

РГБ ОД

- 1 MAR 2000

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ХАЛИТОВ Галинур Гайнуллович

**МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ ОСТАТОЧНЫХ И ДОБЫВАЕМЫХ
НЕФТЕЙ ТИПИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

02.00.03 - Органическая химия

02.00.13 - Нефтехимия



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа - 2000

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского
научного центра Российской Академии наук

Научные руководители:	доктор химических наук, профессор Ляпина Н.К. доктор химических наук, профессор Фахретдинов Р.Н.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Абызгильдин Ю.М. доктор химических наук, старший научный сотрудник Куковинец О.С.
Ведущая организация:	Институт проблем нефтехимпереработки Академии наук Республики Башкортостан

Защита диссертации состоится 24 марта 2000 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета К 002.14.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 23 февраля 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Валеев Ф.А.

Д 453.1-43,0

1.361 У-10

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение состава и свойств металлопорфиринов (МП) нефтей является одним из успешно развиваемых направлений в органической химии и нефтехимии. Уникальные свойства и структура МП позволили создать на их основе катализаторы химических и электрохимических реакций, в том числе для очистки отходов различных производств, препараты для медицины, красители; они перспективны в качестве адсорбентов в биотехнологии, индикаторов и колориметрических реагентов в аналитической химии. Интерес к МП также связан с биологическими функциями хлорофилла и гемоглобина, фундаментальными проблемами геохимии, эволюции органического вещества и происхождения нефти.

Несмотря на изученность МП нефтей различных регионов, отсутствуют данные о МП остаточных нефтей. Между тем, знание химического состава и свойств МП и других полярных компонентов остаточной нефти, проявляющих наибольшие поверхностно-активные свойства, необходимы для создания новых и усовершенствования существующих технологий повышения нефтеотдачи пластов. Этим определяется актуальность постановки исследований МП остаточных и добываемых нефтей из одинаковых продуктивных пластов одного и того же месторождения.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института органической химии УНЦ РАН по теме "Изучение состава, строения и химических превращений соединений нефтей и конденсатов" (№№ гос. регистрации 01.86.0110534, 019.10053663, 01.9.60001044) и в рамках федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы" с Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (решения Совета ФЦП от 26.07.97; 11.03.98; 23.04.99).

Цель работы. Изучение состава и закономерностей распределения

металлопорфиринов в остаточных и добываемых нефтях типичных месторождений России; исследование реагентов для интенсификации нефтеотдачи.

Научная новизна. Впервые систематически исследованы МП остаточных нефтей и определено их количественное содержание в остаточных, добываемых нефтях и асфальтенах. Рассмотрено влияние различных факторов на состав и распределение МП.

Установлено, что в изученных остаточных нефтях содержатся преимущественно ванадилпорфирины, концентрация никельпорфиринов незначительна.

Впервые показано, что состав и свойства МП изменяются по мере разработки нефтяной залежи и зависят от типа нефтемещающих пород. Определены структурные типы порфиринов изученных нефтей.

Практическая ценность. Накоплен значительный объем фактического материала по составу и свойствам МП остаточных и добываемых нефтей. Разработан метод экстракционного выделения МП из керновой породы.

Для повышения нефтеотдачи пластов предложены азот-, фосфор- и кислородсодержащие водорастворимые реагенты, взаимодействующие с МП.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международных, Всесоюзных, Всероссийских конференциях и совещаниях: по получению и применению реагентов для добычи нефти и газа на базе нефтехимического сырья (Уфа, 1987), по химии нефти (Томск, 1988, 1991), по нетрадиционным источникам углеводородного сырья и проблемам его освоения (С-Петербург, 1992), по проблемам комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (Казань, 1994), по проблемам естествознания на стыках наук (Уфа, 1998), а также на конференциях молодых ученых и студентов (Бугульма, 1990, Уфа, 1998).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, тезисы 10 докладов, получено авторское свидетельство на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав и выводов. Список литературы содержит 159 наименований. Объем работы составляет 148 страниц машинописного текста, в том числе 15 таблиц, 37 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Количественный состав МП остаточных и добываемых нефтей

Исследованы состав и свойства МП остаточных и добываемых нефтей Арланского, Ишимбайского, Ромашкинского месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, Уршакского и Южно-Сургутского - на средней, Талинского и Ярегского - на начальной. Ишимбайская нефть залегают в рифогенных карбонатных отложениях, остальные нефти - в песчаниках различной литологии. Поскольку МП концентрируются в смолисто-асфальтеновых компонентах, определялось содержание МП в асфальтенах остаточных и добываемых нефтей.

Пробы добываемых нефтей были отобраны одновременно с образцами керновой породы. В зависимости от литологии нефтеносного коллектора и времени эксплуатации месторождения из керна спиртобензольной смесью (1:4 об/об) извлекается от 0,1-0,2 до 3-5 мас.% остаточной нефти. Для исследования нефтей, асфальтенов и концентратов МП использовали дериватографию, элементный анализ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопию, экстракцию, колоночную, тонкослойную и высокоэффективную жидкостную хроматографию.

Установлено, что химический состав остаточных и добываемых нефтей существенно отличается. Остаточная нефть содержит больше гетероатомных компонентов, асфальтенов, смол, золы и характеризуется

большей средней молекулярной массой, чем добываемая. Анализ спектров ПМР показал, что для асфальтенов остаточных нефтей в отличие от добываемых не разрешена область диамагнитных молекул (рис. 1), что свидетельствует о высокой степени их парамагнетизма.

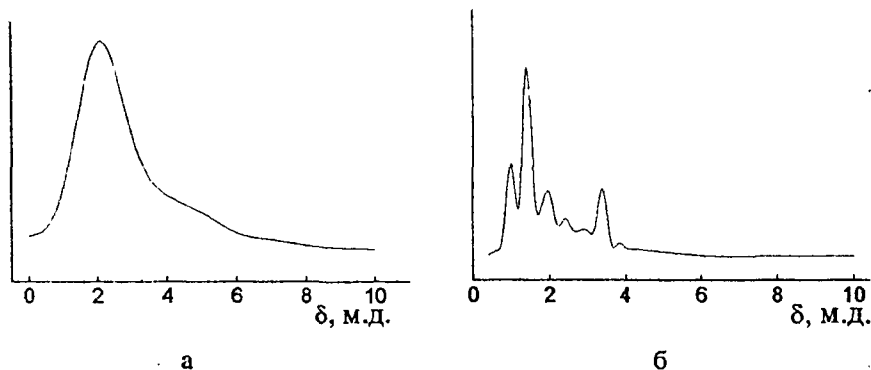


Рис. 1. Спектры ПМР асфальтенов арланской нефти: а - остаточной, б - добываемой.

Экстракты (экстрагенты - этанол, ацетон последовательно) никельпорфиринов (NiП) и ванадилпорфиринов (VOП) остаточных и добываемых нефтей, а также из их асфальтенов, были проанализированы методом УФ-спектроскопии. Количественное определение NiП и VOП проводили по α -полосам (550 и 570 нм соответственно).

Установлено, что содержание VOП в исследованных остаточных и добываемых нефтях колеблется от 75 до 1 мг/100 г нефти; NiП - от 22 до 2 мг/100 г нефти (табл. 1).

В остаточных и добываемых нефтях Ярегского и Талинского месторождений присутствуют только VOП, содержание которых на порядок ниже, чем в остальных изученных нефтях. Отмечено низкое (1,4 мг/100 г нефти) содержание VOП в талинской нефти. Концентрация VOП в остаточных нефтях (кроме арланской, уменьшение содержания VOП

которой объясняется, вероятно, влиянием микробиальной флоры) выше, чем в добываемых. Замечено, что чем дольше эксплуатируется залежь, тем больше разница в их содержании, при этом ~ 50 отн.% VOП содержится в асфальтенах (табл. 2).

Таблица 1

Металлопорфирины в остаточных и добываемых нефтях

Месторождение	Содержание металлопорфиринов, мг/100 г нефти					
	добываемой			остаточной		
	VOП	NiП	$\Sigma_{VOП+NiП}$	VOП	NiП	$\Sigma_{VOП+NiП}$
Арланское	61,1	22,2	83,3	46,7	-	46,7
Ишимбайское	42,8	8,2	51,0	75,1	-	75,1
Уршакское	29,4	5,8	35,2	34,9	2,7	37,6
Ромашкинское	26,8	4,3	31,1	32,5	1,9	34,4
Южно-Сургутское	39,2	6,4	45,6	44,3	3,1	47,4
Ярегское	5,8	-	5,8	6,4	-	6,4
Талинское	1,2	-	1,2	1,2	-	1,2

Снижение концентрации NiП в остаточных нефтях Уршакского, Ромашкинского и Южно-Сургутского месторождений по сравнению с добываемыми, вероятно, объясняется их большей хроматографической подвижностью и меньшей сорбционной способностью к нефтеносной породе, чем VOП (табл. 1). NiП в арланской и ишимбайской остаточных нефтях отсутствуют, что связано с длительностью эксплуатации этих месторождений.

Показано, что асфальтенов в остаточных нефтях содержится больше, чем в добываемых (табл. 2). Концентрация VOП в асфальтенах добываемых нефтей в 5 - 10, остаточных - в 4 - 6 раз больше, чем в нефтях, из которых они были выделены (табл. 1, 2).

Ванадилпорфирины в асфальтенах остаточных и добываемых нефтей

Месторождение	Нефть*	Выход асфальтенов, мас. %	Содержание ВОП	
			мг/100 г асфальтенов	отн. %*
Арланское	I	10,1	307,6	50,9
	II	16,9	132,7	47,9
Ишимбайское	I	12,1	206,0	58,0
	II	14,1	395,7	74,3
Уршакское	I	6,4	205,1	44,6
	II	18,3	109,2	57,2
Ромашкинское	I	4,2	289,1	45,3
	II	8,0	227,6	56,1
Южно-Сургутское	I	5,7	292,3	42,5
	II	11,2	192,2	48,6
Ярегское	I	4,0	74,9	51,7
	II	9,9	37,7	58,3
Талинское	I	1,1	40,0	36,7
	II	2,2	21,2	39,4

* нефть: I - добываемая, II - остаточная;

** относительно исходного содержания ВОП в нефти.

Оказалось, что при повышении содержания асфальтенов в остаточных нефтях по сравнению с добываемыми в 1,5 - 3 раза концентрации ВОП в них снижается. Вероятно, в асфальтенах остаточных нефтей происходит концентрирование сложных полициклических структур, доля которых вследствие образования ассоциатов с металлопорфинами (явление экстраординации), а также адсорбции на породе в силу их

полярности, возрастает по сравнению с их содержанием в добываемых нефтях. Однако установлено, что в асфальтенах остаточных нефтей (за исключением арланской) общее содержание ВОП больше, чем добываемых. Известно, что большая часть МП концентрируется в асфальтенах и смолах. Так, в исследованных нами спирто-бензольных смолах лоховской и жанажольской добываемых нефтей содержание ВОП составляет 51,1 и 58,1 % относительно исходного в нефти.

Значительное увеличение содержания ВОП наблюдается в асфальтенах ишимбайской остаточной нефти, залегающей в известняках, которые обладают большей сорбционной способностью, чем песчаники остальных изученных месторождений.

В асфальтенах изученных нефтей NiП обнаружены на уровне следов.

2. Строение МП остаточных и добываемых нефтей

Электронные спектры поглощения экстрактов МП остаточных и добываемых нефтей изученных месторождений (кроме Арланского и Ишимбайского) мало отличаются. В спектрах экстрактов МП арланской и ишимбайской добываемых нефтей наблюдаются полосы поглощения 410, 530, 550, 570, 590 и 630 нм (рис. 2а, $\lambda=410$ нм не отображена ввиду большой интенсивности). В спектрах экстрактов МП остаточных нефтей этих же месторождений наблюдаются лишь полосы поглощения 410, 530 и 570 нм (рис. 2б), характерные для “полярных” ВОП рядов М и М-2 (рис. 3а, б). Отсутствие полосы поглощения 550 нм объясняется тем, что в остаточных арланской и ишимбайской нефтях NiП не обнаружены.

Наличие полос поглощения 590 и 630 нм в спектрах экстрактов МП добываемых арланской и ишимбайской нефтей, связано, вероятно, с присутствием в них гомологов “неполярных” МП рядов М-6 и М-8, в которых ароматическое ядро сопряжено непосредственно с порфириновым циклом (рис. 3в, г).

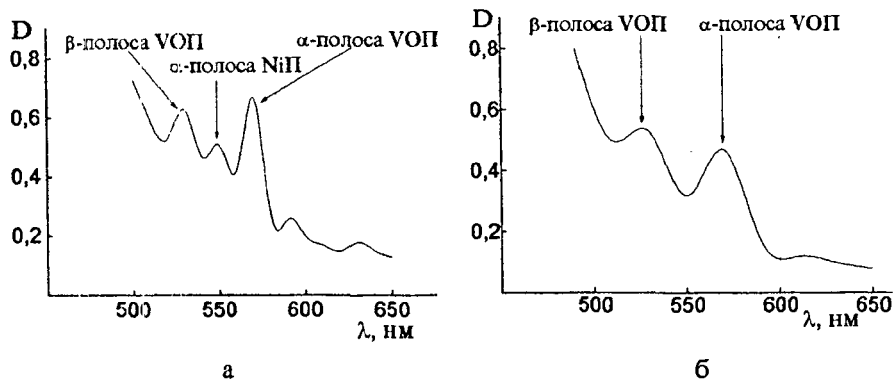


Рис. 2. Электронные спектры поглощения металлопорфиринов арланской нефти: а - добываемой, б - остаточной.

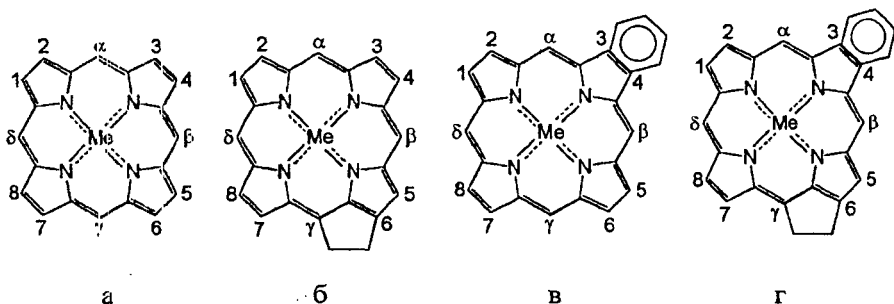


Рис. 3. Структуры МП с разным количеством алкильных радикалов (обычно $\text{C}_1\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$) в β -положениях 1+8: а - ряд М (алкилпорфирины или этиопорфирины), б - ряд М-2 (моноциклоалкилпорфирины или дезоксофиллоэритроэтиопорфирины, ДФЭП), в - ряд М-6 (монобензоалкилпорфирины), г - ряд М-8 (монобензомоноциклоалкилпорфирины).

С целью получения более полных данных о строении МП остаточных и добываемых нефтей экстракционно-хроматографические концентраты NiП и VOП исследованы методами ТСХ на силуфоле 254. Для этого из объединенных этанол-ацетоновых экстрактов МП были выделены концентраты NiП и VOП методом адсорбционной колоночной

хроматографии на силикагеле. Количественное определение NiП и VOП во фракциях ТСХ проводили методом электронной спектроскопии, коэффициент экстинкции VOП - $2,89 \cdot 10^4$, NiП - $2,7 \cdot 10^4$ л/моль·см. При оценке полярности МП использовали условный параметр - относительное количество "полярных" МП, хроматографическая подвижность R_f которых меньше, чем 0,36 (VOП) и 0,40 (NiП), от суммы порфиринов на пластине силуфола.

Показано, что на тонкослойной хроматограмме VOП и NiП проявляются в виде вытянутых в той или иной степени пятен или зон. Хроматограммы ТСХ концентратов МП различных месторождений отличаются количеством фракций ТСХ, соотношением в них NiП и VOП. Такие же различия характерны для остаточной и добываемой нефти одной и той же залежи. На хроматограммах МП изученных нефтей отсутствуют концевые участки наиболее хроматографически полярных и/или неполярных фракций (рис. 4).

В условиях ТСХ "полярные" VOП разделяются на ряд отдельных пятен или зон, с увеличением хроматографической подвижности соединений эта тенденция ослабевает; NiП на хроматограмме проявляются в виде сплошного пятна. Установлено, что содержание "полярных" VOП (~80 и 85 отн.%) во фракциях ТСХ арланской и ишимбайской остаточных нефтей в 5 и 5,5 раза больше соответственно, чем "неполярных" (~20 и 15 отн.%). Это, вероятно, объясняется большей длительностью разработки указанных месторождений по сравнению с остальными. В уршакской и ромашкинской остаточных нефтях содержание "полярных" и "неполярных" VOП составляет ~60 и ~40 отн.% соответственно. Содержание "полярных" VOП в ярегской остаточной (~40) и добываемой (~35 отн.%) нефти меньше, чем "неполярных" - (~60 и 65 отн.% соответственно). В добываемых арланской и ишимбайской нефтях содержание "полярных" VOП (~55) незначительно больше, чем "неполярных" (~45 отн.%); в уршакской - ниже (35 и 65 отн.% соответственно); в ромашкинской - равное.

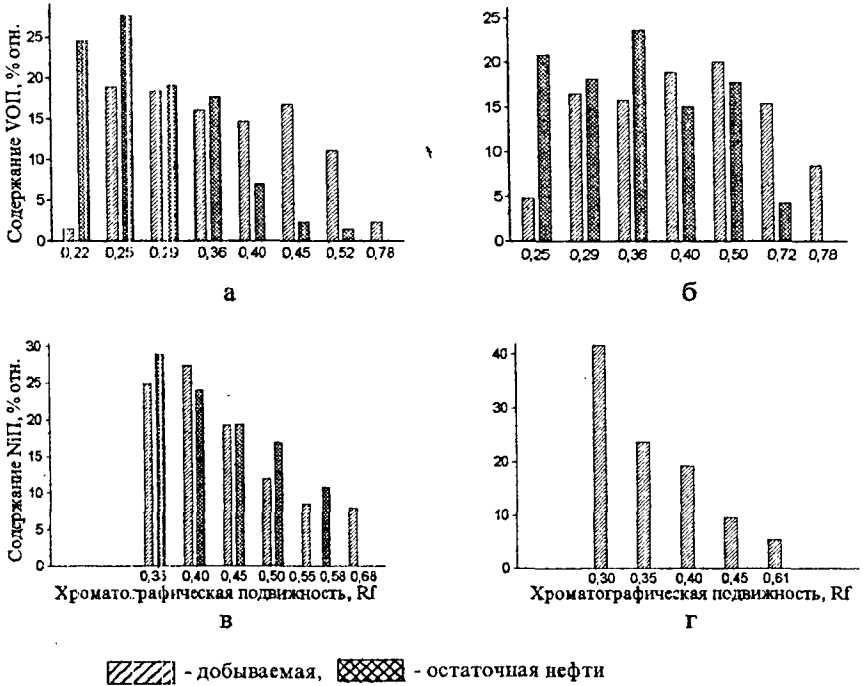


Рис. 4. Распределение металлопорфиринов во фракциях ТСХ: а - VOI арланских, б - VOI уршакских, в - NiP уршакских добываемых и остаточных нефтей; г - NiP добываемой арланской нефти.

Хроматограммы NiP характеризуются более узким фракционным составом ($R_f = 0,30 \div 0,68$), чем VOI ($R_f = 0,22 \div 0,78$), что, вероятнее всего, связано с меньшим набором их гомологов в нефтях, чем VOI.

В остаточной и добываемой уршакской и ромашкинской нефтях содержание "полярных" и "неполярных" молекул NiP составляет ~55 и ~45 отн.% соответственно. Разница в содержании "полярных" и "неполярных" структур NiP добываемой арланской (85 и 15 отн.%) и ишимбайской нефтей (80 и 20 отн.%) значительно больше.

Таким образом, методом ТСХ была проведена качественная и количественная оценка содержания "полярных" и "неполярных" молекул МП в изученных нефтях.

Для дальнейшей дифференциации МП арланской и ярегской остаточных и добываемых нефтей использовали обращенно-фазную ВЭЖХ (рис. 5). Идентификацию МП проводили сканированием пиков ВЭЖХ (в области 300-600 нм) по специальной программе, заложенной в хроматографе. Результаты анализа приведены в таблице 3 (выборочно).

Показано, что последовательность элюирования МП исследованных нефтей на обращенно-фазной колонке следующая: алкилзамещенные (ряд М или этиопорфирины), циклоалкилзамещенные (ряд М-2 или ДФЭП). На это указывает уменьшение отношения интенсивностей α - и β -полос (α/β) МП с увеличением времени их удерживания R_t (табл. 3). Известно, что для МП ряда М характерны высокие значения α/β ($> 1,5-2$). Для МП ряда М-2 α/β несколько меньше ($< 1,4$). В гомологических рядах металлопорфиринов М и М-2 ВОП элюируются раньше NiII.

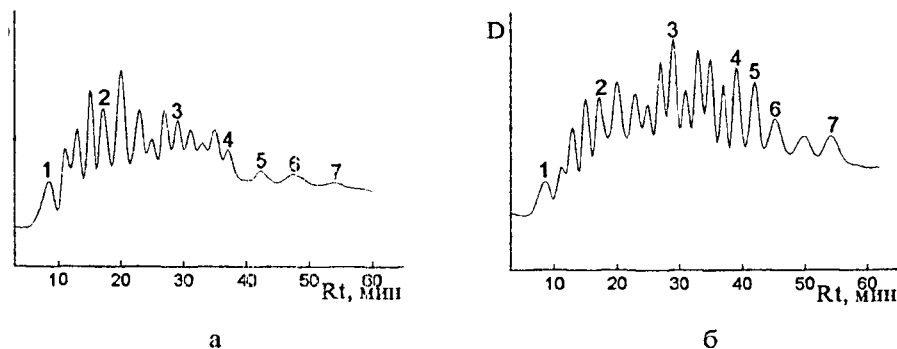


Рис. 5. Хроматограммы ВЭЖХ концентратов МП арланской нефти: а - остаточной, б- добываемой. Условия анализа: хроматограф Hewlett Packard 1050, УФ-детектор, $\lambda=400$ нм, колонка μ -Bondapak C_{18} 250x4,5 мм, изократический режим, элюент - ацетонитрил:вода 85:15 об/об.

Установлено, что пики 1+5, 7 на хроматограмме концентрата МП остаточной арланской нефти соответствуют VOП, 6 - VOП + NiП (рис. 5а, табл. 3). Таким образом, в условиях ВЭЖХ удалось установить присутствие небольших количеств NiП в остаточной арланской нефти. Пики 1+3, 5 на хроматограмме концентрата МП добываемой арланской нефти соответствуют VOП, 6,7 - NiП, 4 - NiП + VOП (рис. 5б, табл. 3). Об отсутствии 4-х и более заместителей в β -положениях МП арланской остаточной нефти указывают значения $\alpha/\beta \leq 0,9$ (пики 5+7, табл. 3).

Таблица 3
Распределение металлопсрфиринов в условиях ВЭЖХ

Нефть							
Остаточная				Добываемая			
№ пика	R _t , мин	МП	α/β	№ пика	R _t , мин	МП	α/β
арланская							
1	9.3	VOП	1,7	1	8.9	VOП	1,6
2	16.9	VOП	1,9	2	17.1	VOП	1,8
3	29.1	VOП	1,4	3	28.9	VOП	1,4
4	37.0	VOП	1,1	4	39.3	NiП+VOП	1,5*
5	41.8	VOП	0,9	5	42.1	VOП	1,2
6	46.9	NiП+VOП	0,8*	6	44.8	NiП	1,3
7	55.2	VOП	0,9	7	54.4	NiП	1,2
ярегская							
1	13.1	VOП	1,8	1	13.4	VOП	1,7
2	24.4	VOП	1,7	2	24.0	VOП	1,8
3	31.1	VOП	1,8	3	31.1	VOП	1,6
4	44.8	VOП	1,5	4	45.1	VOП	1,6
5	57.3	VOП	1,4	5	57.1	VOП	1,4

* - отношение α/β VOП, для NiП не установлено.

Спектры всех сканированных пиков хроматограмм концентратов МП остаточной и добываемой ярегской нефти соответствуют ВОП рядов М (пики 1+4) и М-2 (пик 5, табл. 3). Показано, что в молекулах ВОП ярегской остаточной и добываемой нефти β -пиррольные протоны полностью замещены радикалами и отсутствуют заместители в мезоположениях ($\alpha/\beta \geq 1,4$).

3. Деметаллирование металлопорфиринов

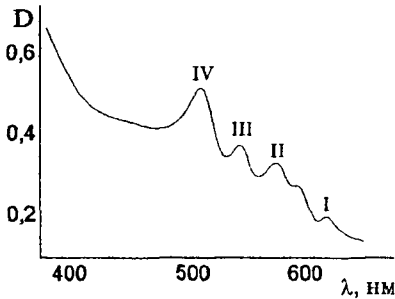
С целью получения дополнительной информации о боковых заместителях МП проведено их деметаллирование концентрированной H_2SO_4 с последующим разделением порфиринов методом колоночной ЖАХ на силикагеле.

Известно, что в зависимости от высоты пиков I, II, III и IV (620, 565, 535 и 500 нм соответственно) в электронных спектрах поглощения, порфирины относят к следующим спектральным типам: этио IV>III>II>I; филло IV>II>III>I; ДФЭП IV>I>II>III; родо III>IV>II>I. В порфиринах этио-типа имеется не более 2-х, филло - четыре и более свободных β -положений; в молекулах родо- и ДФЭП-типов непосредственно с порфириновым ядром сопряжены карбонильная группа и изоциклическое кольцо соответственно. Спектры некоторых порфиринов исследованных нефтей приведены на рисунке 6.

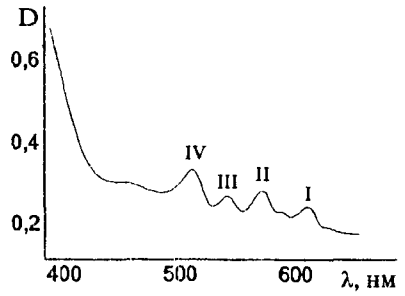
Установлено, что порфирины как остаточных, так и добываемых нефтей Уршакского, Ромашкинского, Южно-Сургутского, Ярегского и Талинского месторождений относятся к этио- и ДФЭП-типам; порфирины арланской и ишимбайской остаточных нефтей - к этио- и филло-типам, добываемых - к этио-типу. В изученных нефтях не обнаружены структуры порфиринов родо-типа, в которых порфириновый цикл сопряжен непосредственно с карбонильной группой.

Таким образом, экспериментальные данные показали, что в про-

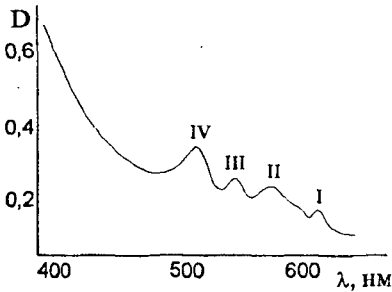
цессе добычи с применением различных методов нефтевытеснения и под влиянием состава нефтемещающих пород происходит как количественное, так и качественное изменение состава МП. В пласте остаются наиболее полярные МП, имеющие, как правило, менее разветвленную структуру и меньшее количество боковых радикалов, чем неполярные. Уменьшение числа заместителей и снижение их разветвленности, вероятно, обусловлено их отщеплением или деструкцией в процессе нефтеизвлечения.



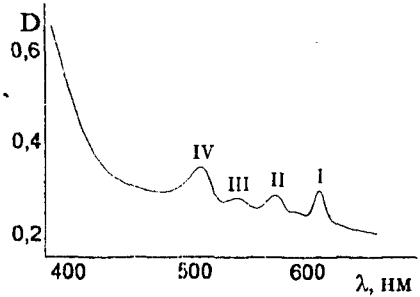
а



б



в



г

Рис. 6. Электронные спектры поглощения: а - этиопорфирина, б - филопорфирина арланской нефти; в - этиопорфирина, г - ДФЭП уршакской нефти.

4. Изучение взаимодействия комплексообразующих реагентов с металлопорфиринами

Металлопорфирины являются одной из основных причин образования устойчивых пленок и эмульсий на поверхности раздела фаз, что приводит к недостаточному вытеснению нефти из пласта. В связи с этим проведено комплексное изучение влияния на нефть водных растворов полифункциональных реагентов (ПФР), химически взаимодействующих с МП. Эффективность ПФР определяли по изменению вязкости нефтей и содержанию в них МП до и после обработки. Исследованы 17 нефтей месторождений ПО "Башнефть" и "Татнефть".

Наибольшее снижение концентрации МП (на 30-50 отн.%) наблюдается при контакте с краун-эфиром 18-краун-6. В нурлатской нефти, характеризующейся аномально высоким содержанием МП (204,4 мг/100 г нефти), концентрация порфиринов снижается на 64 отн.% (табл. 4). Более доступные полифункциональные азот-, фосфор-, кислородсодержащие реагенты ВФ СНО, ЛПЭ-11В, С-3 снижают содержание МП на 10÷33 отн.% (табл. 4).

Установлено, что ВФ СНО, ЛПЭ-11В, С-3 (концентрации реагентов 0,1÷3, реже 10-50 мас.%) снижают вязкость некоторых изученных нефтей (южно-арланской, никола-березовской и чекмагушской) в среднем в 3-4 раза и рекомендованы для разработки новых технологий с целью повышения нефтеотдачи пластов.

Содержание металлопорфиринов после обработки нефти ПФР

Место- рождение	Реагент	Концен- трация реагента в воде, мас. %*	Содержание МП, мг/100 г нефти		Уменьшение содержания металлопор- фиринов, отн. %
			до обра- ботки	после обра- ботки	
Нурлатское	18-краун-6	1	204,4	72,9	64,3
	ВФ СНО**	3	204,4	185,1	9,4
	№ 1	3	204,4	184,2	9,9
	№ 7	3	204,4	192,5	5,8
Ново- Хазинское	Б-2	2	56,1	48,6	13,3
	Б-9	2	56,1	48,6	13,3
	ЛПЭ-11В	2	56,1	43,9	21,7
Николо- Березовское	С-3	2	43,0	28,7	33,3
	ВФ СНО	50	43,0	36,2	15,9
Арланское	ВФ СНО	0,5	66,3	59,1	10,9
	ВФ СНО	5	66,3	61,5	7,2

* объемное соотношение нефть:водный раствор реагента 1:1;

** ВФ СНО - ортофосфат мочевины, № 1 - гексаметилентетраминхлорпропен хлорид, № 7 - хлорхолинхлорид, Б-2 - натриевая соль аминтриэтиленсульфокислоты, Б-9 - натриевая соль этилендиаминтетраэтиленсульфокислоты, ЛПЭ-11В - гексаметилентетраминаллилхлорид, С-3 - натриевая соль диэтилендиаминпентаэтиленсульфокислоты.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование никель- и ванадилпорфиринов остаточных и соответствующих добываемых нефтей. Установлено, что содержание ванадилпорфиринов в изученных остаточных нефтях составляет 75,1-1,2, добываемых - 61,1-1,2; никельпорфиринов - в уршакской, ромашкинской и южно-сургутской остаточных 3,1-1,9 мг/100 г нефти, арланской, ишимбайской, уршакской, ромашкинской и южно-сургутской добываемых нефтях 22,2-4,3 мг/100 г нефти. В нефтях Ярегского и Талинского месторождений никельпорфирины не обнаружены.

2. Впервые методами ТСХ, обращенно-фазной ВЭЖХ проведена дифференциация по структурным признакам никель- и ванадилпорфиринов остаточных нефтей. Разработан способ извлечения металлопорфиринов из керновой породы, минуя стадию выделения остаточной нефти.

3. Выявлено, что в арланской и ишимбайской остаточных нефтях содержание "полярных" ванадилпорфиринов в 5 и 5,5 раза больше, чем "неполярных" (~20 и 15 отн.% соответственно). Никельпорфирины исследованных нефтей на 55-85 отн.% представлены "полярными" соединениями. "Полярные" металлопорфирины имеют преимущественно менее разветвленную структуру и меньшее количество заместителей, чем "неполярные".

4. Впервые в асфальтенах остаточных нефтей определено содержание ванадилпорфиринов и показано, что их концентрация в асфальтенах остаточных нефтей в 4 - 6, добываемых - в 5 - 10 раз больше, чем в исходных нефтях. Никельпорфирины в асфальтенах обнаружены в следовых количествах.

5. Показано, что порфирины остаточных и добываемых нефтей Уршакского, Ромашкинского, Южно-Сургутского, Ярегского и Талинского месторождений относятся к этио- и ДФЭП-типам. Порфирины

арланской и ишимбайской остаточных нефтей относятся к этио- и филло-типам; добываемых - к этио-типу. В арланской и ишимбайской остаточных нефтях обнаружены ванадилпорфирины с четырьмя и более незамещенными β -пиррольными протонами.

6. Показано, что в остаточных нефтях содержание ванадилпорфиринов повышается, а никельпорфиринов снижается с увеличением времени эксплуатации месторождения, а также сорбционной способности нефтеносного коллектора.

7. Выявлено, что воздействие на нефть водных растворов полифункциональных реагентов приводит к уменьшению содержания МП (10÷33 отн.%) и снижению вязкости нефтей (3-4 раза). Ряд исследованных N-, P- и O-содержащих реагентов рекомендованы для разработки технологий повышения нефтеотдачи пластов.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д., Фазлутдинов К.С., Толстикова Г.А. Металлопорфирины в остаточной нефти некоторых месторождений Башкирии // Нефтехимия. - 1991. - Т. 31, № 6. - С. 776-780.

2. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д., Салихов Р.Р. Металлопорфирины нефтей месторождений Прикаспийской впадины // Нефтяное хозяйство. - 1991. - № 8. - С. 30-31.

3. Фахретдинов Р.Н., Давиденко Н.В., Старцева Р.Х., Халитов Г.Г., Мухаметзянова Р.С. Остаточные нефти и способ их извлечения // Нефтяное хозяйство. - 1992. - № 4. - С. 25-27.

4. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В., Ляпина Н.К. Металлопорфирины нефтей некоторых месторождений // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. - 1993. - № 7. - С. 42-44.

5. Фахретдинов Р.Н., Давиденко Н.В., Старцева Р.Х., Ревизский Ю.В., Халитов Г.Г., Ковалев А.Г. Химический состав и физико-химические свойства остаточных нефтей // Сборник научных трудов Всероссийского нефтегазового НИИ. - 1993. - М. - № 116. - С. 17-23.

6. Халитов Г.Г., Ляпина Н.К. Изменение состава металлопорфиринов нефтей в процессе нефтедобычи. // Сборник докладов "Современные проблемы естествознания на стыках наук". - 1998. - Уфа. - Т. 2. - С. 177-182.

7. А.с. 1649423 СССР. Способ количественного определения металлопорфиринов в керновой породе / Р.Н. Фахретдинов, Г.Г. Халитов, Н.В. Давиденко, И.М. Галимов, П.В. Кондратьев, Н.К. Ляпина, А.Д. Улендеева, Р.Р. Салихов // Открытия. Изобретения. - 1991. - № 18.

8. Фахретдинов Р.Н., Кондратьев П.В., Галимов И.М., Старцева Р.Х., Халитов Г.Г., Кузнецов В.П. К вопросу о свойствах остаточной нефти и повышения нефтеотдачи пластов // Тезисы докладов Всесоюзного совещания по получению и применению реагентов для добычи нефти и газа на базе нефтехимического сырья. - 1987. - Уфа. - С. 68.

9. Фахретдинов Р.Н., Кондратьев П.В., Халитов Г.Г., Старцева Р.Х., Кузнецов В.П. К вопросу о составе остаточной нефти некоторых месторождений Башкирии // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии нефти. - 1988. - Томск. - С. 89.

10. Халитов Г.Г., Давиденко Н.В. Металлопорфирины в нативных и остаточных нефтях некоторых месторождений // Тезисы докладов XXI научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. ТатНИПИнефть - 1990. - Бугульма. - С. 104.

11. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В. Влияние полифункциональных реагентов на свойства нефтей // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработка). - 1991. - Казань. - С. 114-115.

12. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Ляпина Н.К. Влияние полифункциональных реагентов на состав и свойства нефтей // Тезисы докладов Международной конференции по химии нефти. - 1991. - Томск. - С. 19-20.

13. Халитов Г.Г. Распределение металлопорфиринов в остаточных нефтях ряда месторождений // Тезисы докладов Международного симпозиума "Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения". - 1992. - С-Петербург. - Том 1. - С. 127.

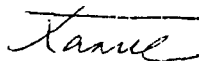
14. Фахретдинов Р.Н., Нигматуллина Р.Ф., Халитов Г.Г., Кононова Т.Г., Алибаева Т.Д. Применение водорастворимых реагентов полифункционального действия для повышения нефтеотдачи пластов // Тезисы докладов Международной конференции "Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)". - 1994. - Казань. - С. 172.

15. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В., Старцева Р.Х., Васильева Е.Ш. Остаточные нефти и способы их извлечения // Тезисы докладов Международной конференции "Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)". - 1994. - Казань. - С. 286.

16. Матюшин С.В., Халитов Г.Г., Утяшева Л.Х. Условия и методы повышения эффективности обработок призабойных зон скважин // Сборник докладов 49-й научно-технической конференции студентов аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - 1998. - Уфа. -Т.1. - С. 88.

17. Гайсин Р.А., Балыкиев В.Н., Халитов Г.Г., Утяшева Л.Х. Методика изучения свойств остаточной нефти // Сборник докладов 49-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - 1998. - Уфа. -Т.1. - С. 91.

Соискатель



Халитов Г.Г.