья, является высокое содержание в его составе высокомолекулярных гетероатомных соединений – асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [1].

В связи с этим для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов нефти исследуются различные иницирующие добавки. В работе [2] показано, что химическая модификация, в частности, галогенирование нефтяных компонентов приводит к получению более легких продуктов за счет ускорения реакций крекинга. Авторами в работе [3] изучен процесс каталитического крекинга модельной смеси с различными соединениями, такими как метанол, н-бутилбромид и уксусная кислота.

Цель исследования – изучение влияния количества бутилбромида на направленность протекающих процессов крекинга тяжелой нефти.

В качестве объекта исследования выбрана нефть Кармальского месторождения (республика Татарстан) характеризующаяся высоким содержанием серы ($S_o = 3.7$ мас. %), низким содержанием дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С (41.3 % мас.) и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (более 30 % мас.).

Таблица – Состав жидких продуктов крекинга тяжелой нефти, % мас.

Компонент	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Количество добавки бутилбромида % мас.			
			0,02	0,05	0,10	0,50
ЖП	100	96,2	93,5	92,7	91,0	75,2
М	70,3	72,9	77,9	80,6	80,5	67,9
С	24,5	17,9	12,8	9,6	7,9	6,4
А	5,2	5,4	2,8	2,5	2,6	0,9

* ЖП– жидкие продукты; М – масла; С– смолы; А– асфальтены.

Добавка бутилбромида способствует ускорению реакций деструкции высокомолекулярных компонентов нефти (таблица). При введении 0,02 г добавки содержание смолисто-асфальтеновых компонентов снижается в 1,9 раза, а дальнейшее увеличение количества добавки до 0,50 г способствует снижению этих компонентов в 4,1 раза по сравнению с исходной нефтью. Однако при добавке 0,50 г бутилбромида образуется почти 25 % побочных продуктов (газа и кокса) и снижается содержание масел по сравнению с исходной нефтью на 2,4 % мас. В ходе работы установлено оптимальное количество добавки C_4H_9Br (0,05 г) по выходу масел, побочных продуктов и деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-33-00478

Литература

1. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. // Russ chem. Rev. 2015. № 9. С. 987.
2. Prado Glaucia H.C., de Klerk A. // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 4458.
3. Men X., Shi B., Yu D., Que G. // Chem. Reaction Eng. Technol. 2010. V. 26. № 2. P. 136.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 И НРП Мо

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: stepanov153@yandex.ru*

Повышение доли вовлекаемых в переработку природного и попутного нефтяного газов, основным компонентом которых является метана, имеет важное значение для нефтегазовой отрасли. В настоящее время большая часть природных углеводородных газов используется для получения тепловой и электрической энергии, что приводит к безвозвратной потере этого потенциально ценного сырья для производства химических продуктов. Поэтому заслуживает пристального внимания процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных переходными металлами. Целью данной работы явилось исследование влияния способа приготовления Мо-содержащего катализатора на основе высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 и наноразмерного порошка (НРП) Мо на его активность и стабильность в процессе дегидроароматизации метана.

Катализаторы Мо/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза, путем смешения в вибрмельнице различных форм исходного цеолита (Na-, NH₄- и H-формы) с НРП Мо. Полученные смеси прокаливали при 550 °С в течение 4 ч. Содержание молибдена во всех катализаторах было одинаковым и составляло 4,0 мас. %. Полученные образцы на основе цеолитов в различной форме и НРП Мо обозначены следующим образом – Мо/Na-ZSM-5, Мо/NH₄-ZSM-5, Мо/H-ZSM-5.

Исследования кислотных характеристик катализаторов показали, что для образца Мо/NH₄-ZSM-5 наблюдается более высокая концентрация брэнстедовских кислотных центров (278 мкмоль/г) по сравнению с катализатором Мо/H-ZSM-5 (256 мкмоль/г). Наибольшее содержание сильных кислотных центров в катализаторе Мо/NH₄-ZSM-5 может быть связано как с меньшей доступностью каналов цеолита для проникновения Мо и его взаимодействия с кислотными центрами, так и с уменьшением количества стадий прокаливания в процессе приготовления катализатора, приводящим к частичному разрушению кристаллической структуры цеолита.

Профили распределения Мо и Si показали, что для образца Мо/H-ZSM-5 распределение для МоL более узкое, чем для SiK, в то время как для катализатора Мо/NH₄-ZSM-5 распределения МоL и SiK практически одинаковы по ширине, что говорит о более однородном распределении Мо по поверхности и в объеме цеолита.

Конверсия метана на Мо-содержащем катализаторе, полученном на основе цеолита в NH₄-форме, превышает его степень превращения на образце, приготовленном с использованием H-формы цеолита, на всем протяжении времени реакции. Так, за 20 минут реакции конверсия метана на образцах Мо/NH₄-ZSM-5 и Мо/H-ZSM-5 составляет 12,7 и 11,2 % соответственно. Суммарный выход газообразных продуктов, образующихся на исследуемых образцах, не превышает 1,1 %. В составе жидких продуктов превращения метана количество бензола значительно превышает содержание нафталина. Максимальное количество бензола и нафталина образуется на катализаторе Мо/NH₄-ZSM-5 и составляет за 20 минут реакции соответственно 7,3 и 3,5 %.

Таким образом, наибольшей каталитической активностью и стабильностью в процессе дегидроароматизации метана обладает Мо-содержащий катализатор, приготовленный на основе цеолита в NH₄-форме, что свидетельствует о возможности получения эффективных катализаторов неокислительной конверсии метана с использованием меньшего количества технологических стадий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-33-90052).

ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА НАФТЕНОВОЙ НЕФТИ

Н.Г. Воронецкая, Г.С. Певнева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru*

Для решения вопросов, связанных с повышением эффективности глубокой переработки углеводородного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов, необходимо понимание механизма их образования и реакционной способности в различных процессах, включая термические. Наряду с исследованиями кинетики процесса крекинга тяжелого углеводородного сырья, подбора оптимальных условий процесса (соотношение температуры и давления, использование иницирующих добавок, катализаторов, продолжительность процесса) немаловажный интерес представляют сведения о направленности термохимических превращений углеводородных компонентов такого сырья. Целью настоящей работы являлось изучение изменения углеводородного состава в процессе термического крекинга тяжелой нефти нафтенового основания. Индивидуальный состав насыщенных и ароматических соединений проанализирован методом ГХМС. Содержание каждого соединения рассчитывалось как отношение площади его пика к сумме площадей пиков всех исследуемых соединений.

Содержание n-алканов в процессе термоллиза снижается с 30,3 % до 23,3 %. Их гомологический ряд становится шире – в исходной нефти он представлен соединениями состава $C_{11} - C_{33}$, в термоллизате – соединениями состава $C_{12} - C_{35}$. Молекулярно-массовое распределение n-алканов до и после термоллиза носит унимодальный характер с максимумом, приходящимся на C_{15} в исходной нефти и C_{14} – в её термоллизате. Изопреноидные алканы как исходной нефти, так и её термоллизата представлены соединениями состава $C_{13} - C_{20}$. Их содержание в процессе термоллиза снижается на 4,8 %. Из циклических насыщенных углеводородов идентифицированы алкилциклогексаны с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 17, $C_{27} - C_{29}$ изомеры стеранов, трицикланы состава $C_{20} - C_{29}$ и изомерный ряд гопанов $C_{27} - C_{35}$. Следует отметить, что содержание полициклических алканов (стеранов и тритерпанов) в процессе термоллиза уменьшается в 2,6 и 5,8 раза, соответственно, тогда как количество алкилциклогексанов состава $C_{11} - C_{17}$ увеличивается в 1,7 раза. Увеличение содержания алкилциклогексанов может быть обусловлено реакциями циклизации углеводородных радикалов, образующихся в процессе термоллиза. Уменьшение содержания стеранов и тритерпанов в процессе термоллиза, возможно, происходит в результате их дегидрирования и последующего вовлечения в реакции конденсации с образованием продуктов уплотнения. Алкилмоноарены представлены только гомологической серией тетраметилалкилбензолов состава $C_{13} - C_{23}$. Их содержание в процессе термоллиза уменьшается на 0,9 %. Алкилби- и алкилтриарены как исходной нефти так и её термоллизата представлены голядерными структурами нафталина и фенантрена, а также их метил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенными изомерами. Их содержание в продуктах термоллиза выше, чем в исходной нефти. В термоллизате нефти помимо фенантрена обнаружен антрацен и 2-метилантрацен, которые отсутствуют в исходной нефти. Кроме того, в термоллизате нефти содержатся полиароматические углеводороды – бенз[a]антрацен и хризен, отсутствующие в исходной нефти.

Установлено, что качественный состав углеводородов исходной нефти и её термоллизата близки. В процессе термоллиза образуется дополнительное количество алкилби- и алкилтриаренов и уменьшается содержание насыщенных соединений, за исключением алкилциклогексанов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-33-00478).

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

Ю.В. Савиных¹, М.А. Шулепов², В.В. Орловский², В.А. Панарин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: yu-sav2007@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 2/3, Факс (3822) 492-410, e-mail: contact@hcei.tsc.ru

Статья посвящена разработке методов изменения свойств поверхности металлов под воздействием пучка электронов на органические жидкости в приповерхностном слое металлов. Следствием таких изменений является повышение твердости, коррозионной стойкости и износостойкости поверхности материалов, уменьшение коэффициента трения, повышение динамической прочности изделий. В качестве модификаторов поверхности металлов использовали метакриловую кислоту, имеющую активную карбоксильную группу и двойную связь. Другим реагентом были силиконовые жидкости – тетраэтоксисилан (ТЭС) и гексаметилдисилоксан (ГМДС). В результате обработки поверхности металлов этими реагентами ожидается улучшение ее термической стабильности и адгезии, водо- и грязеотталкивающих свойств за счет уменьшения поверхностного натяжения пленок. Для исследования были выбраны медь, латунь, Al-Ве фольга.

В качестве источника электронного пучка для обработки углеводородов использовали импульсный сильноточный электронный ускоритель «Нора» [1]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65А/см², энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 60 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 4 имп./с. Электронный пучок выводился в зону обработки через Al-Ве фольгу выводного окна ускорителя. Толщина фольги составляла 45 мкм. Исследуемый образец пластины металла с нанесенной на него органическим компонентом облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили в одинаковых условиях при стандартной дозе в 248 кГр.

Анализ ИК-спектров поверхности металлов после облучения их электронным пучком в присутствии метакриловой кислоты показал исчезновение полосы двойной связи (п.п. 1636 см⁻¹), резкое уменьшение полосы поглощения карбоксильной ОН-группы (2987 см⁻¹). Это свидетельствует о полимеризации метакриловой кислоты на поверхности всех исследованных металлов и взаимодействии карбоксильной группы с поверхностью металла. Воздействие электронного пучка на ТЭС и ГМДС на поверхности металлов приводит химической фиксации силанольных групп на этих поверхностях. Об этом свидетельствует полосы поглощения (1178 и 1080 см⁻¹) силанольных групп.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-03910).

Литература

1. Gubanov V.P., Korovin S.D., Orlovskii V.M., Stepchenko A.S., Tarasenko V.F., Kuvshinov V.A., Savinykh Yu.V. // Instruments and Experimental Techniques. 1998. V. 41(3). P. 368.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ВЫСОКОСМОЛИстую НЕФТЬ

Ю.В. Лоскутова, А.В. Морозова, Г.И. Волкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр.
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Применение комплексных методов подготовки нефти к транспорту с использованием комбинирования различных видов внешних воздействий является одним из приоритетных направлений развития нефтедобычи, позволяющих существенно сократить экономические потери и улучшить экологическую ситуацию на промысле.

В работе воздействие ультразвуковой обработки (УЗО) и магнитной обработки (МО) на высокосмолистую тяжелую нефть Боровского месторождения (Самарская область), содержащую порядка 7 % мас. асфальтенов, 16 % мас. смол и 4 % мас. парафинов, изучали по изменению структурно-реологических характеристик: температуры застывания T_z , предельного напряжения сдвига τ_0 , динамической вязкости η при 20 °С и энергии активации вязкого течения E_a^{BT} в температурном интервале от 15 до минус 20 °С (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние физической обработки на реологические характеристики нефти

Образец нефти	T_z , °С	τ_0^{20} , Па	η^{20} , мПа·с	E_a^{BT} , кДж/моль
До обработки	-20,2	2,0	256,5	29,4
УЗО	-40,8	1,2	34,2	30,6
МО	-32,9	3,1	67,8	29,5
МО→УЗО	-43,4	1,5	30,5	30,7
УЗО→МО	-35,3	0,3	18,2	32,9

Воздействие на исследуемую нефть акустическим полем [1] приводит к понижению T_z на 20,6 °С, τ_0 на 40 % и η на 87 %. С понижением температуры эффективность УЗО падает, а величина E_a^{BT} , характеризующая прочность связей в нефтяных ассоциатах в каждом структурном состоянии, возрастает. Обработка магнитным полем [1] снижает T_z лишь на 12,7 °С, η на 73,5 %, а величина τ_0 , напротив, возрастает в 1,6 раза. При комплексном воздействии на магнитообработанную нефть УЗ полем (МО→УЗО) T_z максимально снижается на 23,2 °С, уменьшаются в 1,3 раза τ_0 и 8,4 раза вязкость. После магнитного воздействия на активированную ультразвуком нефть (УЗО→МО) наблюдается максимальный эффект снижения τ_0 и η в 6,7 раз и 14,1 раза соответственно).

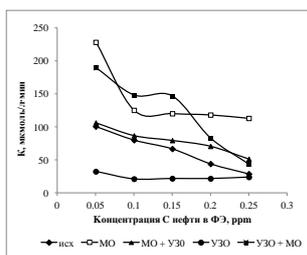


Рисунок 1 – Зависимость кинетического критерия K антиоксидантной активности от концентрации C нефти в фоновом электролите

По изменению кинетических характеристик нефтяных антиоксидантов судят о глубине структурных превращений, протекающих в нефтяной системе при воздействии физических полей. Реакционная активность нефти определялась вольтамперометрическим методом электровосстановления кислорода [2]. УЗО высокосмолистой нефти приводит к резкому снижению величины кинетического критерия K антиоксидантной активности, а МО, напротив, к его существенному росту (рисунок 1). Высокие значения коэффициента K наблюдаются после комплексной обработки нефти в последовательности УЗО→МО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефтей. – Томск: Изд-во ТГУ. 2015. 136 с.
2. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // ХТТМ. 2014. № 6 (586). С. 26.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, пр.
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Размеры капель оказывают значительное влияние на возможность расслоения потока эмульсии, на значения ее динамической вязкости и необходимого времени и скорости отстоя, а также определяют набор требуемой на промысле отстойной аппаратуры. Нередко на установки подготовки нефти поступают эмульсии, размеры капель пластовой воды в которой составляют всего несколько мкм. Такие капли невозможно осадить за технологически приемлемый отрезок времени, поэтому перед отстаиванием нужно осуществить комплекс операций по укрупнению капель воды до размеров, обеспечивающих необходимое время и скорость расслоения эмульсий. Целью наших исследований было оценить влияние низкочастотной акустической обработки и температуры на формирование, устойчивость, коллоидные свойства водонефтяных эмульсий.

Низкочастотная акустическая обработка (НАО) осуществлялась на лабораторной установке ВЛ-1 в следующих условиях: объем образца – не менее 250 мл, время обработки – 0,5–10 минут, при комнатной температуре, на частоте 50 Гц, при напряжении питания 110 В.

Время НАО при формировании эмульсий из индустриального масла марки ВМ-4 с 10, 20 и 30 % мас. дистиллированной воды (ДВ) составило порядка 5 – 10 минут. Отстаивание при 20 °С и нагревание до 50 °С приводит к быстрой потере эмульсиями устойчивости и они расслаиваются на эмульгированный верхний и межфазный слои и свободную воду (рис. 1). При этом объем межфазного слоя значительно уменьшается при нагреве.

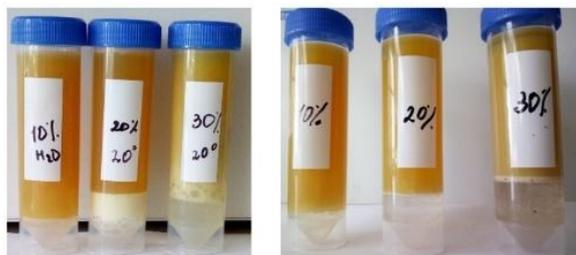


Рисунок 1 – 10, 20 и 30 % мас. эмульсии, сформированные при 5-минутной НАО из масла ВМ-4 с ДВ, через 1 ч отстаивания при (а) 20 °С и (б) 50 °С

Таблица 1 – Размеры капель сформированных после 5 минут НАО эмульсий состава (масло+10 %мас. нефть)/ДВ

Образец	Размеры капель, мкм	
	d_{\min}	d_{\max}
10%(20 °С)	3,0	19,0
20%(20 °С)	2,5	17,0
40%(20 °С)	3,5	8,3
40%(50 °С)	2,0	11,0
50%(20 °С)	3,5	8,4
50%(50 °С)	1,8	10,4
d_{cp}	1,8-3,5	8,3-19

Из масла с добавлением 10 % мас. смолистой нефти (3,3 % мас. смол и асфальтенов в пересчете на смесь) и ДВ после 5 минут НАО получены высокоустойчивые 10, 20, 40 и 50 % эмульсии, которые не разрушаются при нагревании (табл. 1). При этом нижний слой эмульсии имеет рыхлую неоднородную структуру, но не содержит свободную воду. Увеличение температуры до 50 °С не приводит к появлению свободной водной фазы, крупные капли воды удерживаются в объеме за счет многочисленных мелких капель, формируя сложные эмульсии. Минимальные размеры d_{\min} капель мало зависят от температуры и степени обводненности (1,8 – 3,5 мкм), d_{\max} капель при нагревании возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90030).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И pH СРЕДЫ НА АГРЕГИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

А.В. Савельева, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Гуминовые кислоты (ГК) являются основными компонентами природных сорбентов – торфов, органо-минеральных почв, углей. В состав ГК входят ароматические кольца с высокой степенью замещения. Наличие значительного количества функциональных групп с различными константами диссоциации в интервале значений pH от 3 до 10 определяют ионообменные свойства ГК.

В щелочной среде (pH 12) ГК полностью растворяются, не образуя осадок. Размер молекулярных агрегатов достигает 100–150 нм. С понижением значений pH происходит интенсивное агрегирование молекул до частиц размером 1900–2600 нм. Этот процесс сопровождается снижением дисперсности, площади удельной поверхности частиц и выпадением осадка.

Влияние структурных характеристик ГК на процесс агрегирования молекул исследован фотоколориметрическим методом (рис. 1). Введение различных заместителей или блокирование кислотных функциональных групп в молекуле ГК в процессе механоактивации (МА) гуминсодержащих веществ существенно изменяет их кислотные свойства и устойчивость системы. Гуминовые кислоты, выделенные из угля после МА с 6 % и 8 % NaOH, характеризуются более низкой оптической плотностью по сравнению необработанным образцом и образцом ГКМА, что свидетельствует об уменьшении размеров агрегатов. В водной среде при pH 7 для этих образцов отмечается резкое возрастание оптической плотности, связанное с интенсивной агрегацией молекул, и последующее выпадение частиц в виде осадка. Одним из основных факторов, влияющим на критическую концентрацию мицеллообразования и агрегирование, является структурное строение ГК. По результатам ЯМР ¹³C спектроскопии в составе ГК после МА с NaOH возросло содержание карбоксильных групп, ароматических и алкильных фрагментов. Агрегирование молекул ГК обусловлено не только донорно-акцепторным взаимодействием посредством образования комплексов с переносом заряда, но и водородными связями и π-π взаимодействием.

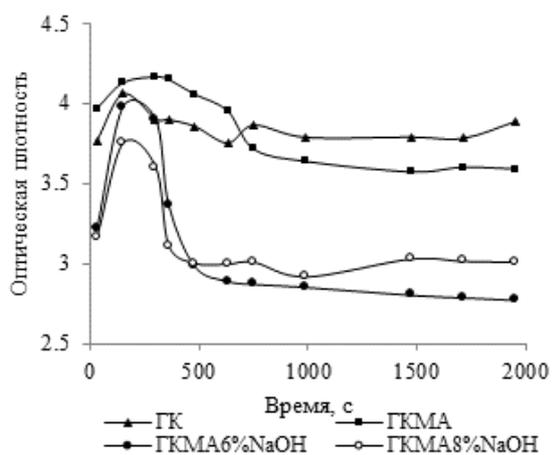


Рисунок 1 – Динамика оптической плотности ГК во времени после добавления осадителя HCl до pH 7

Механохимическая модификация структуры ГК усиливает диссоциацию кислых групп во всем диапазоне значений pH, что повышает их поверхностную активность по отношению к катионам металлов. Исследование поверхностных свойств ГК с заряженными зондовыми частицами метиленового голубого (МГ) свидетельствует о гидрофобном связывании органического катиона с углеродной матрицей ГК. Увеличение гидрофобной составляющей в молекулярном ансамбле ГК после механоактивации способствует повышению их сорбционных свойств по отношению к метиленовому голубому.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН,

финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации проект № АААА-А17-117030310198-4.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НА СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Г.И. Волкова, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 492-756, e-mail: galivvol@yandex.ru

В связи с выработкой месторождений первоочередной задачей для топливно-энергетических компаний является повышение нефтеотдачи. Один из способов повышения нефтеотдачи пластов – закачка воды или водных растворов. Применение такой технологии искусственного поддержания пластового давления приводит к образованию эмульсий. Для разрушения водонефтяных эмульсий применяют различные технологии, в частности акустические воздействия [1, 2]. Перспективным направлением для разделения водонефтяных эмульсий является применение ультразвукового воздействия в комплексе с деэмульгаторами.

В данной работе исследовано совместное влияние промышленных деэмульгаторов и ультразвукового воздействия на структурно-механические свойства устойчивых водонефтяных эмульсий.

Объектами исследования служили нативные и искусственно приготовленные обратные эмульсии. Дисперсную фазу модельных эмульсий формировали с использованием дистиллированной или пластовой воды, в качестве дисперсионной среды использовали нефти 5 месторождений, температура застывания (T_z) и групповой состав которых приведен в таблице.

Таблица – Характеристика исследуемых образцов нефтей

Нефть	T_z	Содержание, % мас.			ПУ/САК
		Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
Игнялинское Н-1	-56	93,7 (2,0)	6,2	0,1	0,32
Верхнечонское Н-2	-48,5	80,2 (3,6)	19,7	0,1	0,18
Столбовое Н-3	-49	87,2 (0,4)	8,8	4,0	0,03
Русское Н-4	-45	86,2 (0,4)	13,0	0,8	0,03
Усинское (сборная) Н-5	+6	79,8 (8,9)	16,9	3,3	0,44

Образцы обрабатывали в ультразвуковом поле в течение 1–15 мин на частоте 22 кГц при интенсивности 2, 4, 6, 18 Вт/см².

В качестве химических реагентов применяли промышленные деэмульгаторы ТНД-А, Difron-3065, Kemelix, которые ранее показали максимальную активность для исследуемых нефтей.

Выявлено, что поведение эмульсий после УЗО зависит от условий проведения обработки (интенсивность поля, время и температура воздействия) и состава дисперсионной среды. Расслоение исследуемых эмульсий после УЗО протекает слабо. Однако предварительная обработка эмульсии ультразвуком усиливает действие деэмульгаторов, приводя к более интенсивной деэмульсации. Кроме этого, комплексное воздействие при оптимальных условиях вызывают существенное снижение вязкости эмульсии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект 44.3.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90030).

Литература

1. Al-Otaibi M., Elkamel A., Al-Sahhaf T. // Chem. Eng. Commun. 2003. P. 65.
2. Antes F.G., Diehl L.O., Pereira J.S.F., Guimarães R.C.L., Guarnieri R.A., Ferreira B.M.S., Dressler V.L., Flores E.M.M. // Ultrason. Sonochem. 2017. V. 35. P. 541.

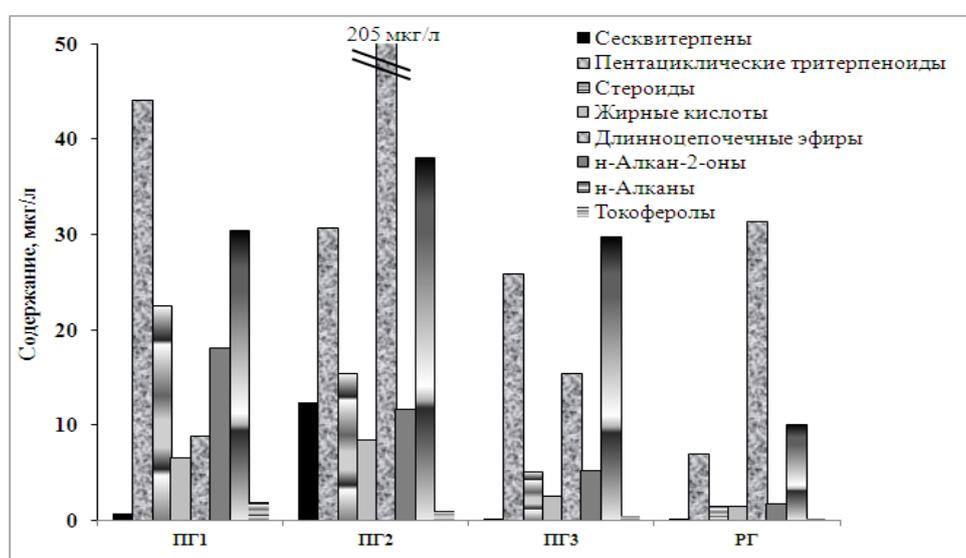
ВЛИЯНИЕ ПОЖАРОВ НА СОСТАВ ЛИПИДОВ БОЛОТНЫХ ВОД

И.В. Русских, Е.Б. Стрельникова, О.В. Серебренникова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: rus@ipc.tsc.ru

Возникновение пожаров, как в нетронутой, так и в сельскохозяйственной экосистемах может оказывать длительное воздействие на состав и динамику органического вещества природных объектов [1]. В работе методом хромато-масс-спектрометрии исследованы состав и содержание органических компонентов болотных вод, отобранных на территориях пирогенно нарушенных болот и фоновых участков на второй и третий год после пожара, который произошёл в августе 2016 года на осушенном участке Большого Васюганского болота (Бакчарское болото, северо-восточная часть Большого Васюгана) Томской области.

На рисунке 1 приведены группы органических соединений, идентифицированные в болотных водах, отобранных на третий год после пожара на разном расстоянии от его очага.



ПГ1 – выгоревшее болото; ПГ2 – частично выгоревшее болото; ПГ3 – пограничный участок;
ПГ – фоновый участок в 200 м от пожара

Рисунок 1 – Содержание основных групп органических соединений в болотных водах бассейна р. Гавриловка

В 2019 г., по сравнению с 2018 г., увеличилось относительное содержание *n*-алканов C_{29} и C_{31} на выгоревшем, частично выгоревшем и пограничном участках, что свидетельствует о вегетативном возобновлении высших растений (кустарников и деревьев). В воде выгоревшего участка присутствует большое количество сесквитерпенов, содержание которых существенно превышает их концентрацию в водах частично выгоревшего и фоновых участков. Воды частично выгоревшего участка отличаются от остальных очень высокой концентрацией монотерпенов, что может быть следствием развития на пирогенно нарушенных участках благоприятных почвенных условий для развития специфических, отсутствовавших ранее групп растений. Таким образом, болотные воды могут служить индикатором видоизменения и возможного восстановления растительных геномов, а также изменения биоценоза на затронутых пожаром участках, поскольку содержат биомолекулы, попадающие в воду из произрастающих на этих участках растений.

Работа выполнена по проекту РФФИ № р_а 18-44-700005_

Литература

1. Gonza'lez-Pe'rez J. A., Gonza'lez-Vila F. J., Almendros G., Knicker H. // Environment International. 2004. V. 30. P. 855.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИССИПАЦИИ ЗАРЯДА И ЭНЕРГИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ГАЗОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Г.Е. Холодная, И.С. Егоров, Р.В. Сазонов, М.А. Серебрянников, А.В. Полосков,
Д.В. Пономарев

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Факс: (3822) 60-63-33, e-mail: holodnaya@tpu.ru

Особо острой проблемой экологии является – загрязнение атмосферного воздуха. Перспективно видится использование импульсных электронных ускорителей для очистки дымовых газов. Использование импульсных электронных пучков обеспечивает формирование плазмы с высокой степенью неравновесности ионной и электронной температур, что приводит к ряду преимущественных особенностей такого процесса при использовании в различных промышленных процессах [1–2].

Однако, одним из важных факторов сдерживающих разработку очистки дымовых газов с использованием импульсных электронных ускорителей является отсутствие физической модели, опирающейся на экспериментальные данные процессов происходящих при взаимодействии электронных пучков с модельными объектами в конденсированной и газовой фазе, с объектами со сложным химическим составом, которые являются основными в технологических процессах. Значительная роль в решении этой проблемы отводится экспериментальным исследованиям.

На рисунке 1 представлены схема эксперимента и полученные зависимости отношения зарядов и средней плотности энергии, переносимой импульсным электронным пучком в газовой смеси моделирующей дымовой в присутствии паров воды и частиц золы:

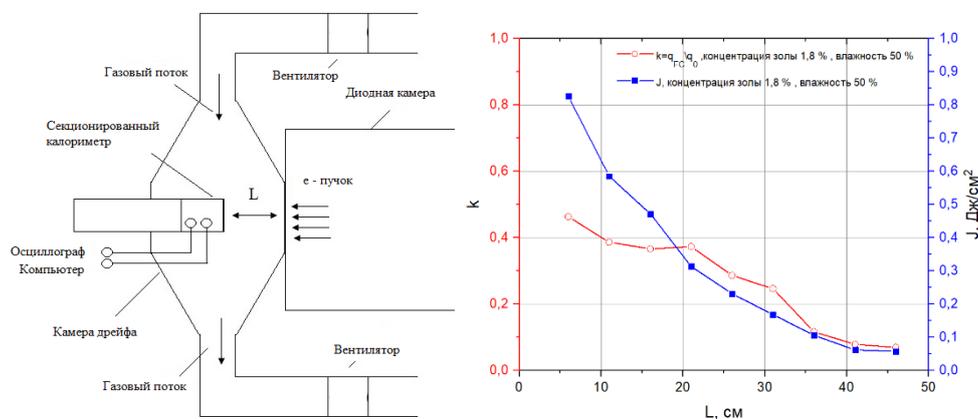


Рисунок 1 – Схема эксперимента и зависимость отношения заряда электронного пучка, достигшего коллектора цилиндра Фарадея ($q_{цф}$), к заряду электронного пучка, введенному в камеру дрейфа (q_0), зависимость средней плотности энергии электронного пучка по сечению секционированного калориметра, от расстояния при давлении 750 Торр.

Работа выполнена по проекту РФФИ 18-32-20066.

Литература

1. Nakagawa Y., Mannami A., Natsuno H., Nishikata S. // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. 2002. V. 41. № 3A. P. 1602.
2. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 25. С. 47.

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НЕФТЕЙ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И.С. Король

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Томский филиал, 634055, Россия, Томск, пр. Академический, 4, Факс: (3822) 492-163, e-mail: KorollS@ipgg.sbras.ru

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на волновом дисперсионном спектрометре ARL PERFORMIX 4200 исследовано содержание металлов в нефтях и нефтяных фракциях скв. 2956 и 5339 пермокарбоневой залежи Усинского месторождения относящейся к трудноизвлекаемым запасам нефти.

Известно, что нефти селективно извлекают и накапливают в себе из контактирующих пород и пластовых вод многие микроэлементы (МЭ) [1]. В работе представлен микрокомпонентный состав исходных, обезвоженных и разделенных по классической методике образцов нефтей и фракций Усинского месторождения (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание микроэлементов в нефтях и фракциях Усинского месторождения

Скв	2956					5339				
	нефть		М	С	А	нефть		М	С	А
	исх	обезвож				исх	обезвож			
S	20848	10325	1496	2146	6582.7	15997	7851	1590	2443	2678.9
Cl	813.2	613.2	11.1	107	493.8	7128	6858	17.8	151.4	6588.9
Ca	133.9	79.9	14.2	19.3	44.67	1392	987.5	29.3	345.5	593.3
V	72.6	71.9	1.1	11.5	57.3	51.4	51.2	1.4	22.3	27.5
Ni	40.4	39.6	3.6	2.3	34.9	28.2	27.9	2.3	5.7	16.3
Mg	40	35	8.45	10.2	23.3	748.4	428.9	10.1	34.51	378
Fe	8	5	1.0	0.8	3.04	1.5	0.6	0.1	0.24	0.41
Si	4.8	3.6	0.6	2.7	-	3.6	2.46	1.7	0.59	-
Ba	2.9	1.9	0.7	0.28	0.58	7	5	1.5	1.2	2.42
Na	0.1	0.1	0.1	-	-	885.5	652.8	102.51	217.5	316.1
Cs, Cu, Zn, Mn, Co, Cd, P менее 1 ppm										
М – масла, С - смолы, А -асфальтены										

Установлено, что общее содержание МЭ в изучаемых образцах не превышает 0,5 % мас. от массы нефти, их концентрации уменьшаются в следующей очередности: Cl, V, Ni, K, Na, Mg, Fe, Si, Al, I, Br, Hg, Zn, P, Mo, Cr, Sr, Cu, Co, Mn, Ba, Se, As, Cs, Ti, Sn. После разделения содержание МЭ увеличивается в ряду масла-смолы-асфальтены для обоих образцов. Максимальное содержание Fe, Ni, V установлено в асфальтенах, а Si и P в маслах и смолах.

Увеличение доли добываемого углеводородного сырья, содержащем в своём составе тяжелые металлы в количествах, превышающих их безопасный уровень, поднимает вопросы экологического контроля добычи углеводородов, изменения технологической переработки, определяя новый уровень актуальности данных исследований [2].

Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 интеграционный проект № 0370-2018-0008.

Литература

1. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра. 2005. 372 с.
2. Прищепа О.М. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 316.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ

Г. Мукушева, А.Ю. Рябов, А.Н. Очеретько, С.В. Кудряшов, Г.Ю. Данковцев, Е.Е. Сироткина
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, e-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Ранее [1] показано, что добавка жидкости – октана в реакционную смесь пропилена с кислородом позволяет эффективно удалять образовавшиеся продукты из разрядной зоны реактора. Процесс окисления приводит к образованию окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений, одновременно происходит окисление октана. Исключить нежелательный процесс возможно путем замены октана другой жидкостью с меньшей скоростью окисления, например водой. Константа скорости реакции атомарного кислорода с водой $5,9 \times 10^{-26} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ значительно меньше, чем с октаном $1,7 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В таблице 1 приведены конверсия и состав продуктов окисления пропилена в присутствии воды в сравнении с данными, полученными при добавке октана. Видно, что добавка воды приводит к незначительному снижению содержания окиси пропилена в продуктах реакции (~30 % мас.) по сравнению с окислением пропилена в присутствии октана (~45 % мас.). Наблюдается образование уксусной кислоты (~ 6 % мас.), в остальном состав продуктов реакции практически идентичен составу, полученному в присутствии октана.

Таблица 1 – Конверсия и состав продуктов окисления пропилена в присутствии воды и октана

Наименование	Содержание, % мас.	
	Октан [1]	Вода
Окись пропилена	45,0	30,3
Пропаналь	26,5	25,8
Ацетон	3,2	4,7
Акролеин	1,7	4,0
Аллиловый спирт	1,3	1,2
Метанол	8,3	8,2
Этанол	2,3	1,7
Ацетальдегид	9,7	9,0
Уксусная кислота	–	5,8
Другие	2,0	9,3
Конверсия, % мас.	12,9	15,4

Таким образом, использование дистиллированной воды для удаления продуктов окисления пропилена имеет очевидные преимущества перед октаном: выше конверсия и селективность процесса, за счет отсутствия продуктов окисления октана, при незначительном снижении содержания окиси пропилена в продуктах.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 11-03-98008.

Литература

1. Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2011. V. 31. P. 649.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОЛОГОВ ТИОФЕНА ПРИ КРЕКИНГЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Ю.А. Иовик, Е.Б. Кривцов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: jiuseppe@gmail.com

Перспективным методом переработки тяжелого высокосернистого углеводородного сырья является окислительное обессеривание, в котором реакционная способность полиароматических сернистых соединений оказывается выше, чем у тиофена и бензотиофена. При этом свойства полученных продуктов окисления серосодержащих соединений (сульфонов и сульфоксидов) существенно отличаются от свойств углеводородов, в смеси с которыми они находятся. При окислении атома серы C-S связь становится менее прочной и легче поддается деструкции при крекинге [1]. Комбинирование предварительной окислительной модификации с последующей термообработкой позволит одновременно эффективно удалять полиароматические сернистые соединения тяжелого углеводородного сырья и при этом получать большие количества дистиллятных фракций. Цель данной работы – установление влияния предварительного окисления на кинетические закономерности превращения серосодержащих компонентов вакуумного газойля. Исследование кинетики образования ароматических серосодержащих соединений необходимо для понимания механизма окисления высокомолекулярных соединений вакуумного газойля.

В качестве объекта исследований выбран вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ, относящийся к высокосернистым (содержание серы 2,02 % мас.). Окисление проводили смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты при комнатной температуре [2]. Далее вакуумный газойль и продукты его окисления подвергали термообработке в реакторе-автоклаве при температуре 500 °С в течении 15, 30, 45 и 60 мин.

На основании полученных данных предложена формализованная кинетическая модель образования гомологов тиофена из высокомолекулярных серосодержащих соединений (рисунок 1). Данная модель включает следующие допущения: реакции окисления идут параллельно и не являются автокаталитическим, все реакции крекинга имеют первый порядок и являются мономолекулярными.

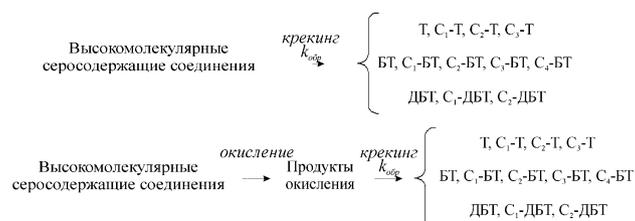


Рисунок 1 – Формализованная кинетическая модель превращений компонентов вакуумного газойля в ходе крекинга

Для каждого из рассматриваемых промежутков времени на основании вида кинетических кривых был выполнен расчет эффективных констант скоростей образования тиофена, бензо- и дибензотиофена, а также их гомологов. Предварительное окисление приводит к уменьшению констант образования замещенных производных тиофена, а также C₃-бензотиофена и голоядерного дибензотиофена. Увеличиваются константы образования C₁- и C₂-бензотиофена, C₂-дибензотиофена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и при финансировании РФФИ (грант № 18-33-00478).

Литература

1. Weh R., Klerk A. // Energy & Fuel. 2017. V. 31. № 6. P. 6607.
2. Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. № 11 (329). С. 52.

ГЕОХИМИЯ НАФТИДОВ ВЕНД-КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ СКВАЖИНЫ КУГАССКАЯ 364-0 (СЕВЕРО-ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

А.Р. Ахмедова¹, О.В. Серебренникова², О.В. Шиганова¹

¹Акционерное общество Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, 630091, Россия, Новосибирск, Красный проспект, 67, e-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: ovs49@yahoo.com

Детальное изучение состава углеводородных (УВ) флюидов направленно на выяснение их источников и очагов нефтеобразования, что в комплексе с геолого-геофизическими данными позволяет уточнить прогнозные построения, а также определяет пути транспортировки и переработки УВ сырья.

Параметрическая скважина Кугасская 364-0 расположена на северо-востоке мирнинского выступа Непско-Ботуобинской антиклизы. Исследование проводилось методами ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии с целью выявления особенностей индивидуального УВ состава и определение генетических связей с более древними нефтематеринскими толщами. Были исследованы: проба нефти из олекминской свиты (1315–1345,5 м) и битумоиды, экстрагированные из нефтенасыщенных пород юряхского, ботуобинского и талахского горизонтов. Нефть из олекминской свиты тяжелая (874 кг/м³), сернистая (1 %), малопарафинистая (1,2 %) и высокосмолистая (17 %), содержит асфальтены (0,3 %). По групповому составу преобладают насыщенные УВ (62 %). Сравнительный анализ ИК-спектров показал сходство структурно-группового состава Кугасской нефти (нафтенный тип) с нефтями скважин: Мирнинская-701, 737 и Северо-Нелбинская-2323.

Индивидуальный состав насыщенных УВ нефти характеризуется типичным для нефтей Восточной Сибири молекулярно-массовым распределением. Среди ациклических алканов преобладают нормальные с максимальными концентрациями пентадекана и гептадекана, среди изопреноидов – фитан над пристанном (пристан/фитан – 0.8). Установлен гомологический ряд 12- и 13-монометилалканов. Среди терпанов преобладают пентацикланы ряда гопана C₂₇₋₃₅, а этилхолестаны (C₂₉) доминируют среди стеранов. Повышенные содержания тетрацикланов (C₂₄) и присутствие гаммацерана (C₃₀) указывают на повышенную соленость бассейна осадконакопления. Низкие значения отношения пристана к фитану и повышенное содержание гомогопана C₃₅ по сравнению с C₃₄ указывает на морские условия седиментации и восстановительную обстановку в диагенезе.

Битумоиды представлены, в основном мальтами (содержание УВ до 55 %) и, вероятно, являются продуктами остаточного нефтенасыщения продуктивных горизонтов в краевой части залежей, либо в зоне контактов вода-нефть. Подобные нафтиды типичны для подсолевых горизонтов Непско-Ботуобинской антеклизы. Близкие показатели по составу насыщенных УВ изученных нафтидов свидетельствуют о генетической связи с РОВ докембрийских нефтепроизводящих пород. Присутствие нефти на уровне олекминской свиты нижнего кембрия, вероятно, вызвано процессами субвертикальной миграции из нефтегазоносных горизонтов нижней части разреза.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА В ДИСПЕРСИЯХ ЗАМОРОЖЕННОГО РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Н.С. Молокитина^{1,2}, А.О. Драчук²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская, 18, Факс: (843) 292-44-48, e-mail: molokitina.nadya@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт криосферы земли Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 6325026, Россия, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Факс: (3452) 688-787, e-mail: molokitina.nadya@yandex.ru

Газовые гидраты являются перспективными соединениями для хранения и транспортировки природного газа, в связи с чем активно разрабатываются пути улучшения кинетики их роста [1]. Ранее было показано, что применение дисперсных систем, стабилизированных гидрофобным нанокремнеземом [1–4], позволяет существенно увеличить скорость роста гидрата по сравнению с молотом льдом. В наших работах было установлено, что использование замороженных растворов поливинилового спирта (ПВС) также приводит к значительному ускорению роста гидрата метана [5].

В данной работе изучено влияние характеристик ПВС на кинетику образования гидрата метана в дисперсиях замороженных растворов ПВС. Для проведения экспериментов использовались разные марки ПВС с молекулярным весом от 31000 до 186000 Да. Эксперименты по получения гидратов метана проводились в реакторе высокого давления объемом 60 см³. Синтез гидрата метана осуществлялся из предварительно измельченного при отрицательной температуре замороженного раствора ПВС (фракция 80-140 мкм) при постоянной температуре в течение 20 часов. Концентрация ПВС в исходных растворах составляла 3 % мас. На рис. 1 представлены данные по степени превращения воды в гидрат для некоторых исследованных образцов.

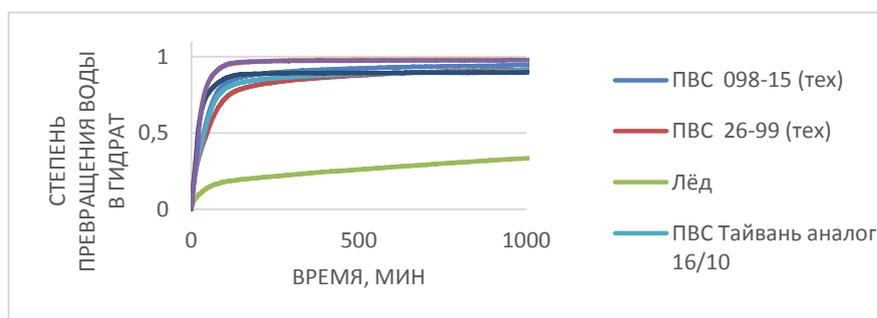


Рисунок 1 – Степень превращения воды в гидрат в замороженных растворах ПВС. Начальное давление 5 МПа, температура – 1°C. Концентрация ПВС – 3 % мас.

Исследование выполнено при поддержке РНФ(проект № 20-79-00285).

Литература

1. Yin Z.Y., Khurana M., Tan H.K., Linga P. // Chem. Eng. J. 2018. № 342. P. 9.
2. Wang W.X., Bray C.L., Adam D.J., Cooper A.I. // J. Am. Chem. Soc. 2008. № 130. P. 11608.
3. Carter B.O., Wang W.X., Adams D.J., Cooper A.I. // Langmuir. 2010. № 26. P. 3186.
4. Fan S.S., Yang L., Wang Y.H., Lang X.M., Wen Y.G., Lou X. // Chem. Eng. Sci. 2014. № 106. P. 53.
5. Melnikov V.P., Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S. // Dokl. Chem. 2019. № 1. P. 198.

НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ БЕСПЕРСПЕКТИВНЫХ ЗЕМЕЛЬ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

В.В. Ростовцев¹, В.Н. Ростовцев², Е.Ю. Липихина¹, В.В. Лайнвебер²

¹НИ Томский политехнический университет, 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: lipikhina.e@mail.ru

²АО «ТОМКО», 634012, Россия, Томск, ул. Косарева, 25А, e-mail: tomkoinc@gmail.com, тел.: 8 906 199 04 87 04

Начиная с 2008 года в ХМАО и Томской области наметилась устойчивая тенденция падения уровня добычи нефти [1, 2]. В связи с этим, данные районы остро нуждаются в открытии новых крупных по величине запасов месторождений нефти. Эту проблему можно решить за счет земель Западной Сибири, считающихся бесперспективными. Для этого необходимо использовать новую парадигму поиска нефтяных и газовых месторождений, опирающуюся на инновационные технологии разработанные учеными АО «ТОМКО», НИ Томским политехническим университетом, СНИИГГиМС, и начать широкомасштабные поиски нефти в пределах палеозойской нефтегазоносной области Западной Сибири [2]. Положительные реальные результаты новой технологии приведены на рисунке 1. Используя данные этих технологий и бурения, специалисты ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» в зоне слияния рек Томи и Оби оценили извлекаемые ресурсы нефти в объеме 1513,03 млн. т, газа – 267,301 млрд. м³. И это на бесперспективных землях Западной Сибири.

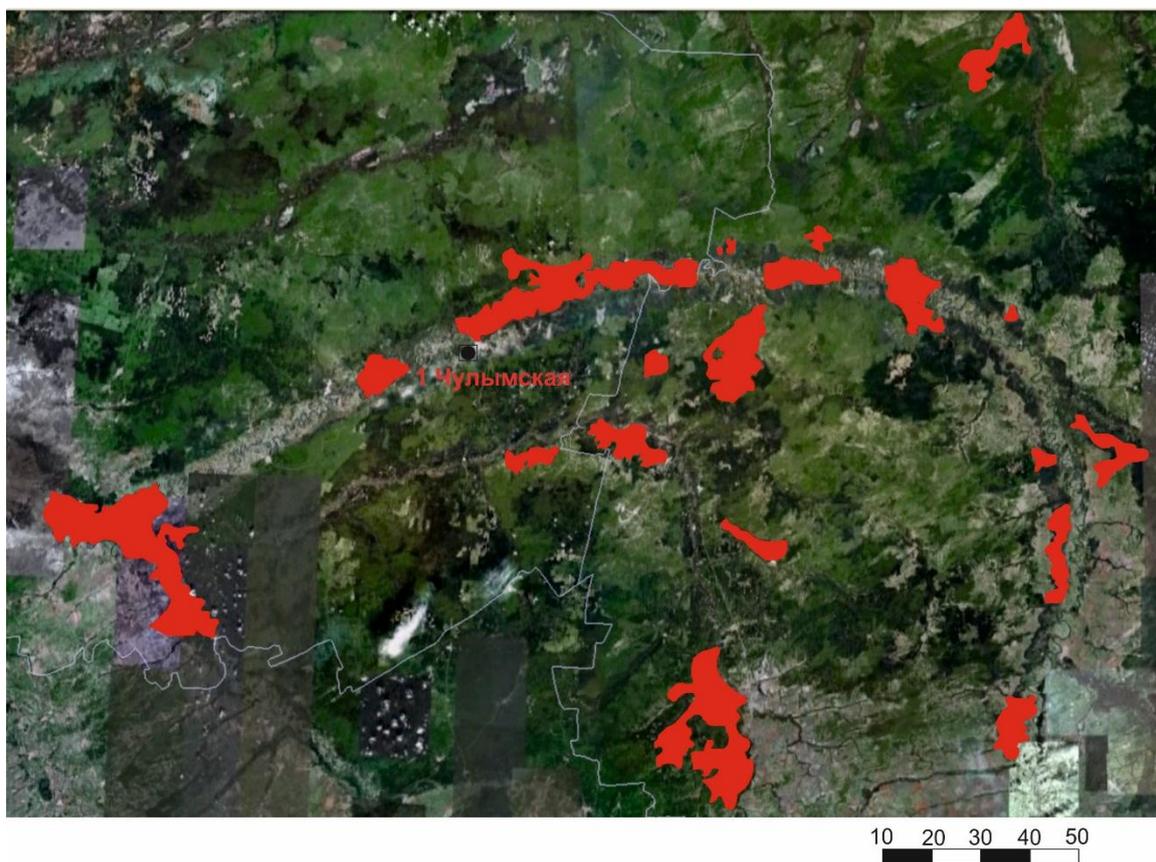


Рисунок 1 – Границы месторождений на бесперспективных землях выявленных технологией квантово-оптической фильтрации космоснимков (КОФиКС) АО «ТОМКО».

Литература

1. Брехунцов А.М., Нестеров И.И. // Горные ведомости. 2011. № 6(85). С 30.
2. Ростовцев В.В., Липихина Е.Ю., Афанасьев А.М., Ростовцев В.Н., Лайнвебер В.В. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений 2020. № 4. (340). С. 14.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ СМОЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ ДИМЕТЛФОРМАМИДОМ

Г.Р. Абилова, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, Н.А. Миронов, М.Р. Якубов
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088,
Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8; e-mail: abiliti7@yandex.ru

Тяжелые нефти (ТН) отличаются повышенным содержанием асфальтено-смолистых компонентов и гетероатомов – серы, азота и кислорода, а также ванадия и никеля [1, 2]. Выявление закономерностей по распределению соединений ванадия и никеля в составе смол для ТН позволит более эффективно выбирать технологии их деметаллизации.

Исследование проведено на 8 образцах ТН различных месторождений в каменноугольных и пермских отложениях Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Залежи ТН в каменноугольных отложениях (глубина 500–1200 м) разрабатываются традиционными скважинными методами. Залежи ТН в пермских отложениях (глубина 80–300 м) разрабатываются с использованием паротеплового воздействия на пласт. При сравнении ТН различных продуктивных комплексов можно отметить, что наблюдается различие по содержанию легких фракций н.т.к.-200 °С, где для ТН пермских отложений значения в несколько раз меньше. Для ТН пермских отложений характерно более высокое содержание серы и плотность по сравнению с ТН каменноугольных отложений. По содержанию ванадия и никеля ТН каменноугольных отложений отличаются в целом более высокими значениями.

В результате адсорбционно-хроматографического разделения смол ТН на силикагеле получены две фракции – толуольная R1 и спирто-толуольная R2. Для всех ТН выход менее полярной фракции R1 значительно больше. В результате экстракции с использованием N,N-диметилформамида (ДМФА) из каждой фракции смол обнаружено, что выход экстракта из более полярных смол всегда больше по сравнению с выходом экстракта из фракции смол.

Были выявлены особенности структурно-группового состава экстрактов и остатков, выделенные из фракций смол R1 и R2. В результате анализа содержания ванадия в экстрактах и остатках из фракций смол показано, что для толуольных смол (R1) содержание ванадия в экстрактах значительно выше по сравнению с остатками для всех исследованных ТН. Для спирто-толуольных смол наблюдается обратная закономерность, где более высокое содержание ванадия наблюдается в остатке. По содержанию никеля в ДМФА экстрактах и остатках из фракций смол R1 и R2 для исследованных ТН и ПБ выявлен ряд особенностей. Так, для R1 ТН каменноугольных отложений большая доля никеля извлекается в состав экстракта, а для R1 ТН пермских отложений наблюдается обратная картина и никель концентрируется в остатке. В случае спирто-толуольных смол R2 в остатке фиксируется основная часть никеля.

С учетом полученных данных по содержанию металлов и среднего выхода фракций при адсорбционно-хроматографическом разделении смол и их последующей ДМФА-экстракции показано, что для тяжелых нефтей основная доля ванадия и никеля в смолах распределяется в состав более полярных фракций.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение №19-13-00089).

Литература

1. Надиров Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука. 1984. 448 с.
2. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Tazeeva E.G., Borisova U.U., Mironov N.A., Morozov V.I. // *Petroleum Science and Technology*. 2017. V. 35 (14). P. 1468.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ ИЗ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ СИЛИКАГЕЛЬНЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

Н.А. Миронов, Д.В. Милордов, Г.Р. Абилова, Э.Г. Тазеева, С.Г. Якубова, М.Р. Якубов
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. Академика Арбузова 8,
Факс: (843) 273-18-72, e-mail: n_mir@mail.ru

Разработка эффективных методов глубокой очистки нефтяных металлопорфиринов позволит вывести на более высокий уровень фундаментальные и прикладные исследования в области структуры и свойств нефтяных металлопорфириновых комплексов, а также их роли в процессе генезиса и созревания нефти. В качестве недорогого сырья нефтяные порфирины имеют перспективы применения в промышленном каталитическом синтезе, фармацевтике, фотомедицине и зеленой энергетике [1–3].

В настоящей работе демонстрируется возможность применения чрезвычайно простого в изготовлении и применении сульфокатионита на основе силикагеля и серной кислоты для извлечения высокочистых ванадилпорфиринов (ВП) из хроматографически обогащенного полярного экстракта асфальтенов тяжелой нефти. Показано, что при определенном массовом соотношении силикагеля, серной кислоты и воды, равном 60:15:25, сульфокатионит селективно удерживает в хроматографической колонке компоненты непорфириновой природы, в то время как ВП выходят из колонки практически с «мертвым» объемом элюента. Спектральная чистота ВП, полученных с помощью предложенного сульфокатионита, сопоставима с таковой у коммерческого синтетического ванадилэтипорфирина (рисунок 1). Методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ЭПР-, и ИК-спектроскопии показано отсутствие заметного загрязнения полученных ВП нефтяными компонентами непорфириновой природы.

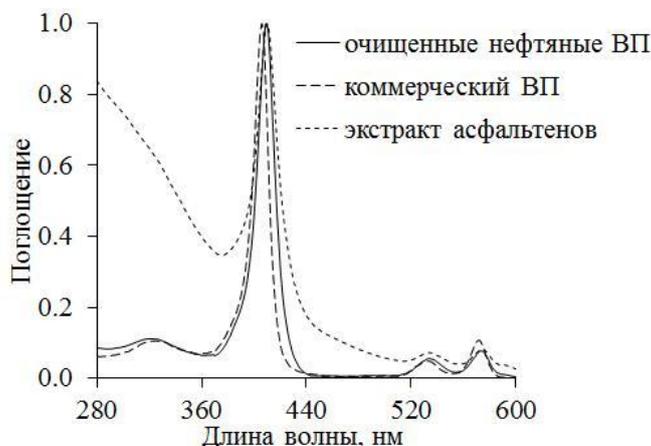


Рисунок 1 – Спектры поглощения очищенных силикагельным сульфокатионитом нефтяных ВП, синтетического коммерческого ВП и исходного экстракта асфальтенов

Преимуществами предложенного подхода перед хроматографической очисткой ВП традиционными адсорбентами (силикагель, оксид алюминия), которые позволяют добиться сопоставимой чистоты продукта только в результате проведения нескольких циклов хроматографической очистки, являются минимально возможные затраты адсорбента, элюента и времени.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-13-00089).

Литература

1. Li L.L., Diao E.W.-G. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 291.
2. Huang H., Song W., Rieffel J., Lowell J.F. // Front. Phys. 2015. V. 3. Article 23.
3. Barona-Castano J.C., Carmona-Vargas C.C., Brocksom T.J., Oliveira K.T. // Molecules. 2016. V. 21. P. 310.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ В ДИНАМИКЕ РАЗРАБОТКИ ЗАЛЕЖИ В КАРБОНАТНОМ КОЛЛЕКТОРЕ

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

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, Факс: (843) 273-18-72, e-mail: ekaterina.okhotnikova@gmail.com

Состав пластовой нефти может изменяться не только в процессе формирования месторождения, но и в процессе эксплуатации залежи [1]. В частности, на примере Ромашкинского месторождения показано утяжеление состава нефти и увеличение её плотности и вязкости в процессе разработки месторождения [2]. При разработке карбонатного коллектора возможно изменение химического состава пористой среды в процессе закачки воды, и, как следствие, отложение в пласте асфальтенов [3]. В данной работе проведено изучение состава нефти и нефтяных компонентов в процессе эксплуатации месторождения нефти, содержащейся в карбонатных отложениях.

Исследован состав и физико-химические свойства 8 проб нефтей Аканского месторождения, извлеченных из карбонатного коллектора в течение года. Значения плотности добываемых нефтей изменяются в пределах 0,9352 – 0,9492. Значения кинематической вязкости – в пределах 585 – 1336 мм²/с. В динамике разработки месторождения исследовано изменение компонентного состава. Образцы характеризуются высоким содержанием асфальтенов (10–13 % масс.), низким содержанием фракции НК-200 °С (7–12 % масс.). Изменение компонентного состава проб нефти в течение года находится в пределах ошибки метода определения.

Состав нефтей и нефтяных компонентов охарактеризован также с использованием методов ИК и ЭПР спектроскопии, газожидкостной хроматографии, элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что даже незначительное изменение количественного (в основном содержания асфальтенов) и качественного (содержание окисленных групп) состава нефти приводит к значимым изменениям её физико-химических свойств, что следует учитывать при выборе методов и схем разработки месторождения. Обнаруженные колебания физико-химических свойств не имеют сезонного характера.

Существенных изменений в составе смолисто-асфальтеновых компонентов не выявлено. Следовательно, данные показатели могут использоваться в качестве базовых параметров при оценке физико-химических процессов, происходящих в пласте в процессе эксплуатации месторождения, гидродинамическом моделировании процесса разработки залежи и т.д.

В динамике разработки карбонатного месторождения с высоковязкой тяжёлой нефтью выявлено существенное изменение содержания и структуры высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Данный факт, по-видимому, связан с изменением термобарических условий в пласте в процессе эксплуатации месторождения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00449 мол_а.

Литература

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.
2. Хамидуллина Ф.Ф., Газизов А.А. Вестник Казанского Технологического Университета. 2012. Т. 15. № 12. С. 193.
3. Khurshid I., Al-Attar H., Alraesi A. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. V. 161. P. 359.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, Томск, проспект
Академический, 4, Факс: (3822) 491-457, e-mail: dm@ipc.tsc.ru*

Разработка технологий глубокой переработки тяжелых и сверхтяжелых нефтей, обогащенных асфальтеновыми веществами, осложняется из-за недостатка информации об особенностях состава и термических превращений таких компонентов. Асфальтены (А) фактически являются концентратами высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти, негативно влияющих на эффективность каталитических процессов нефтепереработки и качество горюче-смазочных материалов. Особое место среди них занимают азотсодержащие соединения основного характера. Азот в молекулах А содержится, как правило, в ароматическом ядре, экранированном нафтеновыми и алкильными фрагментами [1], что затрудняет получение сведений о природе азотсодержащих оснований (АО). В связи с этим для изучения АО асфальтенов битуминозной нефти Ашальчинского месторождения привлечен метод термической деструкции в сверхкритических условиях, позволяющий получить более простые по составу, пригодные для детального анализа АО, при одновременном уменьшении побочных процессов их конденсации.

А с содержанием в нефти 6,4 % мас., молекулярной массой (ММ=1655 а.е.м.), концентрацией основного азота ($N_{\text{осн.}}=0,41$ % мас.) подвергали термической обработке при 450 °С в реакторе с полупроточным режимом в присутствии сверхкритического гексана. В результате получено 50,1 % мас. жидких продуктов, состоящих из мальтенов (35,8 % мас., ММ=533 а.е.м., $N_{\text{осн.}}=0,28$ % мас.) и вторичных асфальтенов (14,3 % мас., ММ=1864 а.е.м., $N_{\text{осн.}}=0,33$ % мас.). Из мальтенов путем последовательного применения методов осаждения и экстракции [1] выделены высокомолекулярные и низкомолекулярные основания. Преобладают высокомолекулярные азотсодержащие основания (ВМАО, 23,4 % мас., ММ=921 а.е.м., $N_{\text{осн.}}=0,62$ % мас.).

Из сравнительного анализа структурно-групповых характеристик ВМАО и А следует, что в средней молекуле термопреобразованных АО уменьшено число структурных блоков ($m_a=2,3$ против 3,4). В нафтеноароматической системе такого блока вдвое ниже число насыщенных циклов ($K_n^*=2,8$ против 6,0) при незначительном различии в количестве ароматических циклов ($K_a^*=2,9$ против 3,4). Структурный блок ВМАО характеризуется сравнительно высоким числом углеродных атомов в парафиновых фрагментах ($C_n^*=4,1$) и низким количеством метильных групп, не связанных с ароматическими и гетероароматическими циклами ($C_\gamma^*=1,5$). Это может указывать на присутствие в структурном блоке АО линейных или слабо разветвленных алкильных цепей, в отличие от структурного блока молекул А, содержащего два метильных заместителя ($C_n^*=C_\gamma^*=1,6$). Количество алифатических атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим циклам, в блоках ВМАО и А, превышающие 4,0 ($C_\alpha^*=4,5$ и 5,6), свидетельствуют о сохранении внутреннего расположения ароматических ядер в нафтеноароматической системе структурных блоков молекул АО. Этим обусловлена высокая степень экранизации атома азота в гетероциклах молекул А, с которой может быть связана достаточно высокая устойчивость таких соединений в термических процессах.

Работа выполнена в рамках государственного задания правительства РФ (Проект № V.46.2.2) и частично профинансирована РФФИ (грант № 19-119022890003-5).

Литература

1. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 6.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СВОБОДНЫХ И ВОДОРАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ ЗАПАДНЫХ РАЙОНОВ КУРЕЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ В СВЯЗИ С ПРОЯВЛЕНИЕМ ТРАППОВОГО МАГМАТИЗМА

Д.А. Новиков, А.О. Гордеева, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, Телефон: (383) 363-80-36, e-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Органическое вещество осадочных пород, газы рассолов и залежей углеводородов западных районов Сибирской платформы подверглись значительному тепловому воздействию в результате проявления траппового магматизма на рубеже перми и триаса. Влияние этого процесса на состав свободных и водорастворенных (ВРГ) газов изучалось в единичных работах [1–2]. В настоящей статье впервые показаны результаты комплексного анализа и интерпретации всех имеющихся материалов, полученных при поисково-разведочном и глубоком бурении в западных районах Курейской синеклизы, где установлена уникальная насыщенность геологического разреза интрузивными телами (до 50 % мощности).

Максимальные палеотемпературы на момент внедрения траппов для основных продуктивных горизонтов силура (дьявольский), ордовика (байкитский) и кембрия (дельтулино-таначинский, абакунский и моктаконский) достигали на контакте 650 °С. Углеводородные газы в свободной и водорастворенной фазах наиболее активно подвергались процессам деструкции. Так, если в зоне влияния интрузии до 100 м в составе газов доминирует углекислый газ с содержанием более 90 об. % (рисунок 1), при содержании метана до 5 об. %, то на расстоянии уже в 250 м концентрации CO_2 снижаются до 30 об. %, а CH_4 растут до 60–70 об. %.

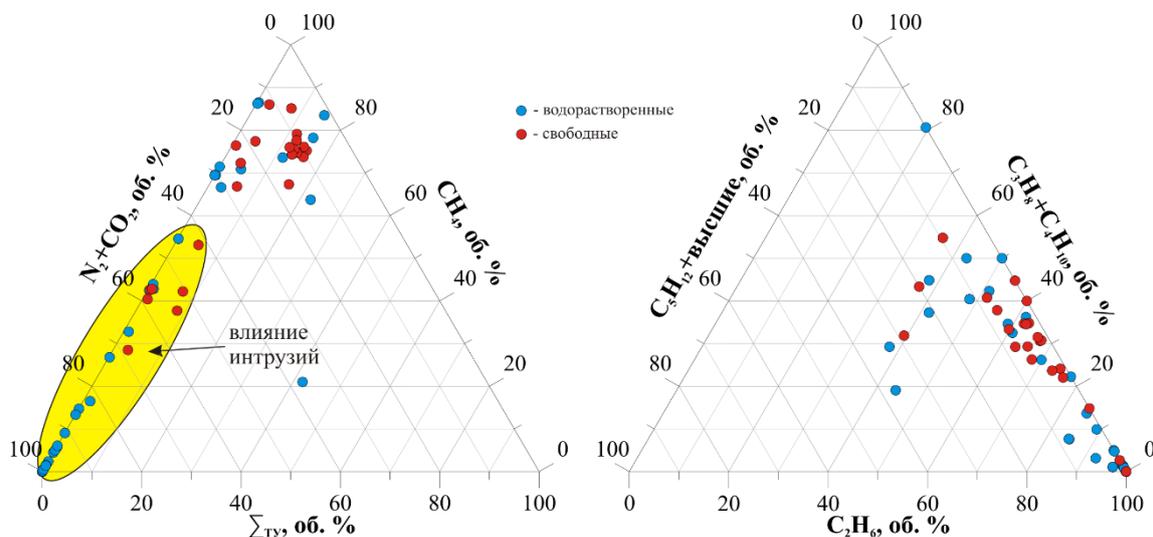


Рисунок 1 – Диаграммы общего состава газов и состава тяжелой углеводородной фракции водорастворенных газов и свободных газов залежей Курейской синеклизы.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики».

Литература

1. Конторович А.Э., Филипцов Ю.А., Битнер А.К., Стасова О.Ф., Хоменко А.В. // Геохимия. 1996. № 9. С. 875.
2. Novikov D.A., Zhitova L.M., Dultsev F.F., Chernykh A.V. // E3S Web of Conferences. 2019. V. 98. № 08017.

УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АДАМАНТАНОВ В НАФТИДАХ ВЕНД-КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ

О.Н. Чалая, С.Х. Лифшиц, О.С. Карелина, И.Н. Зуева, Ю.С. Глянцева
Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр СО РАН Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Россия, г. Якутск, ул. Петровского, д.2, факс: (4112)39-06-20, e-mail: oncha@ipng.ysn.ru

Углеводороды (УВ) адамантанового ряда интересны для решения вопросов генезиса, химической эволюции нефтидов, выяснения их геохимических особенностей [1, 2].

Содержание адамантановых УВ состава от $C_{10}H_{16}$ до $C_{14}H_{24}$ в нефтях и конденсате венд-кембрийских отложений Западной Якутии, относящихся по химическому типу к алкановым флюидам, низкое и составляет около 0,04 %. Проведенные исследования показали близость группового состава и однотипный характер распределения адамантанов C_{10} - C_{14} в венд-кембрийских нефтях и конденсатах.

В составе адамантановых УВ, как в нефтях, так и в конденсате, преобладают диметилзамещенные адамантаны, ниже доля метил- и триметиладамантанов. Содержание адамантана не превышает 3 % в расчете на фракцию адамантанов. Отношение C_{11}/C_{13} ниже, чем соотношение C_{12}/C_{13} . Относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C_{11} - C_{13} в изученных флюидах далеки от равновесных и уменьшаются с увеличением молекулярной массы, при этом в конденсате эти отношения выше (таблица 1).

Таблица 1 – Распределение и соотношения адамантановых УВ в нефтях и конденсате венд-кембрийских отложений

Наименование	Нефти, V-См	Конденсат, V
Содержание, % на Σ адамтанов: Адамтан	2,5-3,1	3,1
Метиладамтананы	15,7-20,5	22,0
Диметиладамтананы	34,4-37,0	36,70
Триметиладамтананы	28,6-32,1	28,2
Тетраметиладамтананы	12,5-13,4	10,0
C_{11}/C_{13}	0,49-0,72	0,78
C_{12}/C_{13}	1,15-1,20	1,30
1МА/(1-+2-МА),%	76,90-78,40	84,23
ЭАИ=1ЭА/(1Э-+2-ЭА),%	41,06-54,49	57,03
1,3ДМА/(1,3-+1,2-+1,4ДМА),%	38,24-41,66	52,37
1,3,5-ТМА/(1,3,5-+1,3,6+1,3,4ТМА),%	24,79-25,01	37,90

Согласно экспериментальным данным [1, 3], образование термодинамически более устойчивых изомеров является наиболее медленной стадией изомеризации, что обуславливает относительно небольшое содержание таких изомеров в нефтях, а увеличение числа замещенных третичных атомов углерода в молекуле алкиладамантанов значительно уменьшает скорость их изомеризации. По мнению Е.И. Багрия [1] образование адамантанов шло путем изомеризации трициклических углеводородов, а содержание и соотношение изомеров алкиладамантанов нефти определяется природой катализатора, условиями и продолжительностью контакта с катализатором, т.е. кинетическими факторами.

Исследования выполнены в рамках комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 № 0377-2018-0010.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамтананы: Получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. 264 с.
2. Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. Т. 48. № 4. 2008. С. 243.
3. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 263 с.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

А.А. Деревесникова, Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Факс: (8212) 24-09-70, e-mail: institute@geo.komisc.ru

На сегодняшний день остро стоит проблема постепенного истощения природных запасов лёгких нефтей, что вынуждает нефтедобывающие компании присматриваться к разработкам трудноизвлекаемых месторождений парафинистых нефтей. Парафинистую нефть (ПН) можно отнести к разновидности тяжёлой, поскольку она содержит в своем составе твёрдый парафин, оказывающий негативное влияние на нефтедобывающее оборудование и транспортировку нефти [1]. Тем не менее, крупные залежи этих нефтей наделяют их перспективами в будущем.

Для данного исследования был проведен анализ молекулярного состава ПН из скважин Югидского и Кыртаельского месторождений, расположенных на территории Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Нефти освобождались от асфальтенов и разделялись на фракции методом колоночной хроматографии. Вследствие низкого содержания в составе углеводородной (УВ) фракции полициклических УВ последние были сконцентрированы методом клатратообразования *n*-алканов карбамидом. Анализ УВ фракций проводился методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Анализ углеводородных биомаркеров показал близкий состав исследуемых нефтей. По данным ГЖХ *n*-алканы имеют унимодальное распределение, максимум приходится на *n*-C₁₃ – *n*-C₁₆. Значения отношения Pr/Ph и коэффициента нечётности $C_{17} \cdot 2 / C_{16} + C_{18}$ превышают единицу (1.30-1.53 и 1.06-1.1 соответственно). Для стерановых углеводородов соотношение C₂₇:C₂₈:C₂₉ соответствует 31:19:50 и является характерным для органического вещества доманика. Содержание αβ диастереомера превалирует над ααα стеранами, коэффициент αβ/αβ+ααα находится в интервале значений 0.54-0.64. Исследованные пробы отличаются небольшим содержанием гопанов. Отношение 22S/(22S+R) C₃₁ гопанов лежит в интервале 0.54-0.56. Коэффициент зрелости Ts/Tm для нефтей Югидского месторождения больше единицы в отличие от нефтей Кыртаельского месторождения, при этом значения βα/(βα+αβ) C₃₀ идентичны для всех образцов и составляют 0.8. Коэффициенты зрелости по стеранам и гопанам коррелируют между собой и указывают на высокую катагенетическую зрелость данных нефтей.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о близком составе исследуемых нефтей, характеризующем единый источник исходного ОВ, а также сходные условия их формирования.

Литература

4. Ященко И.Г. // Вестник ЦКР Роснедра. 2011. № 1. С. 40.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОМПОНЕНТА ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ПРИСАДКИ С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

В.А. Любименко, И.Н. Гришина, А.И. Щербань

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, Факс: (499) 507-88-77, e-mail: com@gubkin.ru

В качестве компонента антитурбулентной присадки были предложены высокоокисленный и среднеокисленный атактический полипропилен (ВО и СО АПП). Образцы ВО и СО АПП были исследованы методами ИК-спектроскопии и гелепроникающей хроматографии. Изучены структурная вязкость и набухание полимера в различных растворителях, определены депрессорные свойства полимерного компонента. По результатам проведенных исследований, в качестве компонента противотурбулентной присадки была выбрана присадка с компонентом ВО АПП.

Для выявления механизма действия ВО АПП в качестве присадки было проведено моделирование структуры фрагмента полимера и его межмолекулярных комплексов с парафиновыми УВ и асфальтенами, оптимизация структуры полученных комплексов полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ6. Моделирование взаимодействия фрагментов ВО АПП с молекулами парафинов показало, что полимер способен сохранять в их присутствии линейную структуру, тем самым способен поддерживать ламинарность потока. Моделирование взаимодействия фрагментов ВО АПП с молекулами асфальтена (рис.1) показало, что присутствие полимера может препятствовать отложению тяжелых компонентов на стенках трубопроводов за счет образования ассоциатов с асфальтенами, улучшая тем самым транспортировку высоковязких нефтей и НП.

Поэтому мы можем предположить, что ВО АПП может проявлять кроме антитурбулентных, еще и депрессорные свойства.

В дальнейших исследованиях предполагается расширить изучение депрессорных свойств ВО АПП.

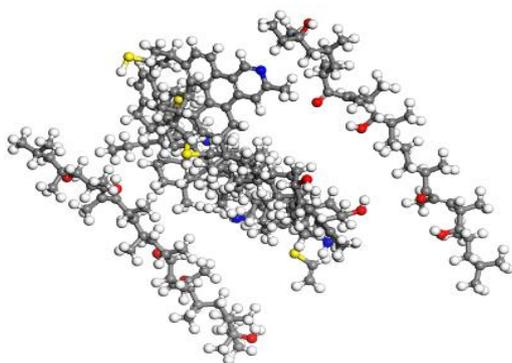


Рисунок 1 – Оптимизированная структура межмолекулярного комплекса 2-х фрагментов ВО АПП и молекулы асфальтена (РМ6)

Литература

1. Дак Тханг Н., Серебренникова Т.Е., Гришина И.Н., Любименко В.А. Разработка присадок для улучшения транспортировки нефти с высокой температурой застывания // 23-й Международный конгресс по химической и технологической инженерии (CHISA 2018), 25–29 августа 2018 г. Прага, Чешская Республика.
2. Серебренникова Т.Е., Гришина И.Н., Любименко В.А., Дак Тханг Н., Винокуров В.А. Создание композиционных полимерных добавок для улучшения реологических свойств сырой нефти и конденсатных смесей // 23-й Международный конгресс по химической и технологической инженерии (CHISA 2018), 25–29 августа 2018 года, Прага, Чешская Республика.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ В НЕЦЕМЕНТИРОВАННОЙ ПОРОДЕ

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

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, Факс: (843) 273-18-72, e-mail: katarene@mail.ru

Особенностью фильтрации нефти в пласте является тот факт, что нефть в природных условиях представляет собой сложную многокомпонентную систему. Фильтрации в пористой среде нефтей с неньютоновских характером течения посвящено много работ. Установлено, что наличие в составе нефти тяжелых компонентов (асфальтенов, парафинов, смол) будет обуславливать структурно-механические свойства нефти и высокие значения напряжений сдвига предельного разрушения структуры. Не учет этих факторов приведет к некорректному прогнозу дебитов скважин и к ошибкам в проектировании систем разработки залежей нефти. В данной работе апробирована методика оценки подвижности нефти на примере модели нецементированного песчаника с учетом структурно-механических свойств нефти.

В качестве объектов для исследования подвижности в пористой среде были выбраны образцы нефти с одинаковым компонентным составом, близкими физико-химическими свойствами, но с различным реологическим поведением. Кинематическая вязкость нефти 1 - 54.0 мм²/с и нефти 2 - 49.5 мм²/с; плотность одинакова и равна 0.899. Содержание компонентов в нефтях, соответственно: легкие фракции - 18.7 и 17.6 %; масла - 50.9 и 50.9 %; смолы - 23.7 и 24.2 %, асфальтены - 3,5 и 3,8 % и твердые парафины - 3.2 и 3.5 %. Реологические свойства нефтей исследовали на вискозиметре SMART (Fungilab, Италия) с использованием адаптера с цилиндрической геометрией и термостатирующей рубашкой. Кривые течения нефти были сняты при 20 °С в диапазоне скоростей сдвига от 0.4 до 66 с⁻¹. Значения вязкости нефти 1 и нефти 2 в области ньютоновского поведения η_n незначительно отличаются (64.6 и 53.2 мПа·с, соответственно), но вязкость структурированного состояния нефти η_0 (при низких скоростях сдвига) различается более чем в два раза. Для нефти 2 параметр аномалии вязкости $\Theta = \eta_0 / \eta_n$ близок к 1, т.е. неньютоновские свойства у этой нефти выражены слабо; для нефти 1 неньютоновский характер течения выражен сильнее параметр аномалии вязкости $\Theta = 2.2$).

Подобраны параметры проведения эксперимента по фильтрации нефти на лабораторном стенде в условиях, подчиняющихся закону линейной фильтрации Дарси, то есть когда скорость фильтрация нефти через модель нецементированного песчаника зернистостью 0.2 - 0.4 мм вне зависимости от вязкости и реологических свойств нефти является величиной постоянной. Рассчитаны значения динамической вязкости нефтей и показано, что для нефти 2 рассчитанная вязкость 55.7 мм²/с близка к экспериментальной, а для нефти 1 рассчитанное значение вязкости 98.2 мм²/с почти в 2 раза превышает экспериментальное значение. Таким образом, для расчета скорости фильтрации нефти необходимо учитывать неньютоновский характер нефти даже в условиях линейной фильтрации. Для расчетов предложено использовать динамическую вязкость нефти при малых скоростях сдвига.

Проведен сравнительный анализ состава нефти, отобранной после фильтрации через модель песчаника (фильтрат) и нефти, остающейся в пористой среде модели (экстракт). Показано, что происходит незначительное перераспределение компонентов даже при фильтрации через «инертный» песок. Отмечено увеличение содержания в экстрактах смолисто-асфальтеновых компонентов по сравнению с фильтратами и исходными нефтями. Сделано предположение, что наличие коагуляционной сетки препятствует свободному прохождению высокомолекулярных компонентов по длине модели песчаника и приводит к их задерживанию в пористой среде. Вероятно, при фильтрации через породу с глинистыми и карбонатными минералами выявленные особенности вязких нефтей проявятся сильнее.

ВНУТРИПЛАСТОВОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Р.Р. Киметова, И.М. Абдрафикова

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, ул. Кремлевская, 8,
РФ, 8(987)407-36-62, e-mail: kim-ramilya@yandex.ru

Понятие «акватермолиз» было введено в 1982 г. Нупе с соавторами как процесс превращения нефтей в среде водяного пара (воды) в присутствии минералов коллектора. Акватермолиз тяжелых нефтей приводит к увеличению содержания насыщенных углеводородов (УВ) и ароматических соединений, снижению – смол и асфальтенов, снижению вязкости тяжелых нефтей и улучшению их физико-химических свойств. Однако, в результате термолита высокомолекулярных соединений в составе тяжелой нефти могут образовываться свободные радикалы, приводя к отложениям коксообразных веществ типа карбенов и карбиодов. Это ведет к повышению вязкости нефти вместо её уменьшения.

Поскольку процесс акватермолиза включает реакцию тяжелой нефти с паром в присутствии катализатора, материал катализатора, очевидно, должен благоприятствовать реакции. Минерал является идеальным катализатором из-за его естественного содержания в пласте. При этом наблюдается синергетическое действие минералов и пара на процесс акватермолиза тяжелых нефтей [1]. Глина оказывает каталитическое действие при акватермолизе тяжелых нефтей, при ее добавлении в реакционную систему увеличивались насыщенность и ароматичность продуктов превращений при снижении содержания смолисто-асфальтеновых компонентов, серы и снижении средней молекулярной массы тяжелой нефти и асфальтенов. При этом совместное применение глины и катализатора приводило к более существенным результатам (снижение вязкости более чем на 80 %), чем каждый по отдельности.

Перспективными катализаторами, ввиду их доступности и дешевизны, можно считать природные катализаторы гематиты и цеолиты. В работе [2] сделано предположение, что железооксидный катализатор гематит и вода выступают в роли доноров водорода, препятствующих образованию ненасыщенных и окисленных структур в ходе модельных экспериментов по конверсии тяжелой нефти, проводимых при 210–300 °С. При низком содержании в реакционной системе воды, процессы деструкции длинных алкильных заместителей смол и асфальтенов также сопровождаются окислительными процессами и усиленной конденсацией, что приводит к значительному выходу высокоароматичных окисленных продуктов. Пористая структура позволяет цеолитам адсорбировать нежелательные компоненты, а их кислотные свойства обеспечивают достаточное количество ионов водорода для стабилизации крекированных промежуточных молекул, которые подвергаются конверсии по ионному механизму, отличному от свободнорадикального механизма термического гидрокрекинга.

Нет никаких сомнений в том, что акватермолиз является многообещающей технологией с большими возможностями для повышения извлечения обильных запасов тяжелой нефти во всем мире. Тем не менее существует достаточно сложностей, связанных с возможностью его практического применения. В частности, необходим поиск доступных и экономически выгодных прекурсоров и катализаторов, подбор оптимальных условий процессов, в зависимости от физико-химических свойств тяжелых нефтей и геолого-промысловых условий их залегания, все это приводит к актуальности исследований в данном направлении.

Литература

1. Fan H., Zhang Y., Lin Y. // Fuel. 2004. № 83. P. 235.
2. Abdrafikova I.M., Kayukova G.P. // Helix. 2018. V. 8(1). P. 2898.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 18, Факс: (843) 292-44-48, e-mail: public.mail@kpfu.ru

Современный этап эксплуатации нефтяных месторождений России характеризуется ростом количества осложняющих факторов, одним из которых является образование отложений асфальтосмолопарафиновых веществ (АСП-В) на поверхности нефтепромыслового оборудования. Образование отложений является негативным явлением, и приводит к закупориванию пор пласта и снижению его фильтрационных характеристик, зависанию насосных штанг, уменьшению полезного сечения НКТ, и, как следствие, значительно снижает добычу нефти и приводит к повышенному износу оборудования [1].

Промысловые исследования в условиях АО "Оренбургнефть" показали, что характер распределения парафиновых отложений в трубах различного диаметра примерно одинаков [2]. Толщина отложений постепенно увеличивается от места начала их образования на глубине 500–900 м и достигает максимума на глубине 50–200 м от устья скважины, затем уменьшается до толщины 1–2 мм в области устья (рисунок 1).

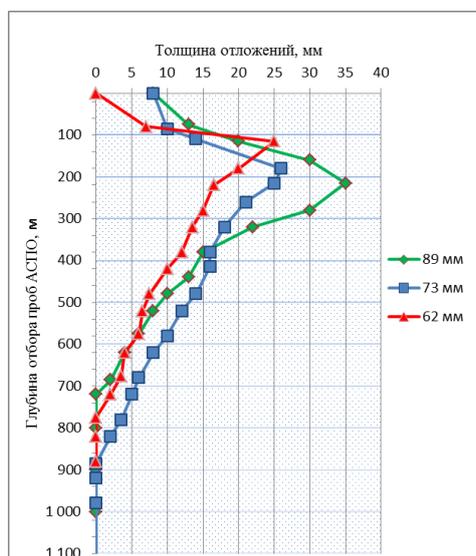


Рисунок 1 – Отложение АСП-В по глубине скважины: диаметр труб: 1 — 89 мм; 2 — 73 мм; 3 — 62 мм



Рисунок 2 – Схема классификации методов борьбы с отложениями АСП-В

Таким образом, зная свойства и состав углеводородов, их термические и гидродинамические условия в продуктивном пласте и правильно подобрав методы борьбы с отложениями АСП-В (рисунок 2) можно избежать износа нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций, что свою очередь, уменьшится число ремонтов и простои скважин, продлится срок службы оборудования, снизится себестоимость добычи нефти.

Литература

1. 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. Москва. 2016. 196 с.
2. Гуторов Ю.А. Гуторов А.Ю. Управление реологическими свойствами углеводородов в пластовых условиях. Октябрьск: РКНТЦ. 2015. 365 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИИ МЕТАЛЛОВ (Fe, Co, Cu) НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ДОМАНИКОВЫХ ПОРОД В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

А.Н. Михайлова. Г.П. Каюкова

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, Арбузова, 8, Факс (843) 273-18-72, e-mail: stasu07@mail.ru

Повышенный интерес к доманиковым высокоуглеродистым низкопроницаемым плотным породам обусловлен большими их запасами и перспективами добычи из них сланцевой нефти. В мировой практике для разработки таких пород реализуются в основном тепловые методы в сочетании с гидроразрывом пласта и бурением горизонтальных скважин [1, 2]. Представляют интерес и методы комплексного воздействия на пласт: термическое воздействие с применением катализаторов, которые уже нашли опытное применение в процессах интенсификации добычи другого вида нетрадиционного углеводородного сырья – тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов [3, 4]. Объектами исследования служили образцы высокоуглеродистых доманиковых пород из семилукских отложений верхнего девона Ромашкинского и Первомайского месторождений, расположенных на юго-востоке и северо-востоке Татарстана, соответственно, находящиеся в различных зонах накопления органического вещества (ОВ) в доманиковых толщах, различающиеся минеральным составом пород и содержанием в них керогена.

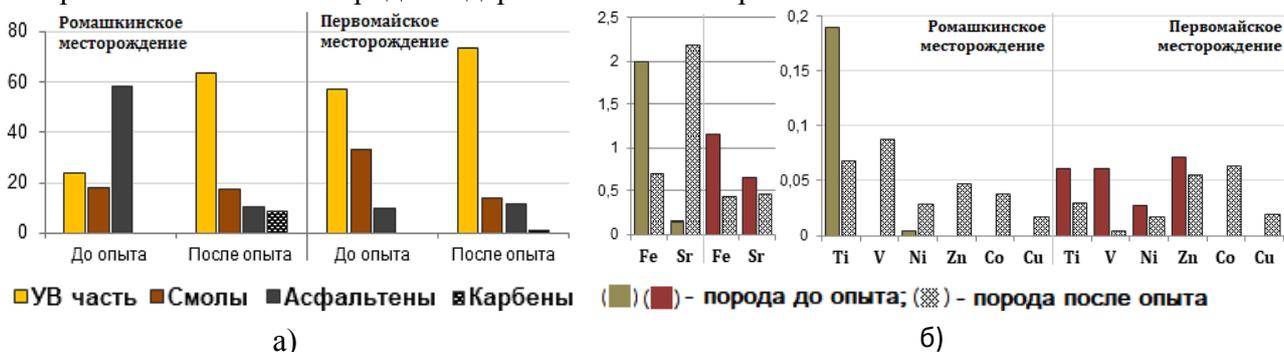


Рисунок – Диаграмма группового состава экстрактов из образцов пород до и после опытов при температуре 300 °С (а); Диаграммы распределения МЭ в породах до и после опытов (б)

Применение катализатора в виде композиции металлов переменной валентности: Fe, Co и Cu, при гидротермальном воздействии на доманиковую породу позволило увеличить выход нефтяного экстракта с 0.60 до 7.61 % из более углеродистой породы Березовской площади Ромашкинского месторождения и с 4.45 до 7.84 % из породы Первомайского месторождения. В экстрактах увеличилось содержание насыщенных углеводородов (УВ) при снижении в их составе содержания смол и асфальтенов. Суммарный выход углеводородных фракций (насыщенных и ароматических УВ) из пород данных месторождений увеличился с 23 до 63 % и с 57 до 73 %, соответственно. Это свидетельствует о протекании в породах деструктивных процессов, связанных с разрушением керогена и высокомолекулярных нефтяных компонентов, а также характеризует разный нефтегенерационный потенциал исследованных пород. В асфальтенах продуктах опытов увеличивается степень их карбонизации, что отражается в более высокой степени ароматичности и большем содержании стабильных свободных радикалов. Выявлены особенности изменения микроэлементного состава пород до и после гидротермально-каталитических опытов.

Литература

1. Хисамов Р.С. // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40.
2. Тиссо Б., Вельте Д.М. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.
3. Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 142.
4. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1145.

**ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ
ДОМАНИКОВЫХ ПОРОД РАЗНЫХ ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫХ ТИПОВ
В МОДЕЛЬНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Г.П. Каюкова¹, А.Н. Михайлова¹, И.П. Косачев¹, З.Р. Насырова², А.В. Вахин²

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088,
Россия, Казань, Арбузова, 8, Факс (843) 273-18-72; e-mail: kayukova@iopc.ru*

²*Казанский (Приволжский) федеральный институт*

Изучено влияние гидротермальных воздействий на характер преобразования высокоуглеродистых компонентов пород разных литолого-фациального типов из доманиковых отложений Ромашкинского месторождения при температурах 200, 250, 300 и 350 °С в среде CO₂ при содержании 30 % воды в реакционной системе к весу взятой навески породы. Один из образцов породы с C_{орг.} 3.03 % отобран из карбонатных отложений данково-лебедянского горизонта (1379–1394 м) Зеленогорской площади, другой с содержанием C_{орг.} 17.04 % – из карбонатно-кремнистых пород семилукско-мендымских отложений (1705–1728 м) Березовской площади данного месторождения [1]. Оценен выход экстрактов из пород, различия в их групповом, структурно-групповом и углеводородном составе до и после воздействия на породы гидротермальных факторов. С увеличением температуры от 200 до 350 °С, наблюдается общая закономерность: более интенсивно протекают процессы разложения керогена и деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, приводящие к заметному увеличению содержания свободных углеводородов в породе и более полному их извлечению из пород. В групповом составе экстрактов увеличивается содержание насыщенных углеводородов, которые по характеру молекулярно-массового распределения алканов нормального и изопреноидного строения подобны легким парафинистым нефтям типа А¹ из нижележащих девонских пластов Ромашкинского месторождения. Показана разная термическая устойчивость керогена карбонатных и карбонатно-кремнистых пород к термическим воздействиям и отличительные особенности состава продуктов преобразования органического вещества в гидротермальных процессах. С увеличением температурного воздействия на породу до 350 °С кероген в карбонатной породе разрушается практически полностью, в то время как в высокоуглеродистой карбонатно-кремнистой породе сохраняется его достаточно высокий нефтегенерационный потенциал. В составе продуктов опытов присутствуют фрагменты деструкции керогена в виде нерастворимых углистых веществ типа карбено-карбоидов. Влияние температуры приводит также к карбонизации структуры асфальтенов и изменению их парамагнитных свойств. Выявлены изменения в молекулярном составе арилизопреноидов, а также в составе биомаркерных углеводородов – стеранов и терпанов, характеризующих генотип исходного органического вещества, литологию и зрелость возможных нефтепроизводящих толщ. Результаты исследований показали, что карбонатные и карбонатно-кремнистые породы верхнедевонских отложений Ромашкинского месторождения при разработке с применением гидротермальных технологий могут стать дополнительным источником нефтяных углеводородов. Однако разная термическая устойчивость высокоуглеродистых компонентов данных пород к термическим воздействиям и отличительные особенности состава продуктов его преобразования, требуют особых и, по-видимому, разных подходов к их освоению.

Литература

1. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Morozov V.P., Musin R.Z., Vandyukova I.I., Sotnikov O.S., Remeev M.M. // *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. N 10. P. 1124.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАБАТИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Н.А. Войнов¹, Н.В. Дерягина², А.В. Богаткова¹, Д.А. Земцов¹, О.П. Жукова¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31 факс: +7 (391) 264-47-09, e-mail: info@sibsau.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, Факс: +7 (391) 244-86-25; e-mail: office@sfu-kras.ru

Одним из основных недостатков разделения смесей путем ректификации является высокая энергоемкость. Поиску способов повышения энергоэффективности посвящен ряд исследований, в частности [1]. Диабатическая ректификация является одним из успешных примеров найденных решений.

Переход от адиабатической к диабатической колонне позволяет достичь экономии энергии за счет перераспределения части входного или выходного тепла на нескольких различных уровнях, что снижает стоимость теплоносителей и хладагентов.

Диабатические колонны с теплообменниками на всех тарелках значительно снижают эксергию за счет уменьшения разности температур входных потоков [2].

Исследования эффективности процесса дистилляции проводились на смеси этанол-вода в диабатической колонне с одним вертикальным трубчатый дефлегматором и 25 ступенями из медных пластин.

Процесс диабатической ректификации включал в себя частичную конденсации поднимающихся по колонне паров смеси на поверхности дефлегматора, а также частичное испарение полученного конденсата теплом поднимающихся паров, до его смешения с основным потоком флегмы, стекающей на поверхность горизонтально установленных пластин. Сочетание процессов парциального испарения и парциальной конденсации обеспечивают высокую эффективность диабатической колонны [3].

Установлена зависимость для расчета эффективности ступени, которая согласуется с предыдущими исследованиями [4]:

$$E_y = 0,14 \cdot m^{-0,1} \cdot l_c^{-0,56} \cdot F_{pl}^{0,4} \cdot u^{0,2}$$

при $l_c = 0,005-0,03$ кг/(с·м²); $u = 0,01-0,8$ м/с; $F_{pl} = 0,046-0,09$ м², где m – тангенс угла наклона равновесной кривой; $l_c = L_c/S$ – удельный расход конденсата; $F_{pl} = 2 \cdot n \cdot S$ – поверхность контакта; u – средняя скорость пара по колонне; n – количество верхних пластин, S – поверхность верхних пластин

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России, проект «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» FEFE-2020-0016.

Литература

1. Kiss A.A. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2014. V. 89. N 4. P. 479.
2. Agrawal R., Fidkowski Z.T. // Industrial & engineering chemistry research. 1996. V. 35. N 8. P. 2801.
3. Ito A., Asano K. // Chemical Engineering Science. 1982. V. 37. N 7. P. 1007.
4. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Zhukova O.P. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. N 2. P. 191.

ВИХРЕВЫЕ ТАРЕЛКИ ДЛЯ ДИАБАТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Н.А. Войнов¹, А.В. Богаткова¹, Д.А. Земцов¹, О.П. Жукова¹, Н.В. Дерягина²

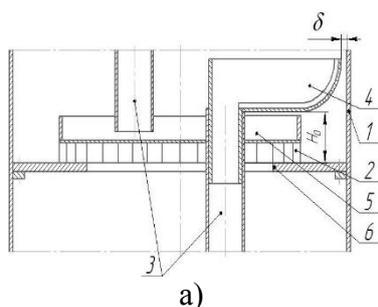
¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31 факс: +7 (391) 264-47-09, e-mail: info@sibsau.ru

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, Факс: +7 (391) 244-86-25, e-mail: office@sfu-kras.ru

Из всего многообразия контактных устройств можно выделить тарелки с вихревыми элементами. Они способны обеспечивать до 80 % более высокую эффективность по сравнению с традиционными тарелками [1].

Для внедрения вихревых тарелок в промышленность требуются конструктивные решения, способные обеспечить кольцевой режим течения газо-жидкостного слоя на тарелке, высокую межфазную поверхность, интенсивный тепломассообмен и работоспособность в широком интервале изменения расхода газа (пара).

На рисунке 1а представлена схема разработанной нами вихревой тарелки. Жидкость поступает на тарелку по переточному устройству 3 в гидрозатворный стакан 5, из которого стекает на полотно тарелки 6, где вступает в контакт с потоком газа (пара) выходящего из каналов завихрителя 2, образуя вращающийся газо-жидкостный слой на стенке царги. Отвод жидкости осуществлялся путем ее стекания по сливной планке 4.



1 – царга; 2 – контактное устройство (завихритель); 3 – переточный патрубок; 4 – сливная планка; 5 – гидрозатворный стакан; 6 – полотно тарелки; 7 – патрубок для подачи жидкости

Рисунок 1 – Схема вихревой тарелки (а), вид сверху (б), газо-жидкостный слой (в).

Предложенные тарелки апробированы в диабатной ректификационной колонне [2] с изменяющимся расходом пара по высоте колонны. Экспериментальные исследования гидродинамики газо-жидкостного слоя и массоотдачи проводились на смеси этанол-вода. Установлено, что вихревая тарелка в диабатной колонне позволяет обеспечить среднюю расходную скорость пара по сечению колонны до 8 м/с при эффективности 0,8-0,9. Значения коэффициента массоотдачи на испытываемой тарелке хорошо укладываются в зависимость, предложенную в работе [3].

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России, проект «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» FEFE-2020-0016.

Литература

1. Olujic Z., Jodecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2009. V. 48. N 6. P. 1089.
2. Войнов Н.А., Жукова О.П., Войнов А.Н., Земцов Д.А. // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 525.
3. Войнов Н.А., Жукова О.П., Ледник С.А., Николаев Н.А. // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 62.

ОБРАБОТКА ЗАГРЯЗНЕННОГО НЕФТЕПРОДУКТАМИ ДИАТОМИТА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.А. Гушин, В.И. Гриневич, Г.И. Гусев, Т.В. Извекова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
Иваново, проспект Шереметевский, д. 7, Факс: (4932) 41-79-95, e-mail: a_gushin@bk.ru*

Увеличение объёмов использования сорбентов в различных сферах промышленности привело к необходимости поиска путей увеличения эффективности их использования, в первую очередь, за счет регенерации, позволяющей многократно использовать сорбенты.

В качестве объекта исследования использовался природный сорбент диатомид, который предварительно был загрязнён модельным раствором нефтепродуктов (НП). Для обработки загрязненного сорбента использовали экспериментальные установки диэлектрического барьерного разряда (ДБР) планарного и коаксиального типов [1–2].

Было установлено, что в процессе обработки загрязненного нефтепродуктами сорбента в плазмохимических реакторах протекают процессы деструкции загрязнителя с эффективностями, варьирующими в диапазоне от 50 до 99 % (в зависимости от условий обработки) (рис. 1), причем одним из основных конечных продуктов, образующихся в результате плазмохимического разложения НП, является не токсичный CO_2 , выход которого составляет не менее 90 %, что говорит о полноте протекающих процессов окисления органических соединений.

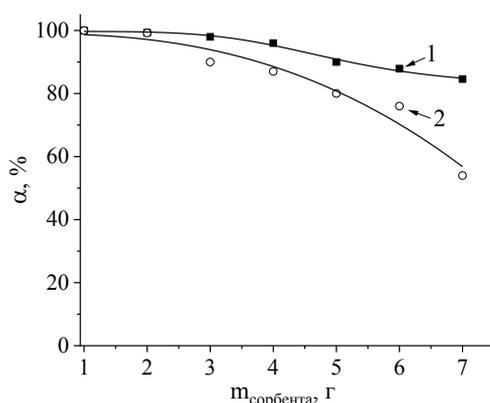


Рисунок 1 – Эффективность деструкции НП с поверхности сорбента от его массы, загруженной в реактор: (1) – коаксиальная система, (2) – планарная система.

Также было установлено, что после обработки сорбента в ДБР, наряду с процессами деструкции загрязнителя, протекают процессы, приводящие к росту сорбционной емкости диатомида (по сравнению с исходной, которая составляет по НП 2,6 мг/г) в 1.3 и 1.8 раза в планарной и коаксиальной системах соответственно. Максимальное количество циклов регенерации сорбента в рассматриваемых системах, когда величина удельной сорбции диатомита достигала значения ниже, чем у незагрязнённого и не обработанного в ДБР образца, составило 5. Энергетические затраты на регенерацию не превысили 1,2 кДж/г сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2020-0010», и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-01239).

Литература

1. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Gusev G.I., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2018. V. 5. P. 1021.
2. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Osti A.A., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. 2017. V. 60. N 6. P. 72.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПЕРЕРАБОТКОЙ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КН-30

И.А. Богданов, Е.И. Мартьянова, А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: bogdanov_ilya@mail.ru

В связи с суровыми климатическими условиями, в Российской Федерации высок спрос на высококачественное дизельное топливо зимней и арктической марок. Однако ресурсы легкого нефтяного сырья, из которого возможно напрямую получить низкозастывающий нефтепродукт, фактически исчерпаны. Активная разработка месторождений с запасами тяжелых нефтей, делает актуальными задачи разработки технологических решений и поиска новых катализаторов для производства высококачественных низкозастывающих дизельных топлив. На сегодняшний день одним из наиболее активно развивающихся направлений в области катализа является использование цеолитных катализаторов. Цеолиты используются в процессах крекинга, гидрокрекинга, депарафинизации, активно ведутся исследования возможности их использования в других процессах переработки нефти [1].

Авторами работы на лабораторной каталитической установке реализован процесс облагораживания прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе марки КН-30, при температуре 375 °С, давлении 0,35 МПа и скорости подачи сырья 0,5 мл/мин.

Целью данной работы является исследование свойств и состава (содержания *n*-парафинов) исходного сырья (прямогонной дизельной фракции) и продуктов процесса облагораживания на цеолитном катализаторе КН-30.

По результатам экспериментального определения предельная температура фильтруемости исходной фракции составила -5 °С, полученного продукта -51 °С. Результаты определения содержания *n*-парафинов в исходной фракции и полученном продукте представлены на Рисунке 1. Содержание *n*-парафинов определялось методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Chromatec-Crystal 2000.

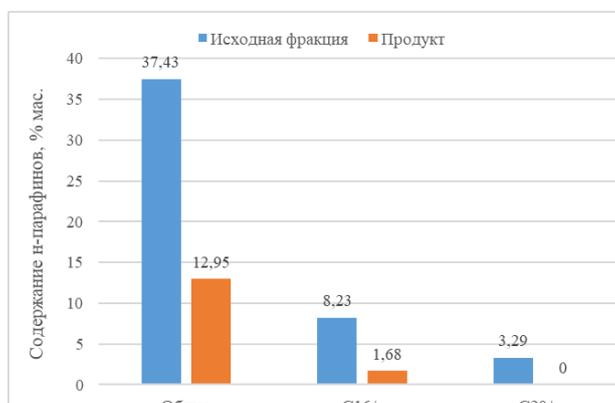


Рисунок 1 – Содержание *n*-парафинов в исходной фракции и полученном продукте

Результаты исследований позволили установить, что общее содержание *n*-парафинов в процессе облагораживания дизельной фракции на цеолитном катализаторе снизилось на 24,48 % мас., а предельная температура фильтруемости на 46 °С. Содержание длинноцепочечных углеводородов в продукте стало равным нулю. Полученные результаты свидетельствуют о протекании комплекса реакций депарафинизации, изменение состава топлива объясняет значительное улучшение низкотемпературных свойств и позволяет сделать вывод о перспективности применения процесса для получения зимних и арктических марок дизельного топлива.

Литература:

1. Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z. // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44 (24). P. 8877.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И КРЕКИНГА Н-ПЕНТАНА В УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ЦЕОФОРМИНГА

И.А. Богданов, А.А. Алтынов, Н.С. Багдасарян

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: bogdanov_ilya@mail.ru

Перспективным процессом получения компонентов автомобильных бензинов является цеоформинг стабильных газовых конденсатов [1], основным углеводородом в составе которых является н-пентан (15–25 % об.).

Целью данной работы является исследование возможности протекания реакций крекинга и изомеризации н-пентана в условиях цеоформинга с помощью квантово-химических методов расчета.

На первом этапе работы был составлен список из семи теоретически возможных реакций изомеризации и крекинга н-пентана – основных реакций, протекающих на кислотном цеолитном катализаторе.

Следующим этапом работы стал расчет термодинамических параметров реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0) [2]. Расчет осуществлялся при условиях реализации процесса цеоформинга: температура – 648 К, давление – 25 атм. (2,5 МПа).

Результаты расчета термодинамических параметров реакций представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики реакций крекинга и изомеризации н-пентана

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
Крекинг				
1	н-пентан = пропан + этилен	95,53	126,97	13,26
2	н-пентан = этан + пропилен	82,99	126,99	0,70
3	н-пентан = метан + бут-1-ен	76,91	120,38	-1,10
4	н-пентан = метан + бут-2-ен	64,80	116,07	-10,41
5	н-пентан = метан + изобутилен	63,53	114,71	-10,80
Изомеризация				
6	н-пентан = изопентан	-2,15	-1,80	-0,98
7	н-пентан = неопентан	-12,15	-35,14	10,62

Из представленных результатов наглядно видно, что в условиях процесса цеоформинга н-пентана термодинамически возможно ($\Delta G < 0$) протекание только четырех реакций из семи теоретически возможных.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Литература

1. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2019. № 2. С. 217.
2. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000. 19 с.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА С ПОЗИЦИИ СОСТАВА И ДЕТОНАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ

А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30; e-mail: andrey_altun@mail.ru

Проблема рационального использования продуктов, получаемых при добыче и подготовке нефти и газа актуальна и требует системного решения. Одним из таких продуктов является стабильный газовый конденсат (СГК), получаемый в качестве побочного продукта при производстве товарного газа на нефтегазовых месторождениях [1]. На сегодняшний день одним из наиболее активно развивающихся направлений в области катализа является использование цеолитных катализаторов. Цеолиты используются в процессах крекинга, гидрокрекинга, депарафинизации, активно ведутся исследования возможности их использования в других процессах переработки нефти [2]. Процесс, позволяющий производить высокооктановые компоненты моторных топлив, в том числе высокооктановых автомобильных бензинов с использованием цеолитного катализатора называется цеоформинг.

В данной работе на лабораторной каталитической установке реализован цеоформинг СГК в условиях варьирования температуры процесса (325–425 °С, с шагом 25 °С) с целью определения оптимального значения температуры процесса с позиции состава и детонационных характеристик получаемых продуктов.

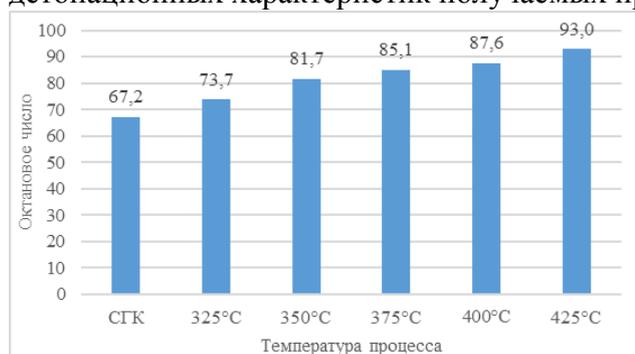


Рисунок 1 – Октановое число (исследовательский метод) продукта при различных температурах процесса

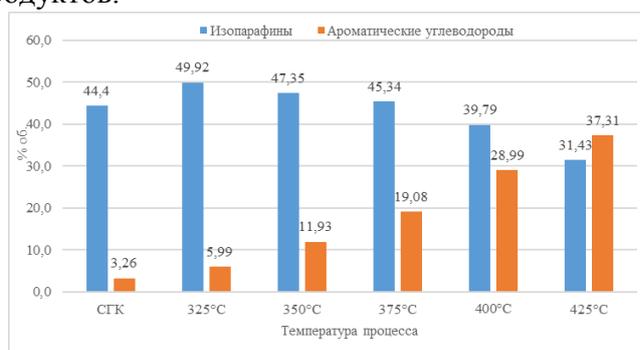


Рисунок 2 – Содержание групп углеводородов в продукте при различных температурах процесса

Из полученных результатов следует, что с ростом температуры процесса растет октановое число продукта, что в первую очередь связано с увеличением содержания ароматических углеводородов в составе продукта, которое также увеличивается с ростом температуры. Кроме того, с ростом температуры процесса снижается содержание изопарафиновых углеводородов. С позиции вовлечения полученного продукта в производство товарных бензинов наиболее оптимальным является продукт, полученный при температуре 375 °С, т.к. данный продукт обладает сравнительно высокими октановым числом и содержанием изопарафиновых углеводородов, а также низким содержанием ароматических углеводородов. Продукты, полученные при температуре 400 °С и 425 °С несмотря на высокие октановые числа не пригодны для вовлечения в производство бензинов, т.к. характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Литература

1. Shoaib A.M., Bhran A.A., Awad M.E., El-Sayed N.A., Fathy T. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018. V. 49. P. 324.
2. Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z. // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44 (24). P. 8877.

ФОРМАЛИЗОВАННАЯ СХЕМА ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПАРАФИНОВ C₅-C₆ НА ЦЕОЛИТЕ

К.Э. Марданов, И.А. Богданов, М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия,
г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: kem2@tpu.ru

Целью данной работы является разработка формализованной схемы превращения углеводородов C₅-C₆ на цеолитном катализаторе в процессе цеоформинга.

Выбор углеводородов C₅-C₆ обусловлен ранее проведенными исследованиями по изучению составов стабильных газовых конденсатов (СГК), полученных с различных месторождений Западной Сибири [1]. Согласно результатам газовой хроматографии, парафиновые углеводороды в составе СГК представлены в основном углеводородами C₅-C₆, доля которых в среднем составляет от 15 до 25 % об.

На первом этапе работы был реализован процесс цеоформинга углеводородов C₅-C₆ и проведен хроматографический анализ полученных продуктов. Далее на основании полученных данных был составлен перечень возможных реакций превращения парафинов C₅-C₆. После чего был проведен расчет термодинамических параметров этих реакций, с целью определения вероятности их протекания.

Для расчета термодинамических параметров было использовано программное обеспечение Gaussian View 3.0 [2], реализующее квантово-химические методы расчета электронной структуры молекулы и обеспечивающее адекватность и достаточную точность расчетов для моделирования химических реакций процессов нефтепереработки.

Расчеты термодинамических параметров проведены при следующих условиях (технологические параметры процесса цеоформинга): $T = 648$ К, $P = 2,5$ МПа. Согласно полученным при расчете значениям термодинамических параметров, в процессе протекают реакции крекинга парафинов (среднее значение $\Delta G = -6,77$ кДж/моль), изомеризации углеродного скелета (среднее значение $\Delta G = -2,07$ кДж/моль) и перераспределение водорода (среднее значение $\Delta G = -223,57$ кДж/моль) с образованием ароматических углеводородов.

На основании полученных данных была разработана формализованная схема цеоформинга парафинов C₅-C₆, представленная на Рисунке 1.

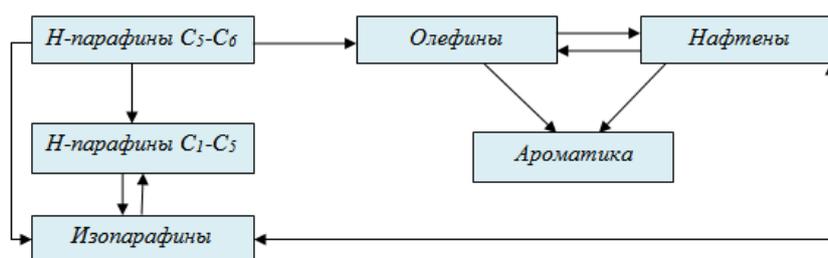


Рисунок 1 – Формализованная схема превращений углеводородов C₅-C₆ на цеолитном катализаторе

Разработка формализованной схемы превращения углеводородов C₅-C₆ и оценка их реакционной способности являются важным этапом развития математического описания, так как точность модельных расчетов зависит от уровня детализации механизма химических реакций.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Литература:

1. Алтынов А.А., Богданов И., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2019. № 11. С. 9.
2. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000. 19 p.

МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССОВ ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ (РСА)

И.Н. Лютиков, П.В. Бурков

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет",
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, Факс: (3822) 606-444, e-mail:
olimpiadic@mail.ru

Мониторинг системы трубопроводов – комплексная задача, так как объекты системы имеют большую географическую протяженность и подвержены негативным воздействиям окружающей среды. Контроль системы трубопроводного транспорта позволяет обеспечить непрерывный мониторинг давления и температуры в трубопроводе, а также регистрировать повреждения системы. При профилактических и точечных мероприятиях с использованием систем мониторинга на трубопроводе снижается риск возникновения аварий при транспортировке нефти и газа [1].

Идея использования этих статистических данных для мониторинга заключается в том, что при ненормальных условиях, например, наличие нестабильного состояния в нефти или газопроводе, проекция на главное и дополнительное подпространства существенно изменится. Эти изменения определяются статистическими матрицами T^2 и Q .

Чтобы определить соответствуют ли новые и текущие данные условию нестабильного состояния в статической матрице T^2 , используется подход, согласно которому нормальная работа определяется с помощью предельных значений или порогов, статистически установленных распределением вероятности. Поскольку статистические данные T^2 и Q представляют собой суммы квадратов, нижний контрольный предел (LCL) равен нулю в обоих случаях [2].

На рисунке 1 представлены измерения, спроецированные на главное подпространство двумерной модели РСА.

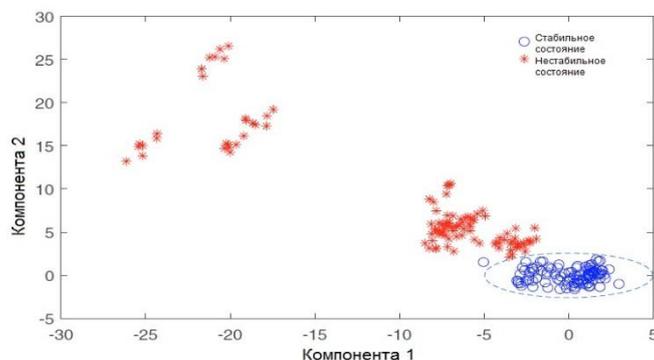


Рисунок 1 – Измерения, спроецированные на главное подпространство модели РСА

Работа выполнена по проекту РФФИ (грант № 19-12-701333).

Литература

1. Кускильдин Р.А., Абдрахманов Н.А., Закирова З.А., Ялалова Э.Ф., Абдрахманова К.Н., Ворохобко В.В. // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 2 (108). С. 111.
2. Verde, C. and Torres, L. (eds.) (2017). Modeling and Monitoring of Pipelines and Networks: Advanced Tools for Automatic Monitoring and Supervision of Pipelines, volume 7 of Applied Condition Monitoring. Springer International Publishing.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Белокозенок^{1,2}, Т.С. Скрипкина¹, С.С. Шацкая¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Факс: (383) 332-28-47, e-mail: root@solid.nsc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Факс: (383) 363-41-83, e-mail: rector@nsu.ru

Бурый уголь считается топливом низкой степени углефикации (метаморфизма), благодаря этому такой уголь богат органическим веществом, а именно гуминовыми кислотами (ГК), которые играют важную роль в процессах накопления редкоземельных элементов (РЗЭ) в бурых углях [1]. Помимо органического вещества в буром угле содержится минеральная составляющая, в которой тоже сосредоточена часть РЗЭ. Ранее нами было установлено, что механохимическая обработка бурого угля позволяет влиять на перераспределение РЗЭ между органической и минеральной составляющими угля [2], однако полученные результаты не позволили понять природу этого влияния. Поэтому целью нашей работы было проверить возможность концентрирования РЗЭ в различных фракциях бурого угля, используя механохимические методы обработки.

В качестве объекта исследования выступал бурый уголь Азейского месторождения. Модификация угля проводилась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 без использования химических реагентов – механическая активация (МА), а также в присутствии реагентов – механохимическая активация (МХА). Для МХА использовали: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, выступающий в качестве твердофазного окислителя; NaCl , который использовался для смещения равновесия в сторону образования гумата натрия; Na_2HPO_4 , выступающий в качестве конкурирующего комплексного агента. Анализ образцов ГК, экстрагированных из полученных образцов угля, показал следующие результаты (Рис. 1):

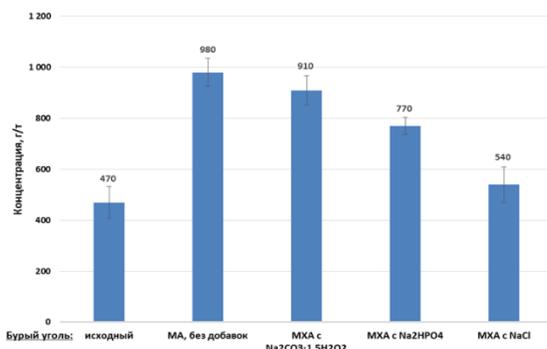


Рисунок 2 – Содержание РЗЭ в ГК различных образцов угля

В результате МА и МХА с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ происходит концентрирование РЗЭ в ГК угля, при МХА с Na_2HPO_4 этот эффект выражен слабее, а при использовании NaCl концентрирование РЗЭ в ГК практически не происходит.

Литература

1. Арбузов С.И. // Химия твёрдого топлива. 2019. № 1. С. 3.
2. Белокозенок М.А. и др. Тяжёлые и редкоземельные элементы в бурых углях и гуминовых кислотах // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой пром.: Тез. докл. 12 Всеросс. научно-практич. конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием. 22-24 мая 2019, г. Бийск. С. 72-75.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА Pd-Mn КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.П. Мельников, В.Д. Стыценко, Е.В. Савельева, М.С. Котелев, В.А. Любименко,
Е.В. Иванов, А.П. Глотов, В.А. Винокуров

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Москва, пр. Ленинский, д. 65, к. 1, Факс: +7 (499) 507-88-77, e-mail: melnikov.dp@mail.ru

Этилен является одним из основных мономеров в нефтехимии, который используется для производства полиэтилена, этилбензола, окиси этилена и т.п. При производстве этилена методом парового крекинга углеводородных фракций в выделяемой этан-этиленовой фракции содержится 0,5–2 % ацетилен, который является ядом для катализаторов полимеризации и содержание которого необходимо снизить до уровня нескольких ppm [1].

Разработаны новые Pd-Mn/Al₂O₃ катализаторы селективного гидрирования ацетилен, путем разложения трикарбонил(циклопентадиенил)марганца (цимантрена) на восстановленный Pd/Al₂O₃ катализатор. Катализаторы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, импульсной хемосорбции водорода, термопрограммированной десорбции водорода, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии диффузного отражения. Формирование биметаллических Pd-Mn/Al₂O₃ катализаторов в токе водорода изучено путем масс-спектрометрического анализа отходящего газа. Установлено, что разложение цимантрена на поверхности палладия протекает в две стадии. На первом этапе при температурах – 80–150 °С от цимантрена отделяется часть карбонильных групп, а также циклопентадиенильное кольцо, которое немедленно гидрируется до цикопентена или циклопентана. На втором этапе при температурах 270–400 °С происходит удаление в основном СО, сопровождающееся значительной его конверсией в СН₄. Установлено, что промотирование марганцем существенно подавляет как слабую, так и прочную адсорбцию водорода. Для наиболее селективных катализаторов адсорбция водорода практически полностью подавлена. При этом меняется и сам механизм реакции: если на непромотированном Pd/Al₂O₃ катализаторе гидрирование протекает по последовательной схеме, то на Pd-Mn/Al₂O₃ катализаторах – по параллельной, при этом постоянная селективность наблюдается вплоть до конверсии ~70 %. Для лучшего образца селективность достигала 81 % при 87 % конверсии. Активность всех Pd-Mn образцов оказалась выше, чем активность непромотированного Pd/Al₂O₃ катализатора и для наиболее селективной Pd-Mn системы TOF составила 0,74 с⁻¹.

Таблица 1 – Сравнение Pd-Mn/Al₂O₃ катализаторов с данными из научной литературы

Работа	Катализатор	Температура, К	Давление, бар	Конверсия, %	Селективность, %	TOF, с ⁻¹
[2]	Pd-In/Al ₂ O ₃	333	21	~85	~40	0,8
[3]	Pd ₂₀ Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	303	10	67	72	0,5
	Pd-Mn/Al ₂ O ₃	313	1	87	81	0,74

Работа выполнена в рамках государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина № FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

Литература

1. Платэ Н.В., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”. 2002.
2. Cao Y., Sui Z., Zhu Y., Zhou X., Chen D. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 7835.
3. Kuhn M., Lucas M., Claus P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 6683.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдрафикова И.М. 158
Абилова Г.Р. 149, 150
Акимов А.С. 132
Акимова Е.Е. 81
Алексеева М.Н. 50
Алексенко В.О. 132
Алимаа В. 10
Алтунина Л.К. 6, 40, 42, 48, 49, 58, 104
Алтынов А.А. 165, 166, 167
Антипенко В.Р. 60
Арышева А.Д. 30
Астафурова Т.П. 79
Ахмедова А.Р. 146
Б
Багдасарян Н.С. 166
Бадмаев Ч.М. 21
Байшибилова В.Т. 88
Бальжанова А.Т. 119
Барбашин Я.Е. 69
Барская Е.Е. 36, 151, 157
Баширов А.И. 57
Белов А.А. 123
Белозерцева Н.Е. 119
Белокозенко М.А. 170
Бельская О.Б. 7
Богаткова А.В. 162, 163
Богданов И.А. 110, 165, 166, 167, 168
Богословский А.В. 48, 49, 118
Боев С.С. 72
Болдушевская Л.Н. 85
Борзенко С.В. 89
Борисов Р.С. 29
Борисова Л.С. 22, 84
Бояр С.В. 62, 63, 131
Будаев Ж.Б. 130
Булучевский Е.А. 9
Бурдельная Н.С. 155
Буренина А.А. 79
Бурков В.П. 44
Бурков П.В. 44, 46, 105, 106, 107, 111, 112, 169
Бурухина А.И. 26, 27
Бутенкова А.Н. 79
Бушнев Д.А. 155
Бычков А.Л. 80

В

Валиев Д.З. 159
Валитов А.Р. 124
Ванюкова Н.А. 29
Варфоломеев М.А. 45, 53
Васильев Е.П. 44
Вахин А.В. 98, 161
Величина Л.М. 120
Винокуров В.А. 65, 66, 72, 171
Войнов Н.А. 162, 163
Волков А.Э. 106
Волкова Г.И. 56, 137, 140
Волкова Н.А. 99
Воробьев М.С. 81
Воронецкая Н.Г. 128, 133, 135
Восмерилов А.А. 68, 69, 127
Восмерилов А.В. 4, 120, 127, 130, 134
Восмерилова Л.Н. 69, 127
Востриков А.А. 60
Вутолкина А.В. 66
Г
Гаджиев Г.А. 21
Гайнуллин В.И. 121, 123, 124
Галкин В.М. 49
Ганеева Ю.М. 36, 151, 157
Ганиева Г.Р. 57
Герасимова Н.Н. 28, 95, 152
Гируц М.В. 20, 21
Глотов А.П. 65, 66, 72, 171
Глянцева Ю.С. 154
Головков Н.И. 75
Гольшев С.И. 32, 33
Гончаров А.В. 64, 70
Гончаров И.В. 14
Гордадзе Г.Н. 11, 20, 21
Гордеева А.О. 153
Горошкина У.В. 78
Гражданкин Д.В. 35
Грачев Е.В. 52
Грехов И.В. 77
Гриневич В.И. 164
Гришина И.Н. 156
Гусев Г.И. 164

Гущин А.А. 13, 164

Гущин П.А. 72

Д

Данковцев Г.Ю. 144
Деревесникова А.А. 155
Дерягина Н.В. 162, 163
Долженко К.В. 27
Доломатов М.Ю. 77
Дорошкевич С.Ю. 81
Драчук А.О. 147
Дроздов В.А. 67
Дульцев Ф.Ф. 153

Е

Егоров И.С. 142
Ельчанинова Е.А. 89, 91, 113
Ешмуханова А.Д. 129

Ж

Жукова О.П. 162, 163

З

Задорожный П.А. 54, 116, 117
Зарипов Р.Т. 121, 122
Зарипова Ю.Ф. 45, 53
Засыпалов Г.О. 72
Земцов Д.А. 162, 163
Зигангиров Р.И. 59
Зубарев Д.А. 101
Зуева И.Н. 154
Зырянова П.И. 129
Зюбанова Т.И. 81

И

Иваницкий А.Е. 82
Иванов Е.В. 72, 171
Идрисов А.Р. 121, 122
Извекова Т.В. 164
Иовик Ю.А. 70, 145

К

Казаков М.О. 8
Каллимуллин Ф.Л. 122
Караханов Э.А. 66
Карелина О.С. 154
Карманов А.Ю. 6
Карпова Т.Р. 9
Каширцев В.А. 5, 35
Каюкова Г.П. 98, 160, 161
Кемалов А.Ф. 159
Кемалов Р.А. 159
Ким Н.С. 22, 24

Киметова Р.Р. 158
Киргина М.В. 109, 167, 168
Климов О.В. 8
Коботаева Н.С. 126
Коваленко Е.Ю. 28, 88
Коваль Н.Н. 81
Кожевников И.С. 48, 49, 118
Козлов В.В. 40, 42
Колубаев Е.А. 15
Копытов М.А. 62, 63, 91, 125
Корнеев Д.С. 61
Коробицына Л.Л. 130, 134
Король И.С. 143
Корсакова Н.К. 104
Косачев И.П. 161
Костырева Е.А. 34
Котелев М.С. 171
Красноярова Н.А. 99, 100
Кривцов Е.Б. 64, 70, 145
Кривцова К.Б. 93, 96, 129, 131
Куватова Р.З. 120
Кувшинов В.А. 6, 104
Кувшинов И.В. 6, 41, 58
Кудряшов С.В. 73, 74, 76, 144
Курасов О.А. 112
Курзина И.А. 78
Кутепов Б.И. 120

Л

Лавренов А.В. 9, 67
Лайнвебер В.В. 148
Лапин Ю.О. 57
Лапуть О.А. 78
Леонтьева Н.Н. 9, 67
Липихина Е.Ю. 148
Лисовая К.Н. 68
Литвинова И.В. 33
Лифшиц С.Х. 154
Лихолобов В.А. 7
Логачева Д.Н. 62, 96, 131
Логвинова В.Б. 115, 117
Ломовский О.И. 80
Лоскутова Ю.В. 137, 138
Луканин А.А. 75
Львов Ю.М. 65
Любименко В.А. 156, 171
Лютиков И.Н. 169

М

Мадишева Р.К. 100
Майков В.В. 68
Майлин М.В. 71
Максимов А.Л. 66
Манаков А.Ю. 52
Манжай В.Н. 38, 47, 101
Манукян А.С. 13
Маразакова Г.И. 61
Марданов К.Э. 168
Марина А.А. 106
Маркин А.Н. 116
Маркова А.А. 127
Мартьянова Е.И. 165
Мельник Д.С. 25, 35, 97
Мельников Д.П. 171
Мещеряков Е.П. 130
Милордов Д.В. 149, 150
Мин Р.С. 28, 152
Минаева О.М. 81
Минич А.С. 82
Минич И.Б. 82
Мироненко Р.М. 7
Миронов Н.А. 149, 150
Михайлова А.Н. 160, 161
Можайская М.В. 92, 125
Молокитина Н.С. 147
Морозова А.В. 56, 137
Морозова Я.П. 110
Мукушева Г. 144
Муллакаев М.С. 43
Муллакаев Р.М. 43

Н

Насырова З.Р. 97, 161
Небогина Н.А. 55, 114
Недоливко В.В. 72
Никулина Ю.А. 105
Новиков А.А. 65
Новиков Д.А. 153
Носков А.С. 8

О

Овсянникова В.С. 58, 113
Орлова А.М. 109
Орловский В.В. 136
Охотникова Е.С. 36, 151, 157
Очередько А.Н. 74, 76, 78, 82, 144

П

Павельев Р.С. 53
Павлов А.Д. 54
Падалко Н.Л. 32, 33

Панарин В.А. 134
Панин С.В. 132
Парфенова Т.М. 23, 35, 97
Патракеев В.О. 39
Певнева Г.С. 61, 92, 125, 128, 135
Пеньковский В.И. 104
Перемитина Т.О. 51
Петренко Т.В. 86, 95
Пимерзин Ал.А. 66
Письменников Д.Н. 6
Подгорбунских Е.М. 80
Полищук Ю.М. 108
Полосков А.В. 142
Полякова Н.В. 54, 116, 117
Пономарев Д.В. 142
Праздничных М.И. 32, 33
Прейс Ю.И. 37
Пресняков А.В. 121, 124
Прозорова И.В. 55, 114
Пунанова С.А. 18, 83

Р

Родченко А.П. 22
Рокосов Ю.В. 94
Рокосова Н.Н. 94
Романова Т.А. 94
Ростовцев В.В. 148
Ростовцев В.Н. 148
Рохас А. 59
Русских И.В. 37, 89, 90, 141
Рыбкин В.В. 13
Рябов А.Ю. 74, 76, 144

С

Савельева А.В. 139
Савельева Е.В. 171
Савиных Ю.В. 58, 102, 103, 136
Сагаченко Т.А. 28, 152
Сагидуллин А.К. 52
Сазонов Р.В. 142
Салтыков А.А. 43
Салтыков Ю.А. 43
Сафаров Р.А. 122, 123
Сафин А.Ф. 123
Сафин Д.Х. 121, 122, 123, 124
Сачков В.И. 75
Свириденко Н.Н. 132, 133
Севостьянов В.В. 111
Селянина С.Б. 90

- Семенова Е.М. 20
Сергеева Н.А. 77
Серебрянникова О.В. 89, 90, 99, 100, 141, 146
Серебрянников М.А. 142
Сизова Н.В. 87
Сироткина Е.Е. 76, 144
Скороходова Т.С. 126
Скрипкина Т.С. 170
Смирнов М.Б. 12, 19, 29
Смолко В.А. 123, 124
Соболев П.Н. 32
Соснина Д.В. 119
Сосновский С.А. 75
Сотнич И.С. 34
Ставицкая А.В. 65
Стасьева Л.А. 6, 118
Стахина Л.Д. 86, 102
Степанов А.А. 134
Степанова Л.Н. 67
Стопорев А.С. 45, 52, 53
Стрельникова Е.Б. 37, 89, 90, 141
Стреляев А.Д. 93
Стыценко В.Д. 171
Сувд-эрдэнэ Д. 10
Судаков В.А. 59
Сурков В.Г. 92, 125
Сурнин А.И. 33
Сурнина Е.Н. 79
Суровикин Ю.В. 9
Суховерхов С.В. 54, 115, 116, 117
- Т**
Тазеева Э.Г. 149, 150
Телин А.Г. 77
Терентьев Е.С. 46, 107
Терещенко Н.Н. 81
Тимошина И.Д. 84, 85
Травкина О.С. 120
- Ф**
Фадеева Н.П. 19
Фархадян А. 53
Федушак Т.А. 68
Федяева О.Н. 60
Филатов Д.А. 91
Фомин А.Н. 24
Францина Е.В. 71
Фурсенко Е.А. 5, 26, 27
Фуфаева М.С. 47
- Х**
Холодная Г.Е. 142
- Хулан Б. 10
- Ц**
Цхе А.А. 75
Цхе А.А. 75
Цэвээнжав Ж. 10
- Ч**
Чалая О.Н. 154
Черепанова С.В. 67
Черников Е.В. 32, 33
Чернова У.В. 40, 42
Черных А.В. 153
Чертенков М.В. 6
Чешкова Т.В. 30
- Ш**
Шатова Е.Н. 96
Шацкая С.С. 170
Шестаков В.А. 52
Шиганова О.В. 146
Шин В.И. 81
Шляпин Д.А. 9
Шолидодов М.Р. 40, 42
Шулепов М.А. 136
- Щ**
Щербакова А.Г. 113
Щербань А.И. 156
- Ю**
Юдина Н.В. 55, 114, 138, 139, 140
Юсупова А.А. 20
Юсупова Т.Н. 36, 151, 157
- Я**
Яворов П.Ф. 32, 33
Якубов М.Р. 149, 150
Якубова С.Г. 149, 150
Ян Ч. 78
Ярковой В.В. 45, 53
Ященко И.Г. 50, 51, 108
- В**
Bouyssiere V. 31
- С**
Cadete Santos Aires F.J. 17
Castillo J. 31
- К**
Kojić I. 16
- L**
Lienemann C.-P. 31
- О**
Ocampo Torres R. 31
- S**
Stojanović K. 16
- V**
Vargas V. 31

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Восмериков А.В. Институту химии нефти 50 лет: история, достижения, перспективы.....	4
Каширцев В.А., Фурсенко Е.А. Гопаны и ароматические гопаноиды в нефтях пресноводных палеобассейнов.....	5
Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А., Чертенков М.В., Карманов А.Ю., Письменников Д.Н. Физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи залежей высоковязкой нефти.	6
Лихолобов В.А., Мироненко Р.М., Бельская О.Б. Наноглобулярный углерод как носитель в палладиевых катализаторах гидрирования органических соединений.	7
Носков А.С., Казаков М.О., Климов О.В. Глубокая гидропереработка вакуумного газойля: технология и катализаторы.....	8
Лавренев А.В., Шляпин Д.А., Леонтьева Н.Н., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Суrowsикин Ю.В. Пиролиз природного газа сегодня: от получения легких олефинов до синтеза углеродных материалов.....	9
Цэвээнжав Ж., Алимаа В., Хулан Б., Сувд-эрдэнэ Д. Необходимость и возможности целевой переработки углеводородного сырья для получения дизельного топлива.....	10
Гордадзе Г.Н. Новый взгляд на происхождение углеводородов нефтей и конденсатов.....	11
Смирнов М.Б. Общие проблемы в изучении состава нефтей и рассеянного органического вещества.....	12
Гущин А.А., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Возможности разрядов атмосферного давления в иницировании превращений хлорпроизводных некоторых органических соединений в водных растворах.....	13
Гончаров И.В. Роль и место химии нефти в современном мире.....	14
Колубаев Е.А. Применение локальной нестационарной металлургии для аддитивного производства металлических и полиметаллических изделий.....	15
Stojanović K., Kojić I. Thermal recycling of high density polyethylene and polypropylene old/new challenge during COVID-19 pandemic.....	16
Cadete Santos Aires F.J. Dynamics of exhaust gas catalysts (Pt/CeO ₂) during reducing/oxidizing cycles in an environmental transmission electron microscope.....	17
Пунанова С.А. Особенности состава нефтей в ловушках различной морфологии.....	18

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П. Районирование отложений доманиковой формации северных и центральных районов Волго-Урала по составу биомаркеров.....	19
Юсупова А.А., Гируц М.В., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий <i>Shewanella Putrefaciens</i> , выделенных из нефти.....	20
Гаджиев Г.А., Гордадзе Г.Н., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В. Выделение углеводородов алмазоподобного строения из фракций нефти 180–350 °С методом термодиффузии.....	21
Родченко А.П., Борисова Л.С., Ким Н.С. Изучение Юрских керогенов Енисей-Хатангского прогиба методом ИК-спектроскопии.....	22
Парфенова Т.М. Породы Огоньорской свиты среднего и верхнего кембрия как возможный источник нефти и газа (Чекуровская антиклиналь, Сибирская платформа)	23
Ким Н.С., Фомин А.Н. Органическая геохимия юрско-меловых отложений Южно-Тамбейского.....	24
Мельник Д.С. Геохимия ароматических углеводородов и дибензотиофенов битумоидов Хатыспытской свиты (неопротерозой, Сибирская платформа)	25
Бурухина А.И., Фурсенко Е.А. Геохимия нефтей Бованенковского и Восточно-Бованенковского месторождений.....	26
Фурсенко Е.А., Бурухина А.И., Долженко К.В. Продукты флэш-пиролиза смол и асфальтенов нефтей.....	27
Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю. Продукты термической деструкции асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в сверхкритическом гексане.....	28
Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. Новая реакция формирования состава нефтей – электрофильное метилирование ароматических циклов.....	29
Пешкова Т.В., Арышева А.Д. Структурно-групповые характеристики асфальтенов мазута нефтей различной химической природы.....	30
Vargas V., Castillo J., Bouyssiere B., Lienemann Ch.-P., Ocampo Torres R. Study of polyaromatic and heteroatom macromolecules in heavy crude oils.....	31
Голышев С.И., Падалко Н.Л., Соболев П.Н., Праздничных М.И., Черников Е.В., Яворов П.Ф. Изотопно-геохимические исследования рифейских отложений юго-востока Сибирской платформы.....	32
Черников Е.В., Яворов П.Ф. Изотопно-геохимические исследования для оценки генезиса газов ворошения на нефтегазопоисковых площадях Восточной Сибири.....	33
Сотнич И.С., Костырева Е.А. Геохимия битумоидов открытых и закрытых пор пород Баженовской свиты центральных районов.....	34

Парфенова Т.М., Каширцев В.А., Мельник Д.С., Гражданкин Д.В. Органическая геохимия черных сланцев хатыспытской свиты неопротерозоя северо-востока Сибирской платформы.....	35
Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Охотникова Е.С. Состав асфальтенов для оценки эволюционных процессов в нефтяной залежи.....	36
Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Прейс Ю.И. Состав липидов верховых торфов отдельных районов Западной Сибири.....	37
Манжай В.Н. Гомополимеры и сополимеры олефинов для снижения гидродинамического сопротивления жидких углеводородов.....	38
Патракеев В.О. Исследования промыслового гидротранспорта высоковязкой нефти на примере Северо-Комсомольского месторождения.....	39
Козлов В.В., Чернова У.В., Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К. Фильтрационные испытания многофункциональной химической нефтewытесняющей композиции на основе ПАВ.....	40
Кувшинов И.В. Оптимизация схемы закачки многофункциональной химической композиции.....	41
Шолидодов М.Р., Козлов В.В., Алтунина Л.К., Чернова У.В. Исследование нефтewытесняющей способности кислотной химической композиции из карбонатного и терригенного коллекторов.....	42
Муллакаев М.С., Салтыков Ю.А., Салтыков А.А., Муллакаев Р.М. Анализ опытно-промысловых испытаний ультразвуковой технологии на скважинах Самотлорского месторождения.....	43
Бурков В.П., Васильев Е.П., Бурков П.В. Анализ воздействия многолетнемерзлых грунтов на надежность магистральных трубопроводов в зависимости от наличия криогеля в основаниях.....	44
Варфоломеев М.А., Зарипова Ю.Ф., Ярковой В.В., Стопоров А.С. Влияние водонасыщенности и размера частиц кварцевого песка на образование гидратов метана и метан-пропановой смеси.....	45
Терентьев Е.С., Бурков П.В. Разработка транспортной платформы для дефектоскопа INTROSCAN A2072.....	46
Фуфаева М.С., Манжай В.Н. Реологические свойства наполненных криогелей.....	47
Кожевников И.С., Богословский А.В., Алтунина Л.К. Вязкость и механическое сопротивление нефтяных систем.....	48
Богословский А.В., Кожевников И.С., Галкин В.М., Алтунина Л.К. Вискозиметр тиксотропных жидкостей.....	49
Алексеева М.Н., Ященко И.Г. Геоинформационный анализ экологического состояния при добыче и транспорте нефти в Ямало-Ненецком АО.....	50
Перемитина Т.О., Ященко И.Г. Обработка и анализ спутниковых данных для оценки экологического состояния нефтедобывающих территорий.....	51

Сагидуллин А.К., Стопорев А.С., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Манakov А.Ю. Нуклеация газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях: отклонения от классической теории.....	52
Павельев Р.С., Варфоломеев М.А., Зарипова Ю.Ф., Ярковой В.В., Фархадян А., Стопорев А.С. Разработка комплексных нефтепромысловых реагентов: одна молекула для экологического ингибирования гидратообразования и коррозии.....	53
Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Полякова Н.В., Павлов А.Д. Выделение и идентификация полимеров из отложений на нефтепромысловом оборудовании.....	54
Прозорова И.В., Небогина Н.А., Юдина Н.В. Влияние присадки на состав парафиновых углеводородов асфальтосмолопарафиновых отложений водонефтяных эмульсий.....	55
Морозова А.В., Волкова Г.И. Влияние ультразвуковой обработки и нефтяных смол на состав углеводородов в осадках нефтяного парафина.....	56
Ганиева Г.Р., Баширов А.И., Лапин Ю.О. Методы ограничения газопритока из газовой шапки в добывающие нефтяные скважины.....	57
Овсянникова В.С., Савиных Ю.В., Кувшинов И.В., Алтунина Л.К. Изменение состава нефти и воды после обработки гелеобразующей композицией ГАЛКА® горизонтальной скважины в системе термогравитационного дренирования.....	58
Рохас А., Зигангиров Р.И., Судаков В. А. Оценка потенциала использования пероксида водорода в качестве МУН на основе гидродинамического моделирования.....	59
Антипенко В.Р., Федяева О.Н., Востриков А.А. Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде.....	60
Корнеев Д.С., Маразакова Г.И., Певнева Г.С. Образование вторичных смолисто-асфальтеновых веществ в процессе термолиза масел тяжелых нефтей.....	61
Бояр С.В., Копытов М.А., Логачева Д.Н. Термолиз нефтяного остатка усинской нефти в присутствии растительного масла.....	62
Копытов М.А., Бояр С.В. Термические превращения смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяного остатка в присутствии растительного масла.....	63
Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Влияние добавки ацетата кальция на состав продуктов инициированного крекинга высокосернистого гудрона.....	64
Глотов А.П., Ставицкая А.В., Новиков А.А., Винокуров В.А., Львов Ю.М. Наноструктурированные катализаторы на основе природных и синтетических алюмосиликатов для гидропроцессов: синтез, строение, перспективы.....	65
Вутолкина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А., Винокуров В.А., Пимерзин Ал.А., Глотов А.П. Сульфидные катализаторы гидропроцессов: перспективы использования новых носителей и дисперсных систем.....	66

Леонтьева Н.Н., Степанова Л.Н., Лавренов А.В., Черепанова С.В., Дроздов В.А. Опыт применения 1D моделирования рентгенограмм в исследовании реальной структуры носителей катализаторов переработки углеводов.....	67
Лисовая К.Н., Майков В.В., Федущак Т.А., Восмериков А.А. Катализаторы гидродесульфирования, полученные путем механического измельчения молибденита в криогенных условиях.....	68
Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмерикова Л.Н. Превращение пропана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных цинком.....	69
Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Иовик Ю.А. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга гудронов различного состава.....	70
Майлин М.В., Францина Е.В. Исследование влияния межмолекулярных взаимодействий углеводородов дизельной фракции на эксплуатационные характеристики.....	71
Боев С.С., Засыпалов Г.О., Недоливко В.В., Иванов Е.В., Гушин П.А., Глотов А.П., Винокуров В.А. Рутениевые катализаторы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок для гидрирования ароматических соединений.....	72
Кудряшов С.В. Низкотемпературная плазма: возможности и перспективы.....	73
Рябов А.Ю., Очердько А.Н., Кудряшов С.В. Плазмохимическая модель кинетики превращения пропана в присутствии воды.....	74
Сосновский С.А., Цхе А.А., Цхе А.А., Луканин А.А., Сачков В.И., Головков Н.И. Удаление органических соединений из водных сред в условиях воздействия активных радикалов, созданных в плазме атмосферного СВЧ-разряда.....	75
Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очердько А.Н., Сироткина Е.Е. Удаление сероводорода из метана в низкотемпературной плазме: особенности протекания процесса в барьерном разряде.....	76
Сергеева Н.А., Доломатов М.Ю., Телин А.Г., Грехов И.В. Интенсификация реагентного фазоразделения водонефтяных эмульсий посредством воздействия на них низкочастотными электромагнитными полями.....	77
Лапуть О.А., Ян Ч., Горошкина У.В., Очердько А.Н., Курзина И.А. Воздействие низкотемпературной плазмы барьерного разряда на элементный состав поверхности полилактида.....	78
Сурнина Е.Н., Бутенкова А.Н., Буренина А.А., Астафурова Т.П. Воздействие наносекундного импульсно-периодического рентгеновского излучения на семена пшеницы.....	79
Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Сжигание композитного порошкового топлива из угля и соснового опила.....	80
Дорошкевич С.Ю., Зюбанова Т.И., Воробьев М.С., Акимова Е.Е., Минаева О.М., Терещенко Н.Н., Коваль Н.Н., Шин В.И. Предпосевная обработка семян яровой пшеницы импульсным электронным пучком, генерируемым широкоапертурным ускорителем электронов.....	81

Иваницкий А.Е., Минич А.С., Минич И.Б., Очерedyкo А.Н. Изменение жизнедеятельности <i>Lactuca Sativa</i> предпосевной обработкой семян плазмой барьерного разряда.....	82
Пунанова С.А. Углеродсодержащие формации: особенности микроэлементного состава и возможности прогноза продуктивных ловушек.....	83
Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Преобразование асфальтенов и керогена в диа- и катагенезе.....	84
Тимошина И.Д., Болдушевская Л.Н. Генезис аллохтонных битумоидов Нельканской и Кандыкской свит (верхний рифей) Майской впадины.....	85
Петренко Т.В., Стахина Л.Д. Применение производных второго порядка электронной спектроскопии для оценки металлопорфиринов в объектах.....	86
Сизова Н.В. Применение микрокалориметрии для исследования высокомолекулярных соединений нефти на содержание ингибиторов радикальных процессов.....	87
Коваленко Е.Ю., Байшибилова В.Т. Состав соединений, связанных через сульфидные и эфирные мостики в маслах органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения.....	88
Серебренникова О.В., Ельчанинова Е.А., Борзенко С.В., Русских И.В., Стрельникова Е.Б. Нефтяные компоненты в озере Доронинское Забайкальского края.....	89
Серебренникова О.В., Селянина С.Б., Русских И.В., Стрельникова Е.Б. Особенности состава жирорастворимых органических соединений торфов севера европейской части России.....	90
Филатов Д.А., Копытов М.А., Ельчанинова Е.А. Биогенное окисление мазута усинской нефти.....	91
Можайская М.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г. Влияние низкотемпературной очистки нефти на структурную организацию молекул асфальтенов.....	92
Кривцова К.Б., Стреляев А.Д. Исследование влияния природных ингибиторов коагуляции на процесс образования асфальтеновых агрегатов.....	93
Романова Т.А., Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В. Метилзамещенные алифатические карбоновые кислоты в термогидролизате горючих сланцев Кузбасса.....	94
Петренко Т.В., Герасимова Н.Н. Влияние азотсодержащих оснований и кислородсодержащих кислых соединений высокопарафинистой нефти на осаждение асфальтенов.....	95
Кривцова К.Б., Логачева Д.Н., Шатова Е.Н. Исследование влияния порфиринов на устойчивость нефтяной дисперсной системы.....	96
Парфенова Т.М., Мельник Д.С. Органическая геохимия пород верхней подсвиты Укской свиты (верхний рифей, Южный Урал)	97

Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Вахин А.В. Генерация нефтяных углеводородов из высокоуглеродистой доманиковой породы Ромашкинского месторождения в суб- и сверхкритической воде.....	98
Красноярова Н.А., Серебренникова О.В., Волкова Н.А. Особенности состава нефтей Ненецкого автономного округа.....	99
Мадишева Р.К., Серебренникова О.В., Красноярова Н.А. Состав биомаркеров нефтей Арыскупского прогиба (Южный Казахстан) и юго-востока Западной Сибири.....	100
Манжай В.Н., Зубарев Д.А. Сравнительная эффективность импортных и российских противотурбулентных добавок к нефти и нефтепродуктам.....	101
Савиных Ю.В., Стахина Л.Д. Влияние периодической закачки композиций для увеличения нефтеотдачи на состав добываемой тяжелой нефти.....	102
Савиных Ю.В. Комплексный метод контроля разработки месторождения нефти на основе изменения состава и свойств добываемой продукции.....	103
Пеньковский В.И., Корсакова Н.К., Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Применение многофункциональной композиции ПАВ МФК-1 при вытеснении нефти водой скважинами в виде разнесенного диполя.....	104
Никулина Ю.А., Бурков П.В. Описание технологии сопровождения трубопровода в осложненных условиях по поплавкам.....	105
Волков А.Э., Марина А.А., Бурков П.В. Повышение эксплуатационной надежности свайного основания промыслового трубопровода в криолитозоне с применением жидкой теплоизоляции.....	106
Терентьев Е.С., Бурков П.В. Исследование напряженно-деформированного состояния газопровода.....	107
Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Закономерности пространственного распределения трудноизвлекаемых нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов.....	108
Орлова А.М., Киргина М.В. Добавление тяжелых n-парафинов, как способ повышения эффективности действия депрессорных присадок.....	109
Морозова Я.П., Богданов И.А. Исследование влияния добавления дизельной фракции 180–240 °С на эффективность действия депрессорной присадки.....	110
Севостьянов В.В., Бурков П.В. Техническая приоритезация внутривидовых трубопроводов.....	111
Курасов О.А., Бурков П.В. Обоснование ресурса безопасной эксплуатации газотранспортной системы после её модернизации.....	112
Овсянникова В.С, Щербакова А.Г., Ельчанинова Е.А. Биодеструкция вязких нефтей Лабаганского и Инзырейского месторождений.....	113

Прозорова И.В., Небогина Н.А., Юдина Н.В. Влияние температуры формирования водонефтяных эмульсий на их дисперсность.....	114
Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Определение содержания воды в нефтесодержащих эмульсиях, осадках и отложениях...	115
Полякова Н.В., Суховерхов С.В., Задорожный П.А., Маркин А.Н. Исследование химического состава отложений из скважины на нефтедобывающей платформе (шельф о. Сахалин)	116
Полякова Н.В., Логвинова В.Б., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Сравнительное исследование растворимости солеотложений в различных реагентах.....	117
Богословский А.В., Кожевников И.С., Стасьева Л.А. Реокинетика гелеобразования закачиваемых составов повышенной вязкости.....	118
Белозерцева Н.Е., Соснина Д.В., Бальжанова А.Т. Сравнение выхода биодизельного топлива при различных параметрах реакции переэтерификации.....	119
Величкина Л.М., Травкина О.С., Куватова Р.З., Восмерилов А.В., Кутепов Б.И. Превращение прямогонного бензина на гранулированном цеолитном катализаторе, подвергнутом кислотной обработке.....	120
Сафин Д.Х., Зарипов Р.Т., Пресняков А.В., Гайнуллин В.И., Идрисов А.Р. Промышленные технологии переработки оксида этилена в МЭГ.....	121
Сафин Д.Х., Сафаров Р.А., Каллимуллин Ф.Л., Зарипов Р.Т., Идрисов А.Р. Сравнительный анализ газохимических технологий производства этилена.....	122
Сафин Д.Х., Сафаров Р.А., Белов А.А., Сафин А.Ф., Гайнуллин В.И., Смолко В.А. Особенности установок пиролиза этанового сырья и СУГ ПАО «Казаньоргсинтез».....	123
Сафин Д.Х., Валитов А.Р., Пресняков А.В., Гайнуллин В.И., Смолко В.А. Решение задач утилизации диоксида углерода (CO ₂) в рамках технологии производства поликарбонатов.....	124
Можайская М.В., Певнева Г.С., Копытов М.А., Сурков В.Г. Крекинг смеси мазут-механоактивированный горючий сланец в присутствии нитрата железа.....	125
Коботаева Н.С., Скороходова Т.С. Композиционный материал на основе углеродных нанотрубок, активированных переходными металлами как катализатор процесса окислительного обессеривания мазута.....	126
Восмерикова Л.Н., Восмерилов А.А., Маркова А.А., Восмерилов А.В. Получение олефиновых углеводородов из пропана на цеолите типа ZSM-5, модифицированном фосфором.....	127
Певнева Г.С., Воронежская Н.Г. Углеводородный состав продуктов крекинга тяжелых нефтей различной химической природы.....	128
Ешмуханова А.Д., Зырянова П.И., Кривцова К.Б. Сравнительный анализ термолиза мазута в сверхкритических водном и изопропиловом флюидах.....	129
Будаев Ж.Б., Коробицына Л.Л., Мещеряков Е.П., Восмерилов А.В. Неокислительная конверсия метана на цеолитных катализаторах, модифицированных Mo.....	130

Бояр С.В., Логачева Д.Н., Кривцова К.Б. Совместная конверсия нефтяного остатка с подсолнечным маслом.....	131
Акимов А.С., Свириденко Н.Н., Алексенко В.О., Панин С.В. Со-Мо-содержащие каталитические системы: синтез и применение.....	132
Свириденко Н.Н., Воронцовская Н.Г. Крекинг тяжелой нефти в присутствии бутилбромида.....	133
Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Приготовление катализаторов дегидроароматизации метана на основе высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 и НРП Мо.....	134
Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С. Изменения углеводородного состава в процессе крекинга нафтовой нефти.....	135
Савиных Ю.В., Шулепов М.А., Орловский В.В., Панарин В.А. Модификация поверхности металлов органическими соединениями под действием пучка электронов.....	136
Лоскутова Ю.В., Морозова А.В., Волкова Г.И. Воздействие физических полей на высокосмолистую нефть.....	137
Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние низкочастотной акустической обработки на коллоидные свойства водонефтяных эмульсий.....	138
Савельева А.В., Юдина Н.В. Влияние структурных характеристик и рН среды на агрегирование молекул гуминовых кислот.....	139
Волкова Г.И., Юдина Н.В. Влияние ультразвуковой обработки и деэмульгаторов на свойства водонефтяных эмульсий.....	140
Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Серебrenникова О.В. Влияние пожаров на состав липидов болотных вод.....	141
Холодная Г.Е., Егоров И.С., Сазонов Р.В., Серебrenников М.А., Полосков А.В., Пономарев Д.В. Исследование процесса диссипации заряда и энергии импульсного электронного пучка в газовых композициях повышенного давления в присутствии конденсированной фазы...	142
Король И.В. О возможности рентгенофлуоресцентного анализа нефтей Усинского месторождения.....	143
Мукушева Г., Рябов А.Ю., Очеретько А.Н., Кудряшов С.В., Данковцев Г.Ю., Сироткина Е.Е. Окисление пропилена в присутствии воды в реакторе с барьерным разрядом.....	144
Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. Влияние окислительной модификации на кинетику образования гомологов тиофена при крекинге вакуумного газойля.....	145
Ахмедова А.Р., Серебrenникова О.В., Шиганова О.В. Геохимия нафтидов венд-кембрийских отложений параметрической скважины Кугасская 364-0 (северо-восток Сибирской платформы)	146
Молокитина Н.С., Драчук А.О. Образование гидрата метана в дисперсиях замороженного раствора поливинилового спирта.....	147

Ростовцев В.В., Ростовцев В.Н., Липихина Е.Ю., Лайнвебер В.В. Нефтегазоносность бесперспективных земель Западной Сибири.....	148
Абилова Г.Р., Якубова С.Г., Тазеева Э.Г., Милордов Д.В., Миронов Н.А., Якубов М.Р. Распределение ванадия и никеля при фракционировании смол тяжелых нефтей диметлформамидом.....	149
Миронов Н.А., Милордов Д.В., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Получение высокочистых ванадилпорфиринов из асфальтенов тяжелой нефти силикагельным сульфокатионитом.....	150
Охотникова Е.С., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Изменение состава и физико-химических свойств нефти в динамике разработки залежи в карбонатном коллекторе.....	151
Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Азотсодержащие основания продуктов термического превращения асфальтенов битуминозной нефти Ашальчинского месторождения в сверхкритическом растворителе.....	152
Новиков Д.А., Гордеева А.О., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Изменение состава свободных и водорастворенных газов западных районов Курейской синеклизы в связи с проявлением траппового магматизма.....	153
Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Карелина О.С., Зуева И.Н., Глянцева Ю.С. Углеводороды ряда адамантанов в нафтидах венд-кембрийских отложений Западной Якутии.....	154
Деревесникова А.А., Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Углеводородный состав парафинистых нефтей Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.....	155
Любименко В.А., Гришина И.Н., Щербань А.И. Молекулярное моделирование взаимодействий компонента противотурбулентной присадки с высокомолекулярными соединениями тяжелых нефтей.....	156
Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Применение лабораторного стенда для изучения подвижности высоковязких нефтей В цементированной породе.....	157
Киметова Р.Р., Абдрафикова И.М. Внутрипластовое облагораживание тяжелой нефти.....	158
Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Современное состояние и методы борьбы с отложениями асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтедобыче.....	159
Михайлова А.Н., Каюкова Г.П. Каталитическое влияние композиции металлов (Fe, Co, Cu) на преобразование органического вещества высокоуглеродистых доманиковых пород в гидротермальных процессах.....	160
Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Насырова З.Р., Вахин А.В. Преобразования высокоуглеродистых компонентов доманиковых пород разных литолого-фациальных типов в модельной гидротермальной среде.....	161
Войнов Н.А., Дерягина Н.В., Богаткова А.В., Земцов Д.А., Жукова О.П. Исследование диабатической ректификации.....	162

Войнов Н.А., Богаткова А.В., Земцов Д.А., Жукова О.П., Дерягина Н.В. Вихревые тарелки для диабатной ректификации.....	163
Гущин А.А., Гриневич В.И., Гусев Г.И., Извекова Т.В. Обработка загрязненного нефтепродуктами диатомита в плазме барьерного разряда.....	164
Богданов И.А., Мартянова Е.И., Алтынов А.А. Получение низкозастывающего дизельного топлива переработкой на цеолитном катализаторе КН-30.....	165
Богданов И.А., Алтынов А.А., Багдасарян Н.С. Расчет термодинамических характеристик реакций изомеризации и крекинга н-пентана в условиях проведения процесса цеоформинга.....	166
Алтынов А.А., Богданов И.А., Киргина М.В. Выбор оптимальной температуры цеоформинга стабильного газового конденсата С позиции состава и детонационных характеристик продуктов.....	167
Марданов К.Э., Богданов И.А., Киргина М.В. Формализованная схема превращения углеводородов в процессе переработки парафинов С5-С6 на цеолите.....	168
Лютиков И.Н., Бурков П.В. Мониторинг процессов транспорта нефти и газа с помощью метода главных компонент (РСА)	169
Белокозенко М.А., Скрипкина Т.С., Шацкая С.С. Применение механохимических методов обработки бурого угля для концентрирования редкоземельных элементов.....	170
Мельников Д.П., Стыщенко В.Д., Савельева Е.В., Котелев М.С., Любименко В.А., Иванов Е.В., Глотов А.П., Винокуров В.А. Селективное гидрирование ацетиленов на Pd-Mn катализаторах.....	171
Авторский указатель.....	172