

**Информация о проекте, выполняемом в рамках  
базовой части государственного задания в сфере научной деятельности,  
Задание № 2014/28 от 28.02.2014г.**

Проект № 2470

Тема: Исследование продуктов мягкого термолиза, свойств и кинетической устойчивости асфальтенов разного типа

Приоритетное направление: энергетика и энергосбережение

Критическая технология: технологии поиска, разведки, разработки месторождений полезных ископаемых и их добычи

Период выполнения: 28.02.2014г. – 31.12.2016г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина» (кафедра органической химии и химии нефти)

Ключевые слова: углеводороды-биомаркеры, *n*-алканы, изопренаны, происхождение нефти, геохимическая типизация нефтей, бактерии, поиск и разведка нефтяных месторождений, асфальто-смоло-парафиновые отложения, структурно-групповой состав, ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов

Научный руководитель: д.х.н., проф. Кошелев В.Н.

**1. Цель проекта:** исследование свойств асфальтенов разного типа, кинетической устойчивости асфальтеносодержащих дисперсий, а также продуктов мягкого термолиза асфальтенов разного типа на молекулярном уровне.

**2. В 2014 году по проекту были проведены следующие работы:** проведена типизация нефтей и органического вещества пород различных нефтегазоносных провинций Российской Федерации; исследован групповой углеводородный и компонентный состав нефтепродуктов с различных НПЗ Европейской части России, нефтей и асфальтосмолопарафиновых отложений месторождений Удмуртии с использованием современных инструментальных методов; проведено наращивание биомассы хемоорганогетеротрофных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV и идентифицированы соединения, находящиеся в продуктах их метаболизма.

**В 2015 году по проекту были проведены следующие работы:** установлены закономерности распределения углеводородов-биомаркеров в термолизатах керогена и асфальтенов; изучено влияние строения смолисто-асфальтеновых веществ на склонность нефти к образованию асфальто-смоло-парафиновых отложений; проведена окислительная модификация нефтей.

**В 2016 году по проекту были проведены следующие работы:** изучены закономерности распределения легких и высокомолекулярных углеводородов в продуктах термолиза асфальтенов парафинистой (тип А<sup>1</sup>) и нефтяной (тип Б) нефтей; с целью моделирования процессов образования нефтяных изопренанов состава C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> проведен термолиз регулярных и нерегулярных изопренанов состава C<sub>20</sub>–C<sub>40</sub> (фитана, кроцетана, сквалана и ликопана), а также предполагаемых предшественников регулярных нефтяных изопренанов – фитола и изофитола; проведен тер-

молиз органического вещества (керогена и асфальтенов) слабо- и сильнопреобразованных пород и нефтей; изучено распределение аренов состава  $C_8$  в продуктах термолиза дебитуминизированных пород и биомаркеров (стеранов и терпанов) в органическом веществе пород и нефти (на примере Салымского месторождения, скв. 554); изучено влияние химического состава нефти и нефтяной фракции на эффективность действия в них депрессорных присадок и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений, исследован механизм действия присадок разного типа.

### 3. Основные результаты по проекту за 2014 год:

На основании закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров выделено пять основных генетических семейств нефтей и органического вещества пород различных нефтегазоносных провинций Российской Федерации.

Впервые в продуктах метаболизма хемоорганогетеротрофных бактерий *P. aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV. идентифицированы предельные *n*-алканы и соответствующие непредельные *n*-жирные кислоты. Установлено, что преимущественно у обоих видов бактерий образуются *n*-алканы с нечетным числом атомов углерода (состава  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$  и  $C_{17}$ ) и соответствующие *n*-кислоты с четным числом атомов углерода (состава  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  и  $C_{18}$ ) с преобладанием *n*-алканов состава  $C_7$  и  $C_9$  и алифатических *n*-кислот  $C_8$  и  $C_{10}$ . Среди высокомолекулярных *n*-алканов превалируют *n*-алканы с четным числом атомов углерода в молекуле состава  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{34}$ . Оба штамма синтезируют непредельный нерегулярный изопренан – сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен).

Показаны возможности комбинирования различных аналитических методов, позволяющих получить наиболее полную информацию о составе сложных нефтяных систем. На основе инфракрасной спектроскопии получены спектральные коэффициенты для различных фракций нефтей Удмуртии и рассчитано процентное содержание различных структурных фрагментов в составе каждой фракции.

Комплексный подход к исследованию нефтей с использованием таких методов, как ГЖХ, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия позволил получить расширенную информацию о структуре и распределении отдельных структурных групп по фракциям нефти, что позволяет более четко прогнозировать эксплуатационные свойства нефтей в процессах добычи, транспорта и хранения.

### Основные результаты по проекту за 2015 год:

На основании данных, полученных при термолизе асфальтенов нефтей двух типов (A1 – пропегаторов и A2 – терминаторов) найдено, что степень зрелости органического вещества по распределению регулярных стеранов  $C_{29}$  уменьшается в ряду исходная нефть – термолизат исходных асфальтенов – термолизат пропегаторов – термолизат терминаторов. Остальные биомаркерные показатели в продуктах термолиза и в нефтях совпадают.

Впервые показано, что при термических и термокаталитических превращениях бактерий *P. aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV. образуются нефтяные насыщенные углеводороды-биомаркеры (за исключением регулярного изопренана  $C_{17}$ ) и адамантаноиды, а также *n*-алкилбензолы  $C_9$ – $C_{23}$  и *n*-алкилтолуолы.

Показано, что на температуру застывания нефтей наибольшее влияние оказывают *n*-алканы и при их содержании выше 7% влияние остальных компонентов практически не проявляется. Склонность нефти к образованию асфальто-смолопарафиновых отложений зависит от соотношения поли- и моноароматических структур и наличия гетероатомов в составе смол и асфальтенов.

Предложен новый способ определения температуры начала кристаллизации парафинов в углеводородных системах методом ближней инфракрасной спектроскопии, показано влияние асфальтенов, построена градуировочная модель.

Установлено влияние озонлиза на пенообразующие свойства нефтей.

#### **Основные результаты по проекту за 2016 год:**

На основании изучения закономерностей распределения углеводородов (как легких, так и высокомолекулярных) в продуктах термолиза асфальтенов нефти показано, что в результате термолиза асфальтенов парафинистой (тип А<sup>1</sup>) и нефтеновой (тип Б) нефти (по классификации Ал.А. Петрова) образуются те же легкие углеводороды, которые находятся в бензиновой фракции нативной нефти, причем в нефтях асфальтены, по сравнению с нефтяными углеводородами, не претерпевают биодegradацию. Установлено, что с увеличением температуры термолиза асфальтенов увеличивается доля алифатических углеводородов, по сравнению с цикланами. Найдено, что на величину отношения генетического показателя пристан/фитан влияет не только исходное органическое вещество, как было принято считать ранее, но и температура.

С целью моделирования процессов образования нефтяных изопренанов состава C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> проведен термолиз регулярных и нерегулярных изопренанов состава C<sub>20</sub>–C<sub>40</sub> (фитана, кроцетана, сквалана и ликопана), а также предполагаемых предшественников регулярных нефтяных изопренанов – фитола и изофитола. Показано, что в результате термолиза указанных соединений образуются регулярные, нерегулярные и псевдoreгулярные изопренаны; выявлены закономерности их распределения и определены индексы удерживания. Высказано предположение о том, что к величине отношения пристан/фитан, которую используют в нефтяной геохимии, необходимо относиться с осторожностью.

На примере результатов по термолизу органического вещества (керогена и асфальтенов) слабо- и сильнопреобразованных пород и нефтей показано, что наблюдается достаточно хорошая корреляция между битумоидами и термолизатами керогена и асфальтенов.

На основании изучения распределения аренов состава C<sub>8</sub> в продуктах термолиза дебитуминизированных пород и биомаркеров (стеранов и терпанов) в органическом веществе пород и нефти показано, что в образовании нефти Салымского месторождения (на примере скв. 554) принимала участие не вся толща баженновской свиты.

Разработан комплексный подход к проблеме асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО), основанный на глубоком изучении компонентного состава нефти и образуемых ею отложений, позволяющий прогнозировать характер осложнений и квалифицированно подходить к выбору оптимального метода борьбы с АСПО на поверхности нефтепромыслового оборудования. Получены зависимости

между углеводородным составом нефти и нефтепродуктов и эффективностью действия в них депрессорных присадок разной химической природы.

**4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:** результаты исследования будут использованы в нефтегазопромысловых (резервуарной) геохимии при поисках и разведке, для прогнозирования эксплуатационных свойств нефтей и нефтепродуктов в различных технологических процессах при разработке, транспорте и переработке, а также решении экологических проблем отрасли.

Руководитель проекта  
д.х.н., профессор

В.Н. Кошелев