На правах рукописи

Голубина Ольга Александровна

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск–2006

Работа выполнена в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Каюкова Галина Петровна
Кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Борисова Любовь Сергеевна

Ведущая организация: ФГУП «Институт геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ), г. Москва

Защита состоится «27» декабря 2006 г. в 15 ^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу 634021, Томск, проспект Академический, 3, ИХН СО РАН,

e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru,

fax: (3822)49-14-57

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

Автореферат разослан «17» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Сагаченко Т.А.

Общая характеристика работы

Актуальность изучения состава продуктов термодеструкции компонентов нефтей и родственных объектов в среде водяного пара определяется тем, что процесс гидротермального превращения рассматривается в отечественной и зарубежной литературе в качестве возможного способа переработки каустобиолитов, а также как метод лабораторного моделирования процессов генерации нефтей и их последующего термического преобразования в осадочной толще, в том числе при использовании термических методов увеличения нефтеотдачи.

Особый интерес при проведении таких исследований представляют техногенные и природные объекты с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) – нефтяные остатки, тяжелые нефти, природные битумы (мальты, асфальты, асфальтиты). С геохимической точки зрения это обусловлено тем, что асфальтены, смолы и масла, как фрагменты керогена, несут информацию о соединениях, зафиксированных в его структуре на стадиях седименто- и диагенеза. С технологической точки зрения это обусловлено тем, что природные концентраты САВ являются, благодаря их громадным запасам, альтернативным источником углеводородного сырья. Кроме того, тяжелые нефти и природные битумы, при добыче которых используются термические методы повышения нефтеотдачи, как правило, обогащены смолами и асфальтенами.

В литературе широко представлены публикации по различным аспектам использования гидротермального превращения. Однако число работ, в которых процесс осуществляется в широком диапазоне температур с детальным анализом всех полученных продуктов, ограничено.

Целью работы является выявление характера изменения состава углеводородных и гетероорганических компонентов природного асфальтита в процессе его гидротермального превращения при температурах до 575 °С.

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

- Определить тип исходной биомассы, литологию, условия накопления и преобразования нефтематеринских пород на основе информации об элементном, функциональном, групповом составе природного асфальтита и собственных данных о индивидуальном составе углеводородных и гетероорганических компонентов его масел;
- Осуществить гидротермальное превращение асфальтита в проточном реакторе в режиме линейного программирования температуры до 575 °С и в реакторе периодического действия в изотермическом режиме (400 °С);
- Установить характер изменения состава компонентов асфальтита и соответствующих геохимических параметров при лабораторном моделировании процесса генерации и термического преобразования нефти.

Научная новизна.

- Впервые в составе природных битумов идентифицированы амиды насыщенных (C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}) и мононенасыщенных ($C_{16:1}$, $C_{18:1}$) карбоновых кислот с явным преобладанием амида олеиновой кислоты (9-октадеценамида);
- Впервые в составе природных битумов идентифицированы все возможные изомеры фенилалканов с длиной алкильной цепи от 11 до 13 атомов углерода;
- Впервые в природных битумах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции идентифицированы 2α-метил-17α(H),21β(H)-гопан и 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы состава C_{13}–C_{22} с изопреноидной цепью нерегулярного строения, отражающие вклад в исходное ОВ биомассы бактерий;
- Впервые установлено, что термическая деструкция макромолекул природного концентрата САВ, в условиях его гидротермального превращения сопровождается преимущественной генерацией антраценовых соединений, а также спирто-бензольных смол, обогащенных амидными структурными фрагментами;

Научная и практическая значимость полученных результатов

Результаты проведенных исследований:

- Вносят вклад в представления о путях формирования химического состава углеводородных и гетероорганических соединений нефтей и родственных природных объектов;
- Позволяют расширить представления о направлениях изменения химического состава нефтей при использовании термических методов повышения нефтеотдачи.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Совокупность новых данных о составе углеводородных и гетероатомных компонентов асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области;
- Направления изменения состава компонентов асфальтита в условиях, моделирующих процессы генерации и термического созревания нефти, а также термические методы повышения нефтеотдачи.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХН СО РАН на 2001–2003 и 2004–2006 гг. и является составной частью тем: "Термические и механохимические превращения компонентов природного газа, нефтей и других каустобиолитов", № ГР 0220. 0403458 и "Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных природных объектов, глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов инициирования химических реакций", № ГР 0120. 404459.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на V и VI Международных конференциях "Химия нефти и газа" (Томск, 2003, 2006 гг.), III Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа" (Томск, 2004 г.), 21st International Meeting on Organic Geochemistry (Krakow, Poland, 2003 г.), 22nd International Meeting on Organic Geochemistry (Seville-Spain, 2005 г.).

Публикации. По материалам данной работы опубликованы 3 статьи, 6 докладов в трудах международных и российских конференций, тезисы 2 докладов на международных конференциях

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованной литературы из 171 наименования. Работа изложена на 165 страницах, содержит 53 рисунка и 38 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Термодеструкция природных битумов в решении технологических и геохимических вопросов (литературный обзор). В разделе представлен обзор литературных данных по классификации природных битумов, рассмотрены основные пути их образования и направления переработки. Обобщены литературные данные по использованию информации о составе углеводородных и гетероатомных компонентов нефтей и родственных природных объектов для решения вопросов их генезиса. Обоснован выбор гидротермального превращения в качестве метода лабораторного моделирования процессов генерации и катагенеза нефтей, а также термических методов повышения нефтеотдачи. Сформулированы задачи исследования.

2. Объекты и методы исследования. Выбор объекта исследования осуществляли исходя из того, что он должен быть мало изучен, представлять интерес с точки зрения генезиса и обладать резервом для термического преобразования в модельном эксперименте. На территории Оренбургской области (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция) находится ряд пологопадающих залежей жильных асфальтитов (Казанская, Мокродольская, Новоалексеевская, Ивановская), залегающих среди ангидритов и каменной соли на глубинах от 390 до 450 м. Проблема их генезиса до конца не решена. Полученная ранее информация ограничена данными об элементном, функциональном и групповом составах. Объектом исследования выбран природный асфальтит Ивановского месторождения, расположенного на восточном склоне Русской платформы в пределах Малокинельской системы прогибов. Залежь асфальтита находится в отложениях верхней перми (P_{2kz}, казанский ярус, гидрохимическая свита) и представляет собой монолитную, почти горизонтальную жилу, мощностью от 1,4 до 7,0 м, расположенную на

глубине 412,5–419,7 м между мощной (54–54,5 м) толщей каменной соли и переслаивающимися пластами ангидритов и соли. Такие условия залегания должны способствовать изоляции асфальтита от влияния факторов химического и биологического окисления, что дает возможность более четко установить его генетическую природу.

Исходный асфальтит и полученные из него продукты охарактеризованы комплексом методов, включающих элементный и функциональный анализ, определение группового состава, УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопию, ГЖХ и хромато-масс-спектрометрию. УФ-, ИК- и ЭПР-спектры регистрировали на спектрометрах «Specord M-40», «Specord M-80» и SE/X-2544 соответственно. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Кристалл-2000-М» с использованием кварцевой капиллярной колонки с фазой SE-52 в режиме программированного подъема температуры. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе «Hewlett Packard 6890/5973» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-1-MS с диметилполисилоксановой фазой. Сканирование масс-спектров осуществляли каждые 3 секунды в диапазоне масс до 600 а.е.м.

Продукты изотермического гидротермального превращения получали во вращающемся стальном автоклаве объемом 0,5 л, в который загружали асфальтит, 300 мл 5 %-ного водного раствора KOH, газообразный азот (5 МПа). Процесс осуществляли при 400 °С и 40 МПа. Время гидротермального воздействия при максимальной температуре составляло 30 и 60 мин. Процесс неизотермического гидротермального превращения природного асфальтита осуществляли в стальном проточном реакторе. Во избежание выноса частиц асфальтита потоком воды образец помещали в патрон, изготовленный из мелкой металлической сетки. Образец в реакторе нагревали от комнатной температуры до конечной (375, 575 °С) с линейной скоростью нагрева 5 °С/мин, давление в реакторе поддерживали на уровне 15 МПа. Отбор продуктов термолиза производили через каждые 25 °С. Продукты конверсии выносились из реактора потоком жидкости в виде водонефтяной эмульсии, из которой их экстрагировали хлороформом. Остаток в реакторе разделяли на вещества, растворимые (РОС) и нерастворимые (КК) в горячем бензоле.

3. Особенности состава ивановского асфальтита как объекта лабораторного моделирования природных и техногенных процессов термического воздействия на органическое вещество осадочных пород. Представленная в литературе информация о составе ивановского асфальтита свидетельствует об аномально высоком содержании в нем ванадия (5600 г/т) и никеля (900 г/т). Это дает основание рассматривать его в качестве сырьевого источника для получения, обогащенного ванадием и никелем, кокса по технологии термоконтактного крекинга с одновременным получением топливных фракций. Однако, в рамках данной работы основное внимание уделено характеристике асфальтита как удобного объекта для лабораторного моделирования генерации нефтей и их дальнейшего

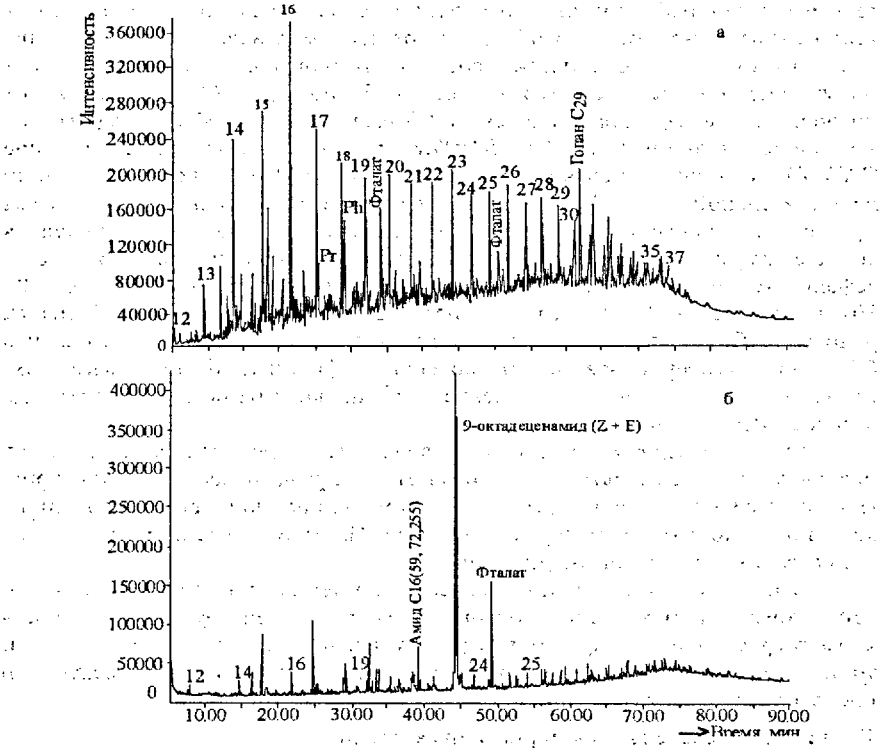
термического преобразования в осадочной толще под влиянием природных и техногенных факторов. С этой точки зрения представляют интерес такие, уже известные, особенности состава ивановского асфальтита, как повышенное содержание гетероатомов, особенно серы (7,58 % мас.), явное преобладание ванадия над никелем (V/Ni=6,2), ванадилпорфиринов (ВП) над никельпорфиринами (НП) ВП/НП=27,8, высокое суммарное содержание САВ (81,84 % мас.), в том числе асфальтенов (69,15 %). Из полученной нами дополнительной информации заслуживает внимания факт преимущественного концентрирования гетероатомов, ванадия и никеля в составе асфальтенов, высокое по данным ЭПР-анализа содержание в асфальтите и асфальтенах хелатов четырехвалентного ванадия (8–10)×10^{19}сп/г, в 5–10 раз превышающее содержание свободных стабильных радикалов. Совокупность перечисленных данных свидетельствует о том, что ОВ пород, генерировавших ивановский асфальтит, было аквагенным, отложившимся в морских осадках в анокислительных, вплоть до сероводородного заражения, условиях.

Для подтверждения этого вывода был проведен анализ масел ивановского асфальтита методом хромато-масс-спектрометрии. Предварительно масла разделяли методом колоночной хроматографии на условно полярную и неполярную фракции. Их хроматограммы по полному ионному току приведены на рисунке 1.

В таблице 1 представлен перечень характеристичных молекулярных и осколочных ионов, по которым были реконструированы масс-хроматограммы и масс-фрагментограммы алканов, цикланов, моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов, азот-, серу- и кислородсодержащих соединений.

Таблица 1 – Перечень характеристичных ионов

Класс соединений	m/z характеристичных ионов
н-алканы, изопреноиды	57
Циклоалканы	69, 83
Терпаны	191,177
Стераны	217
Алкилбензолы	91, 105, 119, 133
Нафталины	128, 141,156, 170,184
Фенантрены, антрацены, флюорены	178, 192, 206, 220, 234
Алифатические кислоты	60
Бензотиофены	134, 147, 148, 161, 175
Дибензотиофены	184, 198, 212, 226, 240
Карбазолы	167, 181, 195, 209, 223, 237,251
Бензокарбазолы	217, 231, 245, 259
Амиды карбоновых кислот	72, 59



Цифры на пиках соответствуют числу атомов углерода в молекулах н-алканов

Рисунок 1 – Хроматограммы по полному ионному току неполярной (а) и полярной (б) фракций масел ивановского асфальтита

На основе информации о молекулярном составе этих соединений и значений геохимических параметров, отражающих тип исходной биомассы, условия накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород, сделаны следующие выводы:

1) Состав ивановского асфальтита соответствует составу нефти, генерированной в начале главной фазы нефтеобразования морскими карбонатными породами смешанного состава, седименто- и диагенез которых осуществлялся в анокислительной обстановке при сероводородном заражении фотической зоны. Названные литологические характеристики нефтематеринских пород, условия их седименто- и диагенеза подтверждаются значениями ряда геохимических параметров и особенностями состава некоторых изученных соединений. К ним относятся низкое значение индекса CPI=0,90, преобладание адиантана над гопаном,

пентакисгомогопана над тетракисгомогопаном, 17α(H)-трисноргопана над 18α(H)-трисноргопаном (Ts/Tm=0,118), очень низкое содержание диастеранов (диа/(диа+рег)=0,127). Аргументами в пользу сформулированного вывода являются значение отношений дибензотиофен/фенантрен=2,7, Pr/Ph=0,47, а также состав карбазолов (низкое относительное содержание голоядерного карбазола, максимум на C_3-карбазолы, отсутствие бензокарбазолов). Наконец, среди моноциклических ароматических углеводородов преобладают 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы, с изопреноидной цепью нерегулярного строения, которые являются производными изорениератина – каротиноида, содержащегося в зеленых фотосинтезирующих серных бактериях семейства Chlorobiaceae (род Chlorobium), осуществляющих окисление сероводорода до сульфатов.

2) Высокий вклад в исходную биомассу вносил водорослевый материал, что подтверждается положением максимума в распределении н-алканов и повышенным относительным содержанием стеранов состава C_{29}. В седименто- и диагенезе осуществлялась глубокая микробиологическая переработка исходной биомассы. Это доказывается высоким относительным содержанием хейлантанов (три/пента=0,16), низким отношением стераны/гопаны (явно меньше единицы) и, наконец, наличием в маслах асфальтита 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов и 2α-метил-17α(H), 21β(H)-гопана, отражающих вклад в исходное ОВ биомассы бактерий;

3) Асфальтит Ивановского месторождения не содержит признаков глубокого химического или биохимического окисления. В пользу этого свидетельствую низкие значения Ki,=0,34, Pr/н-C_{17}=0,21, Ph/н-C_{18}=0,47. В составе масляной фракции отсутствуют 25-норгопаны;

4) Значения большинства параметров термической зрелости свидетельствуют о невысокой степени термического преобразования нефтематеринских пород, соответствующей началу главной фазы нефтеобразования. Значения параметров перечислены ниже и составляют: для стеранов 20S/20R=0,81; 20S/(20S+20R)=0,45; ββ/5α20R=2,23; ββ/(ββ+5α20R)=0,69; ββ/(ββ+αα)=0,55. Для тритерпанов (гопанов) 22S/(22S+22R)=0,60; моретан C_{30}/гопан=0,064. Для нафталинов MNR=0,57; ENR=0,98. Для фенантренов MPI-1=0,81; MPI-2=0,91. Для дибензотиофенов MDR_1=0,75; $MDR_{2,3}$=1,02; MDR_4=1,31; MDR=1,74; MDR'=0,64; EDR'=0,76. Для карбазолов 1-МК/(1-МК+1-ЭК)=0,703; 1,8-ДМК/(1,8-ДМК+1-ЭК)=0,792.

Некоторые результаты необходимо выделить особо. Впервые в составе природных битумов идентифицированы амиды насыщенных и мононенасыщенных карбоновых кислот и набор всех изомеров фенилалканов с длиной алкильной цепи от 11 до 13 атомов углерода. Наличие в маслах ивановского асфальтита амидов насыщенных (C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}) и ненасыщенных ($C_{16:1}$, $C_{18:1}$) карбоновых кислот с явным преобладанием амида олеиновой кислоты доказано сопоставлением масс-спектров пиков в масс-фрагментограмме, построенной по характеристичным для амидов ионам с m/z=59 и 72 (рисунок 2), с масс-спектрами индивидуальных соединений, содержащимися в библиотеке спектров.

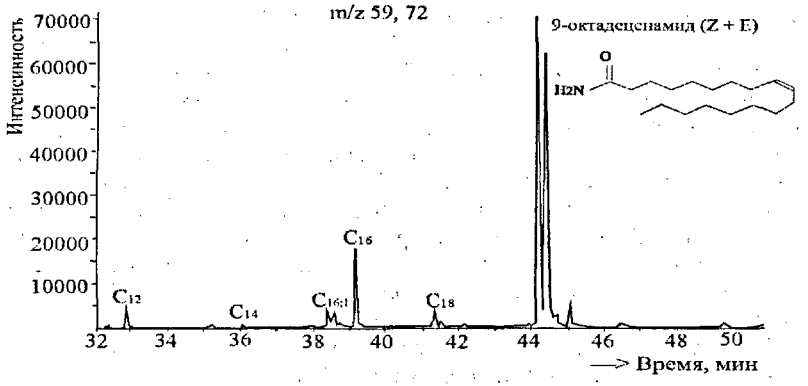
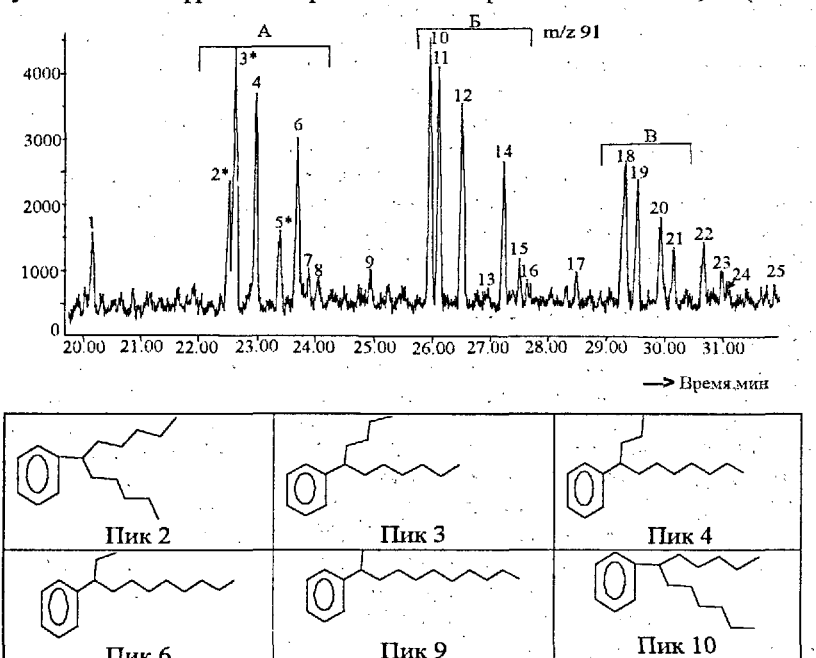


Рисунок 2 – Масс-фрагментограмма масел асфальтита по m/z 59, 72 (амиды)



(Пики 1,7,15, 23 – н-алкилбензолы C_{15}–C_{18})

Рисунок 3 – Участок масс-фрагментограммы масел ивановского асфальтита по иону с m/z 91 и структуры некоторых идентифицированных фенилалканов

Масс-фрагментограмма по иону m/z 91 (рисунок 3) свидетельствует о необычном составе моноалкилбензолов масел асфальтита. В отличие от нефтей в них практически отсутствуют н-алкилбензолы. Моноалкилбензолы представлены всеми возможными изомерами фенилалканов состава C_{17}–C_{19}. Их идентификация основывалась на анализе масс-спектров соответствующих пиков на рисунке 3 с учетом описанных в литературе закономерностей масс-спектрометрического поведения производных бензола.

Полученная информация дает основания утверждать, что ивановский асфальтит характеризуется невысоким уровнем термической зрелости, специфическими условиями генезиса, имеет ряд особенностей состава входящих в него компонентов. Поэтому он является удобным объектом для лабораторного моделирования процессов генерации и термического преобразования нефтей. В то же время, являясь природным концентратом САВ, асфальтит может использоваться для установления характера превращений тяжелых нефтей при применении термических методов повышения нефтеотдачи.

4. Технологические аспекты гидротермального превращения асфальтита. В последние годы для увеличения коэффициента извлечения тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов используются термические методы, в частности, паротепловое воздействие на пласт и внутрипластовое горение. В большинстве работ, посвященных этим методам добычи нефти, основное внимание уделено физическим аспектам процесса. Химическая сторона процесса изучена меньше. Для получения такой информации в большей степени подходит процесс гидротермального превращения в неизотермическом режиме, так как он дает возможность проследить динамику образования и выявить особенности состава продуктов, соответствующих тем или иным температурам термолиза.

Эксперименты осуществляли в проточной установке в условиях постепенного повышения температуры от 20 до 575 °С. Температурный режим завершения процесса в различных опытах соответствовал максимальной температуре нагнетаемого в пласт пара при паротепловом воздействии и температуре в зоне перегретого пара при использовании внутрипластового горения.

Термодеструкция САВ асфальтита начинается с температуры 175 °С и приводит к образованию газов с запахом сероводорода и вынесенных из реактора жидких продуктов. После окончания опытов из реактора выгружали нерастворимые в горячем бензоле продукты карбонизации и растворимый остаток.

Баланс по выходу основных продуктов в различных опытах (рисунок 4) позволяет утверждать, что нерастворимые продукты карбонизации образуются в большом количестве в интервале температур 175–375 °С, что может привести к снижению проницаемости пород-коллекторов за счет кольматации их порового пространства и, в конечном

счете, к снижению коэффициента извлечения нефти. При более высоких температурах и при проведении эксперимента на асфальтенах этот процесс усиливается. Газообразование начинается при 175 °С и наиболее бурно проявляется при 350 °С. Суммарная конверсия асфальтита в газы и нерастворимые продукты варьирует в различных опытах от 38 до 66 %.

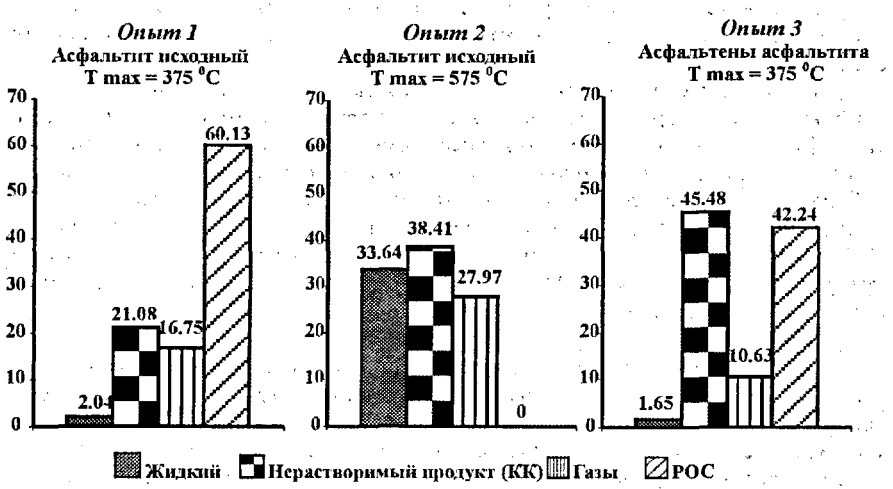


Рисунок 4 – Выход (% отн.) основных продуктов в различных опытах

Массовая доля вынесенных из реактора жидких продуктов конверсии при увеличении температуры возрастает, достигая максимума (19,72 % мас.) при 475 °С. Эти продукты существенно отличаются от исходного асфальтита по групповому, элементному и функциональному составам. В частности, в них возрастает содержание масел (от 18,16 до 79,20 % мас.), происходит перераспределение между бензольными (БС) и спирто-бензольными смолами (СБС) в пользу последних. Отношение СБС/БС возрастает от 0,69 до 6,26. Гидротермальное превращение сопровождается обессериванием по всему температурному интервалу, деазотированием в области 375–575 °С. В полученных продуктах меняется массовая доля кислорода и массовая доля структурных фрагментов, включающих кислородные функции. О последнем свидетельствуют данные ИК-спектров СБС продуктов, полученных при температурах от 175 до 575 °С (рисунок 5).

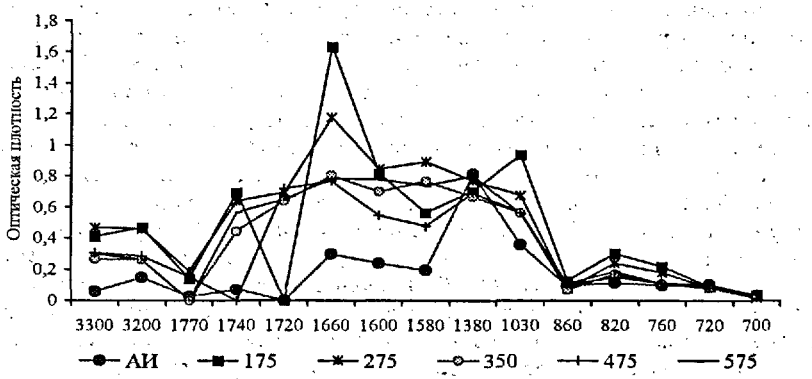


Рисунок 5 – Оптическая плотность полос в ИК-спектрах СБС асфальтита и СБС жидких продуктов конверсии, полученных при разных температурах

По сравнению с СБС исходного асфальтита они обогащены сульфоксидами (1030), амидами (1660), альдегидами, кислотами и эфирами (1700–1740 $см^{-1}$) и поэтому должны обладать ярко выраженными поверхностно-активными свойствами и, как следствие, способствовать более легкому вытеснению нефти из пласта.

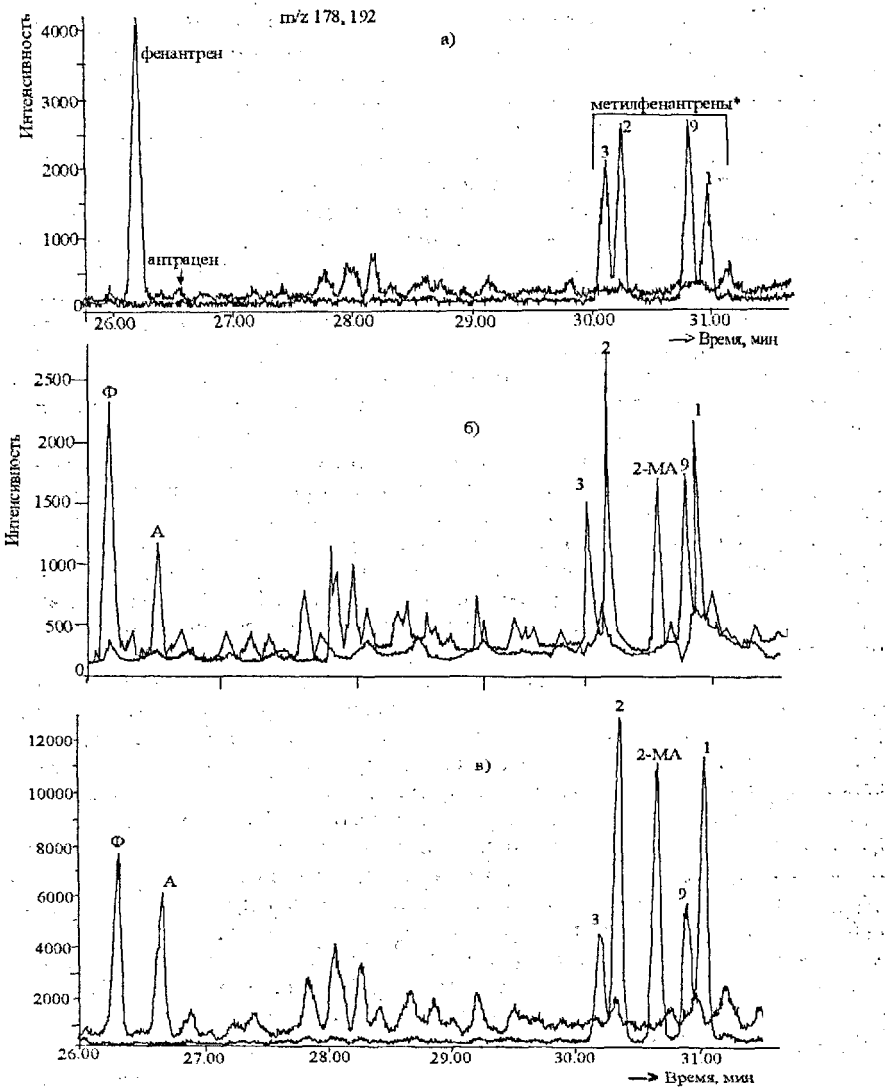
К другим факторам, которые, исходя из полученных результатов модельных экспериментов, могут способствовать повышению нефтеотдачи в процессе гидротермальной конверсии компонентов пластовой нефти, относятся уменьшение в ней массовой доли САВ, увеличение газового фактора. Положительную роль могут сыграть образующиеся, начиная с 400 °С, α-олефины состава C_{14}–C_{24}, так как они обладают повышенной растворяющей способностью по отношению к САВ. Однако, образование нерастворимых продуктов карбонизации может нивелировать все положительные эффекты за счет кольматации порового пространства пород-коллекторов. Отрицательное влияние могут оказать и образующиеся кислые газы, в частности, сероводород.

5. Геохимические аспекты гидротермального превращения природного асфальтита. Результаты, полученные в описанном выше эксперименте, имеют также геохимическое значение, в частности, для выявления путей формирования состава нефтей. Например, ГЖХ анализ показывает, что молекулярный состав н-алканов жидких продуктов гидротермальной конверсии асфальтита существенно отличается от состава н-алканов масел исходного асфальтита. В них вплоть до 325–350 °С преобладают высокомолекулярные алканы с максимумом молекулярно-массового распределения в области C_{22}–C_{25}. И лишь начиная с 350 °С этот максимум сдвигается в низкомолекулярную область. Отмеченный сдвиг

молекулярно-массового распределения, по-видимому, обусловлен крекингом образующихся первичных продуктов. В пользу этого указывает появление в составе продуктов конверсии, начиная с 400 °С, достаточно большого количества α-олефинов состава C_{14}–C_{24}. Явное преобладание в низкотемпературных продуктах н-алканов C_{29} и C_{31} обычно связывают с привносом в органическое вещество морского типа терригенного материала. В высокотемпературных продуктах такое преобладание не проявляется. Рядом особенностей характеризуется и состав н-алканов продуктов гидротермального превращения асфальтенов ивановского асфальтита. Во-первых, это наличие гомологов состава C_{10}–C_{12}. Во-вторых, среди соединений средней молекулярной массы (C_{16}–C_{22}) наблюдается преобладание четных гомологов. Считается, что они отражают вклад четных жирных кислот исходного ОВ в формирование состава нефтяных алканов через механизмы прямого восстановления в резко восстановительных условиях диагенеза, а также декарбоксилирования карбоновых кислот с разрывом β-связи по отношению к карбоксильной группе.

Перечень основных продуктов гидротермального превращения ивановского асфальтита в реакторе периодического действия, аналогичен полученному в неизотермическом режиме проведения процесса. Выделенные из продуктов фракции масел, были проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии. В составе изученных нами более чем 15 типов соединений наблюдаются следующие изменения:

1) В маслах продуктов гидротермального превращения появляется несколько типов соединений, которые отсутствовали в маслах исходного асфальтита. К их числу относятся олефины, бензокарбазолы, тиофенолы. Тиофенолы в продуктах термолиза САВ обнаружены впервые. Их идентификация доказывается наличием в масс-спектрах молекулярных ионов с m/z=138 и 152, а также характеристичных для этого класса соединений осколочных ионов $(M–33)^+$, соответствующих потере из молекулярного иона группы SH. В образовании тиофенолов, по-видимому, участвуют сульфиды, содержащиеся в макромолекулах САВ. Резко возрастает относительное содержание антраценовых соединений (рисунок 6). Обнаруженные в продуктах конверсии аномально высокие концентрации антрацена, 2-метилантрацена, как следует из литературных данных, характерны для очень ограниченного числа нефтей, генерация которых обусловлена высокотемпературным кратковременным пиролизом термически незрелого ОВ, например, под влиянием магматической интрузии. Поэтому, появление значительных количеств антраценов в составе трициклических ароматических углеводородов продуктов лабораторного термолиза подтверждает вывод о низкой термической зрелости ивановского асфальтита;



Цифры соответствуют положению метильной группы в молекулах метилфенантрена

Рисунок 6 – Масс-хроматограммы масел асфальтита (а), продуктов его гидротемального превращения в течении 30 мин (б) и 60 мин (в) по иону m/z 178, 192 (трициклические ароматические углеводороды)

2) В составе масел продуктов гидротермального превращения асфальтита, по сравнению с исходным объектом изменилось относительное содержание проанализированных типов соединений. В частности, отношение метилфенантренов к хейлантану C_{23} возросло в 12 раз. На порядок уменьшилось отношение гопанов к алканам, амидов к карбазолам. Практически для всех типов соединений в той или иной степени наблюдается изменение характера молекулярно-массового распределения. В частности, в составе три- и пентациклических терпанов, стеранов, изопреноидных и нормальных алканов, 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов, карбазолов, бензотиофенов увеличивается доля низкомолекулярных гомологов. Для би- и трициклических ароматических углеводородов, бензокарбазолов и дибензотиофенов, напротив, возрастает доля высокомолекулярных гомологов. Это может быть связано как с различной термической устойчивостью этих соединений, так и с различным содержанием в макромолекулах смол и асфальтенов соответствующих структурных фрагментов;

3) Для большинства изученных типов соединений изменяется изомерный состав гомологов. Так в составе алкилбензолов резко возросла доля н-алкилбензолов, а доля фенилалканов резко уменьшилась. В составе алкилтолуолов существенно увеличилось содержание мета- и пара-изомеров. Среди изомеров диметилкарбазолов (ДМК) возрастает относительное содержание частично экранированных (1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,5-, 1,2-ДМК) и они, в отличие от масел исходного асфальтита, начинают преобладать над *полностью экранированным изомером* (1,8-ДМК);

4) В ряде случаев состав "связанных" в структуре САВ соединений соответствует меньшей степени термической зрелости, чем состав соединений, содержащихся в "свободном" виде в масляной фракции ивановского асфальтита. Об этом свидетельствует тенденция изменения некоторых параметров термической зрелости, которая явно не совпадает с ожидаемой. В то же время эффект термического преобразования изомерного состава некоторых классов соединений в условиях гидротермального превращения асфальтита проявляется в достаточной степени. На это указывает значительное и закономерное изменение ряда широко используемых параметров термической зрелости (смотрите вывод 7).

Важно отметить, что некоторые изученные соединения даже в условиях такого жесткого термического воздействия сохраняют особенности состава и структуры, характеризующие тип исходной биомассы, условия накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород.

Выводы

1. Источником для формирования залежи асфальтита Ивановского месторождения является тяжелая высокосернистая нефть, генерированная на стадиях катагенеза, соответствующих началу главной фазы нефтеобразования, морскими карбонатами смешанного состава, седиментация и диагенез которых происходил в прибрежно-морских условиях в анокислительной обстановке при сероводородном заражении фотической зоны. Состав асфальтита не содержит признаков глубокого химического или биохимического окисления исходной нефти.

2. Впервые в составе природных битумов идентифицированы амиды алифатических (лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой) и мононенасыщенных (пальмитолеиновой и олеиновой) карбоновых кислот с явным преобладанием амида олеиновой кислоты, а также все возможные изомеры фенилалканов с длиной алкильной цепи от 11 до 13 атомов углерода.

3. При гидротермальной конверсии асфальтита в интервале температур 175–575 °С образуются газы, нерастворимые в горячем бензоле продукты карбонизации, тяжелые высокосернистые нефти и мальты. Образование продуктов карбонизации начинается в интервале температур 175–375 °С. В групповом составе полученных жидких продуктов возрастает содержание масел, а асфальтенов уменьшается. Соотношение бензольных и спирто-бензольных смол существенно меняется в пользу последних. В спирто-бензольных смолах заметно возрастает доля кислородсодержащих структурных фрагментов (сульфоксидов, эфиров, кислот, альдегидов, кетонов и особенно амидов).

4. Гидротермальное превращение САВ тяжелых нефтей и природных битумов может способствовать их более легкому вытеснению из пласта при использовании термических методов повышения нефтеотдачи за счет увеличения газового фактора, появления в жидких продуктах олефиновых углеводородов, термодеструкции макромолекул смол и асфальтенов с образованием более легких продуктов, а также веществ, обогащенных кислородсодержащими структурными фрагментами и, по-видимому, обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. К числу отрицательных эффектов относятся образование агрессивных газов, а также нерастворимых продуктов карбонизации, способных кольматировать поровое пространство коллекторской породы.

5. Состав н-алканов в жидких продуктах гидротермального превращения асфальтита, полученных при разных температурах, заметно отличается. В интервале 175–325 °С преобладают высокомолекулярные гомологи с максимумом молекулярно-массового распределения в области C_{22}–C_{25}. Начиная с 350 °С этот максимум сдвигается в низкомолекулярную область (C_{15}–C_{19}). В интервале 350–575 °С постепенно исчезают такие особенности состава алканов низкотемпературных продуктов как преобладание четных гомологов от C_{16} до C_{24} и нечетных гомологов от C_{27} до C_{31}. При

температурах ≥ 400 °С в составе жидких продуктов конверсии появляются α-олефины.

6. Термическая деструкция САВ асфальтита в условиях изотермического модельного эксперимента приводит к генерации дополнительного количества практически всех классов углеводородных и гетероорганических соединений. Некоторые из них (бензокарбазолы, тиофенолы, α-олефины) отсутствовали в маслах исходного асфальтита, Резко возрастает содержание антраценовых соединений. Увеличивается доля низкомолекулярных гомологов в составе три- и пентациклических терпанов, стеранов, изопреноидных и нормальных алканов, 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов, карбазолов, бензотиофенов. Среди би- и трициклических ароматических углеводородов, бензокарбазолов и дибензотиофенов, напротив, возрастает доля высокомолекулярных гомологов. Для большинства изученных типов соединений изменяется изомерный состав гомологов. Выявленные различия обусловлены наложением процессов генерации из макромолекул САВ изученных типов соединений и их изомеризации при продолжительном термическом воздействии.

7. В ряде случаев состав "связанных" в структуре САВ соединений соответствует меньшей степени зрелости, чем состав соединений, содержащихся в "свободном" виде в маслах асфальтита. Именно этим обусловлено то, что тенденция изменения таких параметров термической зрелости как Ts/(Ts+Tm), моретан/гопан (M_{30}/T_{30}), αα20*S*/(20*S*+20*R*), ββ/(ββ+αα), MDR, MDR′, a/(a+c), бензотиофены/дибензотиофены, дезоксофиллоэтиопорфирины/этиопорфирины, явно не совпадает с ожидаемой. В то же время, такие параметры, как MNR, % н-C_{20+}, Pr/н-C_{17}, Ph/н-C_{18}, н-C_{19}/н-C_{31}, MPI-1, MPI-2, MDR_1, $MDR_{2,3}$, MDR_4, EDR′, 1-МК/(1-МК+1-ЭК), относительное содержание орто-, мета- и пара-изомеров алкилтолуолов, отражают процесс термического преобразования ОВ в модельном эксперименте.

8. Некоторые генерируемые при термодеструкции САВ соединения, сохраняют особенности состава и структуры, характеризующие тип исходной биомассы, условия накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород. К числу таких особенностей относятся значение отношения дибензотиофен/фенантрен, преобладание ВП над НП, фитана над пристаном, адиантана над гопаном, трисноргопана Tm над Ts, регулярных стеранов над диастеранами, наличие 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов, 2α-метилгопана и амидов карбоновых кислот.

9. Результаты проведенных исследований позволяют расширить представления о путях формирования химического состава углеводородных и гетероорганических соединений нефтей и родственных природных объектов, а также о направлениях изменения химического состава нефтей при использовании термических методов повышения нефтеотдачи.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. К вопросу о природе ивановского асфальтита Оренбургской области // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – №2. – С. 43–48.
2. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Ю.В. Рокосов Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита. // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 122–127.
3. Антипенко В.Р., Голубина О.А. Превращение тяжелых нефтяных фракций в условиях, моделирующих термические методы повышения нефтеотдачи // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 174–179.
4. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., Гончаров И.В., Носова С.В. К вопросу о природе ивановского асфальтита Оренбургской области // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 148–150.
5. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., Рокосов Ю.В., Писарева С.И. Характеристика продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // Химия нефти и газа. Материалы V Международной конференции. – Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 481–483.
6. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., В.Р., Рокосов Ю.В., Гончаров И.В., Носова С.В. Водный пиролиз природного асфальтита как экспериментальное моделирование процесса катагенеза // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 151–154.
7. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Певнева Г.С., Савельев В.В. Состав продуктов превращения тяжелых нефтяных фракций в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004. – С. 204–207.
8. Antipenko V.R., Semennikova O.A., Nosova S.V., Goncharov I.V. Composition and Genesis of Ivanovskiy Asphaltite // 21st International Meeting on Organic Geochemistry. – Krakow, Poland, 2003, Abstracts, Part II. – P. 241–242.
9. Antipenko V.R, Golubina O.A., Goncharov I.V., Nosova S.V., Rokosov Ju.V. Simulated Maturation of Sulfur-Rich Asphaltite by Hydrothermal Conversion // Organic geochemistry: Challenges for the 21st Century. Book of Abstracts of the Communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry. Seville – Spain, 2005. – Vol. 1.–P. 348-349.

10. Антипенко В.Р., Голубина О.А. Технологические и геохимические аспекты гидротермального превращения природного асфальтита // Химия нефти и газа: Материалы VI Международной конференции. – Т.1. – Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2006. – С. 52–55.
11. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Химия нефти и газа: Материалы VI Международной конференции. – Т.1. – Томск: Изд–во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2006. – С. 173–175.

В заключение автор выражает глубокую признательность за неоценимую помощь на всех этапах подготовки работы своему научному руководителю Антипенко В.Р., а также своим соавторам Гончарову И.В., Носовой С.В., Певневой Г.С., Рокосову Ю.В., Савельеву В.В., Писаревой С.И. за помощь в проведении экспериментов по термолизу и в анализе полученных продуктов.

Подписано к печати 13.11.06. Формат 60x84/16. Бумага "Классика".
Печать RISO. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 1,05.
Заказ 1191. Тираж 100 экз.
Издательство ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.