

На правах рукописи

ЯКУБОВА СВЕТЛАНА ГАБИДУЛЛИНОВНА

яст

**ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ МНОГОПЛАСТОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2006

Работа выполнена в Институте органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук Петрова Любовь Михайловна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Галимов Равкат Абдулахатович доктор химических наук, профессор Левин Яков Абрамович
Ведущая организация:	Казанский государственный университет

Защита состоится "21" декабря 2006 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан "21" ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук



М.В. Потапова

Актуальность проблемы. Степень выработанности извлекаемых запасов нефти основных продуктивных горизонтов девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции в настоящее время составляет более 90%, в то время как запасы менее продуктивных горизонтов карбона, выработаны не более чем на 15%. Поэтому, все большее внимание уделяется рациональной разработке продуктивных горизонтов в отложениях карбона. Разработка залежей нефти карбона считается по экономическим соображениям более выгодной в случае совместной эксплуатации продуктивных горизонтов. Одной из основных проблем при совместной разработке нескольких продуктивных горизонтов, содержащих нефть повышенной вязкости, является сложность контроля за эксплуатацией отдельных горизонтов.

В связи с существованием фундаментальных проблем нефтехимии, касающихся изучения взаимосвязи компонентов нефтяной системы, а также решения практических задач, связанных с возможностью совместной эксплуатации продуктивных горизонтов многопластовых месторождений и учета темпа выработки из них запасов нефти, существует необходимость выявления взаимосвязи между характеристиками состава и свойств нефтей и их компонентов для достоверной дифференциации нефтей по принадлежности к определенным продуктивным горизонтам многопластовых месторождений на основе комплекса параметров, полученных с применением современных аналитических методов, что является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИОФХ КазНЦ РАН по программам «Химия и геохимия нефтей и природных битумов, выявление природных и техногенных процессов, связанных с формированием и преобразованием нефтяных месторождений» (№ гос. рег. 01.20.0310099) 2003-2005 гг. и «Исследование изменения состава и свойств нефти в связи с ее преобразованием в природных и техногенных условиях и создание веществ, регулирующих образование, разрушение и осаждения нефтяных дисперсных систем» (№ гос. рег. 01.20.0604062) 2006-2008 гг. и с научно-исследовательской работой по молодежным грантам Академии наук РТ «Комплекс новых физико-химических параметров состава и свойств добываемых нефтей – основа альтернативного геохимического контроля за разработкой нефтяных месторождений» (№06-2/2005(Г)) 2005г.

Цель работы. Выявление взаимосвязи между характеристиками состава и свойств нефтей и их компонентов многопластовых месторождений каменноугольных отложений для достоверной дифференциации тяжелых нефтей по принадлежности к определенным продуктивным горизонтам на основе совокупности параметров, полученных с применением современных аналитических методов.

В соответствии с целью работы поставлены следующие задачи:

- Анализ и обобщение имеющихся данных по исследованию состава и свойств нефтей и их компонентов многопластовых месторождений.
- Выявление закономерностей взаимосвязи компонентного, углеводородного, структурно-группового и микрэлементного состава, а также оптической

плотности и парамагнитных свойств нефтей различных продуктивных горизонтов карбона.

- Установление закономерностей взаимосвязи состава и структурных свойств смолисто-асфальтеновых компонентов с изменением оптической плотности нефтей различных продуктивных горизонтов карбона и девона.
- Исследование закономерностей распределения ванадилпорфиринов между асфальтенами и смолами в нефтях с различным содержанием ванадия. Изучение особенностей содержания ванадилпорфиринов в асфальтенах для идентификации нефтей с близкими физико-химическими характеристиками.
- Выявление комплекса взаимосвязанных параметров состава и свойств нефтей и нефтяных асфальтенов с целью экспрессной и достоверной дифференциации нефтей по продуктивным горизонтам при использовании системы совместной разработки на многопластовых месторождениях.

Научная новизна.

- Выявлены наиболее информативные из существующих параметров состава и свойств нефтей и установлены закономерности взаимосвязи между ними для идентификации нефтей различных горизонтов карбона многопластового месторождения.
- Установлено подобие изменения ряда параметров состава и свойств нефтей и асфальтенов и впервые показана возможность использования этих параметров и структурных свойств асфальтенов для идентификации нефтей различных горизонтов.
- Установлен комплекс параметров состава и свойств нефтей и асфальтенов, математическая обработка которых позволяет проводить научно-обоснованную дифференциацию нефтей многопластового месторождения по принадлежности к определенным продуктивным горизонтам.
- Выявлены особенности изменения светопоглощающей способности нефтяных асфальтенов в зависимости от содержания в них поликонденсированных ароматических структур, гетероатомных групп и металлокомплексов.
- Установлено, что изменение светопоглощения деасфальтизатов нефтей обусловлено только смолами и связано с их содержанием независимо от принадлежности нефти к продуктивному горизонту.
- Показано, что оптическая плотность нефтей обусловлена в основном асфальтенами, а при низком их содержании - смолами.
- Для экспрессного анализа нефтей предложена новая схема определения компонентного состава нефтей.
- Впервые выявлена и обоснована эффективность выделения ванадилпорфиринов экстракцией из растворенных асфальтенов и смол нефтей, за счет дополнительного извлечения более ассоциированных со смолисто-асфальтеновыми веществами порфиринов дезоксифиллоэритроэтио-типа (ДФЭП).

Практическая значимость.

- На шести многопластовых месторождениях Татарстана с различным сочетанием продуктивных горизонтов на основе математической обработки

комплекса параметров состава и свойств нефтей и асфальтенов проведена дифференциация нефтей различных продуктивных горизонтов карбона при использовании системы совместной эксплуатации продуктивных горизонтов.

- Обоснован метод определения содержания смол в нефтях на основе определения коэффициента светопоглощения деасфальтизированной нефти.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1. Методический подход для научно-обоснованной дифференциации нефтей многопластового месторождения по принадлежности к определенным продуктивным горизонтам.
2. Особенности изменения светопоглощающей способности асфальтенов в зависимости от вклада в состав поликонденсированных ароматических структур, гетероатомных групп и металлокомплексов.
3. Оценка содержания смол в нефтях на основе определения коэффициента светопоглощения деасфальтизированной нефти.
4. Закономерности распределения ванадилпорфиринов между асфальтенами и смолами в нефтях с различным содержанием ванадия.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: VIII Международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» (г.Москва, 2005г.); V Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Наука. Инновации. Бизнес» (г.Казань, 2005г.); VIII Международной конференции «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов» (г. Нижнекамск, 2005г.); II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Уфа, 2005г.); Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (г. Пермь, 2006г.); VI Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2006г.); 7 Молодежной научно-практической конференции ОАО «Татнефть» (г. Бугульма, 2006г.).

Публикация работы. Опубликовано 8 научных трудов (3 статьи, 5 материалов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 122 наименований и приложения. Работа изложена на 153 страницах, содержит 33 рисунка и 28 таблиц.

Автор выражает особую благодарность за помощь в освоении методик комплексного анализа нефтей и в обсуждении результатов работы научному сотруднику лаборатории химии и геохимии нефти, к.х.н. Якубову М.Р., а также за поддержку и ценные замечания по оформлению диссертационной работы заведующему лабораторией химии и геохимии нефти, д.х.н., профессору Романову Г.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

1. Современное состояние изученности особенностей свойств и химического состава нефтей разновозрастных отложений (литературный обзор)

В разделе приведен обзор научной литературы, содержащий анализ схем исследования нефтей для их идентификации и геохимической классификации. Обобщены данные об углеводородном составе, составе металлосодержащих соединений и методы исследования углеводородной и смолисто-асфальтеновой части нефти. Обобщены современные представления о взаимосвязи светопоглощения и состава нефтей, а также об особенностях состава и свойств нефтей разновозрастных отложений многопластовых месторождений Татарстана и их дифференциации для решения практических задач.

2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы нефти разновозрастных отложений многопластовых месторождений Татарстана, отобранные из скважин, перфорированных на один продуктивный горизонт, или вместе на два-три горизонта. Для выделения и исследования углеводородных компонентов использовались колоночная элюентная хроматография и газожидкостная хроматография (ГЖХ). Для выделения и исследования высокомолекулярных углеводородных компонентов использовались осаждение, экстракция, колоночная хроматография, фотоколориметрия, ЭПР, ИК Фурье спектроскопия и атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Описаны условия эксперимента.

3. Сравнительная характеристика нефтей многопластового месторождения на основе параметров состава и свойств (на примере Беркет-Ключевского месторождения)

Создание эффективной системы контроля за выработкой запасов многопластовых месторождений посредством дифференциации нефтей по разным горизонтам сдерживается отсутствием универсальных информативных параметров на основе известных характеристик состава и свойств нефти. Для решения задачи по оценке информативности показателей физико-химических свойств и состава нефтей многопластового месторождения использован участок Беркет-Ключевского многопластового месторождения. С данного участка было изучено одиннадцать проб нефтей из скважин, эксплуатирующих отдельно бобриковский, кизеловский и упинский продуктивные горизонты нижнего карбона, и четыре пробы нефти из скважин с совместной эксплуатацией бобриковского и кизеловского, а также кизеловского и упинского горизонтов.

По общепринятой классификации на основе физико-химических свойств все нефти нижнего карбона месторождения относятся к тяжелым и высоковязким. Установлено, что для дифференциации нефтей по горизонтам из физико-химических свойств нефтей можно использовать вязкость, а из компонентного состава - соотношение содержания углеводов (УВ) и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (рис.1).

Структурно-групповой состав нефтей, оцененный по содержанию алифатических и ароматических структур методом ИК спектроскопии, не позволяет различать нефти бобриковского, кизеловского и упинского горизонтов для этого многопластового месторождения. Из десяти параметров углеводородного

состава, рассчитанных на основе молекулярно-массового распределения неразветвленных алканов $n(C_{12}-C_{32})$ и изопренанов $i(C_{14}-C_{20})$, полученного с помощью метода ГЖХ, отличие значений для нефтей отдельных горизонтов наблюдается только по показателю $KI = i(C_{19}+C_{20})/n(C_{17}+C_{18})$.

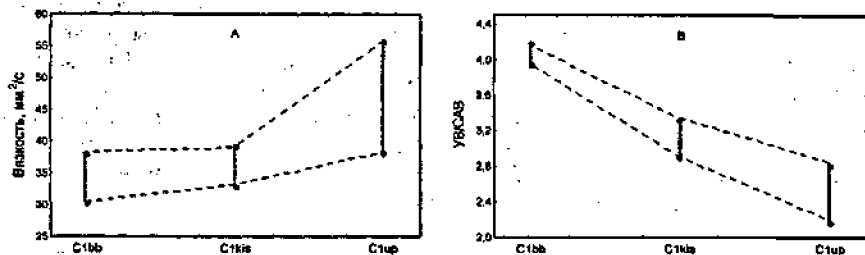


Рис. 1. Интервалы изменения значения показателей для нефтей бобриковского (C1bb), кизеловского (C1ks) и улинского (C1up) горизонтов

Рассмотрена пригодность характеристик, обусловленных наличием САВ, для идентификации тяжелых нефтей. Известно, что с САВ связаны такие показатели химического состава и свойств нефтей, как светопоглощающая способность (Ксп 570 нм), содержание свободных стабильных радикалов (ССР), ванадиловых комплексов (ВК), содержание ванадия (V) и никеля (Ni). Достаточно информативными параметрами для идентификации нефтей являются содержание ВК, содержание ванадия и никеля и их соотношение, так как интервалы значений не перекрываются (рис. 2). Интервалы содержания ванадилпорфиринов, ССР в нефтях разных продуктивных горизонтов частично перекрываются, что ограничивает применимость данных показателей.

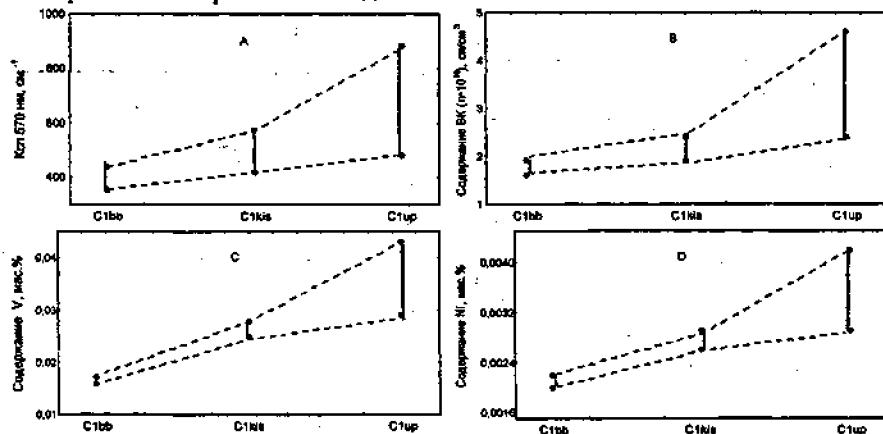


Рис. 2. Интервалы изменения значения показателей для нефтей бобриковского, кизеловского и улинского горизонтов

Для объективного анализа полученных данных использована их математическая обработка методом главных компонент с использованием программы Statistika. Из 33 полученных параметров нефтей в статистическую обработку были включены только наиболее информативные параметры, каждый из которых позволяет идентифицировать нефти различных продуктивных горизонтов. Статистическая обработка включает процедуру получения матрицы факторных нагрузок (ФН) на переменные (параметры) (табл. 1). Матрица ФН позволила выявить скрытые главные компоненты (ГК) и значимые параметры, стоящие за этими компонентами. Главная компонента ГК1 оказывает влияние на Ксп нефти, V/Ni, содержание асфальтенов, ванадия, никеля, ванадилитовых комплексов, ванадилпорфиринов, масел и смол, а ГК2 – на Ксп асфальтенов и экстракта порфиринов, плотность, содержание фракции н.к.-200°C. По матрице ФН на наблюдения (скважины) установлены особенности состава и свойств каждой нефти на основе гаммы значимых параметров. На основе этих особенностей на графике (рис. 3) в плоскости двух ГК, полученных из матрицы ФН на наблюдения, нефти объединяются в группы по принадлежности к горизонтам.

Таблица 1 - Матрица факторных нагрузок на параметры нефтей

Параметры, использованные в статистической обработке	Главные компоненты	
	ГК1	ГК2
Ксп нефти, см ³	-0,89	-0,24
Содержание асфальтенов, мас. %	-0,89	-0,11
Содержание V, мас. %	-0,98	-0,08
Содержание NI, мас. %	-0,98	-0,07
V/Ni	-0,83	0,05
Ксп асфальтенов, см ³	0,04	-0,90
Вязкость при 20° С, сСТ	-0,94	0,17
Содержание экстракта, мас. %	-0,21	0,02
Содержание ВП, мг/100г	-0,75	0,52
Ксп экстракта, см ³	-0,06	0,89
Содержание ССР, сп/см ³ · 10 ¹⁸	-0,65	0,05
Содержание ВК, сп/см ³ · 10 ¹⁸	-0,89	-0,20
ССР/ВК (L)	-0,05	0,39
Содержание фракции н.к.-200°С, мас. %	0,41	-0,71
Содержание масел, мас. %	0,72	0,55
Содержание смол, мас. %	-0,79	-0,43
Плотность при 20° С, г/см ³	-0,51	0,71
Общий вес компоненты, %	49,75	21,41

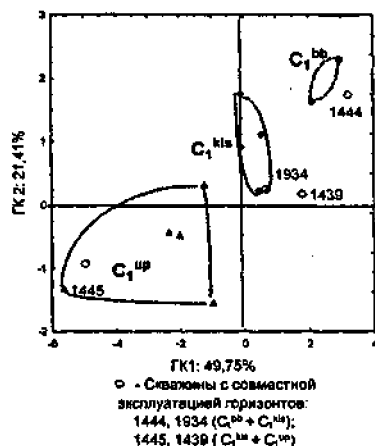


Рис. 3. Проекция наблюдений в плоскости главных компонент для нефтей

Таким образом, математическая обработка гаммы параметров, отражающих состав и свойства нефтей, позволяет в лучшей степени дифференцировать нефти карбона Беркет-Ключевского месторождения, чем отдельно взятые параметры. Математической обработкой параметров состава и свойств нефтей, выраженной в графическом виде, можно проводить дифференциацию нефтей по принадлежности к определенному продуктивному горизонту многопластового месторождения в случае их совместной эксплуатации горизонтов.

Например, нефть из скважины 1444, перфорированной на бобриковский и кизеловский горизонты, добывается из бобриковского горизонта. Нефть из скважины 1445, перфорированной на кизеловский и упинский горизонты, добывается из упинского горизонта. Нефть из скважины 1934 с совместной эксплуатацией бобриковского и кизеловского горизонтов по всем признакам идентифицируется как кизеловская.

4. Закономерности изменения состава и свойств смолисто-асфальтеновых веществ тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия

Для расширения имеющихся сведений в области фундаментальных исследований взаимосвязей состава и свойств нефтей разновозрастных отложений и их компонентов, а также для установления возможности использования соответствующих параметров самих компонентов для дифференциации нефтей по принадлежности к определенным горизонтам многопластового месторождения, проведено более глубокое исследование состава компонентов и изучено их влияние на светопоглощение нефти.

Влияние особенностей состава смолисто-асфальтеновых веществ на светопоглощение нефтей

На большом количестве нефтей месторождений Татарстана показано, что светопоглощение нефти обусловлено в первую очередь наличием асфальтенов и достаточно хорошо коррелирует с их содержанием (рис. 4). При этом на фоне увеличения значений Ксп с ростом содержания асфальтенов в нефтях можно отметить участки, в которых нефти при одинаковом содержании асфальтенов существенно различаются по значению Ксп. Иначе говоря, наличие асфальтенов является хотя и существенным, но не единственным фактором в различии нефтей по светопоглощению. Предстояло установить вклад в светопоглощение нефтей наряду с асфальтенами, также и смол.

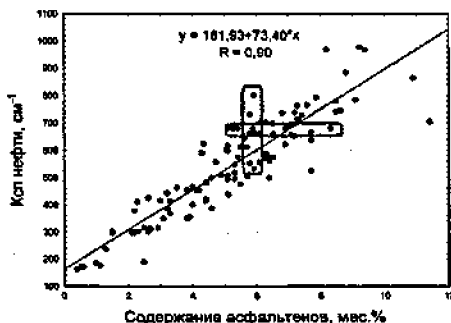


Рис. 4. Зависимость Ксп от содержания асфальтенов

На основе исследования оптической плотности нефтей Беркет-Ключевского месторождения установлено, что она обусловлена в основном асфальтенами, а при низком их содержании достаточно весомый вклад в общий показатель светопоглощения нефти вносят и смолы (рис. 5).

Для оценки вклада смол в общий Ксп нефтей исследована возможность определения оптической плотности смол непосредственно по деасфальтизату нефтей, так как светопоглощение деасфальтизатов нефтей обусловлено только смолами.

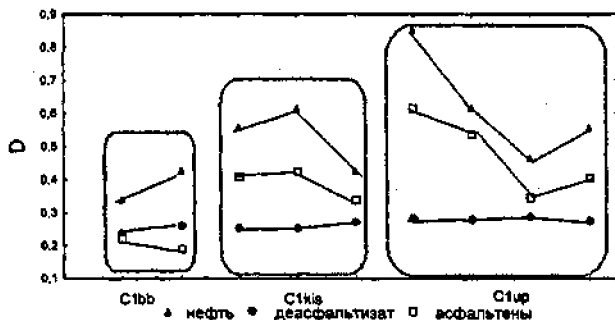


Рис. 5. Оптическая плотность нефтей разновозрастных отложений и выделенных из них асфальтенов и деасфальтизаторов

Установлено, что Ксп деасфальтизаторов связан с высоким коэффициентом корреляции с содержанием смол в нефтях при 570 нм для всех продуктивных горизонтов (рис. 6):

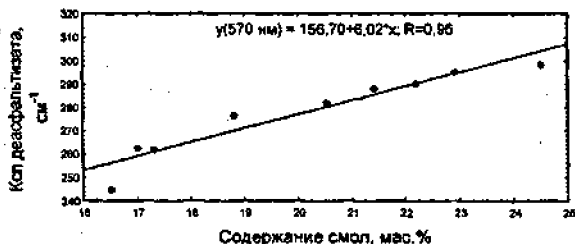


Рис. 6. Изменение Ксп деасфальтизатора в зависимости от содержания смол

Эта зависимость является альтернативой определению содержания смол элюентно-адсорбционной хроматографией в схеме анализа компонентного состава нефтей и нефтепродуктов (рис. 7).

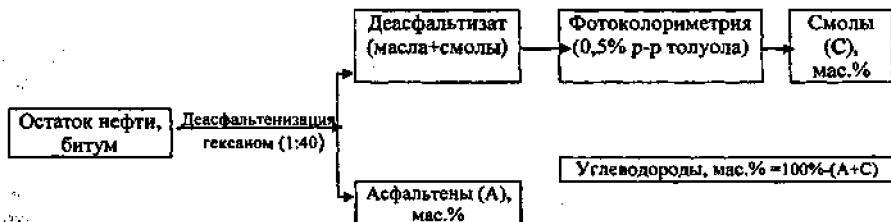


Рис. 7. Схема определения компонентного состава нефтей

На основе оптических плотностей рассчитаны Ксп нефтей, деасфальтизаторов и асфальтенов. Значения Ксп для деасфальтизаторов разных нефтей близки, тогда как для асфальтенов они существенно различаются (табл. 2). Это может

быть связано с особенностями строения молекул асфальтенов и присутствием в их составе компонентов не асфальтеновой природы.

Таблица 2 - Коэффициент светопоглощения (Ксп) нефтей (Н), асфальтенов (А) и деасфальтизата (Д/А)

№ скважины, горизонт	Ксп 570 нм, см ⁻¹		
	Н	Д/А	А
1949 C ₁ ^{bb}			
1952 C ₁ ^{bb}	391	282	6654
1442 C ₁ ^{ka}	488	292	6816
1935 C ₁ ^{ka}	640	311	6263
1438 C ₁ ^{ka}	583	315	6804
1988 C ₁ ^{ap}	488	328	7598
1441 C ₁ ^{ap}	979	359	8047
1986 C ₁ ^{ap}	708	349	8047
431 C ₁ ^{ap}	640	338	7656
326 D ₃ ^{ka}	479	322	9210

Изучение особенностей светопоглощения компонентов проведено на коллекции образцов нефтей карбона Беркет-Ключевского месторождения с высоким содержанием асфальтенов и нефтей верхнего (D3) и среднего (D2) девона многопластового Матросовского месторождения, для которых характерно низкое содержание асфальтенов (табл. 3). Для выявления влияния состава и свойств асфальтенов на их светопоглощение использованы характеристики состава нефтей, связанные с содержанием асфальтенов и Ксп нефти. Это содержание ванадия, никеля, ССР и ВК. Для выбранной

Таблица 3 - Характеристика состава и свойств нефтей

№ скважины, горизонт	Содержание, мас. %			Содержание ($n \cdot 10^{16}$), сп/см ³		Ксп (570 нм), см ⁻¹
	асфальтены	ванадий	никель	ССР	ВК	
Беркет-Ключевское месторождение						
1949 C ₁ ^{bb}	3,9	0,017	0,0022	1,6	17,2	353
1952 C ₁ ^{bb}	3,2	0,016	0,0020	3,0	19,1	438
1442 C ₁ ^{kis}	6,5	0,028	0,0029	1,7	21,0	576
1935 C ₁ ^{kis}	7,7	0,027	0,0028	2,8	20,4	524
1438 C ₁ ^{kis}	5,1	0,025	0,0026	3,3	19,5	439
1443 C ₁ ^{kis}	4,4	0,026	0,0027	4,2	24,2	419
1988 C ₁ ^{ap}	8,8	0,043	0,0042	5,9	46,6	881
1441 C ₁ ^{ap}	7,7	0,035	0,0032	2,2	26,8	637
1984 C ₁ ^{ap}	5,7	0,031	0,0029	3,1	24,7	613
431 C ₁ ^{ap}	6,1	0,031	0,0029	2,2	27,4	556
1986 C ₁ ^{ap}	5,5	0,029	0,0030	4,5	35,7	478
326 D ₃ ^{kn}	3,3	0,012	0,0017	1,0	15,1	416
Матросовское месторождение						
163 C ₁ ^{bb}	6,4	0,0293	0,0031	4,3	24,0	502
156 C ₁ ^l	3,8	0,0280	0,0030	3,3	11,7	351
144 D ₃ ^p	1,5	0,0077	0,0012	4,1	5,7	296
169 D ₃ ^p	1,5	0,0070	0,0017	4,3	4,7	305
185 D ₂ ^{vb}	2,5	0,0019	0,0009	2,9	0,9	190
186 D ₂ ^{vb}	0,6	0,0011	0,0003	0,9	0,3	170
176 D ₂ ^{vb}	0,4	0,0014	0,0004	0,8	0,2	163
164 D ₂ ^{vb}	1,0	0,0015	0,0007	2,5	0,8	183
198 D ₂ ^{vb}	0,5	0,0015	0,0004	1,2	0,3	171
194 D ₂ ^{vb}	1,1	0,0017	0,0005	1,8	0,6	175

коллекции нефтей отмечается закономерное снижение значений $K_{сп}$, содержания асфальтенов, ССР и ВК с увеличением возраста нефтемещающих пород, из которых, судя по интервалам значений, наиболее информативными являются только $K_{сп}$ и ВК.

Несмотря на очевидность светопоглощения, как основного свойства асфальтенов и простоты определения данного показателя, в большинстве подобных работ, сведения по взаимосвязи оптической плотности (коэффициента светопоглощения) нефтяных асфальтенов с их составом и свойствами практически отсутствуют из-за трудности интерпретации. Основной причиной этого является не только сложное строение самих асфальтенов, но и присутствие в них других светопоглощающих компонентов.

Основными структурными фрагментами асфальтенов являются конденсированные полиароматические блоки, включающие гетероатомы азота, кислорода, серы и металлокомплексы. Для выявления взаимосвязи светопоглощения нефтяных асфальтенов с их составом и свойствами в качестве структурного параметра асфальтенов использована концентрация ССР, которая свидетельствует о степени конденсированности полиароматических структур асфальтенов. Для характеристики металлокомплексов использовано содержание в асфальтенах ванадиевых комплексов порфириновой и непорфириновой природы. В качестве параметра, отражающего обогащенность асфальтенов гетероатомами, использовано содержание общей серы.

В координатах зависимостей значений параметров асфальтенов: $K_{сп}$ –ССР, $K_{сп}$ –ВК, $K_{сп}$ –сера выделяются группы нефтей по принадлежности к стратиграфическим комплексам: карбон (C_1), верхний (D_3) и средний (D_2) девон (рис. 8).

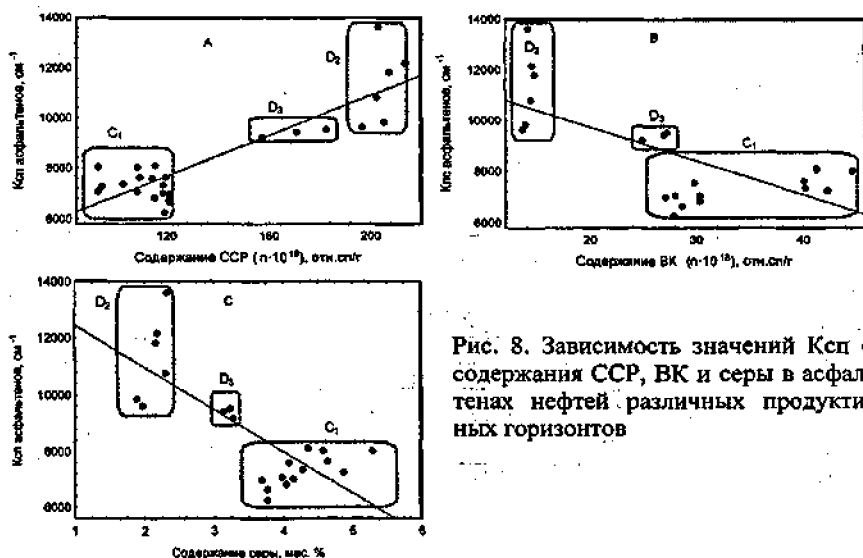


Рис. 8. Зависимость значений $K_{сп}$ от содержания ССР, ВК и серы в асфальтенах нефтей различных продуктивных горизонтов

Содержание и типы ванадилпорфиринов в асфальтенах нефтей различных продуктивных комплексов

По результатам статистической обработки параметров нефтей Беркет-Ключевского месторождения установлено, что наряду с такими традиционными характеристиками состава и свойств нефтей, как Ксп, содержание ССР, ВК, ванадия и никеля, использование содержания ВП в целях идентификации нефтей разновозрастных отложений является вполне приемлемым. Поэтому для выявления особенностей различий в содержании ванадилпорфиринов в нефтях проведено более глубокое сравнительное исследование компонентов, в которых они концентрируются, а именно смол и асфальтенов, применительно к нефтям с различным содержанием ванадия.

Спектрофотометрией установлено, что содержание ВП в асфальтенах нефтей Беркет-Ключевского месторождения варьирует в широком диапазоне значений и не является характеристичным параметром для нефтей различных продуктивных горизонтов (табл. 4) Установлено, что в асфальтенах нефтей присутствуют ВП разных типов.

Изучена возможность идентификации нефтей на основе закономерностей распределения металлопорфиринов между компонентами нефтей. Исследованы закономерности извлекаемости ВП из асфальтенов и смол нефтей. Для сравнительного исследования подобран ряд нефтей различного состава Сарапалинского, Дачного и Зюзеевского месторождений (табл. 5).

Таблица 4 - Характеристика ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов нефтей

№ скважины, горизонт	Содержание ВП, мг/100г	Выход экстракта, мас. %	α/β
1949 C ₁ bb	157,8	16,27	2,00
1442 C ₁ kis	109,5	17,21	2,33
1935 C ₁ kis	76,4	13,74	2,30
1438 C ₁ kis	127,0	9,22	2,32
1988 C ₁ up	146,5	19,00	2,00
1441 C ₁ up	77,1	8,84	2,00
431 C ₁ up	78,5	19,71	2,00
1986 C ₁ up	143,9	30,13	2,00
326 D ₁ kn	54,9	10,34	1,82

Для всех трех нефтей содержание ванадия в асфальтенах примерно в 7-8 раз, а в смолах в 2-3 раза выше, чем в нефтях (рис. 9). На основании данных по содержанию смол и асфальтенов в нефтях, а также содержания в них ванадия рассчитан вклад ванадия в нефть за счет смол и асфальтенов. Выявлено, что вклад в нефть доли ванадия, аккумулированного в смолах и в асфальтенах, примерно одинаковый (рис. 10). На основе анализа спектров поглощения ацетоновых экстрактов проведено

определение качественного и количественного содержания ВП в нефтях, смолах и асфальтенах. Максимум поглощения ВП наблюдается в области 530 нм (β -полоса) и 570 нм (α -полоса). Экстракция из асфальтенов позволяет получать экстракт с содержанием ВП в 15-27 раз более высоким, чем из нефти. При

Таблица 5 - Компонентный состав нефтей

Месторождение	№ скважины	Содержание компонентов в нефти, мас. %		
		углеводороды	смолы	асфальтены
Сарапалинское	2896	79,2	16,5	4,3
Дачное	3577	74,5	18,4	7,1
Зюзеевское	2512	60,3	32,0	7,7

экстракции ВП из смол их содержание также в 3,5-6 раз выше по сравнению с экстракцией ВП из нефти (табл. 6).

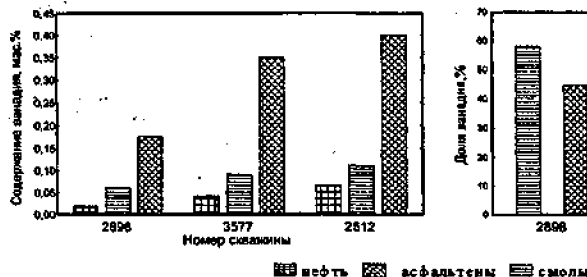


Рис. 9. Содержание ванадия

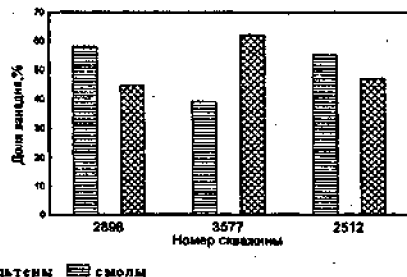
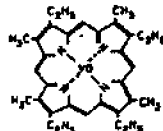


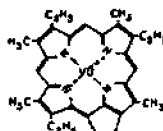
Рис. 10. Средневзвешенное содержание ванадия

Таблица 6 - Результаты ацетоновой экстракции нефти, смол и асфальтенов

№ скважин	Выход ацетонового экстракта, мас. %			Содержание ВП в ацетоновом экстракте, мг/100г		
	нефть	смолы	асфальтены	нефть	смолы	асфальтены
2896	61,82	34,69	17,94	51,94	175,80	1078,04
3577	50,72	22,90	10,50	67,90	311,61	1837,81
2512	47,37	36,50	16,50	129,84	375,56	1917,70



Этиопорфин



ДФЭП

Рис. 11. Структурные формулы ванадилпорфиринов

Преобладающий тип ВП в экстрактах определен по соотношению интенсивности полос поглощения $K = \alpha/\beta$ (рис. 11). В нефти скважины 2896 с относительно низким содержанием ванадия преобладают порфирины этио-типа, а в нефти скважины 2512 с высоким содержанием ванадия присутствуют порфирины смешанного типа (рис. 12).

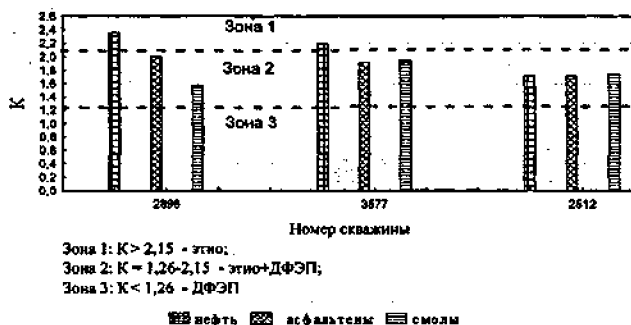


Рис. 12. Показатель K, характеризующий тип ванадилпорфиринов в ацетоновых экстрактах нефтей, смол и асфальтенов

Раздельная экстракция ВП из асфальтенов и смол нефтей скважин 2896 и 3577 приводит к выделению ВП смешанного типа, что свидетельствует об увеличении в экстрактах доли ванадилпорфиринов ДФЭП-типа, по сравнению с нефтью. Иначе говоря, экстракция асфальтенов и смол в отличие от экстракции нефтей позволяет более полно извлекать более полярные ВП ДФЭП-типа, ассоциированные со смолами и асфальтенами.

На основе полученных предварительных результатов по экстракции ВП из нефтяных компонентов можно рекомендовать асфальтены, извлекаемые в процессах деасфальтизации нефтяного сырья, в качестве многократного источника природных соединений порфиринового ряда. Для нефтей с повышенным содержанием ванадия даже однократная экстракция асфальтенов позволяет получать экстракт с почти 2 мас.% концентрацией ванадилпорфиринов.

5. Особенности дифференциации нефтей различных продуктивных горизонтов многопластовых месторождений на основе комплексного исследования характеристик состава и свойств

На основе полученных результатов по исследованию взаимосвязанных характеристик состава и свойств выявлен комплекс наиболее информативных параметров нефтей и асфальтенов. В него включены такие параметры нефтей, как вязкость, содержание асфальтенов, ванадия, никеля, ВП, Ксп, а также Ксп асфальтенов.

Этот комплекс параметров использован для дифференциации нефтей по принадлежности к отдельным продуктивным горизонтам карбона на шести разрабатываемых многопластовых месторождениях. Месторождения отличаются территориальным расположением. Для создания полноценной теоретической базы дифференциации нефтей, залегающих в отложениях карбона, использован широкий стратиграфический диапазон, включающий верейский и башкирский продуктивные горизонты среднего карбона и тульский, бобриковский, кизеловский и упинский горизонты нижнего карбона. На каждом месторождении исследованы нефти из скважин с привязкой к конкретным продуктивным горизонтом и из скважин с использованием системы совместной эксплуатации двух горизонтов.

На участке Дачного месторождения, расположенного в южной части Татарстана на границе Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, изучено пятнадцать проб нефтей из скважин, эксплуатирующих верейский, башкирский и тульский продуктивные горизонты среднего и нижнего карбона.

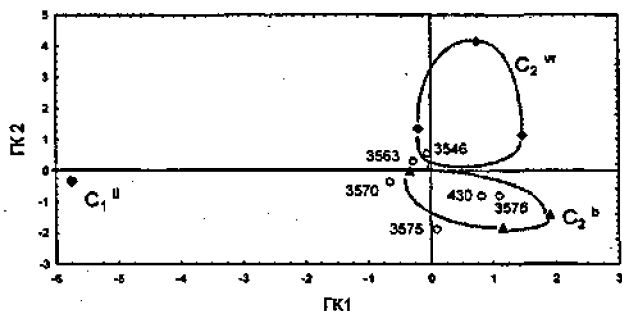
После проведения статистической обработки программой Statistika параметров, отражающих состав и свойства нефтей, получена матрица факторных нагрузок на параметры (табл. 7). Наибольший вклад в первую ГК высокие значения нагрузок ($>0,7$) дали такие взаимосвязанные параметры, как Ксп нефти, содержание асфальтенов и ванадия. Во второй ГК высокие значения нагрузок установлены для Ксп асфальтенов и содержания ВП. В третьей ГК высокие значения нагрузок показали параметры содержания никеля и отношение ванадия к никелю.

В плоскости двух главных компонент нефти из скважин, перфорированных на один горизонт, группируются в соответствии с возрастом

нефтевымещающих отложений. На основании этого проведена дифференциация нефтей по принадлежности к продуктивным горизонтам в случае совместной эксплуатации (рис. 13). Установлено, что среди скважин 3546, 3563, 3575 и 3576 с совместной эксплуатацией верейского и башкирского горизонтов в скважины 3575 и 3576 поступление нефти происходит только из башкирского горизонта, а в скважинах 3546 и 3563 вклад нефтей из обоих горизонтов примерно одинаковый. В случае скважины 3570, совместно эксплуатирующей тульский и башкирский горизонты, добываемая нефть по всем признакам идентифицируется как нефть из башкирского горизонта. Для скважины 430 с совместной эксплуатацией верейского, башкирского и тульского горизонтов добываемая нефть определяется как нефть из башкирского горизонта.

Таблица 7 - Матрица факторных нагрузок на параметры состава и свойств нефтей Дачного месторождения

Параметры, использованные в статистической обработке	Главные компоненты		
	ГК1	ГК2	ГК3
Ксп нефти, см ¹	0,92	-0,04	0,17
Содержание асфальтенов, мас. %	0,88	0,22	0,19
Содержание V, мас. %	0,76	-0,43	-0,40
Содержание Ni, мас. %	0,38	-0,49	0,72
V/Ni	0,62	-0,16	-0,75
Ксп асфальтенов, см ¹	-0,06	-0,91	0,05
Содержание ВП, мг/100г	-0,31	-0,82	0,10
Вязкость, мм ² /с	0,60	0,56	0,40
Выход экстракта, мас. %	-0,44	-0,12	0,19
Ксп экстракта, см ¹	0,47	-0,51	0,10



○ - Скважины с совместной эксплуатацией горизонтов:
3563, 3546, 3575, 3576 ($C_2^W + C_2^B$); 3570 ($C_2^B + C_1^II$); 430 ($C_2^W + C_2^B + C_1^II$)

Рис. 13. Проекция наблюдений в плоскости двух первых главных компонент в нефтях Дачного месторождения

Таким образом, показана эффективность статистической обработки комплекса параметров состава и свойств нефтей многопластовых месторождений, эксплуатирующих продуктивные горизонты каменноугольных отложений, для дифференциации нефтей по конкретным продуктивным горизонтам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Впервые выявлены основные закономерности взаимосвязи ряда характеристик состава и свойств нефтей и их компонентов, позволяющие осуществлять идентификацию нефтей многопластовых месторождений по принадлежности к разновозрастным отложениям. Показано, что идентификацию тяжелых нефтей можно проводить на основе комплекса параметров, которая проводится на первом этапе по параметрам нефтей: вязкости, содержания асфальтенов, ванадия, никеля, ванадилпорфиринов, коэффициента светопоглощения, а на втором — параметров состава и свойств нефтяных асфальтенов: коэффициента светопоглощения, содержания свободных стабильных радикалов, ванадиловых комплексов, ванадилпорфиринов и серы. Установлено, что вследствие близости свойств и состава нефтей продуктивных горизонтов среднего и нижнего карбона многопластового месторождения необходимым элементом дифференциации нефтей по принадлежности к конкретному объекту разработки является статистическая обработка комплекса параметров.
2. Выявлены основные закономерности влияния структурных различий нефтяных асфальтенов на их светопоглощение. Основными светопоглощающими компонентами асфальтенов являются поликонденсированные ароматические блоки. Увеличение содержания гетероатомных компонентов и металлокомплексов снижает относительную долю поликонденсированных ароматических структур в асфальтенах, что приводит к снижению их светопоглощения.
3. Выявлена причина более высокого выхода ванадилпорфиринов экстракцией из асфальтенов и смол по сравнению с экстракционным выделением их из нефтей. Она заключается в извлечении из асфальтенов более полярных дезоксифиллоэритрозтиопорфиринов ванадила в большей степени, чем из нефтей, так как они ассоциированы со смолисто-асфальтевыми веществами. Показана перспективность включения в существующие технологические схемы деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков процесса экстракционного выделения концентратов порфиринов из асфальтенового концентрата.
4. Предложен новый способ определения содержания смол в нефтях на основе прямопропорциональной зависимости удельного коэффициента поглощения деасфальтизата от содержания в нем смол. Способ является альтернативой определению содержания смол элюентно-адсорбционной хроматографией в схеме анализа компонентного состава нефтей и нефтепродуктов.
5. На шести многопластовых месторождениях разного территориального расположения показана применимость комплекса параметров состава и свойств нефтей и асфальтенов на основе их математической обработки для дифференциации нефтей по принадлежности к разновозрастным отложениям при использовании системы совместной эксплуатации продуктивных горизонтов независимо от сочетания в них продуктивных горизонтов и информативности отдельных параметров.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Тагирзянов М.И. Способ унификации относительных единиц измерения концентрации $V(IV)$ и свободных радикалов в нефтях и асфальтенах / М.И. Тагирзянов, М.Р. Якубов, В.И. Морозов, С.Г. Якубова // Журнал прикладной химии, 2005. - Т 78. - Вып.7. - С. 1215-1217.
2. Якубов М.Р. Особенности подготовки высокоэмульсионной нефти / М.Р. Якубов, И.П. Новиков, Т.Р. Халиков, С.Г. Якубова // Нефтяное хозяйство, 2006. - №4. - С. 124-125.
3. Якубов М.Р. Определение водопритока в скважину из неперфорированного интервала на основе комплексного анализа состава и свойств добываемой продукции / М.Р. Якубов, С.Г. Якубова, М.И. Тагирзянов, Т.Р. Халиков, М.М. Тазиев, В.Н. Чукашев // Отраслевой научно-технический журнал Интервал (передовые нефтегазовые технологии), 2005. - №11-12, - С. 61-63.
4. Якубов М.Р. «Идентификация нефтей различных продуктивных пластов на основе характеристик состава и свойств нефтяных асфальтенов» / М.Р. Якубов, С.Г. Якубова, М.И. Тагирзянов, Л.М. Петрова // Материалы. VIII Межд. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» Москва: ГЕОС, 2005. - С. 503-504.
5. Якубов М.Р., Использование характеристик состава и свойств добываемой нефти с целью контроля за выработкой запасов на многопластовых месторождениях / М.Р. Якубов, С.Г. Якубова // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа». Т.1. Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. - С. 206-210.
6. Якубова С.Г. Особенности экстракционного извлечения ванадилпорфиринов из высокомолекулярных нефтяных компонентов / С.Г. Якубова, М.Р. Якубов, Г.Ш. Усманова, Л.М. Петрова // Материалы II Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» Пермь: ООО «ПС Гармония», 2006. -Т.2. - С. 340-344.
7. Якубова С.Г. Комплексный методический подход к решению проблемы выявления источника обводнения скважины / С.Г. Якубова, М.Р. Якубов, М.И. Тагирзянов, Т.Р. Халиков, Л.М. Петрова // Материалы V науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов «Наука. Инновации. Бизнес» Казань: Экоцентр, 2005. - С. 41-42.
8. Тагирзянов М.И. Влияние содержания парамагнитного ванадия на динамику поведения дисперсной фазы нефтяных систем» / М.И. Тагирзянов, М.Р. Якубов, Д.В. Сараев, С.Г. Якубова // Материалы II Росс. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии» Уфа: «Реактив», 2005. - С. 148.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор»,
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 17.11.2006 г. Усл. п.л 1,13.
Заказ № К-5611. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*