

АППАРАТ ПРЕЗИДЕНТА РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН,  
МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН  
ФГБУ «РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК»,  
ГНБУ «АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН»,  
ПАО «ТАТНЕФТЬ» ИМ. В.Д. ШАШИНА, ЗАО «НЕФТЕКОНСОРЦИУМ»,  
ОАО «КАЗАНСКАЯ ЯРМАРКА», МВЦ «КАЗАНЬ-ЭКСПО»

# РЕШЕНИЕ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА О ДЕКАРБОНИЗАЦИИ И НОВАЯ ПАРАДИГМА РАЗВИТИЯ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РОССИИ

31 АВГУСТА – 1 СЕНТЯБРЯ 2021 ГОДА (AUGUST 31 – SEPTEMBER 1, 2021)

Материалы Международной  
научно-практической конференции



Казань  
Издательство «Ихлас»  
2021

Научные редакторы:

**Р.Х. Муслимов** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик АН РТ  
**М.Х. Салахов** – доктор физико-математических наук, профессор, академик, президент АН РТ

Редакционная коллегия:

**Б.Н. Порфирьев** – доктор экономических наук, академик РАН  
**Г.И. Шмаль** – кандидат технических наук, профессор, академик АН РТ  
**Р.С. Хисамов** – доктор геолого-минералогических наук  
**Н.У. Маганов**  
**Д.К. Нурғалиев** – доктор геолого-минералогических наук  
**В.А. Крюков** – доктор экономических наук, академик РАН  
**А.Э. Конторович** – доктор геолого-минералогических наук, академик РАН  
**Т.В. Гилязова**

Рецензенты:

**И.Н. Плотникова** – доктор геолого-минералогических наук

Техническое редактирование:

**Г.В. Стинский** – кандидат технических наук

Р47 **Решение Европейского союза о декарбонизации и новая парадигма развития топливно-энергетического комплекса России:** Материалы Международной научно-практической конференции. – Казань: Изд-во «Ихлас», 2021. – 408 с.

Сборник включает материалы докладов Международной научно-практической конференции «Решение Европейского союза о декарбонизации и новая парадигма развития топливно-энергетического комплекса России», проводимую в Казани с 31 августа по 1 сентября 2021 г.

Материалы докладов посвящены экологическим и экономическим аспектам декарбонизации нефтегазовой отрасли, инновационным технологиям в добыче нефти и газа, проблемам энергоэффективности и снижения углеродоемкости производственных процессов на всех стадиях освоения месторождений углеводородов. Цель достижения углеродной нейтральности нефтегазового сектора России предполагает проведение углубленных исследований по определению потенциальных возможностей территорий, по использованию нейтрализации и утилизации выбросов флюидов и жизнедеятельности человека. Это должно явиться научной базой определения путей и методов декарбонизации отраслей ТЭК с учетом обсуждаемой новой парадигмы развития нефтегазового сектора. В сборнике рассматриваются направления минимизации потерь России от трансграничного углеродного налога.

Сборник предназначен для широкого круга работников научно-исследовательских институтов, специалистов нефтяников и газовиков, а также преподавателей, аспирантов, магистров, бакалавров, студентов высших и средних учебных заведений соответствующих специальностей.

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КЕРОГЕНА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПОРОДЫ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г.П. Каюкова<sup>1</sup>, А.Н. Михайлова<sup>1,2</sup>, З.Р. Насырова<sup>2</sup>, О.С. Сотников<sup>3</sup>, Н.А. Назимов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, [kaikova@iopc.ru](mailto:kaikova@iopc.ru)

<sup>3</sup>ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Отложения семилукского (доманикового), мендымского и саргаевского горизонтов доманикового типа с содержанием  $C_{орг.}$  5–20%, широко распространенные в верхнедевонской части осадочного разреза, характеризуются способностью генерировать жидкие и газообразные углеводороды и аккумулировать их в виде залежей нетрадиционного типа [1, 2]. Породы являются нефтематеринскими и представлены плотными кремнисто-карбонатными плитчатыми известняками, доломитами, мергелями, в различной степени кавернозными и трещиноватыми. В настоящее время нефтедобывающими компаниями, как зарубежных стран, так и России, активно ведутся работы по созданию инновационных методов, позволяющих эффективно разрабатывать месторождения с нетрадиционными ресурсами нефти. Определенные перспективы с доманиковыми толщами, в плане добычи сланцевой нефти, связывает и ПАО «Татнефть» [2], которая широко проводит исследования данных толщ и опытно-промышленные работы по добыче легкой сланцевой нефти методом гидроразрыва пласта. В настоящее время получены образцы легкой сланцевой нефти из карбонатных доманикоидных отложений данково-лебедянского горизонта на Бавлинском месторождении [3]. Однако добыча сланцевой нефти из плотных высокоуглеродистых пород доманиковых отложений находится на стадии научных изысканий методов их разработки. Значительная часть ОВ высокоуглеродистых доманиковых пород приходится на кероген, представляющий собой нерастворимую часть органического вещества (ОВ), который превращается в углеводороды лишь под действием температур свыше 100°C [4, 5, 6]. Высокие температуры и давления приводят к деструкции ОВ с образованием, как легких углеводородов, так и продуктов уплотнения. Поэтому, помимо температур важную роль в повышении нефтеотдачи из плотных пластов доманиковых отложений и качества извлекаемой нефти играет правильный выбор реакционной среды.

В последние годы появляются различные варианты методов разработки плотных керогеносодержащих карбонатно-кремнистых пластов, позволяющих увеличить или ускорить нефтедобычу. Одним из перспективных способов получения легких углеводородов из керогена является преобразование ОВ нефтемещающих пород в реакционной среде воды в высокотемпературных или сверхкритических условиях [7, 8], что способствует созданию более безопасных и экологически безвредных технологических процессов. Помимо гидравлического разрыва пласта или кислотной обработки скважин, предусматривается закачка в пласт каталитического материала с восстановителем, например, водородом, и нагрев тяжелой нефти парогенератором в пласте с образованием более легких нефтепродуктов [9]. Представляется интересным вариант, включающий воздействие на тяжелую нефть и каталитический материал окислителем, например, кислородсодержащим газом, как воздух. В результате процесса горения углеводородов *in situ* вырабатывается теплота, которая переносится в коллектор керогеносодержащих пластов и повышает температуру в определенной части разрабатываемого месторождения, примерно до 250°C, при которой превращения ОВ и керогена могут происходить на промышленно приемлемом уровне [9]. Воздействие высоких температур на высокоуглеродистые доманиковые карбонатно-кремнистые пласты, сопровождается выделением газов, среди которых особый интерес представляет диоксид углерода  $CO_2$ , который способствует нефтеизвлечению. При этом является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический  $CO_2$  можно считать экологически абсолютно чистым растворителем, который применяют при добыче тяжелой нефти [10].

Цель работы – оценить в модельных экспериментах влияние различных сред на степень трансформации керогена доманиковой породы в гидротермальных процессах.

Объектом данного этапа исследований служил образец породы, из интервала глубин 1712,5–1718,5 м семилукско-бурегских (доманиковых) отложений Березовской площади, представляющий собой мергель темно-серого цвета, чередующийся с известняком. Содержание ОВ в породе по данным термического анализа – 11,73%, среди которого 9,56% приходится на кероген [11]. После экстракции из образца породы свободных углеводородов смесью органических растворителей содержание ОВ в нем снижается до 10,19% (табл. 1).

Лабораторные опыты по гидротермальным превращениям керогена проведены с дебитуминизированной породой, из которой свободные углеводороды предварительно были экстрагированы. Опыты проведены в автоклаве емкостью 1 л при температуре 300°C в трех вариантах: нейтральной, уголекислотной и водородной средах при содержании воды в системе 50% к весу взятой навески породы и начальном давлении 2 МПа. В процессе опытов давление парогазовой смеси в реакционной системе повышалось до 4–5 МПа.

После гидротермальных воздействий на дебитуминизированную породу и последующей экстракции из нее экстракции углеводородов содержание ОВ в ней снижалось: в нейтральной среде до 7,56%, в водородной среде до 7,18%, а в уголекислотной среде до 6,56%, о чем свидетельствуют потери массы образцов породы в интервале температур 200–600°C (табл. 1)

**Данные термического анализа образцов дебитуминизированной доманиковой породы до и после гидротермальных опытов в различных средах**

№ образца	Потери массы породы (% мас.) в интервалах температур от 20 до 1000°C						F*
	40-200	200-400	400-600	600-800	800-1000	∑ ОВ	
Исходная порода							
1	0.27	2.17	9.56	11.77	3.12	11.73	0.23
1*	0.50	1.43	8.76	11.04	5.44	10.19	0.16
Порода после опыта 300°C, P 4 МПа, нейтральная среда (N <sub>2</sub> )							
2*	0.72	1.25	6.31	11.28	7.60	7.56	0.20
Порода после опыта T 300°C, P 4 МПа, водородная среда (H <sub>2</sub> )							
3*	0.54	0.94	6.24	9.65	7.35	7.18	0.16
Порода после опыта T 300°C, P 4 МПа, углекислотная среда (CO <sub>2</sub> )							
4*	1.11	0.80	5.76	10.27	5.97	6.56	0.14

\*Порода после экстракции органики; \*F = Δm<sub>200-400°C</sub>/Δm<sub>400-600°C</sub>

Во всех гидротермальных опытах, независимо от реакционной среды, наблюдается общая закономерность: снижается содержание ОВ в породах и увеличивается выход свободных углеводородов, экстрагируемых из породы органическими растворителями. Почти в два раза увеличивается выход экстрактов из дебитуминизированной породы, по сравнению с исходной породой, после ее обработки в углекислотной среде (3,23% против 1,91%), чуть меньше выход после обработки породы в водородной среде и заметно ниже – в нейтральной среде (табл. 2). В составе экстрактов из породы возрастает содержание насыщенных углеводородов за счет снижения содержания смол и ароматических соединений. Наиболее интенсивное снижение содержания смол наблюдается в углекислотной среде при значительном увеличении содержания асфальтенов. В исходном экстракте и продуктах опытов присутствуют две твердые дисперсные фазы, одна из которых, содержит обычные асфальтены, растворимые в ароматических растворителях, другая, их модифицированные структуры, нерастворимые в толуоле, с более конденсированной структурой с меньшим числом алифатических заместителей, что свидетельствует об разложении керогена с образованием крупных асфальтеноподобных фрагментов. Наибольшее образование карбенов-карбоидов происходит в водородной среде, по-видимому, вследствие более интенсивного разложения керогена в процессах гидрогенолиза с отрывом алифатических заместителей. Меньше образуется карбено-карбоидов в углекислотной среде, но в данной среде наблюдается более интенсивное образование асфальтенов, их содержание, по сравнению с исходным экстрактом, увеличено почти в два раза, с 12,0 до 27,48%.

Таблица 2

**Компонентный состав экстрактов из исходной породы и продуктов опытов**

№ обр.	Объект	Выход экстракта, %	*Содержание компонентов, мас. %				
			НУ	АС	Смолы	Асф.	Карбены-карбоиды
1	Исходная порода	1.91	21.74	31.76	29.21	17.29	4.67
Продукты гидротермальных опытов, T 300°C							
2	Нейтральная среда, N <sub>2</sub>	2.45	37.79	22.33	16.13	18.11	5.46
3	Водородная среда, H <sub>2</sub>	2.89	37.53	18.29	18.76	13.78	11.64
4	Углекислотная среда, CO <sub>2</sub>	3.23	35.37	18.07	14.50	27.48	4.58

\*НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; Асф. – асфальтены

По данным ИК Фурье спектроскопии экстракты из пород после опытов, проведенных в различных средах, существенно не отличаются друг от друга по структурно-групповому составу. Однако, по сравнению с асфальтенами из исходной породы, в них меньше структур с длинными алкильными цепями и меньше содержание сульфогрупп. Продукт опыта, полученный в водородной среде, отличается от других, меньшей степенью окисленности. Карбено-карбоиды, образованные в углекислотной среде, характеризуются самой высокой степенью ароматичности, о чем указывает высокая интенсивность полос поглощения в области 1600 см<sup>-1</sup> и 1640 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах, а также высокие значения показателя ароматичности ( $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ ) при крайне низких значениях показателя парафинистости ( $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ ). Отсутствие алифатических цепей в данных структурах приводит к снижению их растворимости в ароматических растворителях.

По данным РФА содержание ванадия в асфальтенах продуктов опытов в нейтральной и водородной средах снижается, в то время как в углекислотной среде возрастает. По данным ЭПР анализа асфальтены после опытов, не зависимо от условий среды, характеризуются близкими парамагнитными свойствами. Величины отношения  $R^*/V^{4+}$  сохраняется практически на одном и том же уровне (0,54–0,60), в отличие от карбено-карбоидов, в которых

величина данного отношения увеличивается, вследствие высокой концентрации в них свободных радикалов.

Протекание процессов деструкции подтверждается и данными газовой хроматографии (рис. 1–2). Несмотря на высокое содержание в экстракте из исходной породы смол и асфальтенов, молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, подобно их распределению в парафиновых нефтях девонских и каменноугольных отложений [3]. Максимальные концентрации в основном приходятся на *n*-алканы состава  $n\text{-C}_{13}$  и  $n\text{-C}_{14}$ , причем, содержание легких *n*-алканов состава  $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$  преобладает над их высокомолекулярными гомологами состава  $\text{C}_{19}$  и выше. Преобладание пристана и фитана над *n*-алканами состава  $n\text{-C}_{17}$  и  $n\text{-C}_{18}$  на территории Татарстана в основном характерно для частично биодegradированных нефтей верхнедевонских и каменноугольных отложений.

В продуктах опытов с дебитуминизированной породой также преобладают более легкие *n*-алканы над их высокомолекулярными гомологами, содержание которых несколько увеличивается независимо от реакционной среды в условиях эксперимента. Это, во-первых, подтверждает наличие процессов деструкции керогена с отрывом алкильных заместителей.

Во-вторых, после гидротермального воздействия на доманиковую породу наблюдается дополнительное извлечение из нее свободных углеводородов из матрицы керогена, поскольку свободные углеводороды сохраняются даже в структуре керогена и не извлекаются из плотной доманиковой породы полностью при экстракции органическими растворителями [12].

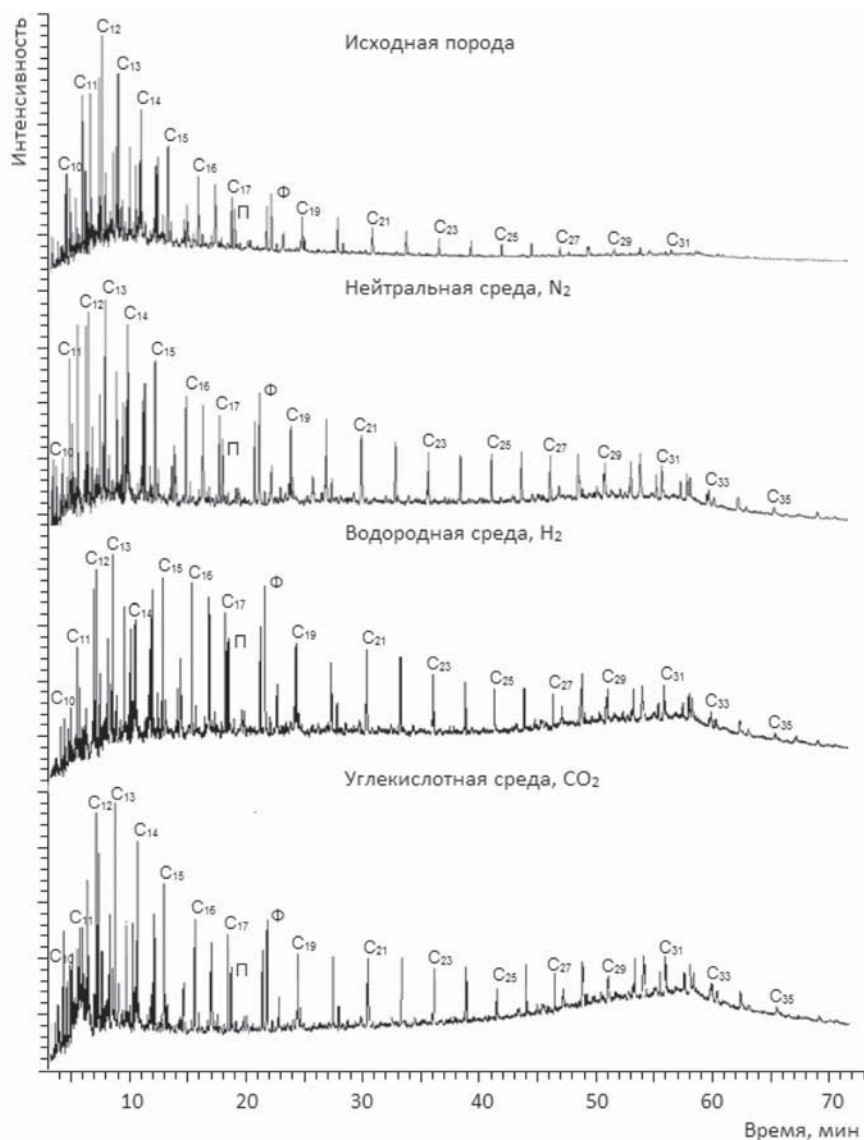


Рис. 1. Хроматограммы насыщенных фракций экстрактов из образцов породы Березовской площади до и после обработки их в различных средах.

Таким образом, результаты исследований показали, что процесс трансформации керогена в нефтематеринской породе «in situ» в различных средах: нейтральной, водородной и углекислотной, сопровождается генерацией нефтяных углеводородов с образованием сланцевой нефти, выход и качество которой зависит от условий реакционной среды. Под влиянием гидротермальных факторов наблюдается общая закономерность: снижается

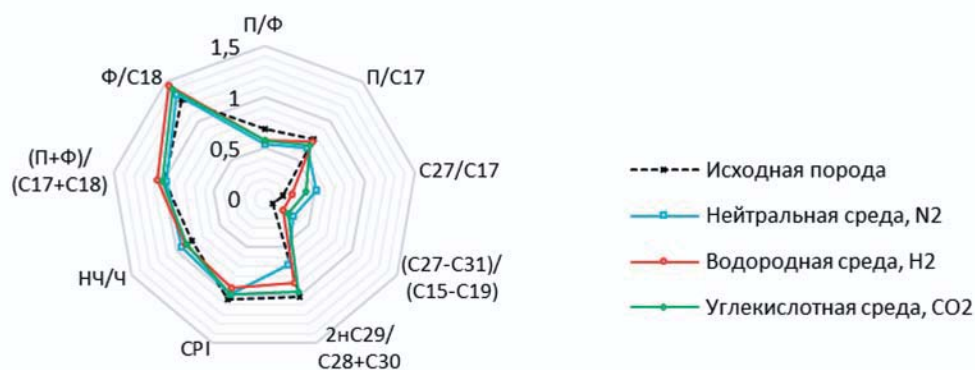


Рис. 2. Хроматографические показатели насыщенных фракций экстрактов из доманиковой породы до и после опытов при температуре 300°C в различных средах.

содержание керогена в породах и увеличивается выход углеводородов, экстрагируемых из пород органическими растворителями. В групповом составе нефти, по сравнению с экстрактом из исходной породы, возрастает содержание насыщенных углеводородов за счет снижения содержания смол и ароматических углеводородов. В составе нефти присутствуют продукты деструкции керогена в виде двух твердых дисперсных фаз – асфальтены и карбены-карбоиды, нерастворимые в толуоле. Более низкое содержание смол наблюдается в составе нефти, полученной в углекислотной среде, при заметном увеличении в ее составе, по сравнению с исходным экстрактом, содержания асфальтенов (27,48 против 17,32%). В водородной среде, наоборот, образуется меньше асфальтенов (13,78%), но происходит более интенсивное образование карбене-карбоидов. Наличие карбене-карбоидов с относительно высокой концентрацией свободных радикалов указывает на протекание процессов разложения керогена с отрывом алкильных заместителей и образованием более низкомолекулярных углеводородов. Важно отметить, что кероген доманиковой породы, как в углекислотной, так и в водородной среде не был разрушен полностью. Это предполагает проведение дальнейших исследований по интенсификации процессов, приводящих к более полной реализации нефтегенерационного потенциала доманиковых пород.

### Литература

1. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В. и др. Доманиковые отложения Тимано-Печерского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.
2. Хисамов Р.С. Стратегия разработки месторождений на поздней стадии, перспективы добычи углеводородных ресурсов из нетрадиционных источников углеводородов в Республике Татарстан // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40–44.
3. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П. и др. Состав сланцевой нефти из низкопроницаемых карбонатных пород доманиковых отложений данково-лебединского горизонта Ромашкинского месторождения // ХТТМ. 2018. № 2. С. 33–40.
4. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеотдачи углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3.
5. Стенников А.В., Бугаев И.А., Калмыков А.Г. и др. Экспериментальное исследование гидротермального получения нефти из пород доманиковой свиты // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 6. С. 64–69.
6. Патент RU 2263774 С2. 7 E21B43/24 Способ получения углеводородов из богатой органическими соединениями породы / Пасси К. Р.; Томас М. М.; Бохакс К. М.; Эксонмобил Апстрим Рисерч (US). Опубликовано: 10.11.2005 Бюл. № 31.
7. Akiya N., Savage P.E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // Chem. Rev. ACS Publications, 2002. Vol. 102, № 8. P. 2725–2750.
8. Brunner G. Extraction Processes // Supercritical Fluid Science and Technology. 2014. Vol. 5. 323–360 p.
9. Патент RU 2 475 637 С2. Способ диспергирования нанокатализаторов в нефтеносные пласты (варианты) //Лэнгдон Джон И. (US), Уэр Чарльз Х. (US), Уорлд Энерджи Си Стемз Инкорпорейтед (US). Опубликовано: 20.02.2013 Бюл. № 5.
10. Гумеров Ф., Яруллин Р. Сверхкритические флюиды и СКФ – технологии / The Chemical Journal. 2008. № 10. С. 64–69.
11. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П. и др. Особенности генерации углеводородов в процессах преобразования органического вещества доманиковой породы в различных средах гидротермальной системы // ХТТМ. 2018. № 4. С. 36–41.
12. Баталин О.Ю., Вафина Н.Г. Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418–425.