

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№1 (66) 2010

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

Журнал издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГИЯ

С. В. Маркин, Е. Е. Белоусова, О. П. Лыков,
А. Ю. Недре, А. Г. Дедов

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОГО
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВА
ПО ЗАЩИТЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА..... 3

А. В. Никитина, А. Н. Гульков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНО-РЕСУРСНОГО
ПОТЕНЦИАЛА ПРИБРЕЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ
В КАЧЕСТВЕ ФАКТОРА ВОЗМОЖНОСТИ
РАЗМЕЩЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБЪЕКТА..... 8

ИССЛЕДОВАНИЯ

А. В. Абрамова

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ
СИНТЕЗА ФИШЕРА—ТРОПША
2. ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ C₅–C₁₀..... 13

Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, С. А. Ахметов,
Ю. В. Морозов, А. П. Туранов, Е. А. Николаев,
И. С. Мансуров, М. Н. Рахимов, Е. В. Боев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ
КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ
ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 21

В. Н. Хлебников, А. С. Мишин, С. В. Антонов,
И. Р. Хамидуллин, Ю. Ф. Гущина, К. П. Зобов,
П. А. Гушин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
СЕКВЕСТРИРУЕМОГО ФЛЮИДА (ТЕХНОГЕННОГО CO₂)
НА ЕМКОСТЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЛОВУШКИ..... 25

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

А. Р. Гарушев

О КЛЮЧЕВОЙ РОЛИ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ
И БИТУМОВ КАК ИСТОЧНИКОВ УГЛЕВОДОРОДОВ
В БУДУЩЕМ 31

ГЕОЛОГИЯ

С. А. Серкерев, И. И. Полин, А. В. Сорокин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ,
СВЯЗАННЫЕ С ДВИЖЕНИЕМ ПЛАСТОВЫХ ВОД
ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ХРАНИЛИЩ ГАЗА 35

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков,
М. М. Мухин

КИСЛОТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ
ПРОДУКТИВНОСТИ СКВАЖИН
НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБОНАТОВ 41

Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева,
А. Г. Романов

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ТИПИЗАЦИИ НЕФТЕЙ
РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 46

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Б. П. Туманян, Е. В. Шеляго, И. В. Язынина

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ
НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ 54

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: oilgas@gubkin.ru,
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

При перепечатке любых
материалов ссылка на журнал
«Технологии нефти и газа» обязательна

№1⁽⁶⁶⁾ 2010

Журнал зарегистрирован
в Министерстве РФ по делам печати,
телерадиовещания и средствам массовой
коммуникации

Свидетельство о регистрации
ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Проблемы развития российского экологического законодательства по защите атмосферного воздуха

С. В. Маркин, Е. Е. Белоусова, О. П. Лыков, А. Ю. Недре, А. Г. Дедов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ФГУП «НИИАтмосфера»

Обеспечение экологической безопасности населения заключается в создании ситуации, при которой отсутствует неприемлемый риск для здоровья людей в результате загрязнения окружающей среды. Эта задача является одной из важнейших для современного общества. Развитие промышленности, транспорта и сельского хозяйства в РФ в последние годы привело к широкомасштабному загрязнению атмосферы, что, в свою очередь, оказывает существенное воздействие на климат.

В России удельные показатели выбросов, сбросов, образования отходов (на единицу выпускаемой продукции) в несколько раз превышают аналогичные показатели развитых стран. В 2006 г. удельный выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух на 1 кВт·ч электроэнергии составил 3,2 г, что выше среднемировых показателей в 3 раза. В официальной статистике России такие показатели, как объемы выбросов парниковых газов и твердых частиц в атмосферу на единицу ВВП, просто не учитываются. Причина сложившейся ситуации — несовершенство нормативно-правового регулирования.

За период с 1996 по 2006 г. объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в РФ увеличился на 6 млн т и достиг уровня 36 млн т. Наибольшими промышленными загрязнителями атмосферы в России являются предприятия нефтепереработки — 11% от общего объема выбросов, цветная металлургия и энергетика — по 9% [1]. Большой вклад в загрязнение атмосферы вносит и транспорт [2].

Основным инструментом, регулирующим воздействие человека на природу, является законодательство. Нормативно-правовое регулирование в сфере охраны атмосферного воздуха осуществляется собственным законодательным блоком, включающим Федеральный закон «Об охране атмосферного воздуха» и другие федеральные законы, конвенцию ЕЭК ООН о трансграничном загрязнении воздуха, постановления Правительства РФ (8), ведомственные акты (4).

Таким образом, атмосферный воздух является важнейшим компонентом окружающей среды, и его охрана обеспечивается государством, прежде всего в законодательном порядке.

Исполнилось 10 лет со дня принятия Федерального закона РФ «Об охране атмосферного воздуха» (№ 96-ФЗ от 04.05.1999). Необходимость разработки этого федерального закона была вызвана значительными изменениями в политической и социально-экономической сферах жизни страны, целым рядом международных обязательств России в области охраны атмосферного воздуха, а также принятием новой Конституции РФ и ряда федеральных законов.

Основой для подготовки законопроекта послужила подробная концепция совершенствования нормативно-методической базы воздухоохранной деятельности, разработанная НИИ охраны атмосферного воздуха и соответствующими подразделениями центрального аппарата и одобренная коллегией Минприроды России [3]. Параллельно был проанализирован и использован международный опыт построения систем национального воздухоохранного законодательства [4].

Правительством Российской Федерации 18 июля 1995 г. был внесен в Государственную Думу проект Федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» в новой редакции, которая по сравнению с Законом 1980 г. содержала нормы, уже реализуемые в некоторых регионах страны, учитывающие сложившуюся в последние годы систему управления в области охраны окружающей среды. Проект основывался на нормах действующего законодательства.

Доработанный проект закона был принят Государственной Думой во втором чтении, а 2 июля 1998 г. — в третьем. После этого законопроект 17 июля 1998 г. был одобрен Советом Федерации, но отклонен Президентом Российской Федерации 31 июля 1998 г. После доработки четырехсторонней согласительной комиссией законопроект в апреле 1999 г. снова прошел рассмотрение в Федеральном собрании Российской Федерации и был подписан Президентом Россий-

ской Федерации 4 мая 1999 года. Информация о разработке и согласовании закона, а также его основное содержание были доложены руководителям и специалистам территориальных природоохранных органов и представителям местных органов власти на VII Всероссийском семинаре «Нормативное, методическое и техническое обеспечение деятельности по охране атмосферного воздуха» [5].

Законодательство вправе выделять в любом нормативном правовом акте тот или иной вид деятельности, сообразуясь, например, с его ориентированностью на проводимую на данный период времени государственную экономическую политику. Но в этом случае в правовом акте должны быть предусмотрены соответствующие правовые нормы, регулирующие в необходимом объеме связанные с ним общественные отношения. Поэтому сегодня необходимо сделать анализ поправок к Федеральному закону «Об охране атмосферного воздуха», принятие которых продолжалось десять лет, вплоть до конца 2008 г.

Федеральным законом от 22 августа 2004 г. №122-ФЗ «О внесении изменений в законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу некоторых законодательных актов Российской Федерации в связи с принятием федеральных законов «О внесении изменений и дополнений в Федеральный закон "Об общих принципах организации законодательных (представительных) и исполнительных органов государственной власти субъектов Российской Федерации"» и «Об общих принципах организации местного самоуправления», в частности, был упразднен специально уполномоченный орган в области охраны атмосферного воздуха, а также внесены существенные поправки в компетенцию региональных и муниципальных властей.

Следует отметить, что в действующей редакции закона (ст. 12), несмотря на это, сохранилась фраза «сроки поэтапного достижения предельно допустимых выбросов устанавливаются органами государственной власти субъектов Российской Федерации по представлению соответствующих территориальных органов **специально уполномоченного федерального органа исполнительной власти в области охраны атмосферного воздуха**».

Существенной поправкой, внесенной Федеральным законом от 9 мая 2005 г. №45-ФЗ «О внесении изменений в кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях и другие законодательные акты Российской Федерации, а также о признании утратившими

силу некоторых положений законодательных актов Российской Федерации» явилось то, что государственные инспекторы по охране природы, осуществляющие контроль за охраной атмосферного воздуха, были ограничены в праве давать предписания, обязательные для физических и юридических лиц, об ограничении, о приостановлении или о прекращении выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух.

Федеральным законом от 31 декабря 2005 г. №199-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с совершенствованием разграничения полномочий» в соответствии с общей тенденцией в этом направлении в определенной степени были ограничены права субъектов федерации в части управления качеством атмосферного воздуха. Разногласия между федеральной властью и регионами окончательно не урегулированы до настоящего времени.

Федеральным законом от 23 июля 2008 г. №160-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с совершенствованием осуществления полномочий Правительства Российской Федерации» по ряду позиций компетенция Правительства передана специально уполномоченным органам, даже несмотря на существование действующих решений Правительства РФ по данным вопросам.

Федеральным законом от 30 декабря 2008 г. №309-ФЗ «О внесении изменений в статью 16 Федерального закона «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» из сочетания слов «окружающей природной среды» исключено слово «природной». Трудно признать принятие такого закона актуальным при наличии значительного количества гораздо более серьезных пробелов в законодательстве.

Федеральный закон от 30 декабря 2008 г. №313-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с обеспечением возможности замены обязательной сертификации декларированием соответствия» также носит уточняющий характер.

В целом, все это является обычной законодательной практикой. Но определенная бессистемность, лоббирование федеральными органами своих интересов привели, скорее, к увеличению запутанности законодательства в области охраны атмосферного воздуха, тем более что подзаконные акты вовремя не приводятся в соответствие с законами.

Основные статьи закона, которые должны были быть реализованы посредством нормативных правовых актов

Статьи закона	Нормативный правовой акт	Примечание
Ст. 4, ст. 5, ст. 8	О специально уполномоченном федеральном органе исполнительной власти в области охраны атмосферного воздуха	Постановление Правительства РФ от 24 ноября 1999 г. №1292 «О специально уполномоченном федеральном органе исполнительной власти в области охраны атмосферного воздуха» (с изменениями от 17 декабря 2001 г.) Фактически постановление не имеет силы, поскольку современной редакцией ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» такой специально уполномоченный орган не предусмотрен
Ст. 5, ст. 11	Порядок разработки и утверждения гигиенических и экологических нормативов качества атмосферного воздуха	Постановление Правительства РФ от 2 марта 2000 г. №182 «О порядке установления и пересмотра экологических и гигиенических нормативов качества атмосферного воздуха, предельно допустимых уровней физических воздействий на атмосферный воздух и государственной регистрации вредных (загрязняющих) веществ и потенциально опасных веществ». В части установления экологических нормативов не применяется
Ст. 5	Порядок разработки и утверждения предельно допустимых (критических) нагрузок на экологические системы	Отдельный документ не принят. Формально критические нагрузки должны учитываться при нормировании, однако и эта норма практически не реализована
Ст. 5, ст. 11	Порядок разработки и утверждения предельно допустимых уровней физического воздействия на атмосферный воздух	Постановление Правительства РФ от 2 марта 2000 г. №183 «О нормативах выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на него» (с изменениями от 14 апреля 2007 г. №229)
Ст. 5, ст. 21	Порядок государственного учета выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на него	Постановление Правительства РФ от 21 апреля 2000 г. №373 «Об утверждении Положения о государственном учете вредных воздействий на атмосферный воздух и их источников». В связи с внесением поправок в закон должно быть пересмотрено
Ст. 22	Порядок инвентаризации выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и их источников	Современная редакция не утверждена
Ст. 5, ст. 12	Порядок разработки и утверждения нормативов выбросов, временно согласованных выбросов, предельно допустимых нормативов вредных физических воздействий на атмосферный воздух, а также методов их определения и вводов источников, для которых они устанавливаются	Постановление Правительства РФ от 2 марта 2000 г. №183 «О нормативах выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на него» (с изменениями от 14 апреля 2007 г. №229)
Ст. 5	Порядок определения и взимания платы за загрязнение атмосферного воздуха, а также порядок возмещения вреда, причиненного здоровью граждан и окружающей природной среде загрязнением атмосферного воздуха и вредными физическими воздействиями на атмосферный воздух	Порядок взимания платы регулируется документами общего характера. Порядок возмещения вреда не утвержден
Ст. 5, ст. 14	Порядок выдачи разрешений на выбросы вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и на вредные физические воздействия на атмосферный воздух от стационарных источников	Форма и процедура утверждены приказами Ростехнадзора
Ст. 5	Порядок использования сборов за выдачу разрешений на выбросы вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и на вредные физические воздействия на атмосферный воздух	Порядок не утвержден

Окончание таблицы

Ст. 5	Порядок организации и проведения государственного контроля за охраной атмосферного воздуха	Постановление Правительства РФ от 15 января 2001 г. №31 « Об утверждении положения о государственном контроле за охраной атмосферного воздуха» (с изменениями от 23 июля 2007 г. 3471)
Ст. 5	Порядок ограничения, приостановления или прекращения выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и (или) вредных физических воздействий на атмосферный воздух, которые осуществляются с нарушением условий, предусмотренных разрешениями на выбросы вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и на вредные физические воздействия на атмосферный воздух	Постановление Правительства РФ от 28 ноября 2002 г. №847 « О порядке ограничения, приостановления или прекращения выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на атмосферный воздух»
Ст. 5	Порядок сертификации топлива, технических, технологических установок, двигателей, транспортных и иных передвижных средств и установок, подтверждающей их соответствие требованиям охраны атмосферного воздуха	Распоряжение Правительства РФ от 7 мая 2001 г. №641-р о сертификатах, подтверждающих соответствие содержания вредных (загрязняющих) веществ в выбросах технических, технологических установок, двигателей, транспортных и иных передвижных средств и установок техническим нормативам выбросов, а также сертификатах, подтверждающих соответствие топлива нормам и требованиям охраны атмосферного воздуха
Ст. 5	Определение величины уменьшения выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и сроков, в которые будет осуществлено такое уменьшение, в соответствии с федеральными целевыми программами охраны атмосферного воздуха и международными обязательствами Российской Федерации в данной области	Разделы, относящиеся к федеральным целевым программам, исключены из закона

В таблице приводится перечень основных статей, которые должны были быть реализованы посредством нормативных правовых актов Правительства Российской Федерации (в части компетенции Минприроды России и подведомственных ему в настоящее время федеральных органов исполнительной власти — Ростехнадзора и Росприроднадзора).

В настоящее время Минприроды России с участием заинтересованных федеральных органов исполнительной власти разрабатывает целый пакет проектов законодательных и подзаконных актов, имеющих своей целью внести существенные коррективы в системы учета негативных воздействий на окружающую среду, нормирования такого воздействия, государственного и производственного экологического контроля и т. д. При этом концептуальные положения Федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» достаточно широко используются в этих документах.

Однако, эта работа весьма объемна и требует значительного времени, десятков согласований и продолжительных дискуссий. Можно, таким образом, констатировать, что за десять лет существования Федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» его лучшие и наиболее актуальные положения были востребованы лишь в небольшой степени.

Необходимо на законодательном уровне незамедлительно принять меры, способствующие созданию экономических и административных стимулов ограничения загрязнения атмосферного воздуха. Это позволит превратить сферу экологического регулирования в области защиты атмосферы из коррупционнoемкой и насыщенной административными барьерами в систему эффективно работающих нормативно-правовых актов, которые бы стимулировали реальный переход к рациональному использованию природных ресурсов страны и защите окружающей среды.

Литература

1. Основные направления реформирования в области экологии (из доклада министра природных ресурсов и экологии РФ Ю. П. Трутнева, 3 июня 2008 г.) // Экология производства. — 2008. — №7. — С. 6–12.
2. Дедов А. Г. Проблемы качества нефтепродуктов и окружающая среда // Партнеры и конкуренты. — 2006. — №5. — С. 25–28; №6. — С. 26–29.

3. Маркин С. В., Недре А. Ю. Концепция совершенствования нормативно-методической базы воздухоохранной деятельности // Бюллетень «Атмосфера». — 1996. — №2. — С. 10–24.
4. Маркин С. В., Миляев В. Б., Недре А. Ю. Международный опыт построения систем национального воздухоохранного законодательства // Бюллетень «Атмосфера». — 1996. — №2. — С. 25–35.
5. Маркин С. В., Булышко М. Ю. О разработке и согласовании федерального закона «Об охране атмосферного воздуха». В кн.: VII Всероссийский семинар «Нормативное, методическое и техническое обеспечение деятельности по охране атмосферного воздуха». Тез. докл. — Волгоград, 1999. — С. 2–4.

S.V. Markin, E.E. Belousova, O.P. Lykov, A.Yu. Nedre, A.G. Dedov
Problems of Russian Air Protection Legislation Development

The recent industry, transport and agriculture development in Russia has caused wide air pollution. In this article the analysis of recent amendments to the Russian Federal law «About atmospheric air protection» is given. It is noted, that the most modern key positions of this law haven't been realized, and also the best and the most actual positions are demanded lowly.

Key words: *Environment, Federal Law «About atmospheric air protection», Pollutions, Environmental Safety, Specific Emissions Indicators, Environmental Specifications.*

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) и список ключевых слов на русском и английском языках.
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Исследование природно-ресурсного потенциала прибрежных территорий в качестве фактора возможности размещения промышленного объекта

А. В. Никитина, А. Н. Гульков

Дальневосточный государственный технический университет

В статье рассмотрен ландшафтно-экологический подход к обоснованию места размещения промышленного объекта в прибрежной зоне на основе пофакторного анализа. В качестве объекта исследования выбран проект строительства нефтеналивного терминала, размещаемого в особых эколого-планировочных условиях и значительно влияющего на изменение природно-ресурсного потенциала территории.

Формирование нефтегазового сектора Дальневосточного региона в настоящее время вступает в активную фазу. Реализация Программы создания в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке единой системы добычи, транспортировки газа и газоснабжения с учетом возможного экспорта газа на рынки Китая и других стран Азиатско-Тихоокеанского региона осуществляется за счет строительства нефтепровода «Восточная Сибирь — Тихий океан», газопровода «Сахалин — Хабаровск — Владивосток», нефтеперерабатывающего комплекса, газохимического завода, объектов саммита АТЭС и других проектов.

Этапу строительства объектов предшествует разработка ходатайства о намерениях, обоснования инвестиций, технико-экономического обоснования, проектной документации. При этом экологическая составляющая в проектировании носит в основном характер прикладных исследований и расчетов. Назначение проводимой экологической экспертизы — установление соответствия намечаемой деятельности экологическим требованиям и определение допустимости реализации объекта в конкретных условиях.

Анализ тенденций в области эколого-планировочного размещения объектов на побережье Японского моря показывает, что при обосновании выбора места строительства применяются формальные подходы с позиций технического соответствия предлагаемого варианта без комплексного учета перспектив освоения ресурсного потенциала прибрежных территорий (например, строительство нефтеналивного терминала в б. Козьмино, НПЗ в зал. Восток).

При проведении оценки воздействия планируемых объектов на окружающую среду на этапе проектирования и рассмотрения технико-

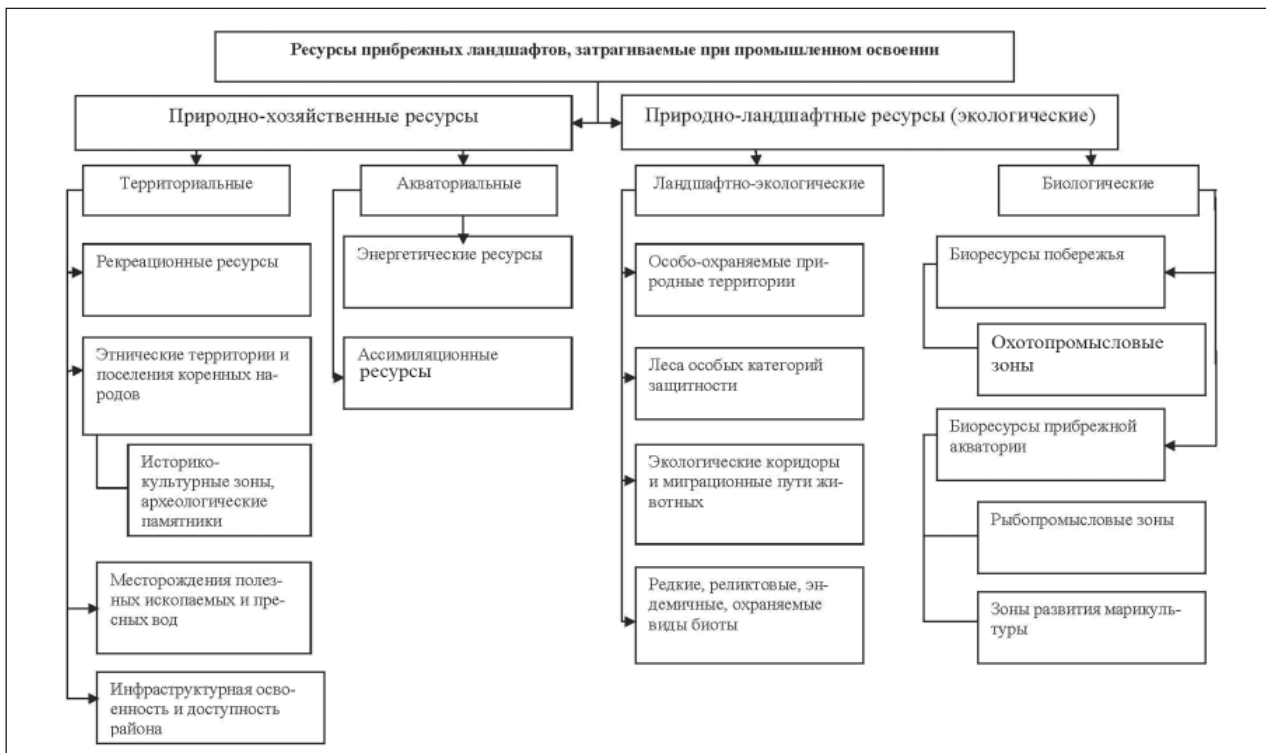
экономических решений строительства большое внимание должно быть уделено эколого-географическому обоснованию места размещения крупных объектов. Метод выбора площадок на основании анализа принципиальной возможности строительства и отсутствия существенных экологических ограничений не позволяет комплексно оценить проект с позиций экологической безопасности и учесть все возможные последствия для человека, ландшафтов и окружающей среды [8].

С позиций геоэкологического конструирования необходимо проектируемый объект рассматривать как сложную природно-техническую систему, состоящую из технических элементов создаваемых техногенных комплексов, экосистем различного уровня, а также пространственной организации сфер их воздействий и взаимовлияний [1].

Учитывая геополитические возможности региона, специфику создаваемых трубопроводных систем, ориентированных, в том числе, на экспорт углеводородного сырья и продуктов его переработки, в хозяйственный оборот под прокладку трубопроводов, размещение терминалов, погрузочных комплексов будут вовлечены значительные площади прибрежных ландшафтов [4, 6].

В структуре прибрежного ландшафта с позиций его перспективного использования и сохранения можно выделить следующие виды ресурсов: ландшафтно-экологический, биологический, акваториальный, территориальный (рисунок) [9].

В зависимости от естественных рельефных и климатических условий, определяющих доступность участка, степени хозяйственной освоенности и нарушенности прибрежных территорий ресурсный потенциал прибрежного ландшафта может быть различным.



Виды природно-хозяйственных ресурсов прибрежных ландшафтов

Воздействия, оказываемые на ландшафт в процессе хозяйственной деятельности, различаются по периодичности, обратимости, интенсивности, направленности.

Экологическая безопасность функционирования природно-технической системы (ПТС) зависит от множества факторов, в том числе от уровня сложности и экологичности инженерных сооружений, оборудования, комплексов, входящих в состав технической составляющей системы, природных условий территории, объема безвозвратно изымаемых природно-хозяйственных ресурсов.

С позиций экологического проектирования основная задача при выборе места размещения промышленного объекта и прокладки линейных сооружений — это определение структурной сложности, обратных связей и устойчивости проектируемой ПТС [2].

Одним из ключевых элементов обоснования инвестиций и принятия принципиальных решений о возможности строительства объекта является разработка проекта оценки воздействия на окружающую среду с предварительным комплексным экологическим анализом, базирующимся, преимущественно на результатах изысканий.

Рассматриваются несколько вариантов пространственного размещения объекта, но

комплексному исследованию подвергается лишь основной.

На данном этапе необходимо наиболее полно спрогнозировать негативные воздействия на компоненты окружающей среды, провести анализ возможных изменений природопользования различных уровней, а также провести поиск и обоснование альтернатив [3] (табл. 1).

Необходимым является оценка риска возникновения нештатных, аварийных ситуаций, разливов, пожаров, а также прогнозирование их последствий и определение системы мер по их предупреждению и ликвидации.

Основное внимание при проведении оценки воздействия проекта на окружающую среду уделяют факторному исследованию характеристик природной среды. Значительная часть территорий Дальневосточного региона имеет статус высокоценных в экологическом понимании, что предъявляет к проектировщикам повышенные требования при оценке безопасности реализации проектов и уровня обеспечения природоохранных мероприятий [4–6].

Сложность решения задачи обоснования места размещения объекта с экологических позиций обусловлена отсутствием полноценных методик и нормативной базы в этой области, системных исследований, направленных на комплексное изучение природно-ландшафтных

Табл. 1. Воздействие объектов нефтеналивного терминала на окружающую среду

Категория	Объекты	Воздействие на этапе строительства	Воздействие на этапе эксплуатации	Затрагиваемые сферы природной среды
Основные объекты и сооружения	Резервуарный парк Блок приема нефти Блок отгрузки нефти Блок замера и контроля Блок диагностики	Изъятие значительных земельных участков под размещение объектов, деградация почвенно-растительного покрова, сокращение биотопов, изменение направления природопользования, химическое и физическое загрязнение среды при работе техники и оборудования		Атмосфера (выбросы загрязняющих веществ) Литосфера (изъятие ресурсов, перепланировка рельефа, нагрузки) Гидросфера (забор поверхностных и подземных вод для технологических нужд, загрязнение) Биота (деградация и полное уничтожение в границах промплощадки объектов живой природы, деградация видового состава в зоне влияния объекта)
Обеспечивающие системы и объекты	Блок объектов производства/ преобразования тепловой и электроэнергии Блок объектов водоснабжения Блок объектов сбора и очистки сточных вод Блок объектов утилизации отходов Подъездные автодороги	Изъятие земельных участков под размещение объектов, в том числе под трубопроводы и полигон, частичная деградация почвенно-растительного покрова, сокращение биотопов и их разделение, изменение направления природопользования, химическое и физическое загрязнение среды при работе техники и оборудования	Химическое и физическое воздействие на природные среды выбросами, сбросами, отходами производства в границах сформированной природно-технической системы в пределах установленных лимитов	Атмосфера (выбросы загрязняющих веществ) Литосфера (изъятие ресурсов, перепланировка рельефа, нагрузки, размещение отходов) Гидросфера (забор поверхностных и подземных вод для технологических нужд, загрязнение) Биота (деградация и полное уничтожение в границах промплощадки объектов живой природы, деградация видового состава в зоне влияния объекта, разделение биотопов линейными объектами, изменение миграционных путей животных)
Объекты в акваториальной зоне	Причальный фронт Танкерный флот Объекты и сооружения локализации и ликвидации разливов нефти	Загрязнение акваторий, увеличение мутности, изменение направления использования прибрежной территории и участка акватории, воздействие на бентос		Атмосфера (выбросы загрязняющих веществ) Гидросфера (забор поверхностных и подземных вод для технологических нужд, загрязнение) Биота (деградация в границах промплощадки и в зоне влияния объекта видового состава живой природы)

условий, региональных схем развития территорий. Одним из решений поставленной задачи выбора места размещения может стать моделирование ПТС.

На начальном этапе возможно применение метода экспертной оценки, позволяющего изначально выявить все множественные факторы, определяющие ландшафтно-экологическую специфику района предполагаемого размещения объекта, с последующим выявлением максимально значимых из них.

Важным первичным этапом исследований является обоснование технических требований к условиям размещения объекта: рельеф, площади, грунты, максимальные нагрузки, для терминала — глубины, ледовые и навигационные условия и т. п.

Для обоснования места размещения нефтеналивного терминала на побережье был проведен факторный анализ территории в раз-

резе затрагиваемых природно-хозяйственных ресурсов. При факторном анализе условий размещения объекта в различных вариантах оценивался каждый ресурс, при его наличии определялись объем (площадь); присвоенная и перспективная ценность; наличие аналогов и динамика развития [7].

Параллельно определены факторы, влияющие на сложность строительства объекта, и, как следствие, определяющие уровень необходимых предупредительных мер с точки зрения охраны окружающей среды:

- рельефные и грунтовые условия;
- сейсмичность территории, геодинамический риск;
- условия залегания подземных и поверхностных вод;
- потенциал самоочищения сред;
- наличие крупных промобъектов (в том числе аналогов);

Табл. 2. Характеристика ресурсов прибрежных ландшафтов, затрагиваемых при промышленном освоении

Затрагиваемые ресурсы прибрежной территории	Характеристика	Ранг важности
Биоресурсы:		
побережья	Наличие охотопромысловых зон, охотничьих хозяйств, угодий; их уникальность, государственный статус, площадь, продуктивность, видовое разнообразие, аналогии, лососевые реки, нерестилища	0,5
акватории	Наличие рыбопромысловых зон, мест нагула, зимовки, жировки, зимовальные ямы, места скопления морского зверя и птицы, миграционные пути морских животных и рыб Наличие и освоенность зон марикультуры, выращиваемые виды, продуктивность, статус	0,5-0,6
Акваториальные:		
энергетические	Потенциал альтернативной энергетики (волновой, ветровой, приливной)	0,3
ассимиляционные	Потенциал самоочищения вод, возможность организации выпуска сточных вод	0,4
Ландшафтно-экологические:		
ООПТ	Наличие ООПТ, категория, статус, режим, площадь, удаленность от объекта, охраняемые виды, уникальность, аналогии, горно-санитарные округа, охрана бальнеоресурсов и курортов	0,7
этнические территории	Наличие этнических территорий, поселений коренных народов, выделенных зон традиционного природопользования, статус, режим, площадь, перспективность Наличие историко-культурных зон, археологических и исторических памятников, их ценность, наличие аналогов, статус	0,5-0,6
леса особой категории	Наличие лесов особых категорий защитности, их назначение, площадь, ценность	0,4
экологические коридоры	Наличие экологических коридоров, миграционных путей для животных, затрагиваемые виды, ценность, изученность	0,5
редкие виды	Наличие скоплений и/или единичных экземпляров редких, реликтовых, эндемичных, охраняемых видов флоры и фауны, численность, состав, статус	0,6
Территориальные:		
рекреационные	Наличие рекреационных зон, статус, оснащенность, востребованность, число отдыхающих, потенциал развития, приуроченность к населенным пунктам	0,5
инфраструктура	Наличие аналогичных промобъектов, строительная и энергетическая база, наличие и качество подъездных дорог и ж/д путей, возможность их организации и модернизации, кадровый потенциал, населенные пункты (удаленность, статус, численность)	0,3-0,5
потенциал самоочищения сред	Потенциал загрязнения атмосферы, инверсии, туманы, зоны застоя, загрязненность почв, миграционные потоки, направление, характер	0,4

- инфраструктурная обеспеченность района строительства (энергетическая база, наличие автомобильных и железных дорог);

- наличие ограничений по условиям землепользования (размещение специальных объектов, например военного назначения);

- наличие систем предотвращения аварий и локализации загрязнений.

На следующем этапе экологического обоснования места размещения объекта необходимо определить ранг важности ресурса путем присвоения соответствующей балльности, провести пофакторный анализ, определить «узкие» места и возможности использования ресурса (табл. 2).

Следует отметить, что при проведении анализа необходимо учитывать «мобильность» ресурсов, их способность к самовосстановлению и регенерации, возможности применения компенсационных мер, например: единичные экземпляры краснокнижной флоры и фауны пригодны к переселению; или размещение объекта в инфраструктурно не освоенном районе приведет к дополнительным нагрузкам на среду.

Рассмотренный подход позволяет на стадии выбора площадки проводить оценку вариантов размещения промышленного объекта в границах района с определенными эколого-планировочными условиями.

Литература

1. Дьяконов К. Н., Дончева А. В. Экологическое проектирование и экспертиза: учебник. — М.: Аспект Пресс, 2002. — 384 с.
2. Ревзон Л. Л. Картографирование состояний геотехнических систем. — М.: Недра, 1992. — 97 с.
3. Справочник инженера по охране окружающей среды (эколога) / Под ред. В. П. Перхуткина. — М.: Инфра-Инженерия, 2005. — 864 с.
4. Селедец В. П., Поярков Б. В., Воробьева Т. Ф. и др. Охраняемые природные территории южной части Дальнего Востока. — Владивосток: ДВО АН СССР, 1988. — 120 с.
5. Природоохранные комплексы Дальнего Востока. Перспективы и пути формирования: Сб. научных трудов. — Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. — 104 с.
6. Бакланов П. Я., Арзамасцев И. С., Качур А. Н. и др. Природопользование в прибрежной зоне (проблемы управления на Дальнем Востоке России). — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 251 с.
7. Приморский край. Районная планировка. Рекреационная схема, Ленгипрогор, 1977 г.
8. Градостроительный кодекс РФ (№190-ФЗ, 29.12.04);
9. Егорова Е. Н. Виды природных ресурсов морской экосистемы, чувствительных к воздействию нефтяного загрязнения, возникающего в результате аварийных разливов // Нефтегазовое дело. — 2004. (<http://www.oibus.ru>)

A.V. Nikitina, A.N. Gulkov

Research of Coastal Territories Natural-resources Potential in the View of Industrial Facility Location Possibility

In this article landscape and ecological approach to substantiation of industrial facility location in coastal territories on basis of cofactor analysis is considered. As a subject of research the project of crude oil loading terminal construction was chosen. This terminal is accommodated in special ecological planning conditions and has a significant influence on the territory natural-resources potential changing.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша*.

2. Цеолитные катализаторы гидрооблагораживания синтетической бензиновой фракции C_5-C_{10}

А. В. Абрамова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва

Проведено сопоставительное исследование изомеризующей и крекирующей активности Pt-содержащих цеолитных катализаторов в гидрооблагораживании синтетической бензиновой фракции C_5-C_{10} , полученной из ненефтяного сырья в процессе конверсии синтез-газа в углеводороды топливных фракций по методу синтеза Фишера—Тропша.

Показано, что увеличение доли средних кислотных центров и снижение доли сильных кислотных центров при модифицировании цеолитов увеличивает изомеризующую и уменьшает крекирующую активность катализаторов. Модифицирование ультрастабильных цеолитов USY щелочью и фосфором с образованием химической связи со структурой цеолита увеличивает изомеризующую и понижает крекирующую активность катализаторов.

Разработаны эффективные Pt-катализаторы гидрооблагораживания бензиновой фракции C_5-C_{10} .

Получение синтетических топлив и ценных продуктов нефтехимического синтеза из ненефтяных источников углеводородов, например таких, как природный газ, уголь, древесина, биомасса и других является перспективным направлением для расширения альтернативных нефти сырьевых углеводородных ресурсов.

Одно из направлений для промышленного производства синтетических топлив из природного газа, как источника углеводородов со значительными разведанными ресурсами, включает стадии конверсии природного газа в синтез-газ с последующей конверсией синтез-газа по методу Фишера—Тропша в ценные углеводородные продукты [1].

Применение традиционных, преимущественно железных или кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера—Тропша ведет к получению широкого спектра линейных углеводородов. Применение катализаторов нового поколения, содержащих цеолитный компонент, позволяет значительно сузить область получаемых продуктов вследствие протекания реакций крекинга и изомеризации образующихся на металлическом компоненте катализатора углеводородов и, таким образом, повысить селективность катализаторов по отношению к углеводородам топливных фракций [2, 3].

Синтетические топлива, получаемые по методу Фишера—Тропша, являются экологически чистыми, так как не содержат сернистых и ароматических соединений. Однако высокое октановое число бензиновой фракции углеводородов (до ~70–80), получаемой в процессе синтеза Фишера—Тропша на цеолитных катализаторах, обусловлено в основном олефинами, содержание которых может достигать до ~70% на Fe и ~10% на Co катализаторах. Присутствие олефинов в топливных фракциях углеводородов значительно уменьшает стабильность бензинов.

Для получения товарных топлив необходима дополнительная стадия обработки жидких углеводородов, получаемых в процессе синтеза Фишера—Тропша. Возможны следующие стадии обработки бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша: алкилирование, ароматизация [4] и гидрооблагораживание. Стадия гидрооблагораживания продуктов синтеза Фишера—Тропша является более предпочтительной, при гидрооблагораживании протекают процессы изомеризации линейных углеводородов и гидрирования ненасыщенных углеводородов [5].

При гидрообработке бензиновой фракции протекают не только реакции изомеризации и гидрирования углеводородов, но также и вторичные реакции, в том числе крекинга нормальных и разветвленных углеводородов. Тенденция

*Часть 1 см. №6 2009.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке по программе № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН «Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике» по теме: «Разработка новых энергосберегающих путей управления селективностью процесса Фишера—Тропша с целью получения высокооктанового бензина из ненефтяного сырья».

Автором определена стратегия и постановка научных исследований, разработаны составы и способы получения катализаторов и модифицирования цеолитов.

крекинга разветвленных парафинов увеличивается с длиной углеродной цепи и со степенью разветвленности. Следует учитывать, что изомеризация длинноцепочечных *n*-парафинов ведет не только к повышению октанового числа, но и улучшает текучесть, вязкость и понижает точки помутнения и застывания топливных фракций [6–9].

Цель работы — создание эффективных цеолитных катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции C₅–C₁₀ синтеза Фишера—Тропша, исследование влияния типа и способа модифицирования цеолитов в составе Pt-содержащих катализаторов и условий проведения процесса на крекирующую и изомеризирующую активность катализаторов в гидрооблагораживании бензиновой фракции C₅–C₁₀ синтеза Фишера—Тропша.

В работе были изучены платиносодержащие образцы катализаторов на основе декартенированных цеолитов: бета β, SiO₂/Al₂O₃ = 25 («Zeolyst»); ЦВМ, SiO₂/Al₂O₃ = 31 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); морденит (М), SiO₂/Al₂O₃ = 16 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); Y, SiO₂/Al₂O₃ = 4,6 и 6,3 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); ультрастабильных цеолитов Y: USYm1, SiO₂/Al₂O₃ = 41; USYm2, SiO₂/Al₂O₃ = 41; USYm3, SiO₂/Al₂O₃ = 15, и CBV-712, SiO₂/Al₂O₃ = 12; CBV-720, SiO₂/Al₂O₃ = 30 («Zeolyst»). Общий состав катализаторов представлен формулой 0,5% Pt—40% цеолит/60% Al₂O₃.

Na⁺-форму цеолитов переводили в декартенированную H-форму методом катионного обмена на NH₄⁺ в 1N водном растворе NH₄Cl с последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч.

Ультрастабильные цеолиты Y (USY) были синтезированы в процессе dealюминирования декартенированного цеолита Y водным раствором (NH₄)₂SiF₆ с последующими стадиями декартенирования с промежуточными термообработками [10–12].

Образец USYm1 получен многократным декартенированием dealюминированного цеолита Y с промежуточными термообработками. Образец USYm2 получен после обработки dealюминированного цеолита Y разбавленным раствором NaOH (pH = 9) и последующих стадий декартенирования. Образец USYm3 получен после обработки dealюминированного цеолита Y разбавленным раствором HCl (pH = 3,5) и последующих стадий декартенирования. Образец

USYm3-P получен обработкой цеолита USYm3 разбавленным раствором H₃PO₄ (pH = 3,5). Все цеолиты после модифицирования прокаливали при 500°C в течение 6 ч.

Экструдаты носителей состава 40% цеолит/60% Al₂O₃ диаметром 2 мм и длиной черенков 3–4 мм, были получены формованием смеси цеолита со связующим гидроксидом алюминия. После репульпирования гидроксида алюминия с цеолитом в водной суспензии при постоянном перемешивании смесь выпаривали и формовали экструдаты. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре, затем при 110–120°C и прокаливали на воздухе (с постепенным подъемом температуры) при 500°C 6 ч.

Нанесение на катализаторы 0,5% Pt осуществляли методом пропитки экструдатов раствором Pt(NH₃)₄Cl₂ с последующим выпариванием раствора, сушкой при 110°C и прокаливанием при 500°C 6 ч.

В работе также был применен образец полиметаллического промышленного платинорениевого катализатора последнего поколения KP-108: Pt = 0,36%, Re = 0,36% на γ-Al₂O₃ (Ангарский завод катализаторов и органического синтеза).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов цеолитов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с Cu-Kα излучением с применением Si в качестве внутреннего стандарта. Относительную степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению к эталону цеолита, кристалличность которого принята за 100%.

Бензиновая фракция углеводородов синтеза Фишера—Тропша н.к.–180°C* была получена при атмосферной разгонке жидкой фракции углеводородов, образовавшихся в процессе синтеза Фишера-Тропша на кобальтовом цеолитсодержащем катализаторе.

Тестирование каталитических систем** (6–12 мл) в превращении бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша проводили на проточной установке в токе H₂ 8–10 л/ч при давлении 3 МПа, температурах 250–400°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Металлсодержащие катализаторы предварительно восстанавливали в токе водорода при 400°C в течение не менее 4 ч.

Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии. Регистрация хроматограмм и их количественная обработка велась с исполь-

*Бензиновая фракция углеводородов C₅–C₁₀ получена при атмосферной разгонке продуктов синтеза Фишера—Тропша (группа д.х.н. Г. А. Клигера).

**Тестирование катализаторов в конверсии *n*-гексана выполняли А.А. Панин и студенты Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова Л. В. Савельева, Л. И. Фаткуллова.

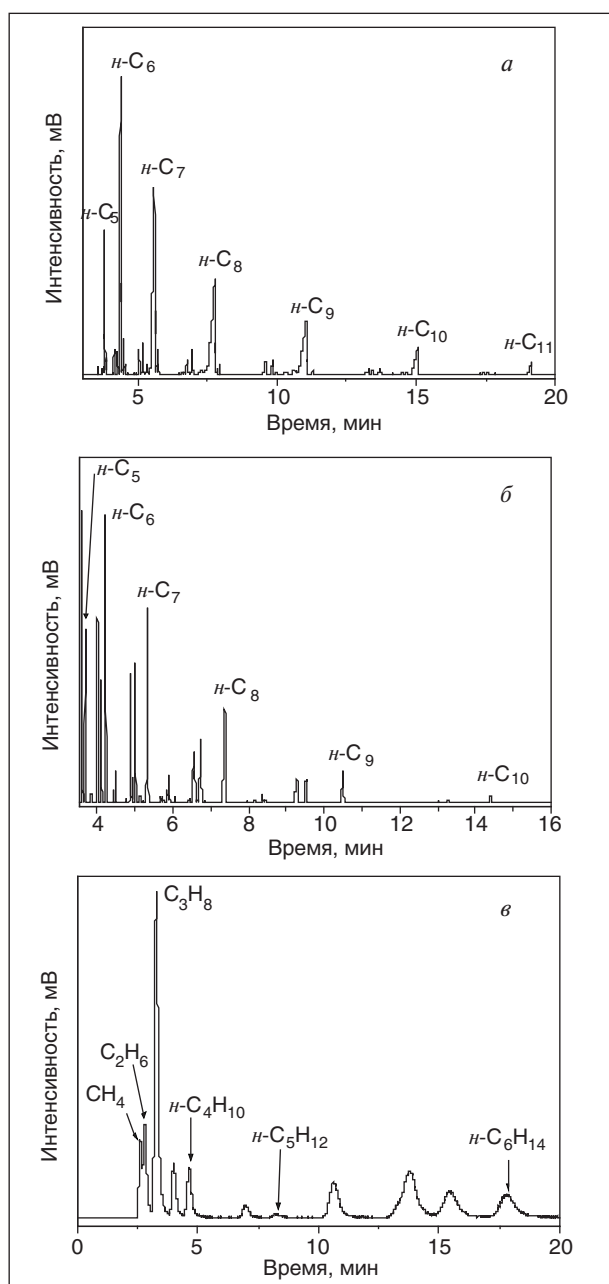


Рис. 1. Типичные хроматограммы: *а* — исходной бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша, полученной на кобальтовом катализаторе; *б* — бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша после гидрооблагораживания при 300 °С; *в* — газообразного продукта

зованием компьютерной программы «Экохром». Газообразные углеводороды анализировали на набивной колонке из нержавеющей стали длиной 6 м, диаметром 3 мм с фазой 10% SE-30 на Хромосорбе W (60–80 меш). Жидкие продукты анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м, фаза SE-30. Анализ проводили на хроматографе Chrom-5, с пламенно-ионизационным

детектором в режиме программированного подъема температуры колонки от 70 до 180 °С со скоростью 4°/мин. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы: исходной бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша, полученной на кобальтовом катализаторе, бензиновой фракции после гидрообработки при 300 °С, углеводородных газов.

На рис. 2 приведены рентгенограммы цеолитов М, ЦВМ, β, γ, USY. Как видно, все цеолиты характеризуются высокой степенью кристалличности, наличие аморфной фазы не идентифицируется. Несколько уширенные пики на рентгенограмме цеолита бета могут быть обусловлены, вероятно, меньшим размером кристаллитов цеолита.

В образцах ультрастабильных цеолитов могут присутствовать внеструктурные соединения алюминия, в том числе в виде кластерных соединений алюминия, образующихся в процессе синтеза. Обработка ультрастабильных цеолитов слабым раствором как щелочи, так и кислоты способствует вымыванию внеструктурных соединений из полостей ультрастабильного цеолита. Все исследованные образцы USY являются высоко кристаллическими, уширения полос не наблюдается.

Катализаторы изомеризации являются бифункциональными системами, в соответствии с общепринятыми представлениями о классическом механизме реакции *n*-парафин первоначально дегидрируется на металлическом центре с образованием соответствующего *n*-олефина. Затем *n*-олефин протонируется на бренстедовском кислотном центре, с образованием иона карбения. Ион карбения подвергается скелетной изомеризации с образованием более стабильного разветвленного иона карбения. Разветвленный ион карбения гидрируется на металлическом центре с образованием изопарафина [9, 13, 14]. Так как и крекинг и изомеризация катализируются на кислотных центрах, предполагается, что изомеризация и крекинг могут протекать как параллельные реакции в присутствии водорода, в дополнение к крекингу реагентов и продуктов изомеризации.

В проведенных ранее исследованиях на цеолитсодержащих катализаторах в конверсии *n*-гексана как модельного сырья было показано, что катализаторы состава Pt—40% цеолит/60% Al₂O₃ обеспечивают совокупность достаточно высокой изомеризирующей активности при относительно невысокой крекирующей активности, поэтому такая композиция была выбрана для последующих исследований.

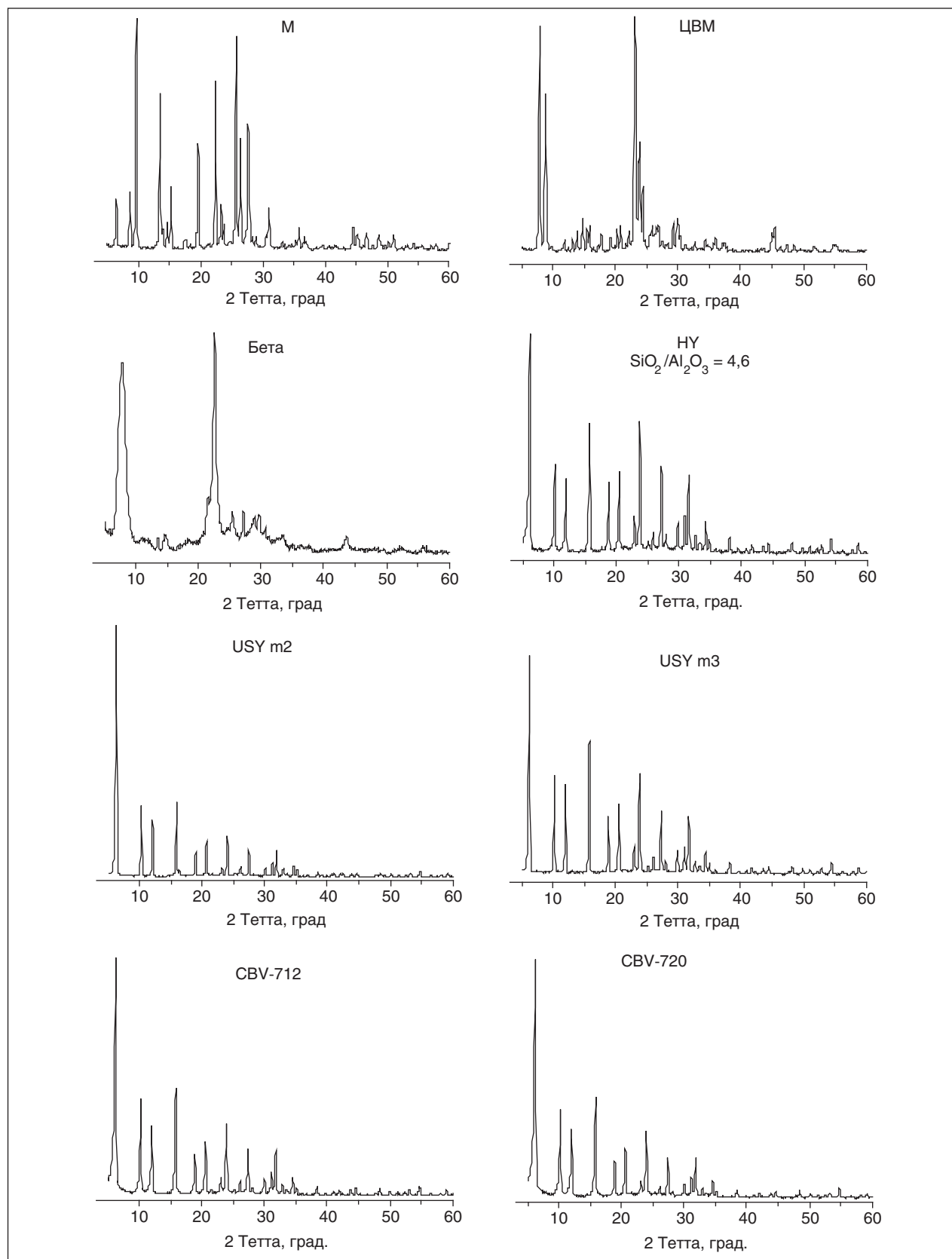


Рис. 2. Рентгенограммы цеолитов морденита, ЦВМ, бета, Y, USYm2, USYm3, CBV-712, CBV-720

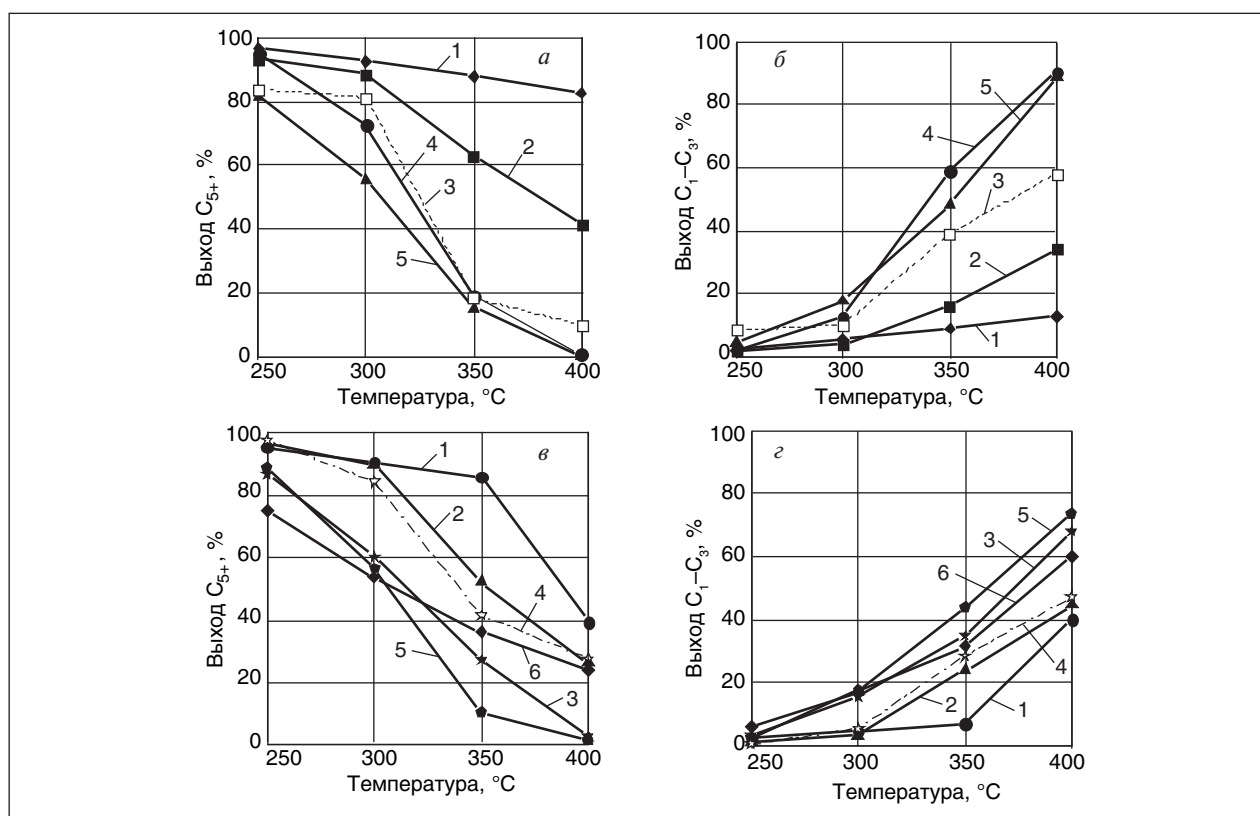


Рис. 3. Зависимость выхода углеводородов фракции C_5-C_{10} и C_1-C_3 от температуры на катализаторах KP-108, 0,5% Pt—40% цеолит/ Al_2O_3 , где цеолит: бета, M, Y ($m=4,6$ и $6,3$), USYm1, USYm2, USYm3, USYm3-P, CBV-712, CBV-720 при гидрообработке бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша, $P = 3$ МПа, $v = 1$ ч⁻¹, $H_2 = 8-10$ л/ч

На рис. 3 приведена зависимость выхода катализата C_{5+} (а, в) и фракции C_1-C_3 (б, г) от температуры на Pt-содержащих катализаторах: KP-108 и на катализаторах на основе цеолитов: бета, морденита, Y и ультрастабильных цеолитах USY в конверсии бензиновой фракции.

Как видно, при гидрообработке бензиновой фракции выход катализата C_{5+} с ростом температуры уменьшается для всех катализаторов, что обусловлено реакциями крекинга как исходных углеводородов, так и изомеров. Так как процесс протекает в токе водорода, то частично образующееся в результате реакций расщепления и также присутствующие в исходном сырье ненасыщенные углеводороды, подвергаются гидрированию. Увеличение содержания в газообразных продуктах фракции C_1-C_3 свидетельствует об интенсифицировании реакций вторичного крекинга углеводородов при повышенных температурах.

В наименьшей степени процессы крекинга с образованием C_1-C_3 во всем интервале температур протекают на нецеолитном катализаторе KP-108. Так, выход C_1-C_3 на катализаторе KP-108 при 300°C составил 5,6%, при 400°C лишь

12,8%, что обусловлено невысокой кислотностью Al_2O_3 .

При 300°C невысокое образование C_1-C_3 наблюдается на катализаторах на основе цеолита Y ($m = 4,6$) — 3,8%, ультрастабильных цеолитов USYm1 — 4,6%, USYm2 — 3,2%, USYm3-P — 5,3%. Более интенсивное газообразование в результате процессов крекинга наблюдалось на катализаторах на основе цеолитов Y ($m = 6,3$) — 10,1%, морденита — 12,8%, USYm3 — 15,5%, бета — 17,6%, ультрастабильных цеолитов CBV-720 — 17,1%, CBV-712 — 17,5%. При температурах выше 300°C процессы глубокого крекинга на катализаторах на этих цеолитах интенсифицируются в большей степени, чем на остальных цеолитах. Так, например, при 400°C на катализаторе на основе цеолита CBV-712 выход C_1-C_3 составил 73,9%, а на катализаторе на основе USYm3 — 67,9%. Более высокая крекирующая активность этих образцов обусловлена, по-видимому, более высокой долей сильных кислотных центров в цеолитах бета, морденит и USYm3 и, вероятно, более высокой силой сильных кислотных центров в цеолитах CBV-712, CBV-720.

Характеристика катализатора гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша на цеолитных катализаторах 0,5%Pt—40% цеолит/ Al_2O_3 при $P = 30$ атм, $T = 300^\circ\text{C}$, v фр $\text{C}_5\text{—C}_{10} = 1$ ч⁻¹, $\text{H}_2 = 8\text{—}10$ л/ч

Катализатор/ цеолит	Фракция													
	C_5		C_6		C_7		C_8		C_9		C_{10}		C_{11}	
	%	$\text{изо-C}_5/\text{н-C}_5$	%	$\text{изо-C}_6/\text{н-C}_6$	%	$\text{изо-C}_7/\text{н-C}_7$	%	$\text{изо-C}_8/\text{н-C}_8$	%	$\text{изо-C}_9/\text{н-C}_9$	%	$\text{изо-C}_{10}/\text{н-C}_{10}$	%	$\text{изо-C}_{11}/\text{н-C}_{11}$
Исх. фракция $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ (1)	5,4	0,1	18,0	0,1	27,1	0,2	25,1	0,2	16,1	0,2	6,1	0,2	2,1	0,3
Исх. фракция $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ (2)	6,1	0,3	17,9	0,4	25,8	0,5	25,3	0,6	17,8	0,7	5,3	0,5	1,7	0,03
KP-108	3,5	0,1	13,0	0,4	21,9	0,6	23,0	0,6	21,2	0,9	13,2	0,9	4,2	0,7
Бета	58,2	2,1	41,8	3,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M	23,0	1,1	40,6	0,6	30,0	0,8	6,4	0,2	—	—	—	—	—	—
Y (m=4,6)	15,6	2,2	24,0	0,9	26,9	0,6	20,5	0,5	8,9	0,1	3,2	0,1	0,8	0,02
Y(m=6,3)	33,4	1,3	44,8	1,4	18,5	1,6	1,8	0,7	1,5	7,1	—	—	—	—
USY m1	20,7	1,7	24,7	0,8	28,1	0,8	18,9	0,7	6,7	0,7	0,8	0,5	—	—
USY m2	12,7	1,7	20,9	1,1	26,1	1,4	25,7	2,1	14,2	3,1	0,4	0,2	—	—
USY m3	29,7	2,0	37,2	1,9	22,7	1,9	8,0	1,1	2,2	0,6	0,3	0,6	—	—
USY m3-P	16,5	3,1	22,6	1,7	28,7	1,9	19,4	2,6	12,7	2,9	—	—	—	—
CBV-712	36,8	2,2	48,1	3,2	9,5	1,9	4,9	1,5	0,7	0,2	—	—	—	—
CBV-720	19,4	3,1	33,6	2,1	21,4	3,0	22,5	2,7	3,1	1,7	—	—	—	—

В связи с тем, что на цеолитных катализаторах интенсивность процессов крекинга при 300°C относительно невысокая, для всех образцов было проведено сопоставление свойств изомеризата, полученного при 300°C . Оценка изомеризирующей активности проводилась по отношению $\text{изо-C}_n/\text{н-C}_n$, которое учитывает не только изомеризацию углеводородов с определенным числом углерода в молекуле исходной смеси, но и образование углеводородов с меньшим числом атомов углерода при крекинге молекул с большим числом атомов C.

В таблице приведены содержание углеводородов C_n и отношение $\text{изо-C}_n/\text{н-C}_n$ в изомеризате, полученном при 300°C в процессе гидроконверсии бензиновой фракции. В исходной бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша содержание фракций $\text{C}_7 \sim 25\text{—}27\%$ и $\text{C}_8 \sim 25\%$ более высокое, чем содержание углеводородов C_6 и C_9 — около $16\text{—}18\%$, наименьшее количество составляют фракции C_5 и C_{10-11} — до $\sim 6\%$ и $\sim 6\text{—}2\%$ соответственно. Распределение углеводородов в исходной бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша может несколько отличаться в зависимости от состава катализатора, на котором она была получена. В исходной бензиновой фракции содержание изомеров невысокое ($\text{изо-C}_n/\text{н-C}_n \leq 0,5\text{—}0,7$). В работе была использована усредненная бензиновая фракция, полученная на различных кобальтсодержащих цеолитных катализаторах.

После обработки бензиновой фракции на катализаторе KP-108 распределение содержания фракций в катализате изменилось незначительно: содержание $\text{C}_5\text{—C}_8$ несколько уменьшилось (на $\sim 3\text{—}5\%$), а $\text{C}_9\text{—C}_{11}$ несколько увеличилось, что, вероятно, обусловлено реакциями олигомеризации, циклизации и конденсации ненасыщенных углеводородов, присутствующих в исходном сырье и образовавшихся при обработке. Отношение $\text{изо-C}_n/\text{н-C}_n$ изменилось незначительно для всех углеводородов.

После обработки бензиновой фракции на катализаторе на основе цеолита бета в катализате присутствуют только углеводороды C_5 и C_6 , содержание которых значительно возросло до $\sim 58\%$ и $\sim 42\%$ соответственно, что обусловлено интенсивным крекингом более высокомолекулярных углеводородов вследствие высокого содержания сильных кислотных центров в цеолите бета. Отношение $\text{изо-C}_{5-6}/\text{н-C}_{5-6}$ в продукте выросло до 2,1 и 3,7 соответственно.

На катализаторе на основе морденита крекинг протекает менее интенсивно, в продукте присутствуют углеводороды $\text{C}_5\text{—C}_8$, наибольшее содержание составляют фракции $\text{C}_6\text{—C}_7 \sim 41$ и 30% соответственно. Отношение $\text{изо-C}_{6-7}/\text{н-C}_{6-7}$ в продукте увеличилось незначительно — до 0,6 и 0,8 соответственно.

Распределение углеводородов по фракциям в катализате, полученном на катализаторе на основе цеолита Y ($m = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$), измени-

лось вследствие частичного крекинга углеводородов C_{8+} , содержание C_5 и C_6 выросло до 15,6 и 24% соответственно, а отношение $изо-C_n/H-C_n$ в катализаторе в большей степени увеличилось для фракции C_5 до 2,2.

С увеличением мольного отношения $SiO_2/Al_2O_3 = 6,3$ в цеолите Y вследствие роста силы сильных кислотных центров в цеолите тенденция крекинга усилилась, основной вклад в распределение содержания углеводородов вносят C_5 и C_6 ~33 и ~45% соответственно. При этом отношения $изо-C_n/H-C_n$ составляют для C_5 и C_6 1,3 и 1,4, для C_7 — 1,6, для C_9 около 7, однако содержание C_9 незначительно — 1,5%.

Для катализаторов на основе ультрастабильных цеолитов наименьшие изменения в распределении содержания углеводородов в продукте наблюдаются на катализаторах на основе USYm2 и USYm3-P, что обусловлено тем, что процессы крекинга на катализаторах на основе этих цеолитов при 300°C протекают в меньшей степени. В большей степени крекинг наблюдается на катализаторе на основе CBV-712, содержание C_5 и C_6 ~37% и ~48%.

Наибольший рост отношения $изо-C_n/H-C_n$ наблюдается для катализаторов на основе ультрастабильных цеолитов USYm3, USYm3-P, CBV-712, CBV-720. Так, отношение $изо-C_5/H-C_5$ достигает ~ 3,1 для USYm3-P и CBV-720, $изо-C_6/H-C_6$ 3,2 для CBV-712, $изо-C_7/H-C_7$ 1,9 для катализаторов на основе USYm3, USYm3-P, CBV-712 и 3,0 для CBV-720. Наибольшее увеличение отношения $изо-C_8/H-C_8$ при незначительном снижении содержания фракции C_8 в катализаторе достигается на катализаторах на основе USYm2 (2,1), USYm3-P (2,6), CBV-720 (2,7). Увеличение изомеризующей активности катализаторов на основе ультрастабильных цеолитов обусловлено в большей степени изменением спектра кислотности цеолитов, увеличением доли средних кислотных центров и изменением природы и энергии связи кислотных центров.

Как было показано в ранее проведенных исследованиях, при модифицировании ультрастабильного цеолита USY разбавленным раствором NaOH с последующим декатионированием [10, 15] уменьшается общее количество кислотных центров, а также сокращается доля сильных кислотных центров. При модифицировании цеолита низкими концентрациями фосфора с химическим связыванием модификатора с каркасом цеолита [16, 17] образуются новые кислотные центры средней силы.

Таким образом, наиболее эффективными катализаторами гидрооблагораживания бен-

зиновой фракции синтеза Фишера-Тропша: $изо-C_5/H-C_5 = 0,1-0,3$; $изо-C_6/H-C_6 = 0,1-0,4$; $изо-C_7/H-C_7 = 0,2-0,5$; $изо-C_8/H-C_8 = 0,2-0,6$; $изо-C_9/H-C_9 = 0,2-0,7$; $изо-C_{10}/H-C_{10} = 0,2-0,5$, обеспечивающими при невысокой крекирующей активности при 300°C (выход C_1-C_3 3–5%) достаточно высокую изомеризующую активность, являются катализаторы на основе ультрастабильных цеолитов USYm2: $изо-C_5/H-C_5 = 1,7$; $изо-C_6/H-C_6 = 1,1$; $изо-C_7/H-C_7 = 1,4$; $изо-C_8/H-C_8 = 2,1$; $изо-C_9/H-C_9 = 3,1$ и USYm3-P: $изо-C_5/H-C_5 = 3,1$; $изо-C_6/H-C_6 = 1,7$; $изо-C_7/H-C_7 = 1,9$; $изо-C_8/H-C_8 = 2,6$; $изо-C_9/H-C_9 = 2,9$.

Катализатор на основе ультрастабильных цеолитов CBV-720 при более высокой крекирующей активности при 300°C (выход C_1-C_3 17%) также имеет высокую изомеризующую активность: $изо-C_5/H-C_5 = 3,1$; $изо-C_6/H-C_6 = 2,1$; $изо-C_7/H-C_7 = 3,0$; $изо-C_8/H-C_8 = 2,7$; $изо-C_9/H-C_9 = 1,7$.

Заключение

Проведено сопоставительное исследование изомеризующей и крекирующей активности Pt-содержащих катализаторов на основе цеолитов β , ЦВМ, морденит, Y, USY состава 0,5%Pt—40% цеолит/60% Al_2O_3 в гидрооблагораживании бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша C_5-C_{10} , при $P = 3$ МПа, $T = 250-400^\circ C$, $v = 1$ ч⁻¹ для повышения октанового числа и снижения содержания олефиновых углеводородов в бензиновой фракции.

Промышленный Pt-содержащий нецеолитный катализатор KP-108 обладает низкой изомеризующей активностью при низкой крекирующей активности широкой фракции углеводородов C_5-C_{10} .

Показано, что на крекирующую и изомеризующую активность цеолитных катализаторов оказывают влияние тип и способ модифицирования цеолита в составе катализаторов и условия проведения процесса. На всех катализаторах с ростом температуры вклад реакций крекинга увеличивается. Сильные кислотные центры цеолитов являются ответственными за крекирующую активность, снижение концентрации и силы сильных кислотных центров, и увеличение доли средних кислотных центров увеличивает изомеризующую и уменьшает крекирующую активность катализаторов. В процессе гидрооблагораживания бензиновой фракции C_5-C_{10} изменяется распределение углеводородов по фракциям — увеличивается содержание фракций C_5-C_6 и уменьшается содержание фракций C_9-C_{10} . При 300°C на цеолитных катализаторах обеспечивается совокупность высокой изомери-

зующей и невысокой крекирующей активности катализаторов.

Эффективными катализаторами, проявляющими высокую изомеризующую активность при невысокой крекирующей активности при 300°C, являются катализаторы на основе ультрастабильных цеолитов USY. Модифицирование ультрастабильного цеолита USY как разбавленным раствором NaOH с последующим декатионированием, так и низкими концентрациями фосфора с химическим связыванием модификатора с каркасом цеолита ведет к увеличению изомеризующей активности и понижению крекирующей активности вследствие увеличения средних

кислотных центров и уменьшения сильных кислотных центров.

Разработаны эффективные Pt-катализаторы гидрооблагораживания бензиновой фракции C₅–C₁₀: *изо*-C₅/н-C₅ = 0,1–0,3; *изо*-C₆/н-C₆ = 0,1–0,4; *изо*-C₇/н-C₇ = 0,2–0,5; *изо*-C₈/н-C₈ = 0,2–0,6; *изо*-C₉/н-C₉ = 0,2–0,7; *изо*-C₁₀/н-C₁₀ = 0,2–0,5 — на основе ультрастабильных цеолитов, обеспечивающие при 300°C высокую изомеризующую активность: *изо*-C₅/н-C₅ = 1,7–3,1; *изо*-C₆/н-C₆ = 1,1–1,7; *изо*-C₇/н-C₇ = 1,4–1,9; *изо*-C₈/н-C₈ = 2,1–2,6; *изо*-C₉/н-C₉ = 2,9–3,1 и низкую крекирующую активность при выходе C₁–C₃ 3–5%.

Литература

1. Сливинский Е. В., Кузьмин А. Е., Абрамова А. В. и др. // Нефтехимия. — 1998. — Т. 38. — № 4. — С. 243–268.
2. Сливинский Е. В., Кузьмин А. Е., Клигер Г. А. и др. // Нефтехимия. — 2001. — Т. 41. — № 2. — С. 119–125.
3. Сливинский Е. В., Клигер Г. А., Кузьмин А. Е. и др. // Российский химический журнал/Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. — 2003. — Т. 47. — № 6. — С. 12–29.
4. Madikizela-Mnqanqeni N. N. // Catalysis Today. — 2009. — Vol. 143. — P. 126–131.
5. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Гольдфарб Ю. Я. и др. // Кинетика и катализ. — 2005. — Т. 46. — № 5. — С. 801–812.
6. Blomsma E., Martens J. A., Jacobs P. A. // J. Catal. — 1997. — Vol. 165. — P. 241.
7. Martens J. A., Vanbutsele G., Jacobs P. A. et al. // Catal. Today. — 2001. — Vol. 65. — P. 111.
8. Wang G., Liu Q., W. Su, et al. // Applied Catalysis A: General. — 2008. — Vol. 335. — P. 20–27.
9. Weitkamp J. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1982. — Vol. 21. — P. 550–558.
10. Абрамова А. В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства ультрастабильных цеолитов Y. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. — Москва, 1996.
11. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Скрылева Е. А. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 3. — С. 442–451.
12. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Скрылева Е. А. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 3. — С. 452–460.
13. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — Л.: Химия, 1985. — 192 с.
14. Stocker M. // Microporous and Mesoporous Materials. — 2005. — Vol. 82. — P. 257–292.
15. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Гольдфарб Ю. Я. и др. // Нефтехимия. — 1997. — Т. 37. — № 5. — С. 431–440.
16. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Китаев Л. Е. и др. // Нефтехимия. — 2000. — Т. 40. — № 3. — С. 181–189.
17. Китаев Л. Е., Букина З. М., Ющенко В. В. и др. // Нефтехимия. — 2003. — Т. 43. — № 2. — С. 106–114.

A.V. Abramova

Development of Catalysts for Fischer-Tropsch Gasoline Hydrotreating. Zeolitic Catalysts for Synthetic C₅–C₁₀ Gasoline Hydrotreating

Comparative research of Pt-containing zeolitic catalyst isomerization and cracking activity in hydrotreating process of synthetic C₅–C₁₀ gasoline cut was conducted. The gasoline was obtained from not oil feed in a process of Fisher—Tropsch synthetic gas conversion to hydrocarbons in fuel distillates.

It was shown, that increasing of medium acidic sites contain and decreasing strong acidic sites contain when zeolites modifying results in catalyst isomerization activity growing and cracking activity decreasing. Ultra-stable zeolites USY modifying by alkali and phosphorus with formation of chemical bond with zeolite structure increases isomerization and decreases cracking catalyst activity.

An efficient Pt-containing catalysts for gasoline C₅–C₁₀ fraction hydrotreating have been developed.

Термодинамический анализ процесса получения высокооктановых компонентов бензина из бутан-бутиленовой фракции на цеолитных катализаторах

Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, С. А. Ахметов, Ю. В. Морозов,
А. П. Туранов, Е. А. Николаев, И. С. Мансуров,
М. Н. Рахимов, Е. В. Боев
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак

В работе изложены результаты термодинамического анализа процесса олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на цеолитах семейства пентасилов в высокооктановые компоненты бензина.

В настоящее время при исследовании много-тоннажных процессов химической и нефтехимической промышленности используются теория и методология детерминированного подхода, основанная на изучении механизма и кинетики процесса. Это требует большого объема экспериментальных исследований. Для их сокращения при сопоставлении различных химических схем синтеза, а также при ориентировочном уточнении оптимальной области реализации процесса необходимо использовать закономерности химической термодинамики. Из всех известных видов математического моделирования лишь модель равновесной термодинамики позволяет реализовать моделирование на основе априорной информации, что делает ее незаменимой на начальных стадиях исследования химических процессов [1].

Термодинамическое моделирование позволяет качественно и количественно оценить возможность осуществления реакций, определить внешние условия и начальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта, дает информацию об энергетике процесса, о составе продуктов реакции. Такой анализ позволяет сократить последующую экспериментальную работу.

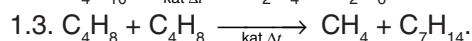
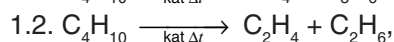
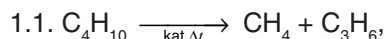
Кроме того, один из вопросов, возникающих при изучении процесса превращения исходных веществ в продукты реакции, состоит в том, насколько «далеко» может пройти реакция в сторону образования конечных продуктов. Поскольку любая система стремится, как известно, к своему наиболее устойчивому состоянию, можно ожидать, что чем более устойчивы продукты реакции по сравнению с исходными веществами, тем сильнее должно быть смещено равновесие между ними в сторону продуктов, или, другими словами, чем больше $\Delta_{устойчивости}$, тем в большей

степени исходные вещества должны превращаться в продукты [2].

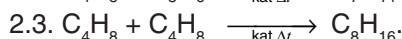
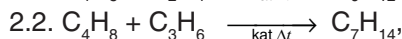
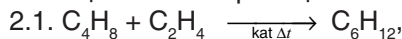
Осуществить термодинамический анализ системы возможно, если известны экспериментальные значения изменения свободной энергии (ΔG_f^0) для реакции или термодинамические функции соединений, участвующих в реакции, — энтропийная (ΔS_f^0) и энергетическая (ΔH_f^0).

Процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции представляет собой каталитическое превращение низкомолекулярных углеводородов, в результате которого сырье претерпевает различные реакции олигомеризации, циклизации, ароматизации, изомеризации предельных и непредельных углеводородов, полимеризации с последующим коксообразованием, а также диспропорционирования с образованием олефинов с числом атомов углерода, не кратным их числу в мономере.

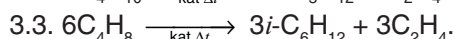
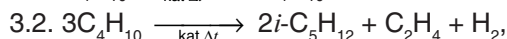
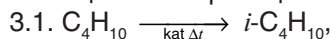
1. Реакции крекинга и диспропорционирования:



2. Реакции олигомеризации:



3. Реакции изомеризации:



4. Реакции циклизации:

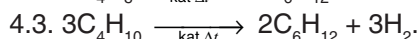
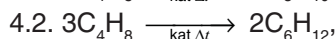
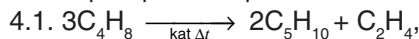
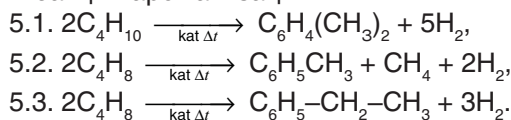


Табл. 1. Расчетные значения изменений свободной энергии ΔG_T^0 и константы равновесия K_p для реакций крекинга и диспропорционирования

T, K	Реакция крекинга и диспропорционирования					
	1.1		1.2		1.3	
	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p
298	39539,18	$1,1 \cdot 10^{-7}$	50917,80	$1,1 \cdot 10^{-9}$	1334,98	0,58
513	17457,07	0,016	21285,87	0,006	-22671,12	205,21
533	15419,74	0,030	18554,47	0,015	-24880,82	276,92
553	13385,72	0,054	15827,15	0,032	-27087,03	365,39
573	11354,92	0,092	13103,80	0,063	-29289,85	472,55
593	9327,209	0,150	10384,28	0,121	-31489,36	600,22
613	7302,403	0,238	7668,45	0,221	-33685,65	750,09
633	5280,34	0,366	4956,13	0,389	-35878,80	923,74
653	3260,78	0,548	2247,16	0,660	-38068,87	1122,53
673	1243,47	0,800	-458,64	1,085	-40255,95	1347,66
693	-771,85	1,143	-3161,48	1,732	-42440,10	1600,15
713	-2785,47	1,601	-5861,55	2,692	-44621,40	1880,82
733	-4797,72	2,200	-8559,07	4,082	-46799,89	2190,30

5. Реакции ароматизации:



Нами проведен анализ изменений термодинамических функций ΔH_f^0 , ΔS_f^0 и ΔG_T^0 вышеприведенных реакций, протекающих на цеолитах семейства пентасилов в области температур от 250 до 450°C.

Значения ΔS_f^0 и ΔH_f^0 были рассчитаны на основе универсальной математической модели, полученной энтропийно-информационным методом моделирования применительно к углеводородным системам, и методом термо-

динамического подбора для расчетов термобарической зависимости энтальпии реальных газов соответственно [3].

Расчетные значения изменения свободной энергии (ΔG_T^0 , Дж) и константы равновесия K_p приведены в табл. 1–5.

Изменение свободной энергии (ΔG_T^0), сопровождающее переход исходных веществ в продукты реакции, связано с величиной константы равновесия K_p уравнением

$$-\Delta G^0 = 2,303 RT \lg K_p.$$

Это уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается свободная энергия (минус ΔG_T^0) при переходе от исходных веществ к продуктам реак-

Табл. 2. Расчетные значения изменений свободной энергии ΔG_T^0 и константы равновесия K_p для реакций олигомеризации

T, K	Реакция олигомеризации					
	2.1		2.2		2.3	
	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p
298	-62897,82	$11043,00 \cdot 10^7$	-61109,2	53587326658	-11812,8	471877811
513	-58857,38	1006494,70	-64117,7	3461853,99	-3986,8	50,178605
533	-58480,23	550228,58	-64416,0	2104777,96	-3258,8	21,769172
553	-58103,28	314242,35	-64717,3	1327491,88	-2530,8	10,032256
573	-57726,55	186633,44	-65021,7	865186,73	-1802,8	4,8802468
593	-57350,05	114814,63	-65329,1	580749,82	-1074,8	2,4922696
613	-56973,77	72910,68	-65639,3	400319,28	-346,8	1,3298177
633	-56597,67	47649,95	-65952,2	282655,55	381,2	0,7382915
653	-56221,73	31964,04	-66267,6	203972,58	1109,2	0,4249311
673	-55845,89	21957,11	-66585,5	150138,99	1837,2	0,2527366
693	-55470,11	15413,66	-66905,6	112529,07	2565,2	0,1548968
713	-55094,30	11037,13	-67227,7	85745,63	3293,2	0,0975765
733	-54718,41	8048,51	-67551,7	66333,77	4021,2	0,0630376

Табл. 3. Расчетные значения изменений свободной энергии ΔG_T^0 и константы равновесия K_p для реакций изомеризации

T, K	Реакция изомеризации					
	3.1		3.2		3.3	
	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p
298	-2310,80	2,55	127122,73	$4,795 \cdot 10^{-23}$	362888,56	$1,936 \cdot 10^{-64}$
513	1089,87	0,77	135032,35	$1,691 \cdot 10^{-14}$	527411,67	$1,621 \cdot 10^{-54}$
533	1410,96	0,73	135851,46	$4,619 \cdot 10^{-14}$	542384,84	$5,733 \cdot 10^{-54}$
553	1732,44	0,69	136680,41	$1,170 \cdot 10^{-13}$	557296,85	$1,875 \cdot 10^{-53}$
573	2054,30	0,65	137518,19	$2,775 \cdot 10^{-13}$	572146,91	$5,721 \cdot 10^{-53}$
593	2376,53	0,62	138363,74	$6,197 \cdot 10^{-13}$	586934,28	$1,639 \cdot 10^{-52}$
613	2699,13	0,59	139216,02	$1,311 \cdot 10^{-12}$	601658,32	$4,442 \cdot 10^{-52}$
633	3022,10	0,56	140073,99	$2,644 \cdot 10^{-12}$	616318,39	$1,144 \cdot 10^{-51}$
653	3345,48	0,54	140936,60	$5,102 \cdot 10^{-12}$	630913,94	$2,813 \cdot 10^{-51}$
673	3669,29	0,52	141802,81	$9,461 \cdot 10^{-12}$	645444,45	$6,635 \cdot 10^{-51}$
693	3993,58	0,50	142671,57	$1,692 \cdot 10^{-11}$	659909,45	$1,506 \cdot 10^{-50}$
713	4318,39	0,48	143541,82	$2,929 \cdot 10^{-11}$	674308,47	$3,302 \cdot 10^{-50}$
733	4643,77	0,47	144412,52	$4,921 \cdot 10^{-11}$	688641,13	$7,012 \cdot 10^{-50}$

Табл. 4. Расчетные значения изменений свободной энергии ΔG_T^0 и константы равновесия K_p для реакций циклизации

T, K	Реакция циклизации					
	4.1		4.2		4.3	
	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p
298	-104949,0	$2,67 \cdot 10^{18}$	-152621,6	$6,25 \cdot 10^{26}$	129239,01	$2,04 \cdot 10^{-23}$
513	-79614,28	$1,32 \cdot 10^8$	-80243,01	$1,53 \cdot 10^8$	134155,28	$2,08 \cdot 10^{-14}$
533	-77175,48	$3,76 \cdot 10^7$	-73421,13	$1,61 \cdot 10^8$	135025,93	$5,57 \cdot 10^{-14}$
553	-74734,97	$1,18 \cdot 10^7$	-66605,31	$2,00 \cdot 10^6$	135976,55	$1,36 \cdot 10^{-13}$
573	-72294,52	$3,99 \cdot 10^6$	-59799,48	288580,96	137009,35	$3,09 \cdot 10^{-13}$
593	-69855,74	$1,45 \cdot 10^6$	-53007,36	47516,14	138126,55	$6,50 \cdot 10^{-13}$
613	-67420,01	568057,27	-46232,47	8830,93	139330,34	$1,28 \cdot 10^{-12}$
633	-64988,54	235291,75	-39478,18	1832,55	140622,94	$2,38 \cdot 10^{-12}$
653	-62562,40	102966,48	-32747,67	420,58	142006,54	$4,19 \cdot 10^{-12}$
673	-60142,50	47380,80	-26044,02	105,86	143483,33	$7,00 \cdot 10^{-12}$
693	-57729,64	22829,52	-19370,16	29,00	145055,52	$1,12 \cdot 10^{-11}$
713	-55324,47	11474,82	-12728,90	8,59	146725,30	$1,71 \cdot 10^{-11}$
733	-52927,55	5996,35	-6122,96	2,74	148494,85	$2,52 \cdot 10^{-11}$

ции, тем больше величина K_p и тем, следовательно, выше равновесная концентрация продуктов реакции. Очевидно, что минимальное значение свободной энергии соответствует равновесию между исходными веществами и продуктами реакции. Поэтому для реакции, при которой свободная энергия остается неизменной ($\Delta G_T^0 = 0$), константа равновесия K_p равна единице, т. е. в процессе такой реакции исходные вещества могут превратиться в продукты не более чем на 50%. Возрастают абсолютные значения ΔG_T^0 соответствует быстрое уменьшение величины K_p (поскольку эта величина стоит под знаком lg), т. е. очень сильное уменьшение доли исходных

веществ, способных превратиться в продукты; и наоборот, уменьшению абсолютного значения ΔG_T^0 соответствует быстрое возрастание величины K_p , т. е. увеличение доли исходных веществ, способных превратиться в продукты. Так, изменению свободной энергии, равному — 10 ккал/моль, соответствует значение константы равновесия, равное приблизительно 10^7 , т. е. возможность практически полного превращения исходных веществ в продукты. Таким образом, если мы знаем величины стандартной свободной энергии исходных веществ и продуктов реакции (для большого числа органических соединений эти величины известны), то соответствующая

Табл. 5. Расчетные значения изменений свободной энергии ΔG_T^0 и константы равновесия K_p для реакций ароматизации

T, K	Реакция ароматизации					
	5.1		5.2		5.3	
	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p	ΔG_T^0	K_p
298	224466,40	$3,89 \cdot 10^{-40}$	-32223,18	454447,79	-46287,70	133911313,55
513	234178,48	$1,31 \cdot 10^{-24}$	-29527,72	1026,85	-40613,27	13871,09
533	234954,15	$8,64 \cdot 10^{-24}$	-29345,54	759,66	-40217,08	8867,36
553	235704,09	$5,01 \cdot 10^{-23}$	-29172,60	575,54	-39850,05	5892,39
573	236427,88	$2,58 \cdot 10^{-22}$	-29008,32	445,39	-39513,76	4054,96
593	237125,17	$1,19 \cdot 10^{-21}$	-28852,12	351,26	-39209,81	2880,60
613	237795,71	$5,06 \cdot 10^{-21}$	-28703,41	281,76	-38939,80	2106,52
633	238439,30	$1,96 \cdot 10^{-20}$	-28561,62	229,48	-38705,30	1581,88
653	239055,82	$7,02 \cdot 10^{-20}$	-28426,15	189,49	-38507,92	1217,24
673	239645,20	$2,34 \cdot 10^{-19}$	-28296,42	158,42	-38349,25	957,97
693	240207,43	$7,32 \cdot 10^{-19}$	-28171,82	133,95	-38230,86	769,79
713	240742,53	$2,16 \cdot 10^{-18}$	-28051,78	114,41	-38154,36	630,66
733	241250,58	$6,02 \cdot 10^{-18}$	-27935,68	98,63	-38121,32	526,07

информация дает нам возможность легко предсказать степень возможного превращения первых в последние.

Анализ значений табл. 1 показывает, что при температурах реакции 513–613 К реакции диспропорционирования термодинамически более вероятны, чем реакции крекинга (в 3000–30000 раз).

Анализ термодинамических характеристик реакций олигомеризации позволяет прогнозировать соотношение образующихся олигомеров. Реакция димеризации бутилена хотя термодинамически возможна, но на данном типе катализатора не протекает.

Анализ значений табл. 3 показывает, что при температурах реакции 513–613 К термодинамически возможна изомеризация бутана в изобутан, а изомеризация с образованием

более высоких углеводородов и изомеризация олефинов неосуществима.

Из приведенных в табл. 4 значений видно, что при температурах реакции 513–613 К в реакциях циклизации участвуют только олефины, реакция же дегидроциклизации насыщенных соединений не протекает.

Анализ термодинамических характеристик реакций ароматизации предельных и непредельных углеводородов показывает, что образование ароматических углеводородов возможна только из бутиленов. Проведенный анализ также позволяет прогнозировать соотношение образующихся ароматических углеводородов.

Проведенный термодинамический анализ процесса олигомеризации бутан-бутиленовой фракции позволяет прогнозировать состав образующегося продукта — олигобензина.

Литература

1. Леванова С.В. Термодинамический анализ реакций гидро- и дегидрохлорирования // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. — 1985. — Т. XXX. — №3. — С 308–314.
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. — М.: Химия, 1977.
3. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. — Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003.

R.R. Shiryazdanov, U.Sh. Rysaev, S.A. Achmetov, Yu.V. Morozov, A.P. Turanov, E.A. Nikolaev, B.C. Mansurov, M.N. Rachimov, E.V. Boev

Thermodynamic Analysis of the Process for High-octane Gasoline Components Production from Butane-butylene Cut Using Zeolitic Catalysts

This article contains the results of thermodynamic analysis of butane-butylene cut oligomerization process for high-octane gasoline blending stock production with zeolites from pentacile family.

Экспериментальное исследование влияния физического состояния секвестрируемого флюида (техногенного CO₂) на емкость геологической ловушки*

В. Н. Хлебников, А. С. Мишин, С. В. Антонов, И. Р. Хамидуллин,
Ю. Ф. Гущина, К. П. Зобов, П. А. Гуцин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров
ООО «Объединенный центр исследований и разработок»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Проведено исследование в условиях, приближенных к пластовым, влияния состояния (газ, сверхкритическое состояние, жидкость) секвестрируемого флюида (72,2–95,5% мол. CO₂) на емкость водонасыщенных пористых сред. Показано, что эффективная емкость высокопроницаемого водоносного пласта составляет не более 30–40% порового объема. Физическое состояние флюида и гравитационная стабилизация фронта вытеснения не оказывают влияния на максимальную объемную емкость геологической ловушки. Гравитационная стабилизация фронта вытеснения воды секвестрируемым флюидом замедляет прорыв флюида и увеличивает эффективную емкость ловушки.

Для борьбы с ростом концентрации парниковых газов в атмосфере и связанным с этим изменением климата на планете предполагается осуществлять секвестрацию CO₂ в геологических ловушках [1]. Основными типами геологических ловушек, предлагаемых для подземного хранения CO₂ [1], являются глубокозалегающие водоносные коллектора, истощенные нефтяные месторождения и угольные пласты. Среди геологических ловушек наиболее распространены глубокозалегающие водоносные горизонты, что делает данный тип ловушек практически универсальным. Так, в районе г. Москвы в качестве геологических ловушек для хранения CO₂ могут быть использованы водоносные пласты щигровского и ряжского горизонтов, обладающие высокой проницаемостью и значительной мощностью.

Обычно под емкостью ловушки — водоносного пласта — подразумевается весь объем порового пустотного пространства. Однако опыт разработки нефтяных месторождений показывает, что несмешивающееся вытеснение не может привести к полному заполнению вытесняющим флюидом всего пустотного пространства (диоксид углерода и минерализованная вода в условиях водоносных пластов являются несмешивающимися флюидами). Поэтому необходимо экспериментально оценить способность секвестрируемого CO₂ вытеснять воду из пустотного пространства водоносного пласта.

Критическая температура CO₂ составляет 31°C [2], т. е. в условиях пластов, залегающих

на глубинах 500–1500 м данный флюид может находиться в газообразном, жидком и сверхкритическом состоянии. В зависимости от физического состояния CO₂ может обладать различной способностью вытеснять воду из водоносного пласта, что отразится на емкости ловушки.

Закачивание парниковых газов при осуществлении проектов хранения будет производиться в верхнюю часть пластов-ловушек, поэтому в работе исследовали гравитационно-стабилизированное вытеснение флюидом воды (фронт вытеснения движется вертикально сверху вниз). Угол наклона пластов в ловушках может быть небольшим (1–5°), кроме того проницаемость пластов параллельно напластованию обычно в 1,5–3 раза выше, чем перпендикулярно напластованию, т. е. одновременно с вертикальным движением будет иметь место и горизонтальное движение фронта флюида (секвестрируемого CO₂).

Основными целями исследования были выбраны следующие. Во-первых, исследование влияния физического состояния флюида на процесс вытеснения воды из моделей пласта водоносных горизонтов. Во-вторых, определение влияния направления фронта вытеснения при секвестрировании парниковых газов на емкость ловушек.

Согласно современным представлениям секвестрируемый CO₂ будет обогащаться, однако ясно, что содержание основного вещества во флюиде будет менее 100%. Поэтому в эксперименте использовали смеси диоксида углерода и азота.

* Исследования проводились в рамках Государственного контракта № 02.515.11.5086 от 26 июня 2008 г. с Федеральным агентством по науке и инновациям.

Табл. 1. Характеристика моделей пласта водоносного горизонта и состав модельного флюида

№ опыта	Проницаемость, мкм ²		Поровый объем, мл	Мольная (объемная) доля компонентов в флюиде, %	
	по газу	по воде		CO ₂	Азот
11	1,17	0,503	94,3	72	28
15	1,05	0,503	88,9	92,0	8,0
13	1,02	0,480	90,8	95,5	4,5
14	0,981	0,507	92,2	95,5	4,5

В работе использовали методики физического моделирования пластовых процессов в нефтяных пластах. В качестве моделей пласта были выбраны насыпные пористые среды из размолотого кварцевого песка, которые хорошо моделируют высокопроницаемые водоносные пласты щигровского и ряжского горизонтов, обеспечивают хорошую воспроизводимость условий эксперимента, необходимую в подобных исследованиях.

Корпуса моделей пласта (длина 39,5 см, диаметр 3,2 см) набивали размолотым кварцевым (речным) песком и определяли проницаемость пористых сред по газу. Затем модели пласта насыщали под давлением минерализованной водой плотностью 1085 кг/м³ (модель минерализованных вод девонского горизонта) и определяли проницаемость пористых сред по воде. Корпуса моделей пласта представляли собой трубы из нержавеющей стали с нанесенной на внутреннюю поверхность насечкой для предотвращения прорыва флюидов вдоль стенок.

Фильтрационные эксперименты проводили с использованием модернизированной установки УИК-5 при противодавлении от 5 до

8,8 МПа, что соответствует глубинам залегания водоносных пластов от 450–500 до 850–900 м. Скорость фильтрации была равна 0,5–1 м/сут, что соответствует скорости движения жидкости в пластах. Характеристика моделей пласта, состав используемых газовых смесей и результаты экспериментов приведены в табл. 1–2 и на рис. 1–4.

В ходе фильтрационных экспериментов в вертикально расположенные (сверху) или в горизонтально расположенные модели пласта закачивали секвестрируемый флюид, а на выходе измеряли объемы вышедших из моделей пласта газа и воды. Наиболее важным было определить прорыв газа, так как именно этот параметр в основном и определяет реальную емкость ловушки. После прорыва газа фильтрацию продолжали, чтобы оценить влияние процессов вытеснения воды на газонасыщенность пористых сред (максимальную емкость).

Первоначально исследовали вытеснение воды газом (опыт №11, рис. 1). Эксперимент проводили при противодавлении в 5 МПа (моделировали глубину залегания пласта около 500 м). В эксперименте использовали модель секвестри-

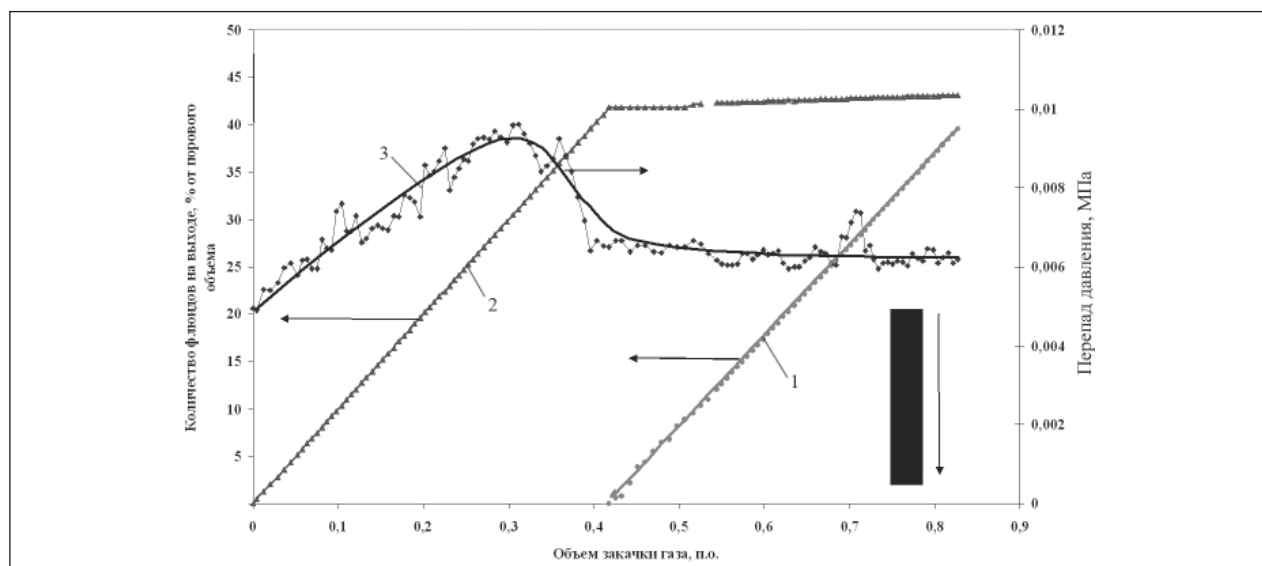


Рис. 1. Динамика вытеснения воды газообразным флюидом (опыт №11): 1 — газ; 2 — вода; 3 — перепад давления

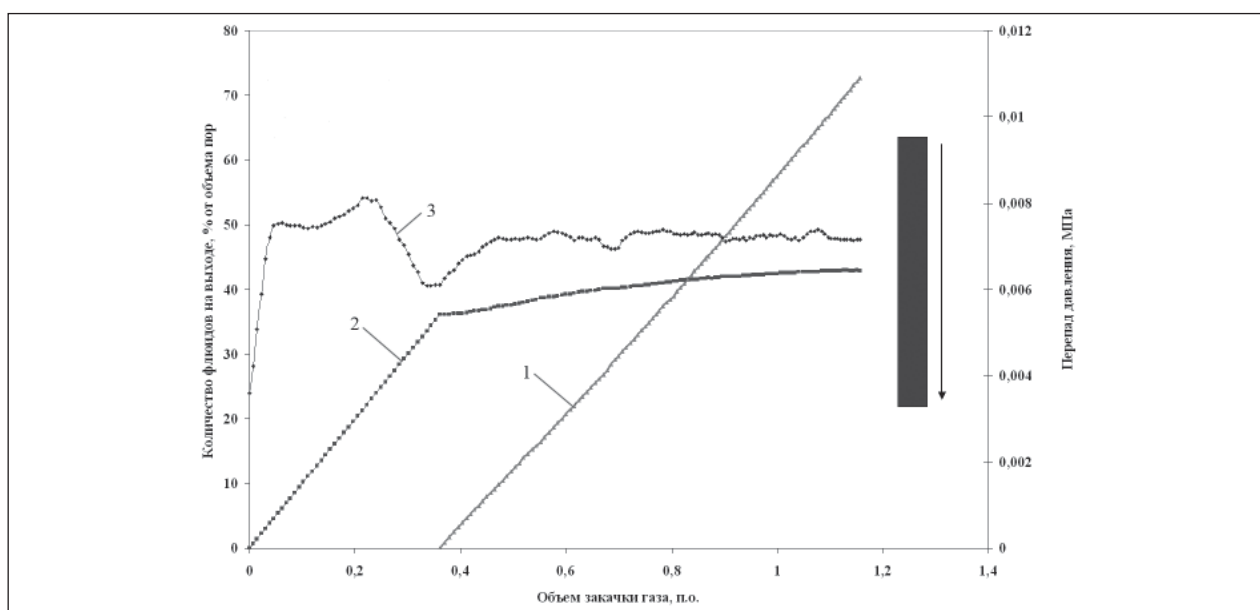


Рис. 2. Динамика вытеснения воды жидким флюидом (опыт №15): 1 — газ; 2 — вода; 3 — перепад давления

руемого газа с содержанием CO_2 равным 72% (средняя степень концентрирования). При закачивании газообразного флюида перепад давления постепенно увеличивается, что указывает на одновременное движение в пласте несмешивающихся флюидов (воды и газа). После закачки 0,30 п. о. газа перепад давления достигает максимального значения и затем снижается. Прорыв газа происходит после прокачки 0,42 п. о. После прорыва газа через модель пласта фильтруется практически один газ. И только через некоторое время на выходе опять появляется небольшое количество воды. Всего после прорыва газа до конца опыта водонасыщенность пористой среды снижается приблизительно на 1% (с 58 до 57%), т. е. незначительно.

В опыте №15 исследовали вытеснение воды жидким секвестрируемым флюидом, т. е. моделировали условия водоносного пласта со значительной глубиной залегания и пластовой температурой менее $31^{\circ}C$. Эксперимент проводили при температуре ниже критической и давлении выше давления насыщенного газа. Оценка сжимаемости смеси в поршневой колонке подтвердила жидкое состояние флюида при 8,8 МПа.

Закачивание жидкого флюида в модель пласта сопровождалось быстрым ростом перепада давления, который в дальнейшем менялся относительно мало (рис. 2). Только перед прорывом закачиваемого флюида наблюдали скачок перепада давления. Таким образом, особенность

Табл. 2. Условия проведения и результаты фильтрационных опытов

№ опыта	Направление фильтрации	Объем закачки, п.о.	Перепад давления, МПа		Насыщенности, объемная доля, %		Скорости фильтрации		Температура, $^{\circ}C$	Противодавление, МПа	Примечания
			Установившийся (конечный)	Максимальный	Газ	Вода	Объемная, мл/ч	Линейная, м/сут			
11	↓	0,42	0,0065	0,0096	42	58	8,3	0,83	33	5,0	Прорыв газа
		0,83	0,0062	—	43	57	6,7	0,67			
15	↓	0,36	0,0061	0,00812	36	64	9,2	0,98	25,5	8,8	Прорыв газа
		1,16	0,00722	—	42	58	7,5	80			
13	↓	0,35	0,0063	0,0066	35	65	5,4	0,56	34	8,8	Прорыв газа
		1,64	0,0042	—	41	59	9,0	0,94			
14	→	0,28	0,0050	—	28	72	7,1	0,73	34	8,8	Прорыв газа
		0,83	0,0020	0,0053	41	59	4,5	0,46			

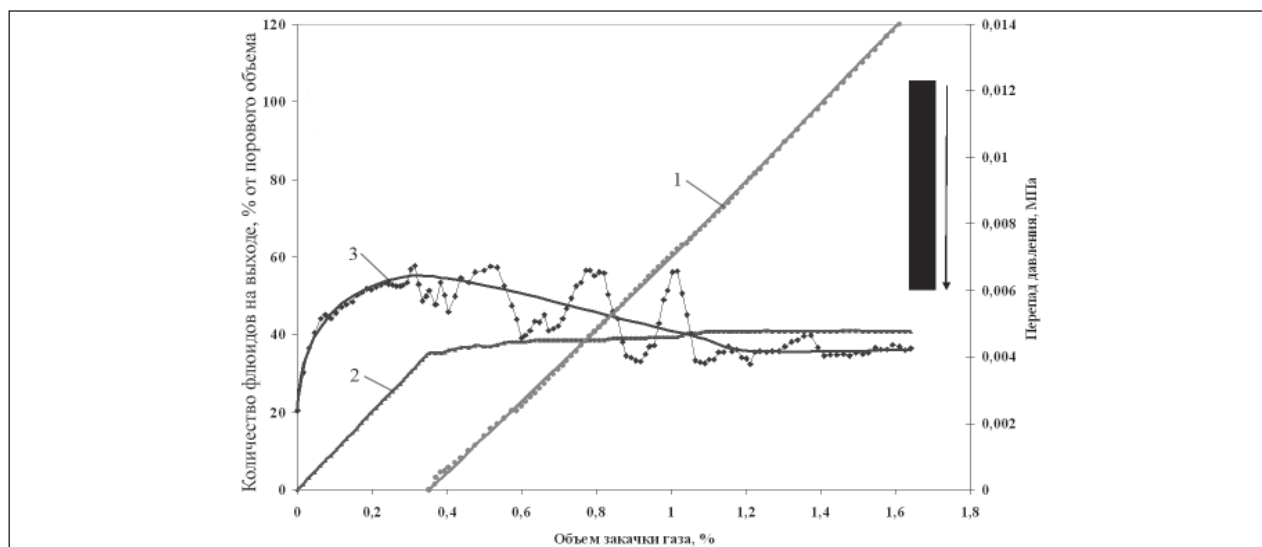


Рис. 3. Динамика вытеснения воды сверхкритическим флюидом (опыт №13): 1 — газ; 2 — вода; 3 — перепад давления

процесса вытеснения жидким флюидом воды заключается в том, что перепад давления мало меняется по ходу опыта.

Прорыв закачиваемого флюида произошел после прокачки 0,36 п. о. После прорыва из модели пласта в основном выходил CO_2 с небольшим количеством воды. К концу опыта выделение воды из модели пласта прекратилось. Всего за этот период водонасыщенность пористой среды снизилась с 64 до 58%.

В опыте №13 было исследовано вытеснение воды секвестрируемым флюидом в сверхкритическом состоянии. В этом эксперименте использовали концентрированный газ (содержание CO_2 — 95,5% мол.). Эксперимент проводили при температуре и давлении выше критических.

Динамика фильтрации, представленная на рис. 3, показывает, что до прорыва флюида перепад давления постепенно повышается. После прорыва флюида (после прокачки 0,35 п. о.) перепад давления постепенно снижается, однако на кривой зависимости перепада давления от объема закачки наблюдаются значительные флуктуации. Стабилизация перепада давления происходит после прокачки 1,1 п. о., одновременно из модели пласта перестает вытесняться вода.

Флуктуации перепада давления можно объяснить гравитационным стеканием воды, приводящим к периодическому образованию в пористой среде водогазовой смеси, имеющей большее фильтрационное сопротивление, чем газ. Стабилизация перепада давления происходила после того, как водонасыщенность пористой среды достигала значения, при котором

капиллярные силы подавляют гравитационное стекание смачивающей фазы (воды) вниз, на что указывает прекращение выделения воды из модели пласта. Всего с момента прорыва газа из модели пласта было вытеснено 0,06 п. о. (водонасыщенность снизилась с 65 до 59%).

Сопоставление результатов опытов №11, 13, и 15 (табл. 3) показало следующее.

1. При гравитационно-стабилизированном вытеснении воды секвестрируемым флюидом прорыв газа происходит позже всего при газообразном состоянии флюида. Прорыв сверхкритического или жидкого флюида происходит практически одновременно.

2. Предельная насыщенность флюидом пористых сред практически не зависит от физического состояния флюида и составляет 41–43%.

Минимальная скорость прорыва газообразного флюида наблюдается в том случае, когда максимально различие между плотностями минерализованной воды и закачиваемого флюида, что способствует гравитационной стабилизации фронта вытеснения. Плотности жидкости и сверхкритического флюида близки при одинаковом давлении [3], что и объясняет близость их характеристик.

Опыт №14 проводили, чтобы определить влияние геометрической ориентации фронта вытеснения на прорыв флюида. В ходе эксперимента перепад давления постепенно увеличивался и в момент прорыва флюида достиг максимального значения (рис. 4). Прорыв флюида произошел после прокачки 0,28 п. о. После прорыва заметного снижения перепада

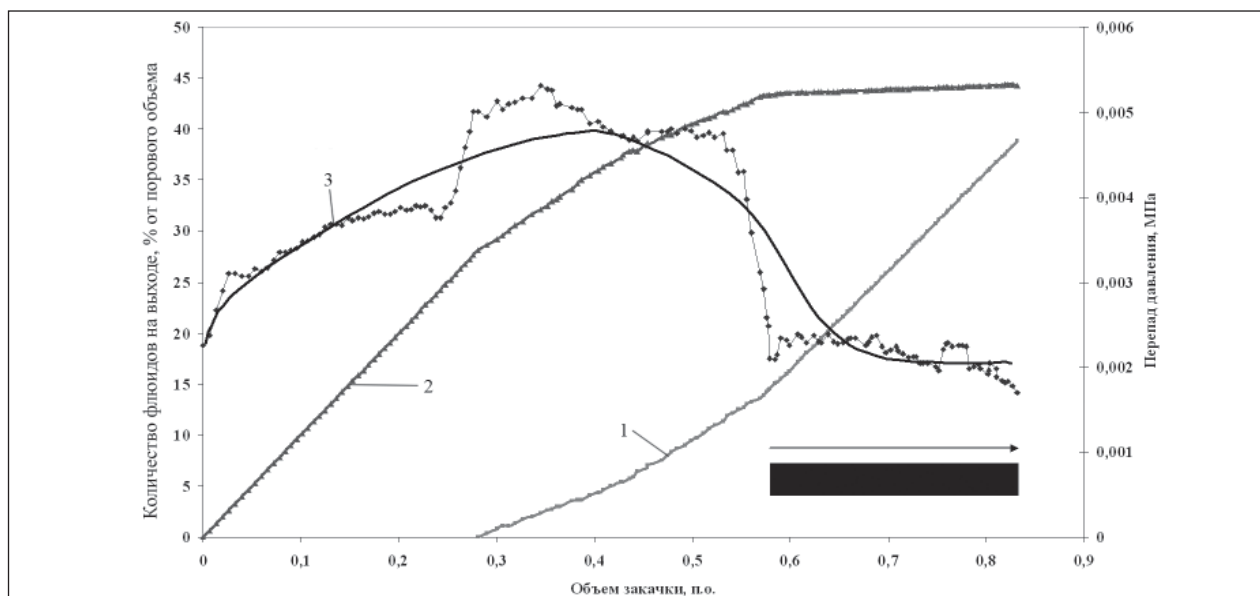


Рис. 4. Динамика вытеснения воды сверхкритическим флюидом (опыт №14): 1 — газ; 2 — вода; 3 — перепад давления

давления не происходило. На выходе из модели пласта наблюдали в соизмеримых количествах воду и флюид, что заметно отличало результаты данного опыта от результатов опыта №13 (вертикальное вытеснение). Экспериментальные данные показывают, что при горизонтальном вытеснении в модели пласта происходит образование водогазовой смеси, т. е. пористая среда выступает в роли диспергатора. Значительное снижение перепада происходит только в конце эксперимента, когда прекращается выделение воды из модели пласта, т. е. через пористую среду течет один флюид. Всего с момента прорыва флюида до конца опыта из модели пласта было вытеснено 0,13 п. о. воды, а водонасыщенность снизилась с 72 до 59%, что значительно больше, чем на аналогичных этапах опытов №13 и №15.

Конечная насыщенность флюидом в опыте №14 практически не отличается от конечной насыщенности в опытах № 11, 13 и 15 (табл. 3). Таким образом, при всех прочих равных условиях максимальная емкость ловушки не зависит от направления движения фронта вытеснения.

Сопоставление результатов опытов №14 и №11, 13 и 15 (вертикальное направление фронта вытеснения) показало следующее.

1. Гравитационная стабилизация фронта вытеснения значительно замедляет прорыв флюида.
2. При горизонтальном вытеснении область совместного течения воды и флюида значительно шире, чем при вертикальном гравитационно стабилизированном вытеснении.
3. Максимальная степень вытеснения воды флюидом практически не зависит от направления движения фронта вытеснения.

Сопоставление данных опытов при горизонтальном и вертикальном вытеснении позволяет предсказать, как будет происходить заполнение секвеструемым флюидом водоносных пластов значительной толщины и с малым углом падения. Закачивание флюида в верхнюю часть разреза приведет к тому, что флюид будет с близкой скоростью продвигаться как в низ пласта, так и параллельно напластованию. Движение вниз будет тормозиться меньшей проницаемостью пласта перпендикулярно напластованию, а

Табл. 3. Результаты фильтрационного исследования

№ опыта	Направление фильтрации	Тип флюида	Мольная доля CO ₂ , %	Насыщенность газом, % об.		Объем закачки, п.о.
				В момент прорыва газа	В конце опыта	
11	↓	Газ	72	42	43	0,83
15	↓	Жидкость	92	36	42	1,16
13	↓	Сверхкритическое состояние	95,5	35	41	1,64
14	→	Сверхкритическое состояние	95,5	28	41	0,83

движение флюида параллельно напластованию замедлит образование водогазовой смеси на фронте вытеснения. Все это приведет к тому, что флюид будет достаточно равномерно заполнять поровое пространство пласта-ловушки.

Выводы

1. Степень заполнения секвестрируемым флюидом пустотного пространства (эффективная емкость) высокопроницаемого водоносного

пласта составляет не более 30–40% порового объема.

2. Гравитационная стабилизация фронта вытеснения воды секвестрируемым флюидом замедляет прорыв флюида и тем самым увеличивает эффективную емкость ловушки.

3. Физическое состояние флюида и гравитационная стабилизация вытеснения не оказывают влияния на максимальную объемную емкость геологической ловушки.

Литература

1. Улавливание и хранение двуокиси углерода. Специальный доклад МГЭИК, 2005.
2. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Издательство стандартов. — 546 с.

V.N. Chlebnikov, A.S. Mishin, S.V. Antonov, I.R. Chamidullin, Yu.F. Guschina, K.P. Zobov,
P.A. Guschin, E.V. Ivanov, V.A. Vinokurov

Experimental Research on Physical State of Sequestrate Fluid (Industrial CO₂) Influence on Geologic Trap Capacity

The research of sequestrate fluid (72.2–95.5% mol. CO₂) state (gas, supercritical state, liquid) influence on capacity of water-saturated porous media was conducted under conditions, which were close to reservoir conditions. It was shown, that effective capacity of high permeability water bearing formation make up less than 30–40% of pore volume. Fluid physical state and gravitational stabilization of displacement front doesn't influence on maximum geologic trap volume capacity. Gravitational stabilization of water displacement front by the mean of sequestrate fluid slows down fluid breakthrough and increases an effective trap capacity.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

В книге представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приводится обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

О ключевой роли высоковязких нефтей и битумов как источников углеводородов в будущем

А. Р. Гарушев
ООО «НК «Роснефть»—НТЦ»

Посвящается памяти Н. К. Байбакова

В последние годы все чаще на страницах печати появляются статьи и в выступлениях специалистов на различных форумах высказывания о роли нетрадиционной нефти, которая может стать решающим фактором для удовлетворения мировой потребности нефти в будущем.

Хотя современная история нефти, в частности в России, ведет начало с 1864 года, именно XX век обеспечил бурный рост ее добычи и изменился сам благодаря добыче нефти. Нефть стала определять национальную стратегию развитых стран и мировую политику. Развивающиеся страны, так называемый третий мир, стремились найти нефть в своих недрах. Например, Индия, которая не имела собственных запасов нефти после открытия нефтяного месторождения Анклешвар (штат Гуджарат) с помощью СССР (1961) воспряла духом и начала вести разведку, а позднее и добычу нефти на шельфе Бомбейского залива. Дж. Неру прослезился, когда перерезал ленточку перед железнодорожным составом с первой добытой нефтью в госсекторе Индии, отправлявшимся на нефтеперерабатывающий завод в Бомбее из месторождения Анклешвар. В настоящее время Индия уже добывает у себя на континенте около 40 млн т нефти в год, начала инвестировать средства в различные мировые нефтедобывающие проекты.

В последние годы наблюдаются стабилизация и даже некоторое снижение темпов мировой добычи нефти. Складывающаяся ситуация с увеличением в течение 3–4 последних лет текущей добычи нефти вызывает определенный оптимизм у некоторых крупнейших ВИНК. Однако рост добычи нефти в России в последние годы объясняется не только и не столько благоприятной рыночной конъюнктурой, а главным образом огромными резервами, созданными ранее в советское время. Это была мощная минерально-сырьевая база со значительной долей активных запасов нефти (АЗН), большой фонд скважин, новейшие методы увеличения нефтедобычи, высокий кадровый потенциал. Для уверенного стабильного развития нефтяной отрасли необходимо учесть целый ряд неблагоприятных факторов, основными из которых

являются низкая обеспеченность добычи нефти разведанными запасами, ухудшающаяся структура запасов с преобладанием высокой доли трудноизвлекаемых запасов, в том числе высоковязких нефтей (ВВН) и битумов. Но самое главное — совершенно непригодное для защиты интересов государства налоговое законодательство, стимулирующее разработку высокопродуктивных залежей, то есть выборочную отработку активных запасов нефти — «снятие сливок», — приводящую к преждевременному обводнению пластов и отключению скважин, т. е. всему тому, что имеет общее название — нерациональное использование недр [4]. На фоне вышеизложенного становится очевидной «плачевная» судьба разработки ВВН и битумов в нашей стране, которая требует значительных знаний со стороны специалистов-производственников, а также высоких капиталовложений.

Однако надо отметить, что тяжелые углеводороды уже сегодня в мире (за пределами России) вносят значительный и устойчивый вклад в поставки нефти в мировом масштабе. Это происходит на фоне непрерывного снижения затрат на добычу тяжелых углеводородов благодаря усовершенствованию технологий и повышению эффективности процессов. Таким образом, консенсус состоит в том, что добыча тяжелых углеводородов в мире достигла такого уровня, когда она сможет поддерживаться на уровне цен и знаний, ранее считавшихся нежизнеспособными. Учитывая, что объем запасов ВВН и битумов в мире по разным оценкам достигает 700–800 млрд т, этого количества хватит человечеству более чем на одну сотню лет.

Мировые нефтедобывающие компании, в том числе и российские ВИНК, поняли: чтобы не потерять темпов добычи нефти, заданные в конце 1990-х годов и победить в жесткой конкурентной борьбе за инвестиционные ресурсы, нужно думать о новых нефтяных ресурсах. На это претендуют высоковязкие нефти, битумы и битуминозные пески. Канада в этом плане лидирует. Она успешно, широкомасштабно разрабатывает месторождения с битуминозными песками в провинции Альберта в долине реки

Атабаска, извлекая почти 100% углеводородов и ценных металлов, и этот путь в нефтеэнергетике Канады можно отнести к энергоресурсам будущего. Хотя Россия богата таким видом углеводородного топлива, как битумы, она пока не принимает активных мер в реализации проектов по их добыче, за исключением конкретных предложений, выдвинутых рядом ученых нефтяной науки (Н. К. Байбаков, Г. Г. Вахитов, Р. Н. Дияшев, В. Н. Щелкачев, Г. Е. Малофеев, В. И. Кудинов, в том числе и автор этой статьи, и др.) [5, 7, 8, 11].

Сведения о добыче углеводородов из битумов и нефтенасыщенных песков в Канаде были известны нашему руководству из Госплана СССР и Миннефтепрома, однако детали их производства были недостаточными. В связи с этим была сформирована делегация из представителей Татнефти, Башнефти, Мангышлакнефти и Союзтермнефти (во главе с А. Р. Гарушевым), которая вылетела в Канаду в мае 1981 года для ознакомления с техникой и технологией добычи нефти из природных битумов и нефтенасыщенных песков. По возвращении из Канады полученные данные по добыче нефти из тяжелых углеводородов были обобщены и представлены на Коллегии Миннефтепрома СССР в виде доклада. Кроме того, о результатах изучения процессов добычи указанного сырья было сделано специальное сообщение в г. Краснодаре руководству Госплана СССР (Н. К. Байбаков), ГКНТ (Г. И. Марчук), президенту Академии наук СССР (А. П. Александров), президенту Академии наук Украины (Б. Е. Патон) и другим руководящим работникам страны. На основе изучения опыта Канады в разработке месторождений с тяжелыми нефтями был сделан вывод о перспективности этого направления и предложено развивать этот метод добычи нефти в конкретных нефтедобывающих районах нашей страны на основе применения тепловых методов воздействия на пласты ВВН и нефтеносные пески.

Нефтяные ресурсы будущего «бросают вызов» отечественному топливно-энергетическому комплексу и от него невозможно отмахнуться. К рассуждениям об этом можно отнести и интервью с Павлом Олехновичем [5], возглавляющего один из ведущих НПЗ Польши.

На вопрос «как оценивается ситуация на рынке углеводородного сырья» его ответ прост: «В мире производится все больше энергии, а значит, требуется больше сырья. Но его источники нельзя назвать неисчерпаемыми. Наблюдается практически повсеместное сокращение объемов разведанных запасов углеводородов,

а также неудовлетворительный темп геолого-разведочных работ».

В России динамика увеличения нефтедобычи замедляется, даже прогнозируется ее скорое падение [6]. Ведущие страны в нефтедобыче Персидского залива не дают полные сведения о своих месторождениях и извлекаемых запасах. Последние открытия нефтяных месторождений в Бразилии и не до конца изученные запасы нефтенасыщенных песков в Канаде дают надежду, что ситуация с общемировыми запасами не такая уж плохая.

Многие добывающие компании мира рассматривают тяжелые сорта нефти и битумов как стратегический резерв. Их добыча представляет интерес даже в настоящее время, так как добыча «черного золота» в мире упала впервые за последние пять лет.

Опубликованный компанией British Petroleum ежегодный статистический отчет сообщает о сокращении производства нефти в мире на 0,2% или до 81,533 млн баррелей в сутки, и эта тенденция будет продолжаться. В Южной и Центральной Америке добыча легкой нефти снизилась на 3,6%, в Мексике — на 7,6%, на Норвежском участке Северного моря — на 7,7%. Значительно ухудшились показатели главного нефтедобывающего региона планеты — Ближнего Востока — на 1,5%, при этом Саудовская Аравия сократила объем добычи нефти на 4,1%.

Положительные результаты получены в Анголе (20,7%) — это высокодоходный проект, в Канаде (3,6%), США (0,4%), Иране (0,4%), России (2,2%). Но в первой половине 2008 года и в Российской Федерации появилась тенденция падения объемов производства нефти. Дело в том, что месторождения в Западной Сибири, дающие сегодня 70% российской нефти, вошли в фазу естественного снижения ее добычи, а полномасштабная добыча нефти из новых месторождений в Восточной Сибири и на Каспии еще не началась. Кроме того, структура и качество остаточных запасов стремительно ухудшаются, возрастает обводненность пластов. Поисково-разведочное бурение в России, начиная с 1990-х годов, остается на низком уровне. Этому способствуют также высокие темпы роста себестоимости геолого-разведочных работ (ГРП). Сложившаяся ситуация чревата тем, что в ближайшие годы будет невозможно поддерживать достигнутый уровень добычи нефти, а в дальнейшем можно ожидать постепенное его снижение.

Поэтому наряду с освоением остаточных запасов нефти, новыми технологиями ведущие

нефтяные компании рассматривают тяжелые нефти как стратегический резерв. Их интенсивное освоение могло бы существенно увеличить производство энергоносителей и частично обеспечить энергетические потребности в будущем.

Каковы же геологические запасы этого углеводородного сырья в мире? По данным Французского института нефти запасы тяжелых углеводородов всех категорий оцениваются в 4,7 трлн баррелей нефтяного эквивалента. Из них около 1 трлн баррелей (135 млрд т) являются извлекаемыми, что примерно равно мировым ресурсам обычно добываемой нефти в настоящее время.

Тяжелые нефти встречаются в разных регионах планеты. Однако самые крупные месторождения обнаружены на Американском континенте: в Венесуэле, в рыхлых песках долины реки Ориноко (1,3 трлн баррелей) и в битуминозных песках канадской провинции Альберта (2 трлн баррелей). Средняя добыча в этих двух районах сегодня достигла 1,5 млн баррелей, или 74 млн т в год. Значительными запасами тяжелых нефтей располагают Мексика и Бразилия, а также страны Ближнего Востока и Россия. Однако в этих регионах они осваиваются в очень малых масштабах, так как основным объектом разработки являются традиционные углеводороды. По информации Международного энергетического агентства с 2001 по 2030 г. только инвестиции на Американском континенте составят 140 млрд долл.

Благодаря наличию битуминозных песков и технологии их переработки на специальных заводах Канада вышла на второе место после Саудовской Аравии по разведанным извлекаемым запасам углеводородов. В настоящее время в Канаде добывается 2,6 млн баррелей нефти в сутки, из них 1,3 млн баррелей из обычной нефти и 1,3 млн баррелей из нефтяных песков. Согласно прогнозу Союза канадских нефтепромышленников к 2020 году этот показатель достигнет 4,5 млн баррелей в сутки, или 200–245 млн т в год. Из них на долю нефтеносных песков придется 80–90% добычи углеводородов. Власти Канады рассчитывают, что к 2015 году инвестиции в нефтяную промышленность составят 94 млрд канадских долларов. Этот поток инвестиций превратит долину реки Альберта, где находятся битуминозные пески, в символ энергетического и сырьевого богатства Канады.

Канадцы с гордостью показывают объекты, где добывается нефть из битуминозных песков, и залежи тяжелой нефти. Наша делегация воочию

в этом убедилась, когда посетила Альберту в далекие 1980-е годы. Они ничего не скрывали от нас, так как знали, что мы далеко отстаем от разработки месторождений с тяжелыми нефтями и чтобы дойти до их уровня производства, нам потребуются десятилетия.

Рентабельность разработки битуминозных песков, как считают специалисты банка Citibank, целесообразна только тогда, когда цены на нефть не опускаются ниже 40 долларов за баррель. В разработке нефтеносных песков Канады участвуют многие компании из США, Норвегии, Франции, России (ЛУКОЙЛ) и др. Ведутся активные работы по разработке месторождений с тяжелыми нефтями в Венесуэле. Национальная компания PdVSA заканчивает в 2008 г. количественную оценку и международную сертификацию залежей тяжелых нефтей в бассейне реки Ориноко. По заявлению представителей правительства Венесуэлы собирается занять в мире первое место по разведанным извлекаемым запасам нефти, которые, благодаря проведенным геолого-разведочным работам, достигнут 316 млрд баррелей (42,7 млрд т). В настоящее время в бассейне реки Ориноко добывается 482 тыс. баррелей тяжелой и сверхтяжелой нефти в сутки (65 тыс. т), и этот показатель добывающие компании собираются увеличить до 600 тыс. баррелей (81 тыс. т) в сутки. После национализации нефтяной промышленности и ухода из страны ряда транснациональных компаний добычу здесь ведут созданные в июне 2007 года совместные предприятия PdVSA и Total, British Petroleum, StatoilHydro, ChevronTexaco.

ChevronTexaco является мировым лидером в области внедрения технологии с паротепловым воздействием на пласты, с помощью которой она добывает сотни тысяч баррелей нефти в Индонезии (о. Суматра) и США. Компания собирается запустить аналогичный проект на одном из гигантских месторождений на Ближнем Востоке (ОАЭ). По имеющимся сведениям ChevronTexaco рассчитывает на создание совместного предприятия с «Татнефтью» по добыче и переработке битуминозной нефти в Татарстане. В целом по Татарстану объем добычи нефти составил в 2007 г. почти 32 млн т в год. Одна из основных задач — закрепиться на достигнутом уровне добычи нефти за счет тяжелой нефти.

Нефть на месторождениях республики является преимущественно высокосернистой, высоковязкой и тяжелой. Запасы высоковязких нефтей Татарстана оцениваются в 1,4–1,7 млрд т. Геологи советских времен называли еще большую цифру — 2,1 млрд т. Но пока доказанные

ресурсы природных битумов в Волго-Уральской провинции составляют порядка 10,4 млрд т, а по всей Российской Федерации — 12–15 млрд т. Из других районов наиболее перспективными являются Республика Башкортостан, Самарская, Оренбургская, Ульяновская области, Пермский и Краснодарский края.

Вовлечение в промышленную разработку месторождений природных битумов и высоковязких нефтей, где имеется развитая инфраструктура и потребители углеводородов, смогло бы компенсировать падение уровня добычи нефти по всей стране. Впервые в России «Татнефть» с помощью парогравитационного дренажа (технология SAGD) начала разработку Ашальчинского битумного месторождения. Эта технология представляет собой бурение двух параллельных наклонно-направленных стволов скважин с выходом обоих стволов в противоположную от начальных стволов сторону и закачкой по ним пара высоких температур, то

есть паротепловое воздействие на пласт по всей длине горизонтальных скважин. В целом проект освоения залежей с битуминозными нефтями помимо бурения скважин предусматривает строительство нефтеперерабатывающего завода и другой инфраструктуры и является весьма капиталоемким. Поэтому «Татнефть» заявила о своем намерении пригласить зарубежных инвесторов. В результате 27 сентября 2007 года было заключено соглашение с Royal Dutch Shell. Кроме того, Татарстан рассматривает предложение по освоению битумных месторождений американской компанией ChevronТехасо, а так же норвежскими нефтяными компаниями.

Большой вклад в изучение и исследование проблем разработки месторождений высоковязких нефтей и битумов вносят известные ученые, мои коллеги — Р. Х. Муслимов, Р. Н. Дияшев, З. А. Янгуразова, Р. М. Ахунов, Е. А. Горшенина, А. А. Липаев, Г. Г. Вахитов и др. [8–10], за что автор выражает им свою признательность.

Литература

1. Хисамов Р. С., Фролов А. И., Ибатуллин Р. Р. и др. Первые результаты опытно-промышленных работ по паротепловому воздействию на пласт на Ашальчинском месторождении // Нефтяное хозяйство. — 2008. — № 7.
2. Андрианов В. Не утонуть в «третьей волне» // Нефтяное хозяйство. — 2008. — № 8.
3. Щелкачев В. Н. Важнейшие принципы нефтеразработки. 75 лет опыта. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004.
4. Муслимов Р. Х. Отзыв на книгу В. Н. Щелкачева «Важнейшие принципы нефтеразработки». — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004.
5. Олехнович П. Своя нефть // Нефть России. — 2008. — № 8.
6. Арбузов В. В. Проблемы качества и надежности функционирования нефтегазового комплекса России // Проблемы и управление нефтегазовым комплексом. — 2008. — № 10.
7. Гарушев А. Р. Анализ современного состояния методов добычи высоковязких нефтей и битумов в мире // Нефтепромысловое дело. — 2008. — № 10.
8. Дияшев Р. Н. О тенденциях применения МУН в мире: Уроки для использования при добыче высоковязких нефтей карбона на землях Татарстана // Вестник ЦКР Роснедра. — 2008. — № 5.
9. Янгуразова З. Я., Ахунов Р. М., Горшенина Е. А. Освоение запасов и ресурсов природных битумов в республике Татарстан // Вестник ЦКР Роснедра. — 2008. — № 5.
10. Липаев А. А., Заверюхина Е. В. Проблемы разработки месторождений высоковязких нефтей и природных битумов. Подготовка инженерных кадров // Вестник ЦКР Роснедра. — 2008. — № 5.
11. Вахитов Г. Г. Нефтедобывающая промышленность России: вчера, сегодня, завтра. Опыт разработки месторождений углеводородов в 1950–2008 гг. — М.: ВНИИОЭНГ, 2008.

A.R. Garushev

High-viscosity Crude Oils and Bitumen Key Role as a Hydrocarbon Source in the Future

Закономерности изменения силы тяжести, связанные с движением пластовых вод при эксплуатации подземных хранилищ газа

С. А. Серкерев, И. И. Полин, А. В. Сорокин
 ЗАО «Гравirazведка» (г. Москва),
 РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В работе рассмотрена методика определения и изучения гравитационного влияния, связанного с движением пластовых вод при закачке и отборе газа в процессе эксплуатации подземных хранилищ газа, созданных в водоносных пластах.

На примере Щелковского ПХГ определены значения возможных вариаций силы тяжести, от двух горизонтов хранения газа Щелковского ПХГ, связанных с движением пластовой воды при закачке и отборе газа в процессе эксплуатации ПХГ. Показано, что эти значения гравитационного поля могут быть больше 13 мкГал и их можно уверенно измерить. Показано также, что по изменению этих вариаций во времени уверенно можно определить границу ГВК. Рассмотрены пути применения вариаций силы тяжести при мониторинге эксплуатации ПХГ и возможности определения по ним путей утечки газа.

При закачке и отборе газа из подземных хранилищ газа (ПХГ) меняется давление в пластах и при водонапорном режиме эксплуатации происходит движение пластовой воды в пластах — при закачке газа отодвигается от центральной части, что приводит к увеличению радиуса контура газовойодяного контакта (ГВК), при отборе газа приближается к центру (к скважинам отбора газа), что приводит к уменьшению радиуса контура ГВК. Таким образом, газовойодяной контакт периодически то расширяется, то сжимается. В зависимости от этого периодически меняется масса воды в зонах закачки и отбора газа из пластов.

С изменением массы воды в пластах связаны соответствующие изменения силы тяжести на дневной поверхности. По закономерностям изменения гравиметрического поля на поверхности Земли можно изучить закономерности движения пластовой воды, определить положение ГВК в данный момент времени, использовать при мониторинге эксплуатации ПХГ. Потому очень важны определение и изучение вариаций силы тяжести, связанных с явлением движения пластовой воды при эксплуатации ПХГ. Для определения гравитационного влияния, связанного с движением пластовой воды при закачке и отборе газа в процессе эксплуатации ПХГ, воспользуемся известными данными Щелковского ПХГ.

На рис. 1 показано перемещение границы ГВК при отборе газа из Нижнешигровского пласта Щелковского ПХГ, в сезон работы 1996–1997 годов (рисунок взят из работы [2]).

На рисунке обозначены линиями: 1 — положение контура питания, положения границы ГВК; 2 — в начале отбора, 3 — в конце отбора

газа. Другие замкнутые линии соответствуют изогипсам пласта. Вершина купольной части пласта находится в точке с координатами 5 км и 5 км. Из рисунка видно, что за промежуток времени от начала отбора до конца отбора газа из пласта граница ГВК переместилась в горизонтальном направлении в среднем от 200 до 280 м. Для расчетов примем, что ширина зоны перемещения ГВК $2\Delta l = 0,24$ км или половина этого расстояния $\Delta l = 0,12$ км.

Из рисунка видно, что структура является продолговатой, она вытянута в северо-западном направлении. Для аппроксимации формы границы ГВК проведем оси x и y в горизонтальной плоскости таким образом, как это показано на рис. 1: ось x направлена в крест простирания

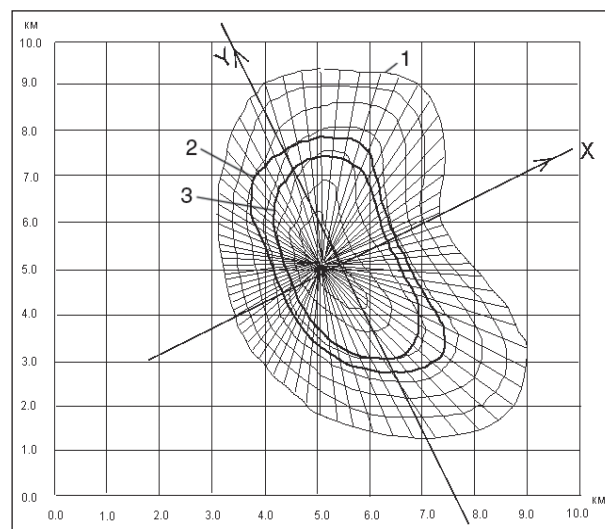


Рис. 1. Схема перемещения контура ГВК при отборе газа из пласта Щелковского ПХГ [2]

структуры, ось y — перпендикулярно ей. Начало координат несколько смещено вправо от точки, аппроксимирующей вершину купольной части структуры.

Нижнещигровский горизонт содержит несколько прослоек глинных пачек, которые являются объектами хранения газа. Мощность объектов хранения газа не превышает 18 м. Глубину залегания залежи газа можно принять равной 870 м. Средняя величина открытой пористости равна 0,28. Полость хранения газа в плане имеет продолговатую форму. Ее можно аппроксимировать четырьмя узкими телами шириной $2\Delta l = 0,24$ км, как это показано на рис. 2: двумя — расположенными параллельно в северо-западном направлении, длиной $2l = 5,2$ км ($l = 2,6$ км), находящимися симметрично от начала координат на расстоянии 1,3 км, и двумя — перпендикулярными им, длиной 2,6 км, расположенными на расстоянии 5,2 км друг от друга.

Для правильного выбора формулы тела, аппроксимирующего границу ГВК, рассмотрим три вида источников поля, наиболее близко подходящих к реальной границе, — это ограниченная по длине материальная горизонтальная линия, бесконечная горизонтальная материальная линия и бесконечная горизонтальная полоса.

Силы притяжения от этих источников определяются по выражениям [3, 4]:

ограниченная по длине горизонтальная материальная линия

$$V_z(x) = 2G\lambda \frac{h}{x^2 + h^2} \frac{l}{\sqrt{x^2 + h^2 + l^2}}, \quad (1)$$

где G — гравитационная постоянная; λ — линейная плотность; h — глубина залегания; l — половина длины линии;

бесконечная горизонтальная материальная полоса

$$V_z(x) = 2G\mu \left(\arctg \frac{x + \Delta l}{h} - \arctg \frac{x - \Delta l}{h} \right), \quad (2)$$

где μ — поверхностная плотность;

бесконечная горизонтальная материальная линия

$$V_z(x) = 2G\lambda \frac{h}{x^2 + h^2}. \quad (3)$$

Для выбора формы источника поля найдем по формулам (1)–(3) влияние одной длинной боковой части границы ГВК с началом координат в центре бокового тела. При этом $l = 2,6$ км; $h = 0,87$ км, мощность газового этажа горизонта $\Delta h = 15$ км, половина ширины границы $\Delta h = 0,12$ км. В формулах (1) и (3)

$$2G\lambda = 2G\sigma S.$$

Здесь эффективная плотность

$$\sigma = m(\sigma_v - \sigma_r), \quad (4)$$

площадь сечения границы

$$S = 2\Delta l \Delta h,$$

где m — пористость пород; σ_v и σ_r — плотности пластовых воды и газа.

Тогда при указанных выше значениях параметров при $\sigma_v = 1$ г/см³ и $\sigma_r = 0,068$ г/см³ получим

$$2G\lambda = 12,48 \text{ мкГал/км}. \quad (5)$$

В формуле (2) значение $\mu = \sigma \Delta h$, поэтому

$$2G\mu = 52 \text{ мкГал}. \quad (6)$$

При этих значениях коэффициентов и $l = 1,3$ км, $h = 0,87$ км выражения (1)–(3) примут вид

$$V_z(x) = 12,48 \frac{0,87}{x^2 + 0,757} \frac{2,6}{\sqrt{x^2 + 7,517}}, \quad (7)$$

$$V_z(x) = 52 \left(\arctg \frac{x + 0,12}{0,87} - \arctg \frac{x - 0,12}{0,87} \right), \quad (8)$$

$$V_z(x) = 12,48 \frac{0,87}{x^2 + 0,757}. \quad (9)$$

В этих формулах x и h нужно брать в километрах, тогда $V_z(x)$ получится в микрогалах.

Результаты вычислений по этим формулам в микрогалах приведены в табл. 1.

Из анализа данных этой таблицы видно, что результаты вычислений по трем разным формулам довольно хорошо совпадают друг с другом и особенно по формулам (8) и (9). Расхождения в значениях, найденных по формуле (7) и по формулам (8) и (9), также малы (меньше или равно 0,7 мкГал), что является следствием малых размеров зоны ГВК и относительно большого значения глубины залегания Нижнещигровского пласта. Поэтому дальнейшие расчеты можно провести по одной наиболее простой формуле

Табл. 1. Сравнение результатов вычисления силы притяжения по формулам (7)–(9)

X, км	Результаты вычислений по формулам		
	(7)	(8)	(9)
0	13,59	14,25	14,34
0,5	10,05	10,78	10,78
0,8	7,08	7,79	7,78
1	5,51	6,20	6,18
1,5	3,00	3,62	3,61
2	1,75	2,29	2,28
3	0,71	1,11	1,11

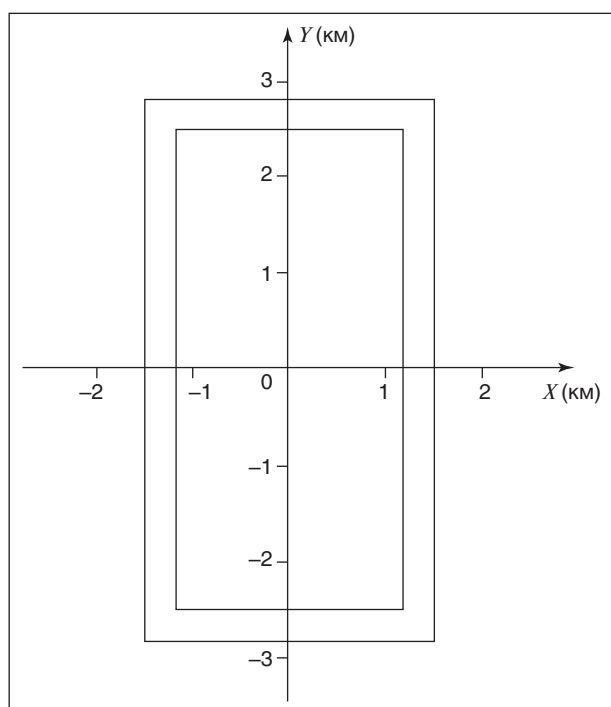


Рис. 2. Схема аппроксимации контура ГВК модельными телами

(3) или (9). С ее применением оценим влияние границы ГВК при смещении ее от начального положения на 0,24 км. Примем за основу схему, показанную на рис. 2 с началом координат, соответствующим этой схеме.

Влияние двух основных частей границы ГВК — двух полос, расположенных от начала координат справа и слева по оси X на расстоянии $\pm 1,3$ км — можно оценить по формуле

$$V_z(x)_1 = 10,86 \left[\frac{1}{(x+1,3)^2 + 0,76} + \frac{1}{(x-1,3)^2 + 0,76} \right]. \quad (10)$$

Влияние двух боковых тел, отстоящих от начала координат по оси Y на расстоянии $\pm 2,6$ км, можно определить по формуле

$$V_z(x)_2 = 12,48 \left\{ \frac{0,87}{x^2 + 2,6^2 + 0,87^2} + \frac{0,87}{x^2 + (-2,6)^2 + 0,87^2} \right\} = \frac{21,72}{x^2 + 7,52}. \quad (11)$$

В формулах (10) и (11) значения X нужно брать в километрах, тогда результат получится в микрогалах. Найденные по ним значения силы притяжения в микрогалах приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что влияние смещения воды по пласту при закачке газа Нижнещигровского горизонт Щелковского ПХГ может дойти до 18 мкГал.

Рассмотрим теперь такое же влияние нижнего Рязского горизонта, в котором также хра-

нится газ в Щелковском ПХГ. Рязский горизонт расположен на глубине 1156–1200 м. В качестве глубины залегания примем значение 1,17 км. Мощность газового этажа $\Delta h = 13$ м.

Из-за отсутствия других сведений по движению ГВК в Рязском горизонте в качестве других данных при расчетах примем те же, что и выше, которые относятся к Нижнещигровскому горизонту. В любом случае точные сведения должны мало отличаться от принимаемых.

С учетом этих данных таким же образом, как и выше, для определения значений гравитационного поля от движения границы ГВК под действием закачки и отбора газа из пластов Рязского горизонта получим следующие выражения:

$$V_z(x)_1 = 12,65 \left[\frac{1}{(x-1,3)^2 + 1,37} + \frac{1}{(x+1,3)^2 + 1,37} \right], \quad (12)$$

$$V_z(x)_2 = 25,3 \frac{1}{x^2 + 8,13}. \quad (13)$$

При получении этих формул учтено, что $2G\lambda = 10,81$ мкГал/км, $h = 1,17$ км, $\Delta h = 13$ м, $\Delta l = 0,12$ км, $m = 0,28$, $\sigma = m(\sigma_g - \sigma_r) = 0,26 = 0,26$ г/см³.

Результаты вычислений по этим формулам (12) и (13) в микрогалах приведены в табл. 3.

Суммарное влияние движения границы ГВК двух горизонтов Щелковского ПХГ — Нижнещигровского и Рязского приведены ниже в табл. 4. Значения даны в микрогалах.

По полученным данным, приведенным в табл. 2–4, соответствующим движению пластовой воды в зоне ГВК в процессе эксплуатации ПХГ, можно отметить следующее.

Функция $V_z(x)_2$ в силу большей удаленности соответствующих частей границ от центрального профиля имеет небольшие значения — порядка трех микрогал и меньше. Они имеют максималь-

Табл. 2. Значения гравитационного поля, найденные по формулам (10) и (11)

$ x $, км	$V_z(x)_1$	$V_z(x)_2$	$V_z(x)_1 + V_z(x)_2$
0	8,88	2,89	11,77
0,2	9,13	2,87	12,00
0,5	10,49	2,80	13,29
0,6	11,18	2,76	13,94
0,8	12,88	2,66	15,54
1,0	14,62	2,55	17,17
1,3	15,79	2,36	18,13
1,5	14,89	2,22	17,11
2,0	9,64	1,88	11,52
2,5	5,65	1,58	7,23
3	3,53	1,31	4,84

Табл. 3. Значения гравитационного поля, найденные по формулам (12) и (13)

$ x $, км	$V_z(x)_1$	$V_z(x)_2$	$V_z(x)_1 + V_z(x)_2$
0	8,26	3,11	11,37
0,2	8,39	3,10	11,49
0,6	9,34	2,98	12,32
0,8	10,00	2,88	12,88
1,0	10,56	2,77	13,33
1,3	10,79	2,58	13,37
1,5	10,34	2,44	12,78
2,0	7,83	2,08	9,91
2,5	5,30	1,76	7,06
3	3,61	1,48	5,09

ные значения в начале координат, а дальше медленно убывают. По ним определить положение ГВК трудно. Только в случаях, когда профиль наблюдений находится вблизи ГВК или пересекает эту границу, значения гравитационного поля можно использовать для определения положения ГВК. К этому случаю относятся значения аномалии $V_z(x)_1$.

Значения $V_z(x)_1$ имеют четкий максимум над границей ГВК, вернее над серединой зоны движения воды к скважине при отборе газа из пласта и от скважины при закачке газа в пласт. Значения $V_z(x)_1$ довольно значительные, в рассматриваемом случае Щелковского ПХГ могут доходить до 31 мкГал и их легко измерить.

Что же касается рассматриваемых двух горизонтов, то Рязский горизонт залегает глубже и этаж газоносности в нем меньше. Поэтому его влияние на общее поле в зоне ГВК меньше, но значения $V_z(x)_1$ от Рязского горизонта также имеют максимальное значение над центром

Табл. 4. Значения гравитационного поля от движения границы ГВК в Нижнещигровском и Рязском горизонтах

$ x $, км	Горизонт		Суммарное влияние
	Нижнещигровский	Рязский	
0	11,77	11,37	23,14
0,2	12,00	11,49	23,49
0,6	13,94	12,32	26,26
0,8	15,54	12,88	28,42
1,0	17,17	13,33	30,50
1,3	18,13	13,37	31,50
1,5	17,11	12,78	29,89
2,0	11,52	9,91	21,43
2,5	7,23	7,06	14,29
3	4,84	5,09	9,93

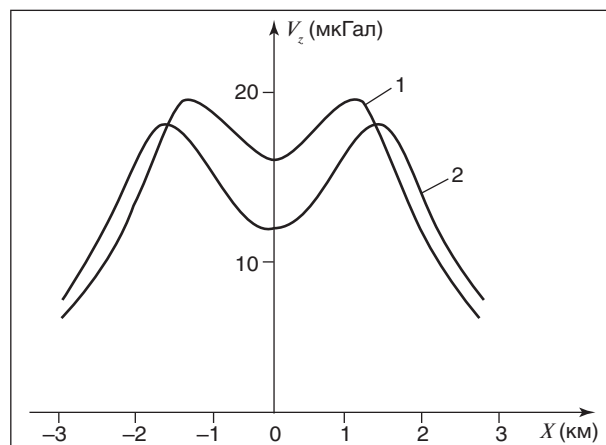


Рис. 3. Значения гравитационного поля, связанные с перемещением границы ГВК

этой зоны и по ним также можно определить положение ГВК.

Основной причиной изменения силы тяжести на дневной поверхности, вызванной процессами эксплуатации ПХГ, является изменение массы в пластах хранения газа, а именно при закачке газа увеличивается давление в пласте, которое под напором газа отодвигает воду от скважины закачки. При этом в поровом пространстве пласта объем, занимаемый более тяжелой водой, будет замещен легким газом. При отборе газа, наоборот, вода будет двигаться к эксплуатационной скважине, контур ГВК будет снижаться, объем, занимаемый газом, будет замещен водой. При периодических процессах закачки и отборе газа также периодически будет двигаться и граница ГВК. С этим процессом будет связано и движение по горизонтали точки максимума вариаций силы тяжести. Такой пример иллюстрирован на рис. 3, на котором показаны кривые изменения силы тяжести, возникающие на поверхности наблюдений при движении границы ГВК в Нижнещигровском горизонте с точки $x = 1$ км (кривая 1) на 300 м в точку с координатами $x = 1,3$ (кривая 2) или наоборот.

Из рис. 3 видно, что с удалением контура ГВК амплитуда вариаций силы тяжести уменьшается, но точка максимума аномалии сохраняется, и она двигается согласно движению ГВК.

В общем газовая полость ПХГ, созданная в водоносном пласте, и окружающая ее вода находятся в постоянном взаимодействии и образуют сложную систему. При закачке газа давление в газовой полости увеличивается. Под влиянием этого давления вода отходит от газовой полости и, фильтруясь, уходит в другую часть пласта. После закачки газа в период простоя хранилища движение воды продолжится, но уже не так

сильно, как в начальный период. Это связано с падением давления газа, которое ушло на расширение газовой полости, в том числе и на увеличение размеров контура ГВК. С началом отбора газа после некоторого опоздания происходит обратное движение воды и под напором окружающей воды газовая полость начинает сжиматься, и вода займет свое первоначальное положение.

Этот процесс продолжится и в последующий период простоя хранилища, пока вода не займет своего первоначального положения. В период новой закачки газа этот процесс начнется сначала, и таким образом продолжится цикл за циклом. Результаты этих процессов зависят от массы газа и давления, под которым закачивают газ, от формы и размеров полости хранения и от фильтрационных свойств среды.

В целом процесс движения пластовых вод при эксплуатации ПХГ является более сложным. Во-первых, вода за границей ГВК движется не сплошным фронтом. Закачанный в пласт газ, всплывая к кровле пласта, двигает больше всего пластовые воды в зонах, близких к кровле. Во-вторых, не вся вода и не весь газ из порового пространства пластов приходит в движение. Некоторая часть воды остается в порах в газоносной части пласта и характеризуется остаточной водоносностью. Аналогично часть газа остается в водоносной зоне пласта и характеризуется остаточной газоносностью. В-третьих, часть газа по скрытым более проницаемым каналам и трещинам может уходить из пластов хранения на периферию и не участвовать в движении пластовых вод. Часть газа, всплывая к кровле пласта, может образовывать отдельные независимые газовые полости. Кроме того, на закономерности движения ГВК в пластах хранения газа оказывает влияние неизвлекаемый и постоянно присутствующий в хранилище буферный газ.

Из всех этих причин влияние остаточного в пласте газа будет незначительным, так как основное влияние на движение ГВК оказывает давление закачиваемого в пласт газа. Относительно большое влияние оказывает количество воды в пласте хранения газа. Оно прямо пропорционально коэффициенту водоносности и мощности пласта. Мощности пластов Нижнещигровского и Ряжского горизонтов Щелковского ПХГ при расчетах гравитационного поля выше были учтены. Не было учтено только влияние коэффициента водонасыщенности пластов, от которого зависит общее количество воды в пласте хранения газа.

Коэффициент водонасыщенности пласта хранения газа Нижнещигровского горизонта Щелковского ПХГ равен 0,425 [2]. Принимая такое же значение этого коэффициента для Ряжского горизонта и умножая на это число даные табл. 4, получим значения силы тяжести, связанные с влиянием слоя воды в зоне движения границы ГВК, уточненные на величину коэффициента водоносности пластов. Получаемые значения будут меньше чисел, приведенных в табл. 4, в 0,425 раза. После такого умножения суммарные значения силы тяжести, приведенные в табл. 4, изменятся от 4,22 мкГал (минимальное значение при $x = 3,0$ км) до 13,39 мкГал (максимальное значение, $x = 1,3$ км). В начале координат при $x = 0$ получим 9,38 мкГал.

При закачке газа вода отходит от скважины, получаемые значения силы тяжести будут уменьшаться, изменения будут отрицательными. При отборе газа вода будет прибывать к центру и получаемые изменения гравитационного поля будут положительными. Поэтому изменения силы тяжести за сезон закачки и отбора газа будут иметь колебательный характер. По некоторым источникам глубина залегания глинистых пород Нижнещигровского горизонта, в которых хранят газ, меньше [2], чем принятое выше значение $h = 0,87$ км. Это еще больше увеличит значение силы тяжести.

Таким образом, полученные значения вариаций достигают значительных величин, и поэтому их можно уверенно измерить при высокоточных гравиметрических работах. Это дает возможность построить надежные карты изменения вариаций на дневной поверхности. По закономерностям их изменения во времени, применяя разработанную нами методику их обработки и интерпретации, уверенно можно определить границу ГВК в данный момент времени и определить пути утечки газа.

Выводы

1. Рассмотрена методика определения и изучения гравитационного влияния, связанного с движением пластовых вод при закачке и отборе газа в процессе эксплуатации подземных хранилищ газа, созданных в водоносных пластах.
2. На примере Щелковского ПХГ подобраны модельные источники и поля силы тяжести, аппроксимирующие зону движения воды при эксплуатации ПХГ.
3. Определены значения возможных вариаций силы тяжести, от двух горизонтов хранения газа Щелковского ПХГ, связанных с указанным процессом движения пластовой воды.

Показано, что эти значения гравитационного поля могут быть больше 13 мкГал. Показано также, что по изменению этих вариаций во времени уверенно можно определить границу

ГВК. Рассмотрены пути применения вариаций силы тяжести при мониторинге эксплуатации ПХГ и возможности определения по ним путей утечки газа.

Литература

1. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Розенберг Г. Д. Нефтегазовая гидромеханика. — М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. — 554 с.
2. Лурье М. В. Механика подземного хранения газа в водоносных пластах. — М.: Нефть и газ, 2001. — 350 с.
3. Серкеров С. А. Гравиразведка и магниторазведка в нефтегазовом деле. — М: Нефть и газ, 2001. — 512 с.
4. Серкеров С. А. Гравиразведка и магниторазведка. — М.: Недра, 1999. — 437 с.

S.A. Serkerov, I.I. Polyn, A.V. Sorokin

Gravitation Force Changing Regularities, Connected with Reservoir Water Motion while Gas Underground Storages Exploitation

This article deals with the method for testing and researching gravitation influence, which is connected with reservoir water motion when injecting and withdrawing gas, which occurs at exploitation of underground gas storages (UGS) made in water reservoirs.

As an example the levels of gravitation force potential variations from two storage formations, connected with reservoir water motion when injecting and withdrawing gas, which occurs at exploitation of underground gas storages, were determined for Scholcovo UGS. It was demonstrated, that the levels of gravitation force can be as much as 13 μ Gal and can be easily measured. It was also shown, that by measuring this variations time change the boarder of water-gas-contact can be steadily determined. The ways for applying of gravitation force variations when UGS exploitation monitoring were considered and the possibilities for determination gas leakages using this variations were also concerned.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

Кислотная композиция для увеличения продуктивности скважин низкопроницаемых терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов

М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков, М. М. Мухин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследовано влияние этилендиаминтетраацетата натрия на осадкообразующие свойства кислотных композиций на основе плавиковой кислоты. Лабораторные испытания показали, что введение этилендиаминтетраацетата натрия в кислотные растворы улучшает функциональные свойства таких составов и увеличивает диапазон их применения.

Проблемы, связанные с проведением кислотных обработок в песчаных коллекторах с большим содержанием карбонатов, сопряжены в первую очередь с высокой вероятностью выпадения малорастворимых или нерастворимых осадков в результате реакции между кислотой и минералогическими составляющими такого продуктивного пласта. Образовавшиеся нежелательные осадки способны приводить к закупорке пор, что, в свою очередь, может привести к резкому снижению продуктивности добывающей скважины.

При кислотной обработке песчаников с помощью фтористоводородной кислоты или ее аналогов образование ряда осадков практически неизбежно. Величина ущерба, наносимого продуктивности скважины, зависит от количества выпавших осадков. Однако этот фактор может контролироваться введением хелатного агента в кислотную композицию.

Таким образом, при использовании хелатных соединений улучшаются технические характеристики рабочей жидкости, а эффект от обработки становится более значительным.

Данная статья призвана показать влияние комплексона на реакционную способность кислотной композиции относительно различных пород, а также положительное влияние хелатного агента на осадкоудерживающую способность раствора.

Испытания проводились при различных условиях и разных концентрациях комплексообразующего агента.

Грязевая кислота представляет собой смесь соляной и фтористоводородной кислот, при различной их концентрации. Обычно эти концентрации не превышают 12% для HCl и 3% для HF [1].

Использование смеси кислот вызвано необходимостью, так как фтористоводородная (плавиковая) кислота предназначена для разрушения силикатных породообразующих минера-

лов, в частности глин и полевых шпатов, однако отличительной ее особенностью является образование многочисленных продуктов реакции, большинство из которых по мере повышения pH отработанной кислоты (во время расходования кислоты) могут выпадать в качестве нерастворимых или малорастворимых осадков. Применение же соляной кислоты в смеси с плавиковой кислотой помогает поддерживать pH в нужном интервале (ниже граничного значения, которое обычно не должно превышать $\text{pH} = 2$). Необходимо избегать выпадения нежелательных осадков, поскольку они могут свести на нет или ухудшить состояние матрицы пласта после кислотной обработки из-за дополнительной закупорки поровых каналов [2].

Однако надо учитывать, что при наличии определенных специфических параметров пласта, таких как высокая температура, низкая проницаемость, определенный минералогический состав пород, применение обычной грязевой кислоты невозможно, а предпочтительнее применение специальной грязекислотной композиции, которая препятствует выпадению продуктов реакции кислоты с породой [3].

Для приготовления такой кислотной композиции было предложено использовать бифторидфторид аммония в смеси с соляной кислотой, в качестве кислотных агентов, и добавкой этилендиаминтетраацетата натрия («Трилон-Б»), в качестве комплексообразующего агента [4].

Растворяющую способность кислотного состава по отношению к различным компонентам пласта (глины, карбонаты, кварц) определяли по стандартным методикам, применяемым в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

Для имитации компонентов пород в экспериментах применялись образцы пород: глины — высушенная бентонитовая глина Зарянского месторождения; карбонаты — мраморные кубики; кварц — полые кварцевые цилиндры.

Образцы породы (глина, карбонат, кварц), подготовленные к испытанию, взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

После проведения испытаний образцы снова взвешивались и определялась потеря массы образцов.

Скорость реакции кислоты с породой, характеризующую эффективность кислотной обработки, определяли по формуле

$$V = \frac{\Delta m}{St/1000}, \quad (1)$$

где V — скорость реакции, г/(м²·ч); Δm — убыль массы образца в результате реакции, г; S — площадь поверхности образца, см²; t — время реакции, ч.

Для простоты вычислений за площадь бентонитовой глины была принята постоянная величина, являющаяся средней для данного типа пород, равная 800 см² на 1 г глины.

Влияние комплексообразующего агента на осадкоудерживающую способность кислотного состава по отношению к карбонатам оценивалось по количеству образовавшегося осадка, оставшегося на фильтре после фильтрации прореагировавшего раствора кислоты. При фильтрации раствора с хорошими осадкоудерживающими свойствами начальная масса фильтра оставалась практически неизменной, либо, если она изменялась, то масса отфильтрованного осадка была мала по отношению к количеству съеденной породы.

Осадкоудерживающая способность раствора определялась по формуле

$$q = 100 - ((\Delta m_{\phi} \cdot 100) / \Delta m_o), \quad (2)$$

где q — осадкоудерживающая способность, %; Δm_{ϕ} — масса образовавшегося осадка, осевшего на фильтре, г; Δm_o — убыль массы образца в результате реакции, г.

Все реакции проводились при 95°C.

Исследовано влияние «Трилона-Б» на скорость реакции кислотной композиции с различными составляющими продуктивного пласта. Все исследования проводились в сравнении с обычной грязевой кислотой, процентное содержание компонентов которой составляет HF — 0,5% и HCl — 3%. Кислотные составы 1, 2, и 3 представляют собой смесь бифторидфторида аммония, соляной кислоты и этилендиаминтетраацетата натрия. Концентрация бифторидфторида аммония бралась из расчета получения в растворе эквивалентного количества плавиковой кислоты, как в грязевой кислоте, рассматриваемой для сравнения. Во всех трех кислотных композициях содержание соли аммония является одинаковым. Концентрация комплексона в растворе растет от состава 3 к составу 1, а количество соляной кислоты в этих растворах бралось из расчета поддержания pH состава в кислотном диапазоне.

Результаты исследований для различных пород представлены на рис. 1–3.

Рис. 1 показывает зависимость изменения скорости реакций рассматриваемых кислот от времени, при взаимодействии этих кислот с кварцевой составляющей коллектора при температуре 95°C.

Из приведенных выше данных видно, что взаимодействие грязевой кислоты с кварцевой породой приводит к возрастанию скорости ре-

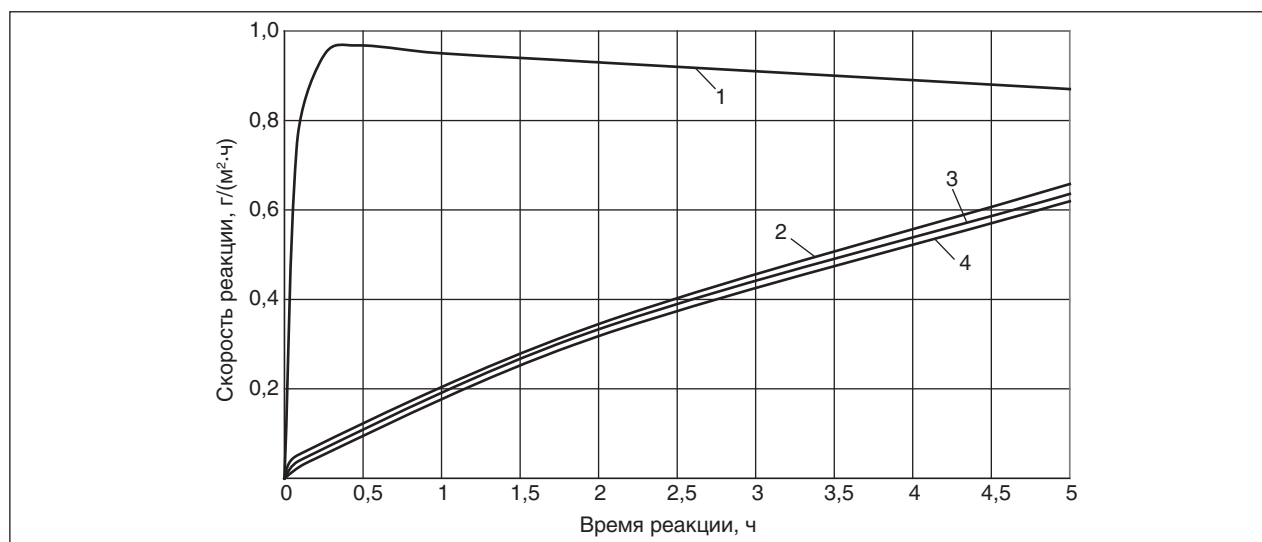


Рис. 1. Зависимость скорости реакции кислотных составов с кварцем от времени при температуре 95°C: 1 — грязевая кислота; 2, 3, 4 — кислотные составы 1, 2 и 3, соответственно

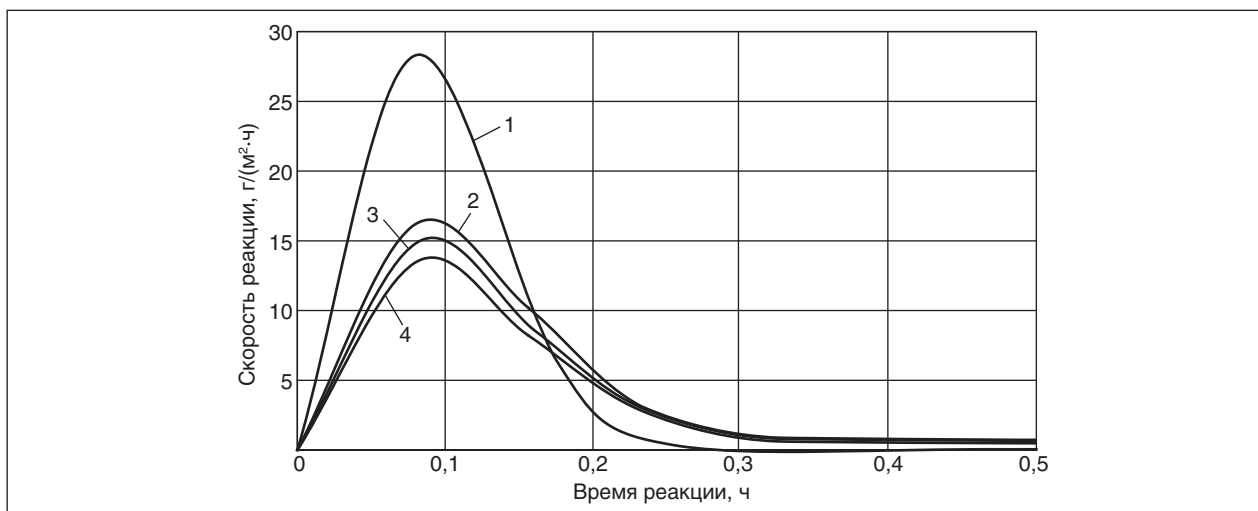


Рис. 2. Зависимость скорости реакции кислотных составов с глинами от времени при температуре 95°C: 1 — грязевая кислота; 2, 3, 4 — кислотные составы 1, 2 и 3, соответственно

акции по времени до достижения максимума в определенной точке (0,96 г/(м²·ч)) через 15 мин эксперимента. После достижения максимальной точки скорость реакции грязевой кислоты с породой начинает плавно снижаться на протяжении всего эксперимента (5 ч) и в конечном итоге достигает значения 0,87 г/(м²·ч).

Взаимодействие составов 1–3 с кварцевой породой, наоборот, начинается с минимальных значений, постепенно повышаясь до скорости реакции, равной 0,65 г/(м²·ч).

Начальное снижение скорости реакции связано с тем, что исследованные кислотные композиции на основе «Трилона-Б» имели pH среды выше, чем обычная грязевая кислота. Начальный pH раствора грязевой кислоты равен 0, что значительно ниже, чем для композиций,

в которые вводился комплексон. Данный факт и обуславливает пониженные значения скоростей реакций кислотных композиций на основе комплексона, по сравнению с обычной грязевой кислотой. При этом образование HF происходит постепенно за счет гидролиза бифторидфторида аммония.

Одинаковое содержание ионов фтора в кислотных составах 1–3, содержащих комплексообразующий агент, выражается в похожем поведении кривых зависимости скорости реакции от времени для таких составов, что видно из рис. 1.

Рис. 2 демонстрирует изменение скорости реакции кислотных составов во времени при их взаимодействии с глиной при температуре 95°C.

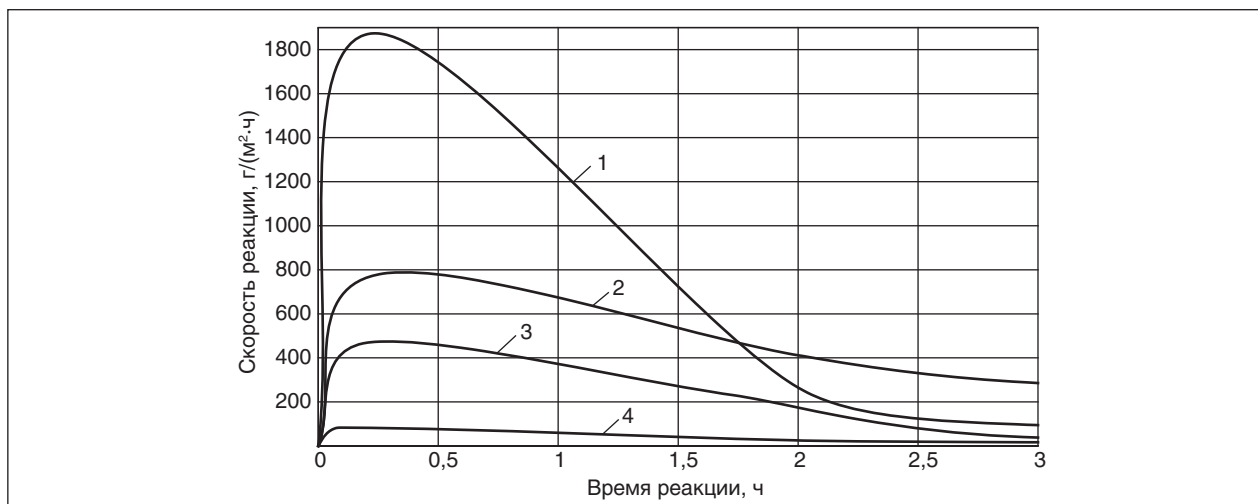


Рис. 3. Зависимость скорости реакции кислотных составов с карбонатами от времени при температуре 95°C: 1 — грязевая кислота; 2, 3, 4 — кислотные составы 1, 2 и 3, соответственно

На рис. 2 отчетливо видно, что значения скоростей реакций кислот с глинами значительно выше, чем в случае взаимодействия кислот с кварцем, где скорость реакции соответственно ниже. Данное явление связано с тем, что площадь поверхности глин гораздо больше площади поверхности кварца, следовательно, и скорость реакции выше. В то же время скорость реакции грязевой кислоты значительно выше скоростей реакции комплексосодержащих кислотных составов, это, как и в случае с растворением кварца, связано с более низким рН грязевой кислоты и медленным выделением HF в кислотных составах, содержащих бифторид-фторид аммония.

За полчаса проведения эксперимента скорость реакции изменялась следующим образом: для плавиковой кислоты — максимум скорости реакции был достигнут через пять минут после начала эксперимента и составил 28 г/(м²·ч), затем произошло падение практически до нуля в течение последующих десяти минут; а для составов 1, 2 и 3 максимум был достигнут также через пять минут после начала и значение скорости реакции в данной точке составило в среднем для всех составов 15 г/(м²·ч), последние двадцать минут эксперимента сопровождались плавным падением скорости реакции до 0,3 г/(м²·ч).

Представленные на рис. 2 результаты эксперимента показали, что рассмотренные составы на основе «Трилона-Б» действуют на глину менее агрессивно, чем обычная грязевая кислота. Об этом свидетельствует более плавное поведение кривой зависимости скорости реакции от времени и наличие менее выраженного экстремума

для кислотных составов на основе комплексобразующего агента.

Рис. 3 представляет зависимость скорости реакции исследуемых кислотных составов с карбонатами от времени при температуре 95°С.

Из рисунка видно, что скорость реакции кислот с карбонатами проходит через максимум и снижается со временем. Причем снижение для грязевой кислоты является более резким, чем для других составов: грязевая кислота — снижение на 95%, кислотный состав 1 — 63%, кислотный состав 2 — 91%, кислотный состав 3 — 80%.

За 3 ч проведения эксперимента, скорость реакции изменялась следующим образом: для плавиковой кислоты от 1873 до 95 г/(м²·ч); для состава 1 от 780 до 286 г/(м²·ч); для состава 2 от 470 до 38 г/(м²·ч); для состава 3 от 83 до 17 г/(м²·ч). Представленные результаты свидетельствуют о том, что скорость реакции кислотного состава 1 с карбонатной породой изменяется наиболее плавно, чем скорость реакции всех остальных составов. Следовательно, состав 1 наиболее целесообразен к использованию, так как его применение приведет к поддержанию скорости реакции кислоты с породой более длительное время.

Влияние добавки «Трилона-Б» на осадкоудерживающую способность кислотных составов относительно ионов «Са» при температуре 95°С представлено на рис. 4.

Согласно приведенному графику применение хелатного агента способствует улучшению технологических свойств кислотного состава. Эффективность осадкоудержания идет на убыль

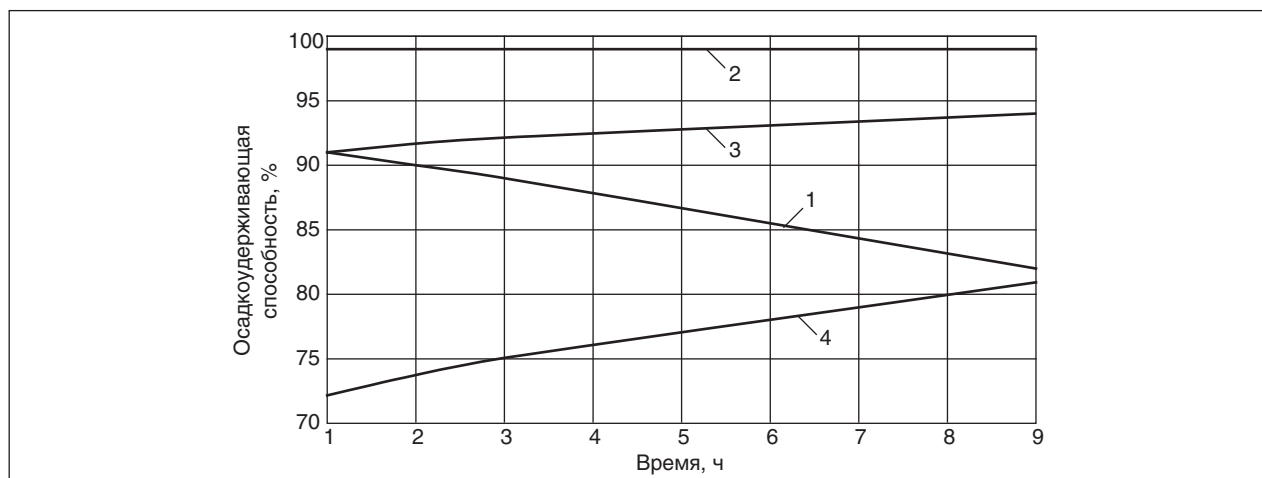


Рис. 4. Зависимость осадкоудерживающей способности кислотных составов от количества введенного хелатного агента во времени при температуре 95°С: 1 — грязевая кислота; 2, 3, 4 — кислотные составы 1, 2 и 3, соответственно

в ряду: состав 1 > состав 2 > грязевая кислота > состав 3. Кислотный состав 3 показал способность осадкоудержания ниже, чем у грязевой кислоты, что свидетельствует о том, что недостаточное содержание хелатного агента в составе может вызвать преждевременное выделение осадков. В остальных случаях снижение концентрации хелатного агента в системе приводит к понижению осадкоудерживающего эффекта раствора кислоты. Состав 1, содержащий наибольшее количество «Трилона-Б», показывает постоянное свойств на протяжении всего эксперимента (его осадкоудерживающая способность составляет 99% на протяжении 9 часов). Состав 2, содержащий в два раза меньше «Трилона-Б», чем состав 1, показал рост осадкоудержания по времени от 91 до 94%. Обычная грязевая кислота подтвердила факт образования осадков при взаимодействии с карбонатными породами, при этом ее способность удерживать осадки снизилась с 91 до 82% за 9 ч.

Выводы

1. Для улучшения технологических свойств кислотных составов на основе плавиковой кислоты в условиях повышенных пластовых температур предложено использование составов на основе фторида аммония и соляной кислоты с добавлением этилендиаминтетраацетата натрия.

2. Определены изменения реакционной активности предлагаемых составов с образцами пород (глина, кварц, карбонат) по сравнению с грязевой кислотой, содержащей HF — 0,5% и HCl — 3%. Установлено, что предлагаемые составы обладают пролонгированным действием по отношению к указанным породам.

3. Установлено, что увеличение концентрации «Трилона-Б» в растворе приводит к появлению возможности удержания в растворе до 99% осадков, а снижение его концентрации ниже определенного значения — к преждевременному выделению осадков.

Литература

1. Шаров В. Н., Гусев В. И. Оператор по химической обработке скважин: Учебник. — М.: Недра, 1983. — 142 с.
2. Guin J. A., Schechter R. S., Silberberg I. H. Chemically Induced Changes in Porous Media // Ind. Eng. Chem. Fund. — 1971. — Vol. 10. — P. 50–54.
3. Hall B. E., Tinnemeyer A. C., Underwood P. J. Stimulation of the North Coles Levee Field with a Retarded HF-Acid // Paper SPE 9934, Bakersfield, California, USA. — 1981.
4. Дятлов Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. — М.: Химия, 1970. — 416 с.

M.A. Silin, L.A. Magadova, V.A. Cygankov, M.M. Muhin
An Acidic Composition for Well Productivity Increasing at Low-permeable Terrigenous Reservoirs with high level of carbonates

In this work sodium ethylene diamine tetraacetate influence on deposit formation properties of acidic compositions based on HF acid was investigated. Laboratory tests shown, that sodium ethylene diamine tetraacetate adding to acidic solutions improves performance attributes of such compositions and increases the range of their applications.

Вниманию специалистов!

Г. Д. Чукин

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Предложено новое определение понятий «кислота» и «основание». Обсуждается единая природа неорганических и органических структур. Даны представления о кислотных и основных центрах и их размещении в структуре слоистых металлосиликатов, алюмосиликатных, цеолитных и алюмоникельмолибденовых гетерогенных катализаторах. С физико-химических позиций рассмотрены механизмы реакций расщепления углеводородов в реакциях крекинга, гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания, минуя карбоний-ионный механизм.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 112 с.

Разработка методологии типизации нефтей разрабатываемых месторождений

Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, А. Г. Романов
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН,
ЗАО «Самара-Нафта», г. Самара

Предложена методология типизации нефтей разрабатываемых месторождений по их химическому составу, комплексу физико-химических характеристик, полученных с помощью методов калориметрии, термического анализа, ИК и ЭПР спектроскопии и свойств, определяющих подвижность нефти в пласте. В основе предложенной методологии лежит сравнение параметров исследуемой нефти с параметрами наименее измененной нефти (для данной стадии разработки месторождения). Эта методология позволяет вырабатывать рекомендации для выбора наиболее подходящей технологии повышения нефтеотдачи из конкретной скважины.

Вопросы добычи нефти и ее последующей переработки непосредственно и тесно связаны друг с другом через химический состав нефти и ее физические свойства. В динамике разработки нефтяного месторождения методами заводнения состав нефти претерпевает изменения различного характера и глубины, которые могут существенным образом сказываться на процессе ее извлечения. Концентрирование асфальтенов, смол и высокомолекулярных парафинов приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, изменяет ее коллоидную структуру и реологические характеристики, а также усиливает процессы адсорбции на поверхности каналов фильтрации. Результаты ранее проведенных исследований химического состава и свойств нефтей свидетельствуют о сложности происходящих в пласте процессов преобразования нефти [1–5]. При этом влияние на эффективность методов увеличения нефтеотдачи не меньшее, чем строение резервуара, оказывают физико-химические характеристики флюидов, насыщающих пласт, и механизм формирования состава и свойств остаточных нефтей [6, 7].

Кроме того, постоянно меняющиеся термодинамические условия в пласте в результате применения методов повышения нефтеотдачи (скачки давления, изменение температуры, физические воздействия на пласт, закачка реагентов) приводят к снижению устойчивости структурных образований в нефти и формированию крупных агрегатов из высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов. Это приводит к ухудшению реологических и физико-химических свойств нефтей, выпадению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в призабойной зоне и ближайших зонах пласта, а также к протеканию неконтролируемых фазовых переходов

на различных этапах процессов добычи, транспорта и переработки нефтей [8–10].

В связи с этим идентификация физико-химических процессов, определяющих изменение состава и свойств нефтей остаточных запасов, с разработкой методологического подхода, позволяющего дифференцировать остаточную извлекаемую нефть по типам и степени подвижности, является актуальной и имеет практическое значение при выборе методов воздействия на техногенноизмененные пласты при разработке месторождений.

С целью определения основных типов нефтей остаточных запасов терригенного девона Ромашкинского месторождения по степени преобразованности их состава и свойств проанализирована база экспериментальных данных, включающая 27 характеристик химического состава и физико-химических свойств для 147 проб нефтей, отобранных на поздней стадии разработки Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения. Методом кластерного анализа все нефти разделены на 3 группы в соответствии с физико-химическими свойствами, характеризующими подвижность нефтей (таблица).

Нефти I группы являются маловязкими, II группы — повышенной вязкости, а III группы — высоковязкими. Следует отметить, что нефти, отобранные из одной скважины в динамике разработки, могут входить как в одну, так и в разные группы в связи с флуктуациями состава и свойств нефти со временем. Таким образом, на примере изучения промысловых проб нефтей, отобранных как при заводнении, так и при применении различных технологий повышения нефтеотдачи пластов, показан динамический характер изменения их состава и свойств. Зна-

Интервалы значений плотности (ρ), кинематической вязкости (ν), динамической вязкости неразрушенных (η_{\max}) и разрушенных (η_{\min}) структур, предельного напряжения сдвига (τ_0) для трех групп нефтей

Характеристика	I группа	II группа	III группа
ρ_{20° , кг/м ³	875,8–879,7	882,7–888,6	894,5–924,6
ν_{20° , мм ² /с	14,98–17,57	19,01–25,08	52,5–103,12
η_{\max} , мПа·с	11,88–22,06	19,51–24,12	52,52–112,7
η_{\min} , мПа·с	6,96–12,53	10,33–17,06	48,46–68,29
τ_0 , МПа	9,28–15,00	11,09–30,59	68,23–94,04

чения предельного напряжения сдвига ярко демонстрируют необходимость увеличения энергии для вытеснения нефтей II–III групп по сравнению с I группой.

Понимание характера и механизмов преобразования состава нефти в результате длительной закачки воды с температурой ниже пластовой позволяет предсказывать возможные последствия проводимых на месторождении геолого-технических мероприятий и свести до минимума негативные побочные эффекты. Однако вытеснение нефти с применением третичных методов повышения нефтеотдачи пласта носит более сложный и неоднозначный характер. В связи с этим углубленное изучение состава и свойств подвижной части остаточных нефтей и определение основных процессов, ответственных за изменение химического состава и физико-химических свойств нефти, проведено на выборке проб нефти, отобранных из длительно заводняемых девонских пластов.

На основе комплексного исследования физико-химических свойств, углеводородного, фракционного, структурно-группового и компонентного составов нефтей выделена группа

наименее измененных для данной стадии разработки нефтей, называемых далее слабоизмененными. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкановых углеводородов (рис. 1) характеризуется монотонным снижением относительного содержания нормальных алканов от C₁₂ до C₃₃ и высокими значениями коэффициентов *B* и *D*. О высоком содержании в составе слабоизмененных нефтей легких и средних фракций и средней массовой доле периферийных заместителей в конденсированных ароматических структурах свидетельствуют значения показателей термического анализа *F* и *P* (область I, рис. 2).

С точки зрения дисперсного строения нефтяных систем углеводородная часть, включающая бензиновую и масляную фракции, определяет дисперсионную среду, а смолисто-асфальтеновые компоненты формируют дисперсную фазу. График в координатах плотности дисперсионной среды (масла/бензины) и устойчивости фазы асфальтенов (смоли/асфальтены) приведен на рис. 3. Слабоизмененные нефти занимают правую нижнюю часть (область I рис. 3), что свидетельствует о низкой плотности дисперсионной среды и высокой устойчивости

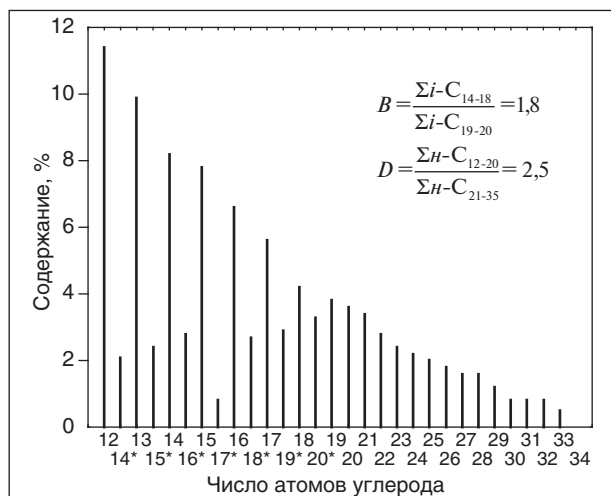


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкановых углеводородов, характерное для слабоизмененных нефтей

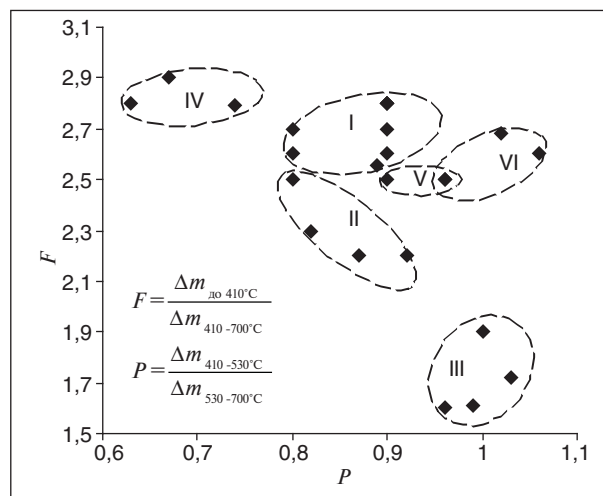


Рис. 2. График идентификации нефтей, по показателям термического анализа

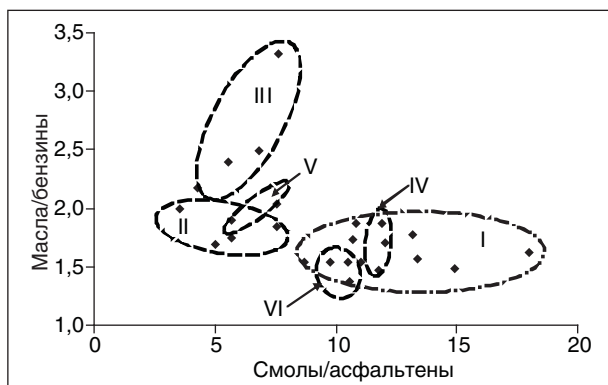


Рис. 3. График распределения нефтей в координатах плотность дисперсионной среды (масла/бензины) – устойчивость фазы асфальтенов (смоли/асфальтены)

фазы асфальтенов в них. Плотность слабоизмененных нефтей изменяется в пределах 865,8–875,6 кг/м³, а кинематическая вязкость — 12,34–19,53 мм²/с.

Асфальтены нефтей исследованы методом ЭПР спектроскопии с целью оценки параметра нефтяной индивидуальности $L = \lg I_R / \lg I_{VO}^{2+}$. Очень близкие значения этого параметра (0,84–0,89) свидетельствуют о том, что все нефти, отнесенные нами к слабоизмененным, отобраны из одного пласта Д1.

Средние значения параметров химического состава и физико-химических свойств для слабоизмененных нефтей приняты нами за базовые характеристики, сравнение с которыми позволило охарактеризовать основные процессы, ответственные за изменение состава нефтей в динамике разработки Ромашкинского месторождения.

Накопление смолисто-асфальтеновых компонентов. О повышении концентрации смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в составе нефтей свидетельствует уменьшение значения показателя F , этому направлению соответствует область II на рис. 2. Подтверждением концентрирования САВ в этих нефтях являются уменьшение содержания в структурно-групповом составе алифатических структур, некоторое увеличение содержания общей серы, уменьшение содержания бензиновой фракции и легких нормальных УВ. В компонентном составе наблюдается увеличение содержания спиртобензолных смол и асфальтенов (в 2,5 раза). Дисперсное строение этих нефтей значительно отличается от слабоизмененных уменьшением устойчивости фазы асфальтенов и некоторым увеличением плотности дисперсионной среды (см. рис. 3). Плотность их возрастает до значе-

ний 880,5–895,2 кг/м³, а вязкость — до значений 21,13–24,13 мм²/с.

Кристаллизация высокомолекулярных парафинов и концентрирование САВ. Кристаллизация высокомолекулярных парафинов в нефтях совместно с концентрированием САВ — это результат высокой степени преобразования состава нефти, которое характеризуется самыми низкими значениями F и значительным увеличением массовой доли периферийных заместителей. Высокопреобразованные нефти объединены в области III на рис. 2. В структурно-групповом составе наблюдается значительное уменьшение алифатичности с увеличением разветвленности (CH_3/CH_2), что обусловлено, вероятно, биохимическим окислением с предпочтительным уничтожением метиленовых цепочек. Это подтверждается повышением коэффициента углеводородного состава $\Sigma_i/\Sigma_n = 0,24$, низким содержанием n -алканов C_{12} – C_{15} и C_{17} – C_{18} . Дисперсное строение характеризуется самой высокой плотностью дисперсионной среды и низкой устойчивостью асфальтенов к выпадению (см. рис. 3, область III). В пробе нефти с самым высоким содержанием масел и низким содержанием бензинов, а также в асфальтенах из нее методом калориметрии установлено наличие кристаллической фазы парафинов с $T_{пл} = 48^\circ C$ и $T_{пл} = 115$ – $122^\circ C$, соответственно. В связи с высокой преобразованностью состава плотность этих нефтей изменяется в пределах 896,2–926,4 кг/м³, а кинематическая вязкость — в пределах 35,3–103,1 мм²/с.

Выпадение смолисто-асфальтеновых веществ. На графике идентификации по показателям термического анализа F и P эта группа нефтей характеризуется высокими значениями показателя фракционного состава и низкими значениями показателя P . По сравнению с группой слабоизмененных нефтей (см. область I рис. 2) можно предположить, что нефти IV области обеднены ароматическими конденсированными структурами с высокой массовой долей периферийных заместителей. Вероятно, произошло выпадение с адсорбцией на породе коллектора САВ с повышенным содержанием окисленных структур, что и подтверждается данными ИК Фурье спектроскопии. По всем остальным показателям эти нефти очень близки к слабоизмененным, поэтому на рис. 3, характеризующем дисперсное строение, они полностью входят в интервал значений для слабоизмененных. Подтверждением существования процесса выпадения САВ служит пример исследования нефти скважины № 13830. Проба этой нефти была исследована впервые

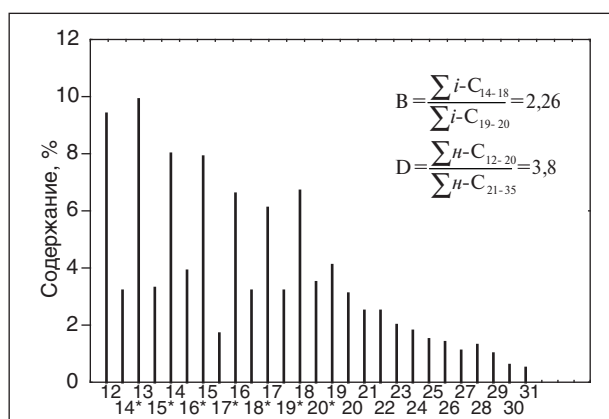


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение алкановых углеводородов, характерное для нефтей после выпадения парафинов

в августе 2002 г. и характеризовалась повышенными значениями плотности (910 кг/м^3), вязкости ($28 \text{ мм}^2/\text{с}$), содержания САВ (25,2%) и асфальтенов (3,4%). Суточная добыча нефти на момент отбора пробы составляла около 3 т/сут при обводненности 80%. В октябре 2003 г. в скважине № 13830 было проведено сейсмоакустическое воздействие. Проба нефти была отобрана в июле 2004 г. при суточной добыче 3 т/сут. В результате воздействия нефть стала значительно легче: увеличилось содержание легких фракций, снизилось содержание САВ до 18,7%, а асфальтенов до 1,4%, нефть стала маловязкой. Однако в конце 2004 г. скважина была остановлена вследствие падения добычи. Неуспешность применения сейсмоакустического воздействия обусловлена неучетом низкой устойчивости дисперсного строения нефти до обработки к выпадению САВ. Эти компоненты закупорили каналы фильтрации нефти.

Выпадение высокомолекулярных парафинов. Этот процесс идентифицируется наилучшим образом по изменению параметров УВ состава (рис. 4). Молекулярно-массовое распределение алканов отличается самыми высокими значениями *B* и *D*. Компонентный состав нефтей V области по сравнению со слабоизмененными нефтями отличается большей плотностью дисперсионной среды и меньшей стабильностью фазы асфальтенов (см. рис. 3, область V).

Выпадение асфальтосмолопарафиновых веществ. Состав этих нефтей характеризуется довольно высокими значениями показателя *F* (среднее 2,6) и высокими значениями показателя массовой доли периферийных заместителей *P* (1,0). Структурно-групповой состав нефтей области практически не отличается от такового для слабоизмененных нефтей. Самые низкие значе-

ния плотности (среднее $855,6 \text{ кг/м}^3$) и вязкости ($12,3 \text{ мм}^2/\text{с}$) обусловлены высоким содержанием бензиновой фракции (30,9%), легких углеводородов ($B = 1,6$; $D = 2,5$) и пониженным содержанием САВ (21,0%). На графике расположения нефтей в координатах дисперсного строения (см. рис. 3) значения группы VI практически перекрываются значениями группы I. Такое направление изменения состава нефтей может быть обусловлено выпадением из высокопреобразованных нефтей асфальтосмолопарафиновых компонентов. В отличие от нефтей после выпадения парафинов (см. область V, рис. 2) в компонентном составе нефтей области VI в 1,5 раза меньше асфальтенов, соответственно области V и VI хорошо разделены по характеристикам дисперсного строения (см. рис. 3).

Таким образом, на основе комплексного исследования химического состава и физико-химических свойств нефтей, добываемых с участков Ромашкинского месторождения, разрабатываемых методами заводнения, выделены следующие процессы, ответственные за изменение состава нефти:

- концентрирование смолисто-асфальтеновых веществ (САВ);
- кристаллизация парафинов и концентрирование САВ;
- выпадение САВ;
- выпадение парафинов;
- выпадение асфальтосмолопарафиновых веществ.

Значительные запасы нефти содержатся также в низкопроницаемых глинодержащих коллекторах терригенного девона. В настоящее время практически отсутствуют эффективные технологии, обеспечивающие выработку этих запасов. В качестве вытесняющего агента на участках слабопроницаемых коллекторов используется высокоминерализованная вода плотностью $1180\text{--}1200 \text{ кг/м}^3$ с общей минерализацией $250\text{--}300 \text{ г/л}$ из нижележащих горизонтов ДIII и ДIV. Анализ состава нефти из низкопроницаемых глинодержащих коллекторов позволит получить дополнительную информацию о формировании в них нефтенасыщенности. С этой целью выбраны скважины, эксплуатирующие глинодержущие пласты, из которых отбирались пробы нефти. Проведен анализ геолого-промысловой информации.

Выявление особенностей состава нефти из глинодержащих коллекторов можно показать на примере скв. 9080. Анализ промысловой информации по скв. 9080 за 2005 год (рис. 5) показал, что суточная добыча нефти по месяцам

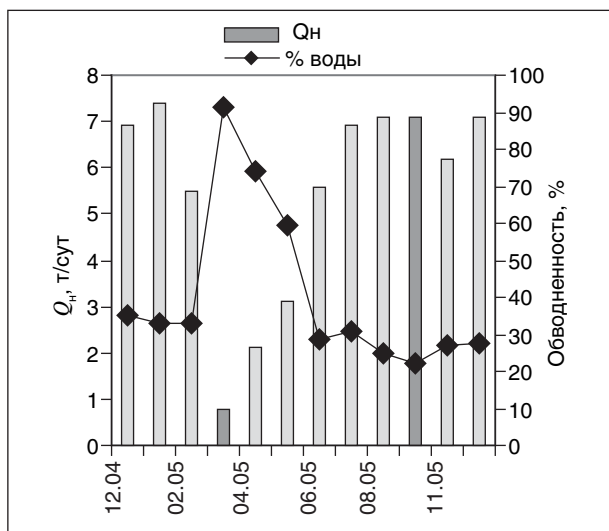


Рис. 5. Промысловые данные для скв. 9080

изменялась от 1 до 7,1 т/сут, а обводненность — от 91,4 до 22,3%. Пробы нефти для определения свойств и характеристик состава были отобраны в марте и в сентябре 2005 г. В марте проба нефти отобрана при минимальной суточной добыче (1 т/сут), максимальной обводненности (95%) (см. рис. 5). В сентябре, наоборот, зафиксированы максимальные значения суточной добычи нефти (7,1 т/сут), минимальной обводненности. Рассмотрим, как изменились характеристики физико-химических свойств и состава нефти при увеличении добычи нефти (рис. 6).

Состав извлекаемой нефти в низкопроницаемых глиносодержащих коллекторах характеризуется повышенным содержанием легких нормальных УВ и бензиновых фракций, а также при этом повышенной концентрацией САВ с меньшей долей серы.

В залежах с ухудшенными коллекторскими свойствами и пониженной подвижностью нефти, т. е. в пластах с трудноизвлекаемыми запасами, остаточной нефти в количественном отношении значительно больше, чем в коллекторах с традиционной продуктивностью. Поэтому они должны рассматриваться как первоочередные объекты для применения методов увеличения нефтедобычи (МУН).

В связи с тем, что любое успешное мероприятие, направленное на увеличение коэффициента нефтеизвлечения, вовлекает в разработку неизвлекаемые ранее запасы нефти с неизменными свойствами, можно предположить, что методологический прием сравнительного анализа характеристик исследуемой нефти с базовыми характеристиками слабоизмененных нефтей, а также в динамике эксплуатации может

быть применен для диагностики нефтей всех скважин данной площади.

Следует также отметить, что применение третичных методов увеличения нефтеотдачи является более жестким воздействием по сравнению с заводнением и инициирует протекание нескольких процессов, ответственных за изменение состава нефти. По изменению состава нефти после применения МУН и при сравнении со слабоизмененными нефтями можно не только уточнять механизм изменения дебита, но и объяснить причину неуспешности обработок.

Изменение состава нефти в результате применения технологий, направленных на изменение направления фильтрационных потоков закачиваемой воды и выравнивания профиля приемистости, рассмотрено на примере закачки в нагнетательные скважины капсулированных полимерных систем (КПС), разработанных в ТатНИПИнефть на основе раствора полиакриламида низкой концентрации с добавками солей алюминия в сверхнизких количествах.

Сравнительный анализ параметров состава и свойств проб нефти из реагирующей скв. 3372, отобранных до и после закачки КПС в нагнетательную скв. 23536, а также с базовыми характеристиками слабоизмененной нефти, приведен на рис. 7. Высокая эффективность повышения нефтеизвлечения (дополнительная добыча за 6 месяцев более 860 т) обусловлена в данном случае подключением к разработке ранее недренируемой зоны пласта с более легкой нефтью.

Второй скважиной, реагирующей на обработку скв. 23536, является скв. 14290, для которой дополнительная добыча в 6 раз ниже при

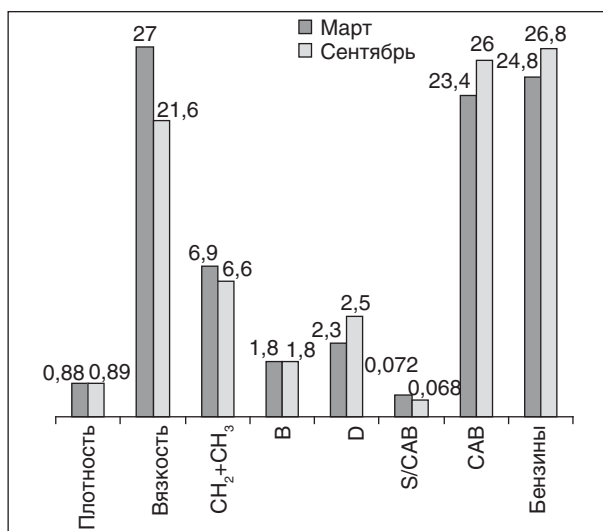


Рис. 6. Сравнительный анализ параметров состава проб нефти скв. 9080

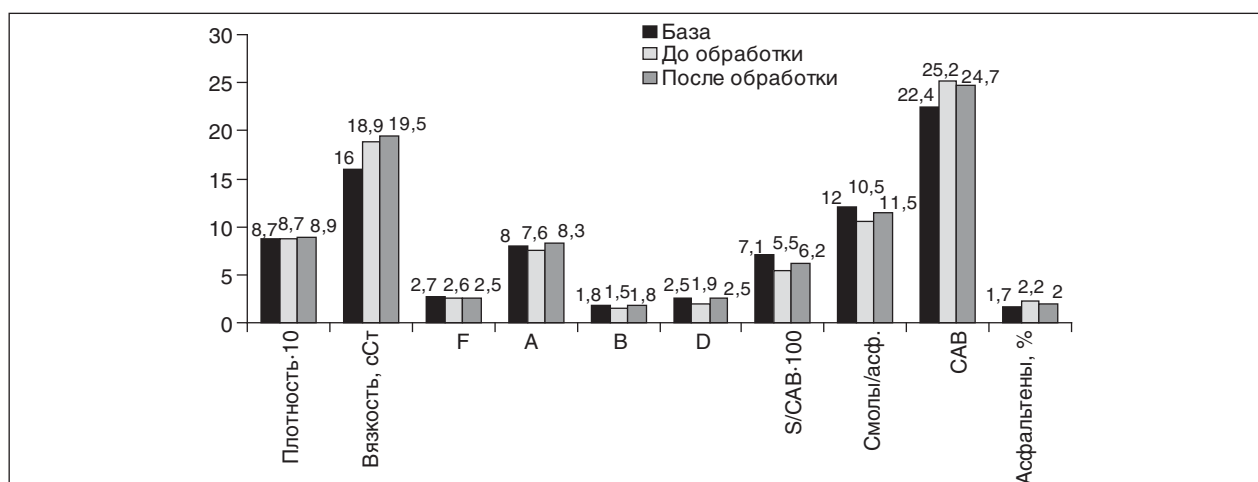


Рис. 7. Сравнительный анализ параметров состава проб нефти скв. 3372

одинаковом исходном дебите по нефти. Сравнительный анализ состава нефти до обработки с базовыми характеристиками позволил выявить причину невысокой эффективности КПС для скв. 14290 — частичное выпадение АСПО в поровом пространстве пласта до обработки. Методом калориметрии выявлено наличие в нефтях кристаллической фазы парафинов (рис. 8). Таким образом, экспериментально установлена причина низкой эффективности действия технологии — закупорка каналов фильтрации компонентами АСПО. Отсюда вытекает практически важное направление — диагностика нефти на стадии планирования различных технологических мероприятий с целью прогнозирования и предотвращения негативных процессов.

Для извлечения нефти с повышенной и высокой вязкостью используются технологии комплексного воздействия, к которым относятся композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на углеводородной основе — реагенты СНПХ-9633. При контакте (смешении) углеводородных композиций СНПХ-9633 с минерализованной водой, как в свободном объеме, так и в пористой среде, формируются гелеобразные высоковязкие эмульсионные системы с внешней углеводородной фазой. Образующиеся эмульсии стабильны в течение длительного времени (нескольких лет), имеют хорошие реологические показатели (вязкости более 20000 мПа·с при скорости сдвига 3 с⁻¹ и менее), устойчивы к размыванию водой и легко разрушаются под действием нефти. Кроме того, поскольку разработанные углеводородные композиции ПАВ этого типа обладают гидрофобизирующим действием, они снижают проницаемость пористой среды по воде и несколько увеличивают проницаемость по нефти. Вследствие того, что реагент СНПХ-9633

содержит до 90% растворителей, они обладают высокой растворяющей и диспергирующей способностью по отношению к асфальтосмолопарафиновым отложениям и в результате улучшают состояние призабойной зоны пласта.

Проведено изучение влияния закачки композиционной системы СНПХ-9633 на углеводородные составляющие флюидов нефтесодержащей пористой среды в лабораторных условиях. На всех этапах моделирования остаточной нефтенасыщенности и довытеснения остаточной нефти путем закачки композиции СНПХ-9633 проводились наблюдения за распределением по длине модели флюидов и их подвижностью методом импульсной ЯМР-спектроскопии.

Пробы вытесненной нефти после воздействия композиционной системы СНПХ-9633 в лабораторных экспериментах по составу заметно отличаются от нефти, вытесненной водой. При этом вытесняется остаточная нефть, содержащая почти в 1,5 раза больше легких и средних фракций (*F*), что подтверждается и большим содержанием легких УВ (*B* и *D*). Содержание в средней молекуле нефти окисленных структур (СО и SO) возросло. Рассчитанная по данным термического анализа вязкость этой нефти меньше вязкости нефти, вытесняемой водой, более чем в 2 раза. В углеводородном составе наблюдается увеличение легких нормальных и изопреноидных парафиновых углеводородов. Следует отметить, что углеводороды композиционной системы по данным ГЖХ не содержат нормальных и изопреноидных алканов C₁₂–C₂₀ и не влияют на значения коэффициентов *B* и *D*. Таким образом, действие композиционной системы СНПХ-9633 на остаточную нефть в модельных экспериментах проявляется в диспергировании части смолисто-асфальтеновых компонентов

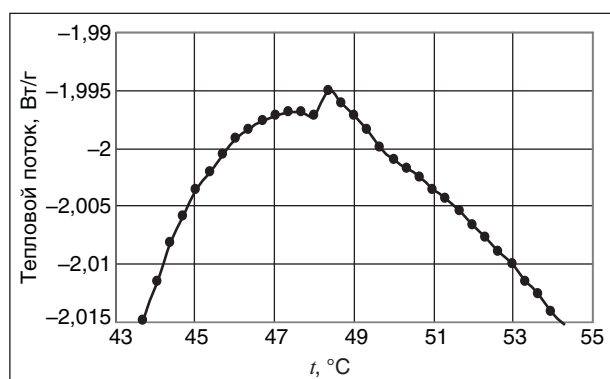


Рис. 8. Кривая ДСК нефти (скважина 14290 до обработки)

нефти. Не исключено и разбавление остаточной нефти углеводородами композиционной системы.

Известно, что невозможно точно смоделировать совокупность внутрипластовых физических, химических и микробиологических процессов в лабораторных условиях. В частности, несоизмеримы объемы закачиваемых реагентов и объемы пористых сред в модельных экспериментах и в реальных продуктивных пластах. Поэтому для извлекаемых нефтей в промысловых условиях могут быть иные изменения в их составе и свойствах. Исходя из этого, нами был выбран участок Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, в который входили 1 нагнетательная и 3 добывающие скважины, вскрывающие пласт Д1 (№ 23508 и 3378, 3379, 9012 соответственно).

Оценка результатов воздействия реагента СНПХ-9633 проводилась нами на основе сравнения состава нефти как между составом нефтей из скважин обработанного участка, так и с установленным ранее средним составом слабоизмененных добываемых нефтей Абдрахмановской площади до применения технологий ПНП.

В составе нефтей скважин № 3378, 9012, характеризующихся до обработки повышенной вязкостью, установлено повышенное содержание легких алкановых углеводородов на фоне повышенного содержания САВ. Это свидетельствует о некотором разбавлении остаточной нефти более легкой и менее измененной нефтью из неохваченных заводнением частей пласта, а также согласуется с изменением дебита жидкости в этих скважинах. Эффект от воздействия по нефти составил соответственно 1184 и 414 т.

Изменение характеристик состава и свойств нефти из скважины № 3379 свидетельствует о том, что дополнительная добыча нефти (755 т) обусловлена доотмывом окисленной, с большим содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов и асфальтенов остаточной нефти. Известно, что давление вблизи фронта вода—нефть очень неустойчиво на поровом уровне даже в условиях однородного пласта. Это является определяющим условием для мобилизации тяжелых нефтяных фракций при применении технологий ПНП.

На основе обобщения обширного экспериментального материала по исследованию нефтей остаточных запасов девонских отложений пластов Ромашкинского месторождения, отбираемых в динамике разработки, а также с привлечением геолого-промысловой информации по работе скважин установлен динамический характер изменения состава и физико-химических свойств вследствие постоянного массообмена между пластовой нефтью и адсорбированными на поверхности коллекторов компонентами в результате действия различных методов увеличения нефтеизвлечения. Охарактеризованы основные процессы, ответственные за изменение состава и свойств нефтей остаточных запасов в динамике разработки методом заводнения.

T.N. Yusupova, E.E. Barskaya, Yu.M. Ganeeva, A.G. Romanov
Development of Methodology for Producing Fields Crude Oil Typing

The methodology for producing fields crude oil typing by chemical composition, physical-chemical characteristics obtained with calorimetry methods, thermal analysis, IR and EPR spectroscopy and properties, which determine oil mobility in formation was offered. The heart of the offered methodology is comparing parameters of oil under investigation with the less changed oil (for current step of the field development). This methodology allows making recommendations regarding selection of the most suitable technology for enhanced oil recovery production from the well involved.

Литература

1. Бордовская М. В., Гаджи-Касумов А. С., Карцев А. А. Основы геохимии, геохимические методы поисков, разведки и контроля за разработкой месторождений нефти и газа. — М.: Недра, 1989. — 245 с.
2. Кричарь Г. А., Мухаметшин Р. З., Салихов И. М. и др. Анализ причин ликвидации нагнетательных скважин в НГДУ «Джалильнефть». — В кн. «Опыт разведки и разработки Ромашкинского и других крупных нефтяных месторождений Волго-Камского региона». Тр. науч.-практ. конференции, посвящ. 50-летию открытия девонской нефти Ромашкинского месторождения (Лениногорск, 17–18 марта 1998 г.). — Казань: Новое знание, 1998. — С. 192–198.
3. Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М. и др. Идентификация нефти по данным термического анализа // Нефтехимия. — 1999. — №4. — С. 254–259.
4. Аспекты генетических связей нефтей и органического вещества пород / Под ред. Н. А. Еременко, С. П. Максимова. — М.: Наука, 1986. — 134 с.
5. Юсупова Т. Н., Романов А. Г., Барская Е. Е. и др. Геохимическое исследование нефтей на поздней стадии разработки месторождения // Нефтяное хозяйство. — 2006. — №3. — С. 38–41.
6. Ибатуллин Р. Р., Ибрагимов Н. Г., Тахаутдинов Ш. Ф. и др. Увеличение нефтеотдачи на поздней стадии разработки месторождений. Теория. Методы. Практика. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. — 292 с.
7. Юсупова Т. Н., Романов А. Г., Барская Е. Е. и др. Уточнение механизма действия реагента СНПХ-9633 при воздействии на пласт // Интервал. — 2006. — №03(86). — С. 7–13.
8. Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. — М.: Недра, 1977. — С. 14.
9. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. — М.: Недра, 1985. — С. 308.
10. Барская Е. Е., Юсупова Т. Н. Влияние особенностей состава нефтяных компонентов на устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов // Технологии нефти и газа. — 2008. — № 2. — С. 39–43.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

**ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ.
ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ**

В сборнике рассматриваются практические задачи оценки надежности объектов систем газонефтепроводов на стадии эксплуатации. В задачах используются конструкции реальных объектов и реальные статистические данные. Рассмотрены основные этапы и особенности построения структурных моделей – схем надежности систем газонефтепроводов, а также задачи, связанные с обработкой статистической информации о наработках на отказ и построением вариационных рядов. Заключительным этапом расчетов является количественная оценка надежности систем газонефтепроводов на основе построения структурных схем. Приводится решение задач.

Сборник задач предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

С. В. Дейнеко

**ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ
МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ:
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

В лабораторном практикуме рассматриваются модели расчета надежности технологических элементов газонефтепроводов. Представлены основные этапы построения моделей и этапы компьютерного моделирования для решения задач оценки надежности.

Приводятся описание и примеры использования методов компьютерного моделирования для решения инженерных задач надежности в среде Excel.

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

Лабораторный практикум предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

Особенности низкотемпературных свойств нефтяных систем при охлаждении

Б. П. Туманян, Е. В. Шеляго, И. В. Язынина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Показана возможность определения фазовых переходов кристаллизации на примере индивидуальных n -алканов и их смесей при одновременной регистрации температуры и интенсивности отраженного от образца света. Показан способ определения температуры застывания нефти указанным методом. Сопоставлены экспериментальные данные, полученные при охлаждении нефти в ротационном вискозиметре и фотометре. Сделаны выводы о влиянии вязкости и фазового состояния нефти на ее технологические параметры.

В настоящее время все большее количество углеводородного сырья переходит в категорию трудноизвлекаемых запасов. Это определяется рядом технологических причин, одной из которых является увеличение вязкости добываемой продукции. Для разработки месторождений высоковязких нефтей обычные методы добычи не подходят, поскольку стандартное оборудование не способно обеспечить стабильное осуществление технологического процесса. Высокая вязкость нефти обусловлена повышенным содержанием в ней тяжелых компонентов, таких как смолы, асфальтены, разветвленные и n -алканы. Следует отметить, что вязкость нефти зависит от термобарических условий и меняется в широком диапазоне значений. В пластовых условиях нефть может представлять собой молекулярный раствор, однако в процессе добычи и изменения внешних условий он превращается в дисперсную систему, что приводит к изменению реологических свойств [1].

В этой связи представляют интерес экспериментальные исследования взаимосвязи фазового состояния и реологических свойств различных нефтей.

Как известно, при снижении температуры в нефти образуется твердая фаза, причем процессы фазообразования могут протекать по схемам кристаллизации либо стеклования. **Кристаллизация** является фазовым переходом I рода, для которого характерно наличие дальнего порядка в расположении молекулярных кристаллов. При кристаллизации и плавлении наблюдаются участки стабилизации температуры (рис. 1) [2].

Кристаллические фазы образуют в первую очередь n -алканы. Кристаллизоваться могут также высокомолекулярные разветвленные алканы и циклоалканы. Однако с повышением степени изомеризации углеродного скелета возрастает вероятность протекания фазового перехода типа

стеклования. Стеклообразное состояние можно охарактеризовать как твердое аморфное состояние, лишенное кристаллической структуры. Между молекулами соблюдается лишь ближний порядок. Хотя стеклование внешне похоже на кристаллизацию, оно не является фазовым переходом. При этом не существует однозначно определенной температуры перехода, как в случае кристаллизации [3]. Определение температуры стеклования в определенной степени условно и зависит от того, какие измерения берутся за основу для определения перехода. Температуру стеклования определяют как температуру, при которой вязкость достигает какого-то определенного значения, или когда какое-то свойство, измеряющееся при переходе, изменяется на половину своего значения. В работе [4] предлагается определять температуру стеклования на половине общего изменения удельной теплоемкости в районе фазового перехода.

При охлаждении нефтей процессы кристаллизации и стеклования могут протекать одновременно, что значительно усложняет определение свойств и состояния нефтяных

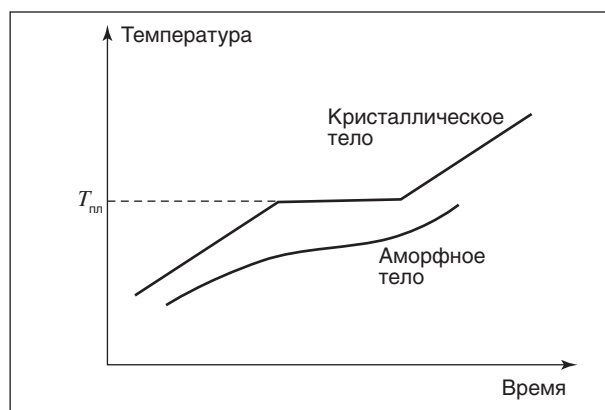


Рис. 1. Температурная кривая при плавлении кристаллического и аморфного тела

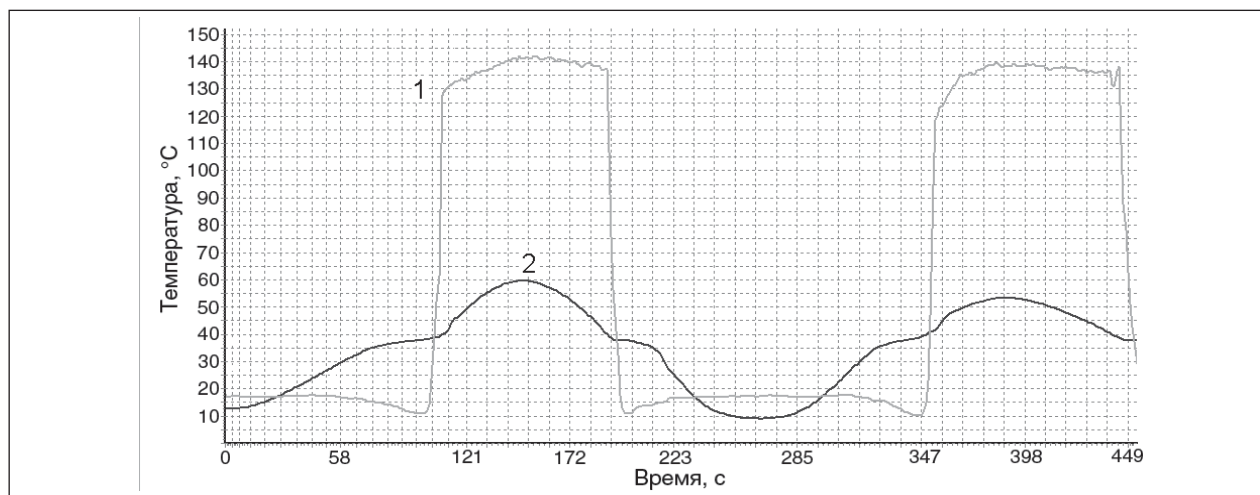


Рис. 2. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) эйкозана

систем. Взаимовлияние компонентов способно изменить структуру твердой фазы [5]. Известно, что в нефтях малой вязкости при снижении температуры сначала протекает кристаллизация, потом стеклование, а в высоковязких нефтях — наоборот [4]. Порядок образования твердой фазы определяет изменение реологических свойств нефти при охлаждении, поэтому объектом исследования в настоящей работе были выбраны нефти различной вязкости.

Нами проводились исследования на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+ и фотометре специальной конструкции, позволяющем одновременно регистрировать температуру образца и интенсивность отраженного от него света [6]. При понижении температуры в образце нефти происходит фазообразование, в результате чего меняются его оптические свойства, и интенсивность отраженного света снижается. Температурная кривая является дополнительным источником информации о протекающих процессах фазообразования.

На первом этапе исследований была проведена методическая работа по выявлению возможностей использования указанного фотометра для исследования образования твердой фазы в различных углеводородных системах. В первую очередь был рассмотрен процесс кристаллизации на примере индивидуальных *n*-алканов и их бинарных смесей, склонных именно к изучаемому типу фазообразования.

Экспериментальные кривые кристаллизации эйкозана представлены на рис. 2. По оси ординат отложены значения температуры и интенсивности отраженного света, измеряемой в вольтах. Для удобства восприятия график интенсивности отраженного света автоматически

масштабируется по оси ординат (температуры). Обе кривые согласуются по горизонтальной оси времени. Параметры состояния образца в конкретный момент времени определяются следующим образом: выбирается точка на кривой интенсивности отраженного света, из которой опускается перпендикуляр на температурную кривую. Полученная температура отвечает принятой интенсивности отраженного света. Видно, что при температуре 36°C происходят резкое изменение кривой интенсивности отраженного света, и одновременная стабилизация температуры. Такое поведение температуры однозначно свидетельствует о протекании фазового перехода первого рода. Аналогичная картина наблюдалась при изучении декана. Экспериментально определенная температура кристаллизации эйкозана совпадает со справочным значением [7].

Для изучения взаимовлияния индивидуальных парафинов были исследованы растворы эйкозана в декане различной концентрации. В качестве примера на рис. 3 представлены экспериментальные кривые для раствора концентрацией 5%. На кривой интенсивности отраженного света видны два спада и соответствующие им участки стабилизации температуры. Наблюдается последовательная кристаллизация компонентов — сначала эйкозан, затем декан [8]. На основании серии экспериментов с растворами различной концентрации была построена фазовая диаграмма системы «эйкозан—декан», представленная на рис. 4 (Жэ, Тэ, Жд, Тд — жидкие и твердые эйкозан и декан).

Таким образом, для процесса кристаллизации характерно наличие резких спадов на кривой интенсивности отраженного света и участков стабилизации температуры.

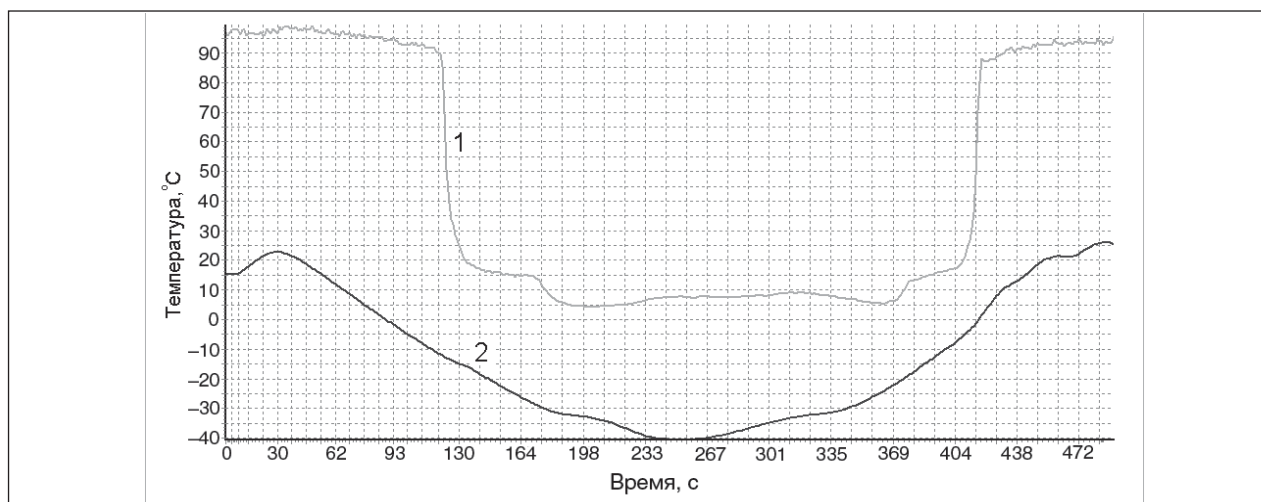


Рис. 3. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) раствора эйкозана в декане (5% мас.)

Далее эксперименты были продолжены исследованием образцов Самотлорской и Тимано-Печерской (месторождение Медвежье) нефтей. Результаты экспериментов представлены на рис. 5 и 6. Как видно по приведенным графикам, невозможно однозначно охарактеризовать процесс образования твердой фазы как кристаллизацию или стеклование. Было сделано предположение, что для Самотлорской нефти более характерен процесс стеклования (т. е. ее компоненты больше склонны к ассоциации), поскольку ее кривая интенсивности отраженного света более пологая. Для рассматриваемых нефтей при помощи термогравиметрии были получены данные об их составе, которые подтвердили более ассоциированное состояние компонентов Самотлорской нефти.

Неоднозначность результатов, полученных фотометрическим методом, требует привлече-

ния дополнительного способа определения температуры образования твердой фазы. Поскольку анализ кривых интенсивности отраженного света для кристаллизующихся веществ показал очень резкое изменение оптических свойств, что связано с построением упорядоченной молекулярной структуры кристаллов, было сделано предположение, что стеклование, как образование аморфного тела, лишённого кристаллической структуры, не должно сопровождаться резкими изменениями интенсивности отраженного света. При этом стеклование вызывает увеличение вязкости. Поэтому была проведена серия экспериментов по измерению вязкости нефти в зависимости от температуры. Их целью являлось изучение изменения вязкости в температурной области малых изменений кривой интенсивности отраженного света, что могло указывать на образование твердой фазы без построения кристаллической структуры.

Ранее отмечалось, что у высоковязких нефтей процесс стеклования начинается раньше процесса кристаллизации, у маловязких нефтей — наоборот [4]. В связи с этим были проведены эксперименты с нефтями малой и большой вязкости.

Для исследования была взята маловязкая Таркосалинская нефть, характеризующаяся вязкостью около 8 мПа·с при комнатной температуре. Для Таркосалинской нефти на фотометре были получены экспериментальные кривые, представленные на рис. 7. На кривой интенсивности отраженного света отчетливо видны два спада, как и в случае Тимано-Печерской нефти. Поскольку нефть имеет малую вязкость, первый спад можно связать с процессом кристаллизации,

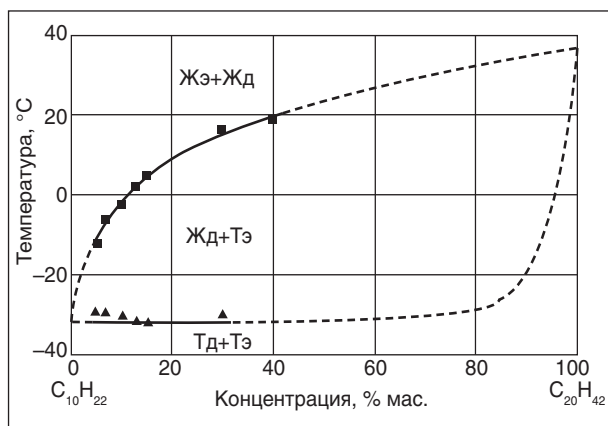


Рис. 4. Фазовая диаграмма «температура—состав» системы $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$

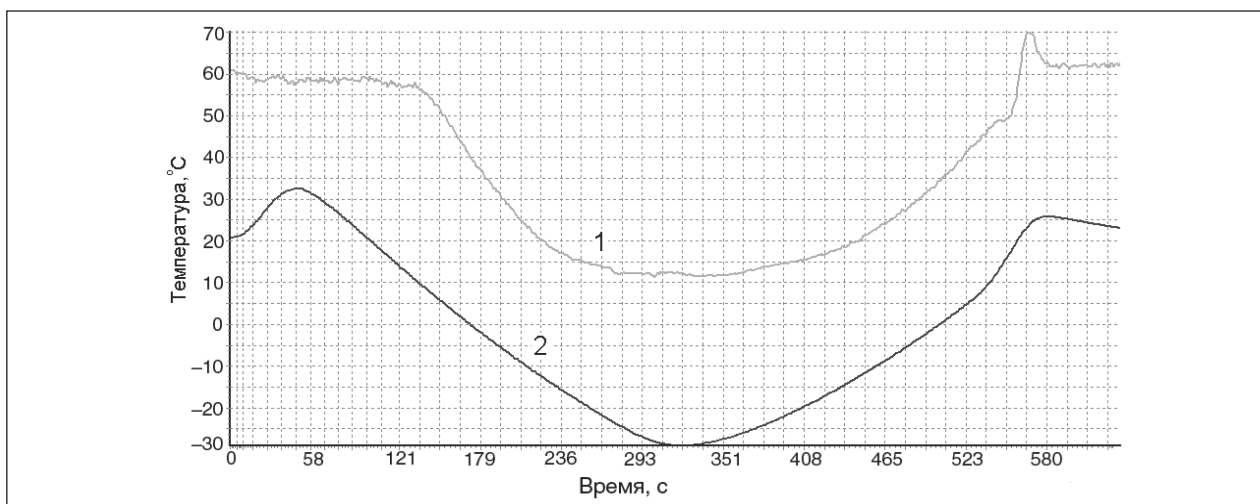


Рис. 5. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) для Самотлорской нефти

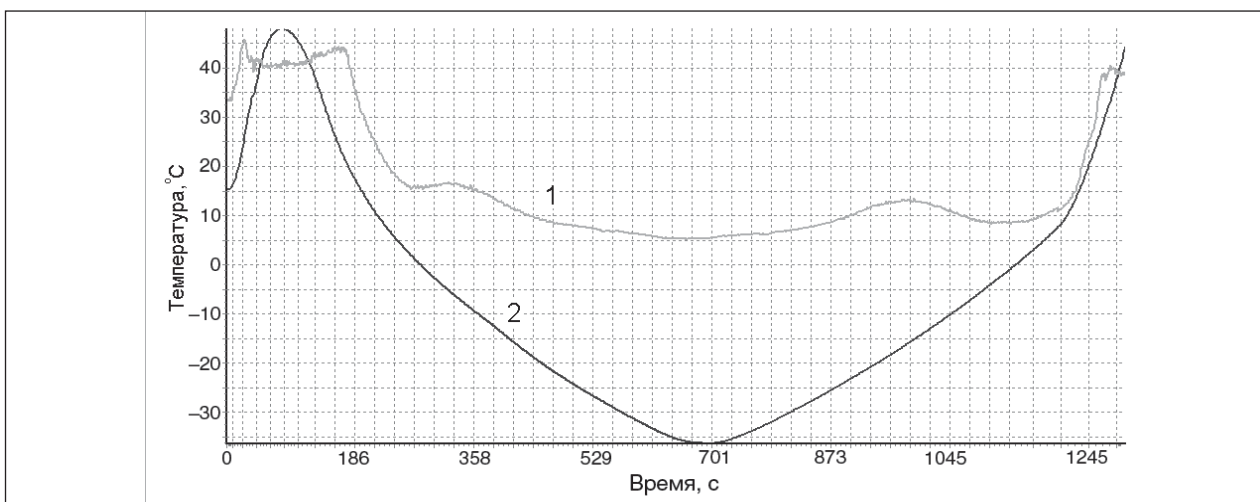


Рис. 6. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) для Тимано-Печерской нефти

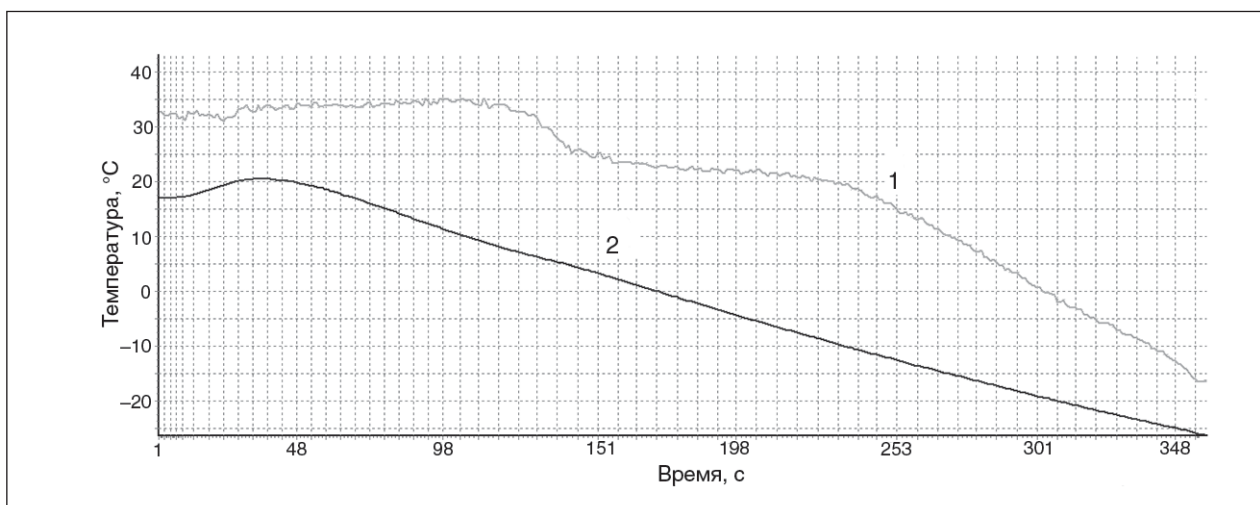


Рис. 7. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) для Таркосалинской нефти

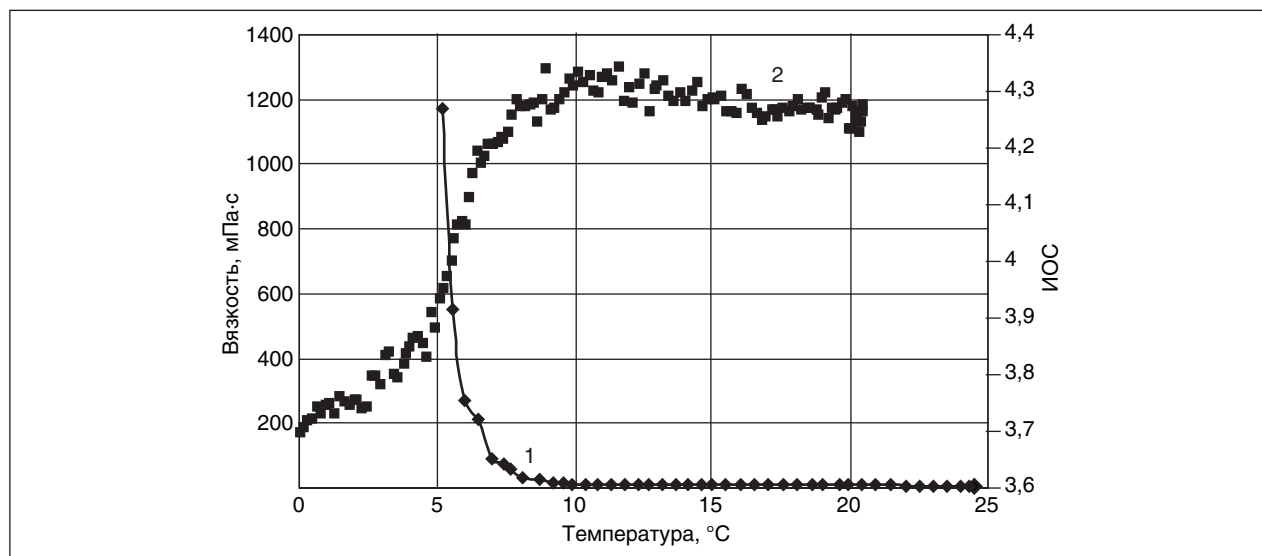


Рис. 8. Зависимость изменения вязкости и интенсивности отраженного света при изменении температуры для Таркосалинской нефти: 1 — интенсивность отраженного света; 2 — вязкость

а второй — с процессом стеклования. В области температур, соответствующих первому спаду (от 10 до 5°C), была исследована вязкость нефти. Совмещение результатов обоих экспериментов представлено на рис. 8.

Видно, что при снижении температуры от 10°C происходит одновременное увеличение вязкости и уменьшение показаний интенсивности отраженного света. Это свидетельствует о том, что увеличение вязкости нефти сопровождается изменением оптических свойств.

Далее исследовалась высоковязкая Ловлинская нефть, характеризующаяся вязкостью около 170 мПа·с при комнатной температуре. Для Ловлинской нефти с повышением температуры

наблюдается уменьшение показаний интенсивности отраженного света (рис. 9). Это объясняется тем, что исследовались пробы сырой нефти, и при нагревании из образца выделялся газ. Его пузырьки делали поверхность образца шероховатой, что приводило к рассеиванию падающего света. При понижении температуры ниже -10°C наблюдается второй спад интенсивности отраженного света малой амплитуды, связанный с образованием твердой фазы. Вязкость нефти увеличивается при температуре 14°C (рис. 10). При данной температуре интенсивность отраженного света продолжает уменьшаться. Таким образом, для процесса стеклования высоковязких газонасыщенных нефтей возможно появление

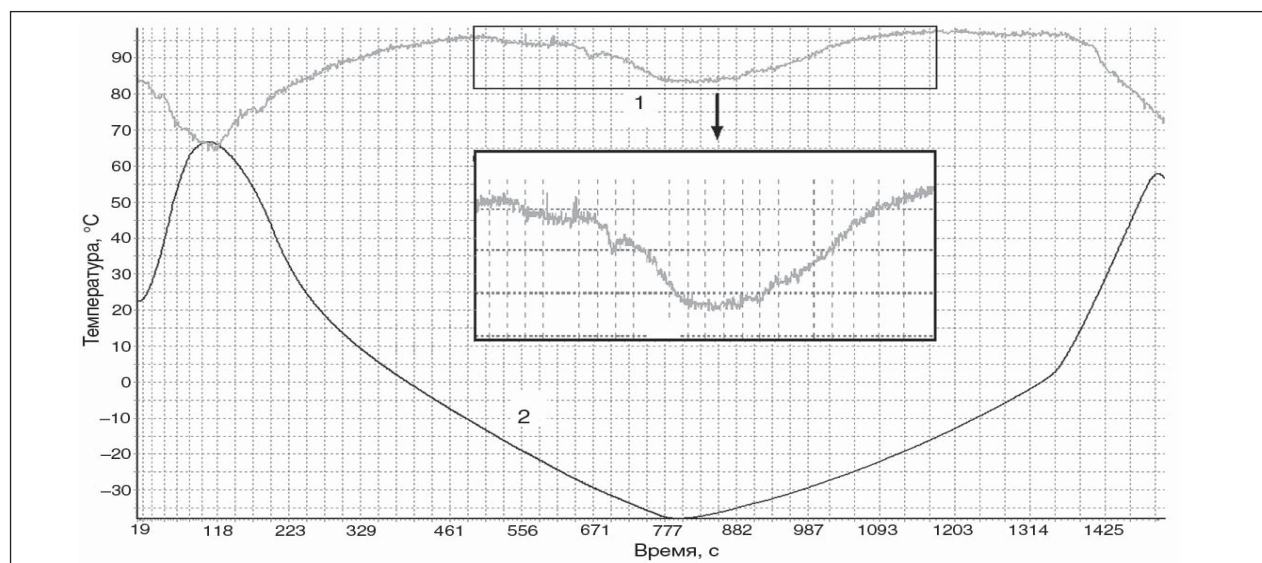


Рис. 9. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) для Ловлинской нефти

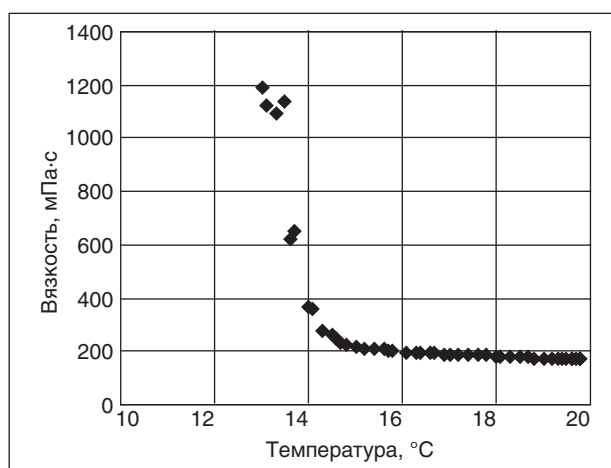


Рис. 10. Зависимость вязкости Ловлинской нефти от температуры

больших погрешностей в измерении температуры образования твердой фазы на фотометре.

В связи с этим на фотометре был проведен следующий эксперимент (рис. 11): в процессе регистрации температуры и интенсивности отраженного света рабочая камера с образцом периодически наклонялась. Пока образец находится в жидком состоянии, его мениск смещается. Поскольку фотометр закреплен неподвижно, при наклоне рабочей камеры падающий свет отражается под увеличенным углом (отличным от 30°C). Это проявляется в резких скачках интенсивности отраженного света при каждом наклоне рабочей камеры. Стабилизация показаний кривой будет свидетельствовать о неизменном положении мениска и потере текучести исследуемого образца. В дальнейшем кривые интенсивности отраженного

света, полученные таким способом, предлагаем называть динамическими. В данном случае стабилизация кривой интенсивности отраженного света произошла при 10°C. На динамической кривой интенсивности отраженного света, как и в предыдущем эксперименте, видно снижение показаний при увеличении температуры, проявляемое в расположении верхних кромок кривой интенсивности света и связанное с выделением газа.

Следует отметить еще одну особенность полученных кривых. На температурной кривой в области стабилизации показаний интенсивности отраженного света (10°C) наблюдается характерный изгиб, свидетельствующий об изменении температурного режима охлаждения, связанного с теплоемкостью образца. Этот изгиб виден не всегда, однако он проявляется и на температурной кривой Тимано-Печерской нефти (см. рис. 6). Изменение тепловых характеристик тела в процессе изменения его фазового состояния является важной информацией. Так, в работе [4] анализируется теплоемкость нефтей в процессе изменения температуры. Известно, что в процессе кристаллизации и стеклования происходит резкое изменение теплоемкости, поэтому по поведению данного параметра можно судить о происходящих в нефтях процессах.

Температуры увеличения вязкости Ловлинской нефти (14°C) и стабилизации интенсивности отраженного света (10°C) различаются. Это объясняется двумя различными механизмами изменения подвижности, которые фиксируются этими методами.

Как известно, вязкость нефтяных дисперсных систем включает в себя молекулярную и струк-

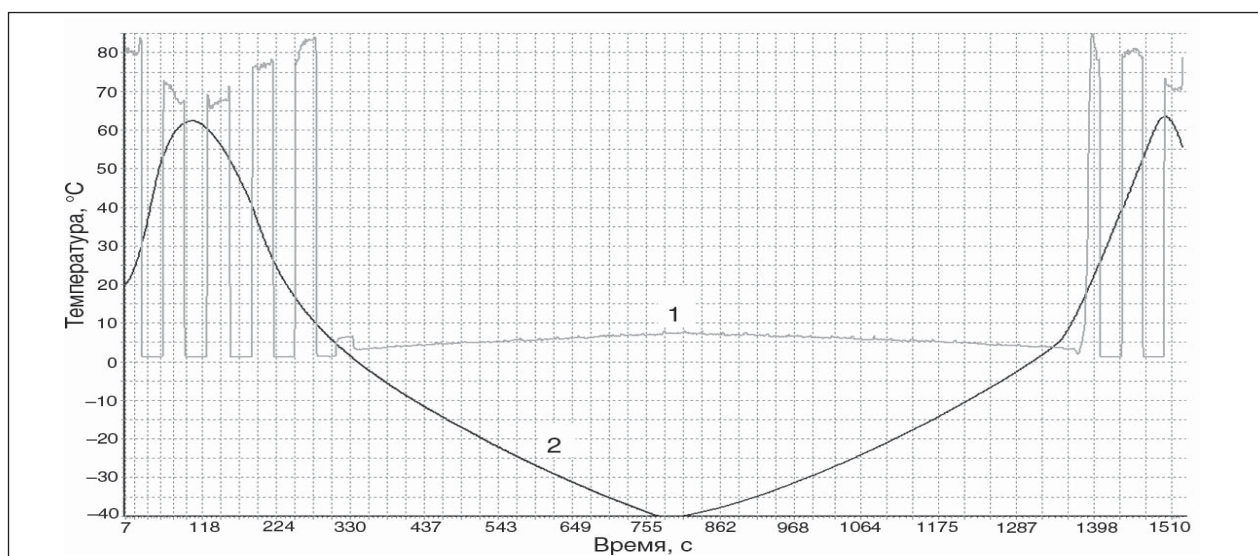


Рис. 11. Кривые интенсивности отраженного света (1) и температуры (2) для Ловлинской нефти при изменении положения образца в пространстве

Содержание, % мас.	Месторождение		
	Кумкольское	Акшабулак	Ащисай
Парафины	11,9	16	23
Смолы	6,07	4,2	5
Асфальтены		5,7	5,9

турную составляющие. Для того чтобы заставить систему течь, необходимо не только сообщить структурным единицам энергию для их перемещения, но и дополнительную энергию для их возможного разрушения. Структурная составляющая вязкости зависит от способности молекул нефти образовывать молекулярные агрегаты, что напрямую связано с содержанием асфальто-смолистых веществ. Структурная составляющая вязкости растет с понижением температуры.

Величина температуры застывания зависит от условий охлаждения. Если при охлаждении образец находится в покое, то его температура застывания оказывается ниже, чем при перемешивании образца. В отсутствие механического воздействия в нефти образуется менее прочная коагуляционная структура. Под влиянием внешних сил происходит разрушение слабых коагуляционных контактов и в образце начинают преобладать более сильные взаимодействия между молекулами внутри структурных единиц. Это приводит к увеличению температуры застывания нефти, находящейся под внешним воздействием [3].

В фотометре образец находится в покое, отсутствуют касательные напряжения, и температура стабилизации динамической кривой интенсивности отраженного света соответствует температуре застывания, определяемой по ГОСТ-20287–91. В вискозиметре нефть находится под постоянным воздействием, поэтому определяемая температура повышения вязкости выше температуры застывания. Воздействие направлено на разрушение структур, образуемых тяжелыми разветвленными молекулами в составе нефти – смолами и асфальтенами. Температура повышения вязкости аналогична температуре потери текучести, также определяемой ГОСТ-20287–91. Было сделано предположение, что разница температур увеличения вязкости и застывания зависит от способности асфальто-смолистых к образованию агрегатов и вязкости нефти. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов с нефтями различной вязкости.

Для исследования изменений вязкости и фазового состояния в зависимости от температуры были взяты пробы нефтей Кумкольского месторождения, месторождений Ащисай и Акшабулак. Эти нефти имеют различные вязкости при комнатной температуре. Количественное

содержание в нефтях тяжелых компонентов представлено в таблице.

Для всех указанных нефтей были получены статические и динамические кривые интенсивности отраженного света, а также кривые зависимости вязкости от температуры. На рис. 12 представлены результаты экспериментов, расположенные в порядке уменьшения вязкости нефти. Так, нефть месторождения Ащисай при комнатной температуре имеет вязкость 30 мПа·с, нефть месторождения Акшабулак — 15 мПа·с, Кумкольское — 7 мПа·с. Из рис. 12 видно, что разница температур увеличения вязкости и потери текучести увеличивается с ростом вязкости. Изучение реологических свойств нефтей при

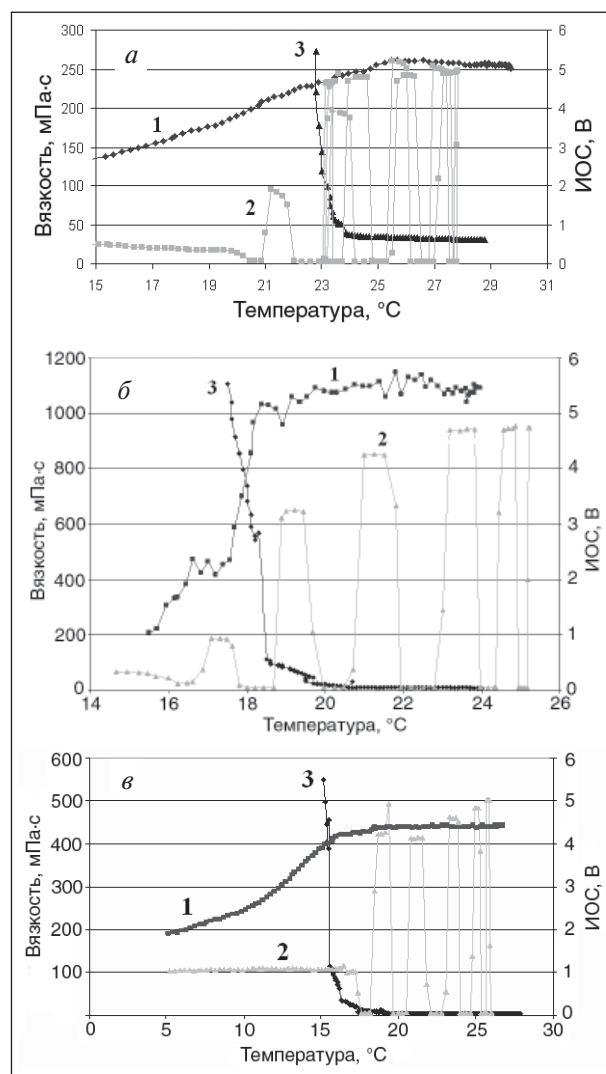


Рис. 12. Статическая (1), динамическая (2) интенсивность отраженного света и вязкость (3) для нефти месторождений: а — Ащисай $T_{\text{пот.тек}} = 23,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{заст}} = 20^{\circ}\text{C}$; б — Акшабулак $T_{\text{пот.тек}} = 18^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{заст}} = 16^{\circ}\text{C}$; в — Кумкольской $T_{\text{пот.тек}} = T_{\text{заст}} = 16^{\circ}\text{C}$

различных температурах показало, что высоковязкие нефти проявляют неньютоновские свойства в более широком диапазоне температур, нежели маловязкие нефти. Это наблюдается даже у нефтей с большим содержанием парафинов. Эксперименты также выявили, что с ростом структурной составляющей увеличивается чувствительность вязкости к изменению скорости сдвига в области температур, на 5–10°C превышающих температуру застывания. При изменении скорости сдвига на единицу изменение вязкости нефти месторождения Ащисай превышало на один порядок изменение вязкости нефти месторождения Акшабулак и на два порядка — изменение вязкости Кумкольской нефти.

Все это позволяет сделать вывод о том, что разница температур застывания и потери текучести определяется структурной составляющей вязкости. Следует отметить, что ухудшение оптических свойств, связанное с началом образования кристаллов парафина может не вызывать изменения реологических свойств нефти (например, для нефти месторождения Ащисай падение статической кривой интенсивности отраженного света начинается на 2,5 °C раньше увеличения вязкости). Таким образом, температура начала падения статической кривой интенсивности отраженного света, то есть температура насыщения нефти парафином, является достаточно абстрактным понятием для нефтей высокой вязкости, склонных к стеклованию.

Выводы

1. Одновременная регистрация интенсивности отраженного света и температуры образца

позволяет выделять фазовый переход I рода — кристаллизацию. Получены значения температур кристаллизации индивидуальных *n*-алканов, совпадающие со справочными данными.

2. Рассмотрено поведение смесей декана с эйкозаном различной концентрации при понижении температуры. Построена фазовая диаграмма двухкомпонентной смеси.

3. Даже в нефтях с большим содержанием парафинов смолы и асфальтены оказывают значительное влияние на процессы фазообразования и изменения реологических свойств. Это делает некорректным использование понятия температуры насыщения нефти парафином для нефтей, склонных к стеклованию.

4. Описанный фотометрический метод позволяет фиксировать температуру фазообразования высоковязких нефтей, склонных к стеклованию. Для этого необходимо использовать динамическую кривую интенсивности отраженного света. Определение температуры застывания соответствует ГОСТу.

5. Температурные кривые свидетельствуют о том, что увеличение вязкости в процессе охлаждения сопровождается изменением теплоемкости, что можно фиксировать по изменению температурного режима охлаждения.

6. Экспериментально установлено, что разница температур потери текучести и застывания зависит от вязкости нефти.

7. При температурах, близких к температуре образования твердой фазы, зависимость вязкости от скорости сдвига у высоковязких нефтей проявляется в большей степени, чем у нефтей малой вязкости.

Литература

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1991.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
3. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998.
4. Кучеров В. Г. Экспериментальные исследования теплофизических свойств и фазового поведения сложных углеводородных систем при высоком давлении. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — М., 2005.
5. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000.
6. Шишкин Ю. Л., Овчар Е. В., Язынина И. В. Исследование кристаллизации и плавления твердых парафинов фотометрическим и термическим методами // Химия и технология топлив и масел. — №1. — 2008.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — М.: Химия, 1977.
8. Баталин О. Ю., Брусиловский А. И., Захаров М. Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. — М.: Недра, 1992.

B.P. Tumanyan, E.V. Shelyago, I.V. Yazynina

The Characters in Cold Flow Properties of Oil Systems at Cooling

The possibility of crystallization phase transitions determination for individual normal alkanes and their mixtures as an example, with simultaneous temperature registration and sample reflected light intensity was shown.

A way for crude oil pour point determination using this method was also demonstrated. Experimental data, obtained via oil cooling in a rotatory viscosimeter and in photometer were compared. The conclusions about crude oil viscosity and phase state influence on technological parameters of oil involved were drawn.

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2009 ГОДУ

Статья	№ журн.	С.	Статья	№ журн.	С.
К 10-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ГАЗОХИМИИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА			ЭКОЛОГИЯ		
А. Л. Лapidус, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, Ф. Г. Жагфаров Основные направления переработки природного газа в химические продукты	5	3	А. В. Исакова Определение параметров жидкостной экстракции для обработки нефтесодержащих вод	1	12
АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР			А. И. Андрияшин Расчетно-экспериментальный метод определения скорости всплытия пузырей воздуха в реальных условиях флотатора	1	16
Б. З. Соляр, Э. З. Аладышева, Р. Г. Галиев, В. А. Хавкин Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья	1	3	И. И. Павлинова, Н. Р. Зайнуллин Исследование гидродинамических характеристик флотационных установок	3	18
М. И. Левинбук, В. П. Кочикян, А. А. Штина О некоторых концептуальных проблемах модернизации нефтеперерабатывающей отрасли в России	2	3	И. О. Сочнева Экологический мониторинг поисково-оценочных работ в Обской и Тазовской губах	5	17
И. Г. Ященко Парафинистые и малопарафинистые нефти — закономерности пространственных и временных изменений их свойств	5	7	А. Ф. Туманян, Е. К. Батовская Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв	6	8
ИЗВЕСТИЯ РАЕН			ИССЛЕДОВАНИЯ		
П. Н. Костюкович Идеи академика Г. В. Богомолова в решениях проблем динамики подземных вод	4	29	Ф. А. Коробков, И. К. Хрущева, Г. Б. Низамутдинова, А. Ю. Копылов, Т. И. Комлева, В. В. Пресняков, А. Ф. Вильданов, А. М. Мазгаров Одностадийная жидкофазная очистка легких углеводородных фракций от сернистых соединений	1	18
В. А. Чугунов, В. Г. Фадеев, А. А. Липаев, К. Ю. Шмидт Повышение эффективности тепловой депарафинизации скважин	6	52	В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, С. Г. Стрельцов Кинетика дегидрирования пропана в пропилен на молибден-керамическом мембранном катализаторе	1	23
ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА			А. Р. Садриев, И. Р. Миргалиев, А. А. Гречухина, Г. А. Морозов Исследование воздействия микроволновой обработки на устойчивость нефтяных эмульсий	1	28
Ю. М. Касюк, О. А. Дружинин, Д. А. Мельчаков, С. В. Хандархаев, В. М. Пичугин, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками	3	3	Д. А. Гончаров, А. С. Гончаров, Т. Н. Шабалина Гидродеазотирующая способность катализаторов гидроочистки	1	32
С. Н. Колокольцев, А. Ю. Аджиев, Е. А. Кантор Совершенствование технологии подготовки и переработки углеводородного сырья на Коробковском ГПЗ	3	9	В. М. Фомин, А. Ш. Аюпов, Р. Ф. Хамидуллин Использование акустических методов коалесценции при обезвоживании и обессоливании нефти	2	12
В. П. Томин, В. А. Кабышев Проблемы аномальных процессов солеотложений и коррозии на установках гидроочистки нефтяных фракций	4	3	В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, С. Г. Стрельцов Влияние мембранного эффекта на кинетику дегидрирования пропана в пропилен в присутствии молибден-керамического катализатора	2	21
Ю. М. Касюк, О. А. Дружинин, С. Н. Анисимов, С. С. Пахомов, Д. А. Мельчаков, С. В. Хандархаев, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин, И. В. Голованов Проектные и технические решения по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа на ОАО «АНПЗ ВНК»	6	3			

А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов, Г. В. Романов Парамагнитные свойства асфальтенов нефтей на поздней стадии разработки продуктивных пластов разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения	2	27	А. Г. Глухенький Исследование влияния присадки «К» на показатели качества диэтиленгликоля, процессы осушки газа и коррозию оборудования на примере УКПГ-7 месторождения Медвежье	5	33
В. В. Кадет, П. С. Корюзов Теоретическое и экспериментальное исследование электроосмоса в тонкой щели	2	36	С. Е. Шуляка, Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров Кинетическая модель жидкофазного окисления п-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта	5	37
А. Н. Козинцев Получение йода из подземных вод	2	41	М. А. Мусаева, Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова, Г. В. Власова, В. Д. Щугорев Особенности отбензинивания парафинистой нефти	6	13
Ю. А. Ковальчук, Р. Ф. Хамидуллин, Н. Ю. Башкирцева, О. Ю. Сладовская, В. П. Нефёдов Влияние растворителя на эффективность действия композиционного деэмульгатора на основе полиалкилбензола	3	22	А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Л. И. Фаррахова Исследование реагентов-деэмульгаторов на склонность к образованию промежуточных слоев при деэмульгировании нефтей	6	16
Альфонсо Ромеро дела Торре, В. А. Любименко, И. М. Колесников, М. И. Левинбук, С. Н. Алхимов Трансалкилирование толуола м-ксилолом	3	26	А. В. Абрамова Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша 1. Цеолитные катализаторы гидроизомеризации н-гексана как модельного сырья	6	19
Е. А. Пичугина, А. В. Великородов, Н. М. Алыков Синтез и испытание новых ингибиторов кислотной коррозии	3	28	А. Ю. Копылов, Р. Р. Садыков, З. Р. Исмагилов, С. А. Яшник, С. И. Иванов, В. И. Столыпин, С. Н. Филимонов, Е. В. Лашков Новый полифункциональный катализатор для получения тиофена из диалкилдисульфидов и углеводородов	6	28
Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, М. Е. Макаров, С. Е. Шуляка Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта	3	31	И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, Е. Е. Охотникова, Г. В. Романов Формирование дисперсной структуры битумов, модифицированных смесевыми олефиновыми термоэластопластами	6	35
Р. Г. Галиев, А. И. Луганский, В. Ф. Третьяков, Н. А. Французова, А. Н. Ермаков Крекинг гудрона при иницировании кислородом воздуха	3	37	А. П. Семенов, В. А. Винокуров Разделение смесей метан—пропан с помощью процессов гидратообразования	6	43
Д. А. Гончаров, А. С. Гончаров, Т. Н. Шабалина Гидрообессеривание сырья каталитического крекинга	4	11	Д. В. Ермолаев Определение вязкости природных битумов при подготовке к процессу термической переработки	6	48
Д. В. Ермолаев, Г. Р. Мингалеева Исследование термодинамических свойств природных битумов в процессах их термохимической переработки	4	16	ГЕОЛОГИЯ		
Амер Марван Аммад, И. М. Колесников Кинетика изменения проводимости дизельных топлив присадками	4	21	М. Р. Шакиров Спектральные способы интерпретации аномалий потенциальных полей	2	43
М. Н. Котельникова, Н. М. Алыков Поиск и испытание новых пеногасителей для систем очистки газового конденсата от кислых газов	4	23	А. Н. Лапердин, А. Н. Козинцев Геологические и гидрогеологические особенности Медвежьего газового месторождения	3	45
О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская, Г. В. Романов Синтез и исследование антикоррозионных свойств новых полифункциональных фосфоразотсодержащих производных на основе нефтехимического сырья	5	22	Б. С. Серкерев Определение формы и глубины залегания источников аномалий гравитационного поля	3	48
П. А. Гущин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров Моделирование процесса разложения углекислого газа в плазме СВЧ-разряда	5	27			
В. П. Томин, В. И. Парашенко, О. Ю. Мозилина Устойчивость дисперсной системы нефтепродукт — вода под воздействием газодинамического фактора	5	31			

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

В. В. Зацепин
К вопросу о перспективах применения технологий водогазового воздействия с использованием мелкодисперсной водогазовой смеси 1 43

В. Д. Лысенко
Как радикально увеличить добычу нефти и нефтеотдачу пластов 2 46

И. Л. Евстафьев, А. М. Семенов, Ю. Я. Чернов
Об оптимизации радиуса отхода добывающих скважин на морском газовом месторождении 2 49

А. А. Ребриков
Оценка коэффициентов фильтрационного сопротивления горизонтальных скважин по результатам исследования несовершенных вертикальных скважин 4 41

М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, В. В. Пономарева, М. М. Мухин, Д. Н. Малкин, А. Г. Мишкин
Разработка состава, содержащего многофункциональное ПАВ, для кислотного гидравлического разрыва пласта в карбонатных коллекторах 4 47

И. Л. Евстафьев
Расчет поправки к радиусу отхода забоев на интерференцию скважин в кусте 4 52

З. С. Алиев, Б. Е. Сомов, С. С. Сейтжанов
Влияние расстояния между начальными участками горизонтальных стволов при их равномерном веерном размещении в центре фрагмента залежи круговой формы на производительность горизонтальных нефтяных скважин 6 60

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

С. В. Дейнеко
Методика оценки надежности сложных систем газонефтепроводов на стадии их эксплуатации 2 52

Э. А. Микаэлян
Определение характеристик и технического состояния газотурбинных газоперекачивающих агрегатов компрессорных станций 3 51

Э. З. Ягубов
Композиционно-волоконная труба нефтегазового назначения 4 55

Е. Л. Муравин, Ю. А. Окопный, В. П. Радин, В. П. Чирков
Расчет напряженно-деформированного состояния подводных переходов магистральных газопроводов по результатам планово-высотных измерений 4 58

А. Ю. Прокопенко
Прогноз объемов капитального ремонта линейной части магистральных газопроводов газотранспортного предприятия 5 58

ТЕХНОЛОГИИ

С. В. Крашениников, С. В. Шурупов, В. В. Чупин, О. Е. Филатова, Л. В. Моргун
Промышленные установки получения серы. Сульфатация Al_2O_3 в отсутствие кислорода 1 38

ОБОРУДОВАНИЕ

В. А. Наумов, В. В. Панов
Совершенствование работы установок разделения и осушки воздуха при изменении их производительности 5 43

В. В. Ермолаев
Охладитель пара с впрыскиваемой водой низкого давления для нефтеперерабатывающих производств 5 47

Р. Б. Шигапова, К. И. Архипов
Применение винтовых штанговых установок при добыче нефти и повышении пластового давления в ОАО «Татойлгаз» 5 55

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волинский, А. Е. Скрыбина
Методы исследования химического состава проб нестабильного газового конденсата 1 49

С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова, С. А. Леонтьева
Определение алкенов в бензиновых топливах хроматографическими методами на катионированных силикагелях 1 58

В. А. Бузановский
Информационно-измерительная система состава и свойств природного газа 2 60

С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина
Исследование фракционного и группового углеводородного составов компонентов и товарных моторных топлив по температурным пределам кипения и плотностям 3 58