

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИСТЕМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**Бетелин В.Б., Юдин В.А., Королёв А.В.,
Афанаскин И.В., Вольпин С.Г.**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ
ДОБЫЧЕ НЕФТИ С ЗАКАЧКОЙ В ПЛАСТ ВОЗДУХА**

Москва 2015

УДК 622.276.654; 536.468

ББК 33.361

Рецензенты:

Арутюнов В.С., доктор химических наук,

Франк М.В., кандидат химических наук

Бетелин В.Б., Юдин В.А., Королёв А.В., Афанаскин И.В., Вольпин С.Г.

Моделирование химических реакций окисления и горения углеводородов при добыче нефти с закачкой в пласт воздуха. – М.: ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 2015. – 161 с.

ISBN 978-5-93838-055-4

Приведен обзор литературы по моделированию окисления и горения углеводородов при добыче нефти с закачкой в пласт воздуха. Рассмотрены сведения о типичных реакциях горения и окисления пластовых углеводородов. Приведены примеры моделирования данных реакций: в пластовой нефти с введением формальных псевдокомпонентов; с разделением нефти на SARA-фракции; в углеводородных газах. Показана необходимость проведения комплекса экспериментальных исследований окисления и горения углеводородов с использованием нефтей и пород предполагаемых к разработке объектов.

Авторы благодарят докт. физ.-мат. наук Патлажан С.А., докт. хим. наук Арутюнова В.С., канд. хим. наук Франк М.Л. за ценные замечания.

УДК 622.276.654; 536.468

ББК 33.361

© ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 2015

© Бетелин Владимир Борисович, 2015

© Юдин Валерий Адольфович, 2015

© Королев Александр Васильевич, 2015

© Афанаскин Иван Владимирович, 2015

© Вольпин Сергей Григорьевич, 2015

ISBN 978-5-93838-055-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Краткие сведения о составе пластовых нефтей	17
2. Разделение нефти на различные фракции	28
3. Типичные химические реакции, происходящие в пласте при высокотемпературном горении и низкотемпературном окислении	34
4. Сложности создания блока моделирования реакций, происходящих при внутрипластовом горении и термогазовом воздействии	50
5. Взаимосвязь моделирования химических реакций и фазовых превращений углеводородов при внутрипластовом горении и термогазовом воздействии	57
6. Применяемые методы лабораторных исследований химических реакций, происходящих при внутрипластовом горении и термогазовом воздействии	67
7. Примеры моделирования комплекса химических реакций с использованием формальных псевдокомпонентов нефти	84
8. Примеры экспериментального исследования реакций SARA-фракций нефти и моделирования химических реакций с использованием этого фракционирования	104
9. Исследования реакций окисления углеводородов нефти в газовой фазе	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Общий подход к созданию модели химических реакций при ВГ и ТГВ	135
ЛИТЕРАТУРА	143
Список сокращений	159

ВВЕДЕНИЕ

История цивилизации представляет собой не прекращающуюся историю изобретения все новых и новых методов преобразования энергии, освоения новых источников и, в конечном итоге, увеличения энергопотребления.

Первый скачок в росте энергопотребления человечеством произошел, когда человек научился добывать и использовать огонь.

Следующий важный этап связан с изобретением колеса, созданием разнообразных орудий труда, одомашниванием различных животных. К XV веку средневековый человек, уже потреблял приблизительно в 10 раз больше энергии, чем первобытный человек [1].

Особенно заметное увеличение мирового потребления энергии произошло за последние 200 лет, прошедшие с начала индустриальной эпохи: оно возросло в 30 раз и достигло в 2001 году 14.3 Гт.у.т./год [1].

Согласно ряду авторов [2], начиная с конца палеолита (15 тыс. лет до нашей эры) и до начала XX века глобальное энергопотребление составило несколько более 40 млрд. т.у.т.; а с 1901 по 1970 г. уже 124 млрд. т.у.т.

За XX век в мире произошло 15-кратное увеличение уровня потребления энергетических ресурсов; при росте численности населения Земли в 3.8 раза (с 1.7 до 6.3 млрд. чел.) потребление энергии на душу населения возросло почти в 4 раза, составив около 1.5 т.у.т./чел. в год.

Весь XIX век рост производства энергии был связан, в основном, с добычей и сжиганием каменного угля. В XX веке пальма первенства перешла к нефти, а во второй половине двадцатого столетия - к природному газу.

Следует отметить, что добыча нефти ведется человечеством с древних времен. Сначала применялись примитивные способы: сбор нефти с поверхности водоемов, сбор и подъем нефти, просачивающейся через слои песчаника или известняка на дно неглубоких колодцев. Первый способ

применялся еще в 1 веке н.э. в Мидии и Сирии, второй - в 15 веке н.э. в Италии [3].

Промышленную же добычу нефти начали в середине XIX века почти одновременно в трех странах – России, Румынии и США [4]. Началом развития современной нефтяной промышленности принято считать 1859 год - время появления механического бурения скважин на нефть в США; сейчас практически вся добываемая в мире нефть извлекается посредством пробуренных скважин.

К концу 90-х нефтедобывающих стран было уже 95 [4].

В России первые скважины были пробурены на Кубани в 1864 году, а в 1866 году одна из них дала нефтяной фонтан с дебитом более 190 т в сутки [3].

Четырьмя годами позже первая нефтяная скважина была пробурена на берегу реки Ухта, а в 1876 началась коммерческая добыча на Челекенском полуострове, на территории современной Туркмении [5].

В начале XX века Россия занимала первое место по добыче нефти: в 1901-1913 годах страна добывала приблизительно 9-11 млн. тонн нефти в год [3]. Тогда на долю России приходилось более 30% мировой нефтедобычи [5].

Сильный спад произошел во время Гражданской войны, но к 1928 году добыча нефти в стране была снова доведена до 11.6 млн. тонн [3].

А в 2013 году в России уже было добыто 668.024 миллиарда кубометров газа и 523.2 миллиона тонн нефти и газового конденсата (примерно 10.46 миллиона баррелей в сутки) [8].

Ныне общемировой уровень добычи нефти составляет около четырёх миллиардов тонн в год, а газа - несколько триллионов кубометров в год.

В нефтяной и газовой промышленности мира трудятся миллионы людей. Например, в середине 90-х годов XX века только в России, в период колоссального спада нефте- и газодобычи в стране, в нефтяной промышленности было занято 900 тысяч работников, а уже к 2005 году

численность промышленно-производственного персонала возросла в 1.4 раза, рабочих – в 2 раза [7], т.е. достигла почти 2 млн. человек.

По данным большинства аналитиков [8] производство и потребление энергии в мире в ближайшие 2–3 десятилетия будет расти.

Доля нетрадиционных и возобновляемых источников энергии будет возрастать. Тем не менее, их вклад в общее производство и потребление энергии всё же будет составлять только около 30% [9].

На ближайшие несколько десятилетий роль не возобновляемых углеводородных источников энергии - нефти, газа, угля - будет оставаться определяющей в снабжении человечества энергией, в том числе и России. При этом основная доля (около 60% от общего потребления первичной энергии) приходится на нефть и газ [8–12].

При сохранении нынешнего уровня добычи *разведанные запасы* нефти в мире позволяют обеспечить человечество нефтью примерно на 40-50 лет. Известные *ресурсы* нефти позволят добывать нефть даже в конце столетия в объёмах, лишь на 30-40% ниже, чем нынешний уровень [9–14].

На территории России, составляющей 12.8% территории Земли, сосредоточено 12-13% *прогнозных ресурсов* и около 12% *разведанных запасов* нефти [8, 13, 14].

Однако, *доказанные запасы* нефти в России не велики, и при сохранении нынешних темпов её добычи их хватит менее чем на 25 лет [8]. В России сложилось весьма тревожное положение с обеспечением запасами, т.е. с соотношением между разведанными запасами и уровнем годовой добычи, ввиду чего многие специалисты прогнозируют возможное значительное падение нефтедобычи в России в недалёком будущем [15, 16].

Помимо этого, наблюдается и ухудшение качества *остаточных доказанных запасов*. Велика доля так называемых *трудноизвлекаемых запасов (ТИЗ)*, на долю которых приходится не менее 55-58% *разведанных запасов* России [13, 16, 17].

Однако и *благоприятные запасы* характеризуются в России высокой степенью выработанности, которая на эксплуатируемых месторождениях превысила 50%, и высокой обводненностью пластов - в среднем на 70% [16, 17].

Ситуация с запасами нефти в России требует принятия срочных мер для поддержания нефтедобычи на приемлемом уровне в текущем столетии [12–14, 16–21, 32].

Для поддержания добычи нефти и газа в стране необходимо резкое увеличение масштаба геологоразведочных работ. Однако, **результатом разведки на нефть, весьма вероятно, будет открытие значительного числа мелких, малорентабельных или неэкономичных месторождений [13, 22, 23].**

Очень велики и ресурсы углеводородов в российской части арктического шельфа [24]. При этом значительная часть Арктики пока мало разведана [24, 25]. Разведка российского шельфа Арктики, в принципе, может резко повысить обеспеченность нефтегазовой отрасли разведанными запасами.

Однако, большинство месторождений - нефтегазоконденсатные или газоконденсатные, а среди нефтяных - значительна доля вязких нефтей [25, 26]. Все подобные месторождения крайне сложны для разработки.

Есть также ряд серьезных осложняющих факторов, препятствующих масштабной разработке месторождений нефти арктического шельфа России, прежде всего, высокая стоимость разведки и добычи [24, 26].

Кроме того, в гораздо большей степени Арктические месторождения могут позволить поддержать или нарастить добычу газа, так как ресурсы газа в Арктике намного выше ресурсов жидких углеводородов.

Это означает, что для обеспечения нефтью, помимо увеличения масштабов работ по геологоразведке, совершенно необходимы значительные усилия по повышению эффективности эксплуатации разведанных залежей нефти.

Колоссальный резерв повышения уровня добычи нефти в стране при минимальных затратах представляет собой повышение коэффициента извлечения нефти (КИН) при традиционном способе разработки – заводнением.

Последовательное применение известных методов контроля разработки и мероприятий по её регулированию - существенно повысит величину КИН при заводнении, который при этом может возрасти с существующих в России 0.35 до 0.5 д.ед. [20, 28, 29, 32].

Выполнение хорошо известных и апробированных методов контроля и регулирования разработки даже на месторождениях «лёгких» нефтей является наиболее оперативным средством поддержания нефтедобычи в нефтегазовой отрасли России. Тем более, что речь идёт о месторождениях с уже существующей инфраструктурой, укомплектованных квалифицированными кадрами.

Огромен и объём остаточной нефти на месторождениях России, выработанных и вырабатываемых на естественном режиме и заводнением - составляющий порядка 20 млрд.т.

Если предположить, что удастся извлечь 15% от этого количества - то мы получаем дополнительную добычу в 3 млрд.т.

Отметим, что подобная задача может быть решена только с помощью специального программного обеспечения и использования суперкомпьютерных технологий.

На месторождениях, благоприятных для разработки, в течение последних 60 лет разрабатывались и опробовались физико-химические, газовые, тепловые, гидродинамические, микробиологические и некоторые другие методы извлечения нефти из пласта, по российской терминологии - методы увеличения нефтеотдачи (МУН) [30]. К настоящему времени насчитывается более сотни различных технологий МУН, однако, в нефтедобыче применяются они не слишком широко [29, 30]. Последнее связано с рядом объективных обстоятельств:

- ✓ достаточно высокая себестоимость МУН [29],
- ✓ недостаточная степень технической проработанности многих вариантов МУН и их неготовность к масштабному промышленному использованию [29, 31].

Условиям технической проработанности, высокой эффективности и разумной стоимости на сегодняшний день удовлетворяют в наибольшей степени только два варианта МУН: тепловые методы (в первую очередь, закачка пара в различных вариантах) и закачка CO₂ (снижающего вязкость нефти). По указанным выше причинам, применение остальных МУН на месторождениях с благоприятными условиями разработки может иметь лишь ограниченную область применения.

Но для месторождений же с неблагоприятными условиями разработки, в первую очередь, в низкопроницаемых коллекторах, получить разумный коэффициент извлечения без привлечения МУН – весьма проблематично.

Увеличение КИН в низкопроницаемых коллекторах может быть достигнуто применением современных газовых и механических методов повышения нефтеотдачи [31]. Но число газовых проектов ограничено отсутствием соответствующих количеств газа, выбранного для закачки в пласт.

В целом, применение МУН на месторождениях как с благоприятными условиями разработки, так и с ТИЗ, может стать оперативным резервом для поддержания уровня нефтедобычи в России, но только при серьёзной экономической поддержке государства.

Одним из потенциальных источников нефтедобычи являются вязкие нефти. Прогнозная величина запасов вязких нефтей России составляет от 6 до 10 млрд.т (с учётом различий применяемых классификаций нефтей и запасов) [32-34]. При этом запасы вязких нефтей будут возрастать по мере разведки, в частности, в Арктическом регионе.

Добыча вязких нефтей наиболее эффективно может осуществляться с помощью различных вариантов тепловых методов [28-30, 35-38, 49, 63, 69-71, 78-80, 84-100].

Технология тепловых методов разработки месторождений вязких нефтей в мире достаточно апробирована, и они представляют собой реальный оперативный резерв добычи нефти России в ближайшие 10-20 лет.

Достаточно велики в России и общие *ресурсы* битумов - порядка 10-30 млрд.т [39, 40]. Но при значительной величине *ресурсов* этого сырья, величина разведанных промышленных *запасов* крайне невелика. Открыто крупное Оленекское месторождение битумов, но оно расположено в крайне удалённом и необжитом районе Восточной Сибири.

Способы переработки российского битума в моторное топливо пока не вышли из стадии опытно-промышленного опробования, их экономическая целесообразность и рентабельность пока детально не определены.

В течение ближайших десятилетий рассчитывать на природные битумы, как на резерв для поддержания нефтедобычи всей страны не приходится. Их широкое использование в России является делом отдалённого будущего.

Значительным же стратегическим резервом поддержания (или увеличения) нефтедобычи в России могут являться совершенно нетрадиционные коллектора: кремнисто-глинистые и карбонатно-кремнисто-глинистые высокобитумонасыщенные породы, в первую очередь, баженовской свиты Западной Сибири, доманиковских отложений Волго-Уральской провинции, хадумской свиты Предкавказья [41-49, 57].

Согласно некоторым оценкам, суммарные *ресурсы* нефти только в баженовской свите оцениваются в размере 0.8-2.1 трлн.т, а *потенциал прироста извлекаемых запасов нефти* оценивается до значений 30-40 млрд.т [48-51].

Наиболее перспективным методом для полномасштабной разработки таких месторождений является метод с закачкой в пласт воздуха и созданием в нефтенасыщенном пласте подвижного очага низкотемпературного окисления – термогазовое воздействие (ТГВ) [47–51, 63, 87-98].

Отличительной особенностью применения ТГВ в указанных отложениях является то, что при инициировании в пласте подвижного очага окисления путём закачки воздуха не только происходит оттеснение нефти к добывающим скважинам газами горения, но и повышается температура пласта, что и делает возможным начало преобразования (пиролиза) керогена. Получаемая in-situ дополнительная нефть может быть добыта.

Количество же керогена в рассматриваемых породах только Западной Сибири колоссально и составляет более 6 трлн.т [41, 47–50]. В целом, судя по имеющимся данным, отложения кремнисто-глинистых и карбонатно-кремнисто-глинистых битумонасыщенные пород Западной Сибири, Предуралья и Предкавказья представляют собой колоссальный стратегический резерв для поддержания уровня нефтедобычи в России на многие десятилетия.

Причём потенциальное количество дополнительно добытой нефти может составить несколько млрд.т. Достаточно консервативная оценка составляет 10-15 млн.т в год в течение 20 лет, т.е. 2.0-3.0 млрд.т накопленной добычи [52]. В литературе приводятся и намного более оптимистичные, даже экстремальные, оценки - 30 млрд.т, 35-50 млрд.т [47, 48].

Разработку отложений баженовской свиты путём создания подвижного очага окисления (ТГВ) следует рассматривать как стратегический резерв обеспечения в России стабильной нефтедобычи.

Научно-техническую проработку (ТГВ) надо существенно расширить и финансировать уже сейчас.

Фактически – ТГВ является, хотя и достаточно сложным физически и технологически методом добычи нефти, оно представляется наиболее универсальным методом теплового воздействия на пласт. Согласно литературным данным [37, 38, 47–51, 87-98] этот метод применим:

- ❖ как на месторождениях лёгких, так и тяжёлых нефтей,
- ❖ как в достаточно проницаемых породах, так и в породах с проницаемостью порядка 10 мД,
- ❖ как в песчаниках, так и в карбонатах,
- ❖ как в чисто гранулярных коллекторах, так и в породах с естественной трещиноватостью.

Физические и технологические особенности ТГВ предъявляют повышенные требования к подготовке соответствующих проектов, даже на стадии опытно-промышленных работ [37, 38, 63].

Во-первых, на этой стадии требуется проведение ряда сложных, дорогостоящих и нетрадиционных для нефтяников лабораторных исследований.

Во-вторых, в обязательном порядке, необходимо многовариантное численное моделирование всего процесса, прежде всего, для оценки экономической рентабельности проекта до начала его реализации, выбора оптимального варианта ТГВ - как по расположению скважин, так и по режиму закачки агентов в пласт [37, 38, 63].

На этапе же эксплуатации участка (или месторождения) методом ТГВ совершенно необходим контроль и регулирование внутрислоистовых процессов, в первую очередь, перемещения фронта окисления и снижение риска прорыва воздуха к добывающим скважинам [37, 38, 63].

Главной же составной частью процедур контроля и регулирования ТГВ является численное гидродинамическое моделирование пластовых процессов, по результатам которого и должны приниматься решения по изменению тех или иных технологических параметров [54–57, 63].

При таком моделировании необходимо численно моделировать все процессы, происходящие при обсуждаемом способе добычи, включая и перенос различных пластовых флюидов, и фазовые переходы между ними, и происходящие химические реакции, и распространение тепла, генерируемого при химических реакциях, и изменение свойств пород и пластовых флюидов под воздействием высоких температур.

Несмотря на современные достижения в математическом моделировании процессов фильтрации и рост быстродействия современных вычислительных систем, построение подобных численных моделей (и многовариантные расчёты по ним) для ТГВ представляют собой достаточно трудную задачу, требующую больших затрат календарного и машинного времени.

За последние десятилетия в нефтегазовой отрасли были разработаны и используются несколько больших пакетов программ для различных задач гидродинамического моделирования разработки, принципы которых создавались ещё в 60-70-х годах прошлого века [58–62].

Но, несмотря на значительные усилия, затраченные на разработку таких программ, имеющиеся симуляторы обладают значительным количеством недостатков и упрощений [63]. Они не позволяют эффективно использовать существующие симуляторы для проектирования и регулирования ТГВ в разнообразных геолого-технологических условиях, как на месторождениях лёгкой нефти, так и в высокобитуминозных отложениях, особенно в случае широкомасштабного применения этого метода.

Кроме того, применение зарубежных термогидросимуляторов несёт риск невозможности их использования, или совершенствования, или адаптации к иным условиям и задачам - в случае изменения геополитической обстановки и усложнения контактов с правительствами стран-разработчиков. Для освоения стратегических резервов углеводородного сырья страны такое положение не может быть приемлемо.

Таким образом, создание усовершенствованного, отечественного термодросимулятора, предназначенного для отечественных суперкомпьютеров является одним из важнейших элементов в освоении стратегических резервов углеводородного сырья нашей страны.

Моделирование ТГВ включает в себя учёт многих физико-химических процессов, происходящих в пласте при таком виде воздействия: фильтрацию жидких и газообразных фаз (воды, нефти и различных газообразных компонент); фазовые равновесия и фазовые переходы; изменение параметров жидкостей при воздействии теплового поля (вязкости, смачиваемости, поверхностного натяжения); адсорбцию; растворение газов в жидкой фазе; кондуктивный и конвективный перенос тепла. За более чем полувековую историю математического моделирования в подземной гидродинамике, способы учёта этих процессов, в общем, разработаны, и в различных пакетах программ они учитываются, разумеется, с различной степенью точности и полноты, и в разных сочетаниях.

Принципиально же новым является необходимость учитывать химические реакции термолиза, окисления и горения нефти. Очевидно, что при численном моделировании ТГВ блок моделирования химических реакций при окислении и горении пластовых углеводородов является одним из основных, поскольку именно эти реакции являются источником тепла и газов горения, что и способствует вытеснению нефти из пласта.

Корректное моделирование этих химических процессов определяет, в значительной мере, достоверность прогноза результатов ТГВ, целесообразность его применения на конкретном месторождении [121, 124].

Методология создания такого блока окончательно ещё не установилась [121, 124], поэтому **целями данного обзора** как раз и являются:

- краткий анализ имеющихся литературных данных о характере и особенностях реакций, происходящих при ТГВ, т.е. при закачке в

пласт воздуха, и инициировании в нём горения или окисления углеводородов;

- обобщение литературных данных и формулировка основных подходов для создания блока химических реакций при разработке термогидросимулятора для моделирования ТГВ.

Данные вопросы находятся на стыке некоторых разделов органической химии и инженерных нефтяных дисциплин. Поэтому, для удобства читателей с разной профессиональной подготовкой, изложение сделано несколько более пространным и популярным, чем это обычно делается в обзорах для высококвалифицированных специалистов в одной сравнительно узкой области.

Структура обзора принята следующей.

Поскольку трудность решения проблемы моделирования реакций, прежде всего, объясняется очень сложным составом нефтей, то, для полноты изложения, в **главе 1** кратко рассмотрены основные сведения по этому вопросу.

В **главе 2** кратко описаны принципы деления нефтей на различные фракции, применяемые для упрощенного рассмотрения нефти. Причём упор сделан на, так называемое, деление на SARA-фракции по растворимости содержащихся в нефти соединений в различных органических растворителях.

Глава 3 посвящена изложению литературных данных по реакциям окисления и горения нефти при закачке в пласты воздуха – основы методов добычи нефти путём инициирования внутрипластового горения и термогазовоздействия.

В **главе 4** указываются принципиальные трудности создания блока моделирования химических реакций при внутрипластовом горении и низкотемпературном окислении нефти.

В **главе 5** приведены данные, указывающие на то, что моделирование химических реакций должно производиться согласованно с моделированием фазового состояния пластовых флюидов и фазовых переходов между ними.

Поскольку любое описание химических реакций при внутрипластовом горении и низкотемпературном окислении нефти базируется на данных лабораторных экспериментов, то в **главе 6** приведена краткая сводка применяемых при этом лабораторных методов исследований химических реакций.

В **главе 7** даны примеры моделирования химических реакций при внутрипластовом горении и низкотемпературном окислении нефти, основанные на введении формальных псевдокомпонентов нефти; а в **главе 8** – примеры моделирования реакций, основанные на разделении нефти на SARA-фракции по растворимости.

В **главе 9** кратко рассмотрены немногочисленные работы, в которых моделируются реакции горения и окисления пластовой нефти в газовой фазе, что может быть существенно при использовании термогазового воздействия на месторождения лёгких нефтей, характеризующихся значительным содержанием летучих углеводородов.

1. Краткие сведения о составе пластовых нефтей

В составе нефтей обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения [64]. Фактически нефть представляет собой сложный природный раствор, в котором растворителем являются лёгкие углеводороды (УВ), а растворёнными веществами – тяжёлые УВ, смолы, асфальтены [64].

По своему строению углеводороды нефти обычно делят на три группы [64].

Первая – алкановые углеводороды (метановые, алифатические, парафиновые УВ), скелет которых представляет собой линейные (*н-алканы*) или разветвлённые (*изоалканы*) цепи углеродных атомов, соединённых простыми связями. Их общая формула – C_nH_{2n+2} . В обычных условиях алканы с числом атомов углерода C_1 – C_4 – газы, C_5 – C_{15} – жидкости, C_{16} и выше – твёрдые вещества, хотя разветвлённые изомеры могут быть и жидкими даже при большом содержании углерода.

Алканы присутствуют во всех нефтях, их содержание достигает 70%; если их содержание составляет 50% и более, то такие нефти называют метановыми.

Твёрдые алканы входят в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (до 5% масс.) в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. В парафинистых и высокопарафинистых нефтях их содержание повышается до 10-20% масс [64].

В лёгких нефтях обычно в максимальных концентрациях присутствуют *н-алканы* C_5 – C_{10} , в тяжёлых - максимальное содержание имеют *н-алканы* с C_{18} – C_{20} и выше.

В добываемых нефтях баженовской свиты концентрация *н-алканов* находится в пределах 3.2–11.3 мас.%, *изопреноидов* – от 0.5 до 2.5 мас.% [66].

Вторая группа УВ – цикланы (циклоалканы, полиметиленовые УВ, циклопарафины, нафтены), скелет которых состоит из трёх или более метиленовых ($-\text{CH}_2$) групп. Их общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2k+2}$, где k – число циклановых колец. Цикланы с числом атомов углерода C_3 – C_4 – газы, C_5 – C_7 – жидкости, C_8 и выше – твёрдые вещества [64].

Полициклические цикланы могут быть представлены гомологами цикланов с одинаковыми или разными циклами различного типа: мостикового, сочлененного, изолированного и конденсированного [66].

Обычно в нефтях содержатся цикланы, представляющие собой различные комбинации пяти- и шестичленных циклов; кроме того, водород метильных групп цикланов часто замещается боковыми цепями алкильных групп [64].

Содержание цикланов в нефтях колеблется от 25 до 79% [64]. При этом моноцикланы содержатся во фракциях с температурами кипения до 300 – 350°C , бициклические – во фракциях с температурами кипения 160 – 400°C , трициклические – во фракциях с температурами кипения выше 350 – 400°C .

Третья группа УВ – арены (ароматические УВ), содержат шестичленные циклы с сопряжёнными связями.

Их общая формула – $\text{C}_n\text{H}_{n+2-2p}$, где p - число ареновых колец [66]. Большая часть аренов нефти содержит до шести циклов. Моноциклический арен – бензол; бициклические – бифенил и нафталин; полициклические арены – фенантрен, антрацен. Природные нефти содержат и значительное число их гомологов.

В нефти содержание аренов (ароматических углеводородов) составляет 10-50%, наиболее типичные значения – 10–25%. Количество ароматических углеводородов возрастает по мере повышения температуры кипения отдельных фракций нефти, доходя до 30-35% во фракциях с температурой кипения выше 250 – 300°C .

Для иллюстрации на рис. 1 показано строение молекул простейших алканов и бензола [68].

Содержатся в нефтях и гибридные УВ, в молекулах которых имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклические арены; моно- и полициклические пяти или шестикольчатые цикланы и алканы нормального и разветвленного строения; арены, содержащие не только ароматические циклы и алкановые цепи, но и насыщенные циклы [64, 65].

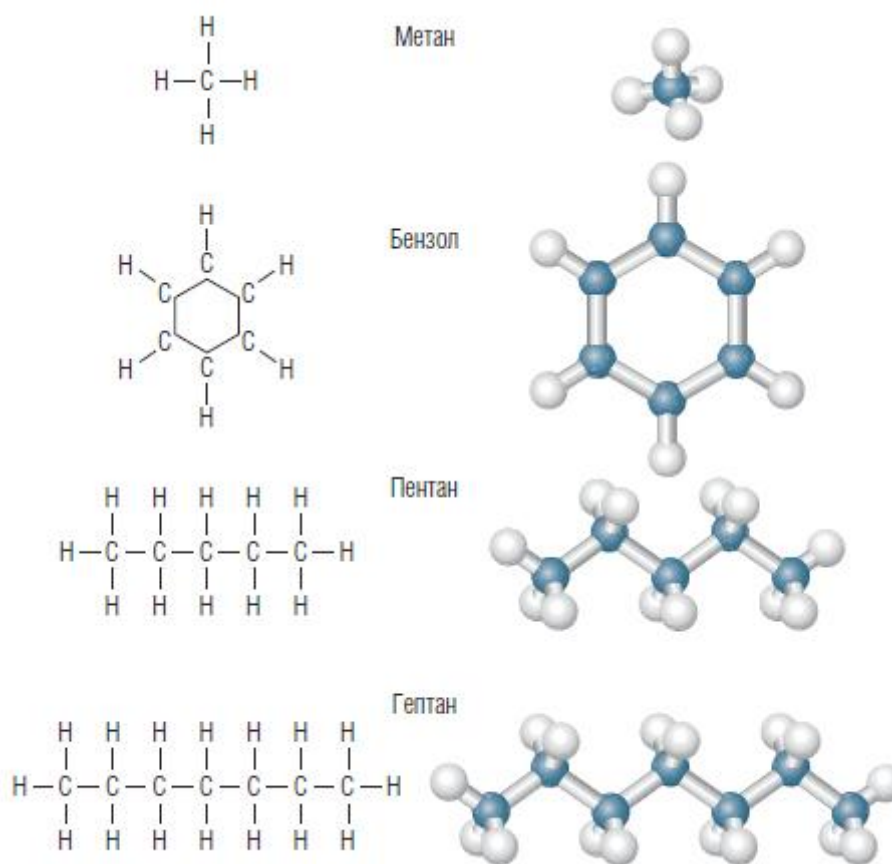


Рис. 1. Строение молекул некоторых простейших алканов и бензола [68]

Обнаружены в нефтях и непредельные УВ – олефины (алкены) – до 15%. Их общая формула C_nH_{2n} , и они содержат одну двойную связь [64].

Значительную роль в формировании физических свойств нефтей играют неуглеводородные соединения – смолы и асфальтены. Огромную роль они играют и при внутрипластовом горении и ТГВ [37, 38, 70, 71].

Смолы – вязкие полужидкие образования, растворимые в органических растворителях, их молекулярная масса колеблется в пределах 600-2000 [64]. Это твердые или высоковязкие, аморфные, малолетучие вещества черного или бурого цвета; с плотностью около 1 г/см³.

Смолы растворимы в n-алканах, но нерастворимы в жидком пропане [68].

Содержание смол в нефтях колеблется от 1 до 20% по массе. Основными структурными элементами молекул нефтяных смол являются конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклоалкановые и гетероциклические кольца, соединённые между собой короткими алифатическими мостиками и имеющие по несколько алифатических, реже циклических, заместителей в цикле. Наиболее характерные заместители в циклах - алкильные, алкенильные (C₇-C₁₂), карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы.

По Сергиенко С.Р. [72], строение молекул смол схематически представляется в виде, показанном на рис. 2.

Между смолами и асфальтенами существует генетическая связь.

При переходе от смол к асфальтенам увеличивается количество конденсированных циклов, гетероатомов, возрастает молекулярная масса, и уменьшается величина отношения Н/С [72]. Существует мнение, что асфальтены являются продуктами конденсации смол [72]. Превращение смол в асфальтены происходит, в частности, при сравнительно небольшом нагревании (300-350⁰С), но при условии, что содержание смол в смеси не ниже определенной критической концентрации (около 20-25%).

Асфальтены являются ещё одним примером неуглеводородных соединений нефти, крайне существенных для реализации внутрислоевого горения и ТГВ [37, 38, 70, 71].

Термин «асфальтены» был введён ещё в 1837 году [68]. **В настоящее время под асфальтенами понимается комплекс компонентов нефти,**

нерастворимый в n-алканах (таких, как n-пентан или n-гексан), но растворимый в ароматических углеводородах, например, в толуоле [68]. Растворимы асфальтены также в сероуглероде и тетрахлоруглероде [72, 73].

Суммарное содержание смол и асфальтенов в нефтях составляет от 1 до 40%, достигая 60-70% в битумах [65].

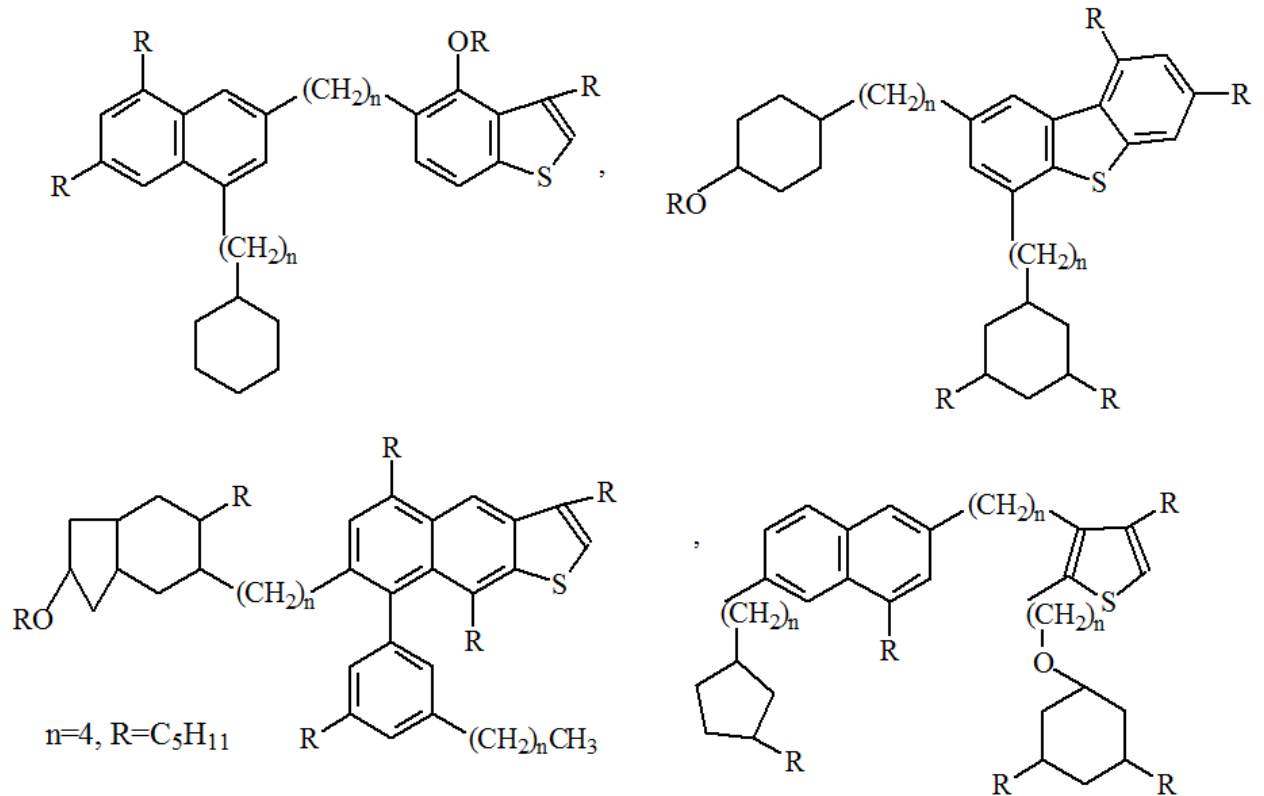


Рис. 2. Схематичное строение молекул нефтяных смол [72]

Асфальтены представляют собой тёмноокрашенные хрупкие твёрдые вещества с плотностью около 1.2 г/см³. Кроме того, они не имеют определённой температуры плавления, при нагревании - разлагаются с образованием углеродистого остатка.

Асфальтены состоят из углерода и водорода в соотношении 1:1.2, тогда как для алканов это соотношение равно 1:2. Асфальтены, как и родственные им смолы, содержат небольшие количества других атомов, в первую очередь, серы, кислорода, азота, ванадия и никеля [68] (гетероатомы). На долю углерода приходится 78–89% массы высокомолекулярных соединений (ВМС) в нефти, 8–11% - на долю водорода, суммарная доля азота, кислорода

и серы достигает 14% [66]. Существенных различий по гетероатомному составу между смолами и асфальтенами не прослеживается.

Некоторые атомы водорода и углерода образуют кольцевые группы, в которые входят и гетероатомы. Все остальные атомы углерода и водорода входят в состав алкановых цепей и циклоалканов и связаны с кольцевыми группами. Кислород в асфальтенах входит не только в состав гетероциклов, но и в различные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные. Сера входит также в состав сульфидных мостиков между фрагментами молекул асфальтена. Обнаружены циклические соединения, содержащие сульфоксидную группу. Атомы азота находятся в составе пиридиновых и пиррольных колец, причём последние чаще всего встречаются в виде порфириновых комплексов ванадия и никеля [72].

Ввиду многообразия структур молекул, асфальтены характеризуются широким диапазоном составов и значений молекулярных масс. Молекулярная масса асфальтенов находится в диапазоне 300–1400 г/моль и в среднем равна 750 г/моль [68]. Такая средняя молекулярная масса соответствует молекуле с семью или восемью конденсированными ароматическими кольцами, а весь диапазон значений молекулярных масс соответствует молекулам с 4–10 подобными кольцами [69].

Асфальтены в нефтях могут находиться в мономолекулярном состоянии и в виде структур из нескольких молекул, в состав которых входит до 5 и более молекул [72, 73]. Нефть представляет собой по отношению к асфальтенам смесь растворителей, лиофобных к асфальтенам (метановые углеводороды и, возможно, нафтены) и лиофильных к ним (ароматические углеводороды и, особенно, смолы). Если дисперсионная среда (нефть) содержит растворители (углеводороды) хорошо растворяющие асфальтены, то они, как правило, не образуют ассоциатов. Если же дисперсионная среда лиофобна по отношению к асфальтенам, то в таких нефтях асфальтены образуют ассоциаты, которые коагулируют и выпадают в твердую фазу, если

степень ассоциации асфальтенов высока. Часто это происходит еще в условиях залегания нефти в пласте [72].

Пример структур молекул асфальтенов приведен на рис. 3 [68]. На рисунке показаны три из множества возможных молекулярных структур асфальтенов. Они состоят из сгруппированных ароматических колец (помечены синим цветом) с алкановыми цепями, но некоторые кольца могут быть и неароматическими. Многие кольца конденсированы (сопряжены), т.е. имеют хотя бы одну общую сторону. В кольца могут входить гетероатомы, например, сера, азот, кислород, ванадий, никель. Молекула слева содержит гетероатом серы (S). Некоторые асфальтены могут состоять из нескольких групп конденсированных колец, связанных алкановыми цепями – крайняя левая молекула на рисунке включает две таких группы: из десяти колец и одного кольца.

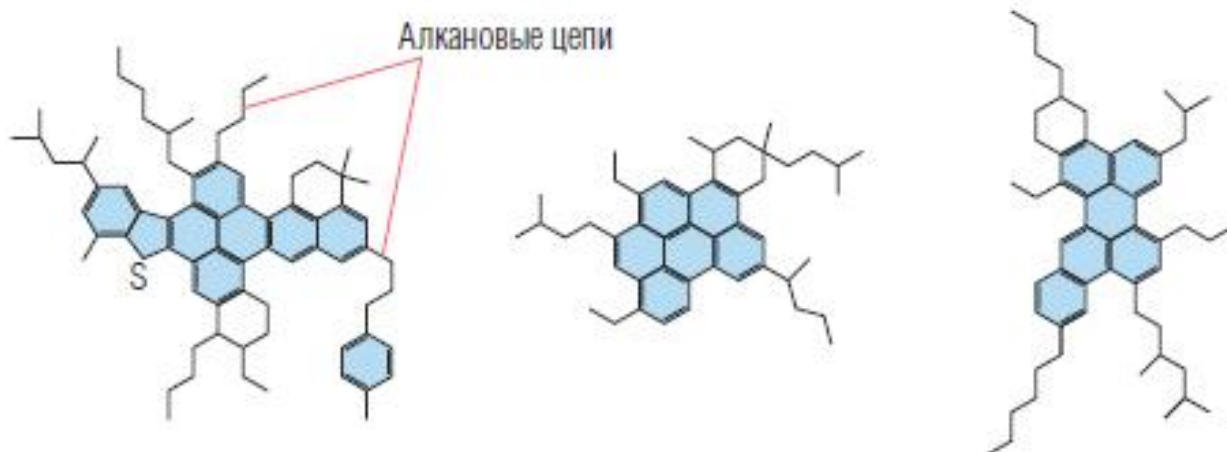


Рис. 3. Примеры молекулярных структур асфальтенов [68]

Полярные центры, возникающие в молекуле за счёт гетероатомов и сопряжённых систем-электронов ароматических фрагментов, обуславливают склонность асфальтенов к ассоциации даже в разбавленных растворах. Эту способность асфальтены сохраняют и в нефтях. При достаточно большой концентрации асфальтенов они образуют коллоидную систему, которая определяет вязкость нефти [72].

Обширное исследование свойств, структуры, физико-химических характеристик ВМС нефтей Западной Сибири проводится в Институте химии

нефти СО РАН. В частности, в работе [33] исследовались смолы и асфальтены двух тяжёлых нефтей различного углеводородного состава. Для анализа средних структур молекул смол и асфальтенов была разработана программа построения структур молекул на основе использования метода Монте-Карло, в соответствии с логической диаграммой конструирования молекул смол и асфальтенов. Входными параметрами для программы являются аналитические данные, полученные из: элементного анализа, ПМР-спектроскопии, определения молекулярной массы, а также параметры, рассчитанные методом структурно-группового анализа, разработанного в Институте химии нефти СО РАН и базирующегося на элементном и функциональном составе веществ и данных спектрометрии ПМР. Типичные двух- и трёхмерные изображения расчётных структур молекул смол и асфальтенов исследованных нефтей показаны на рис 4 и 5 [33].

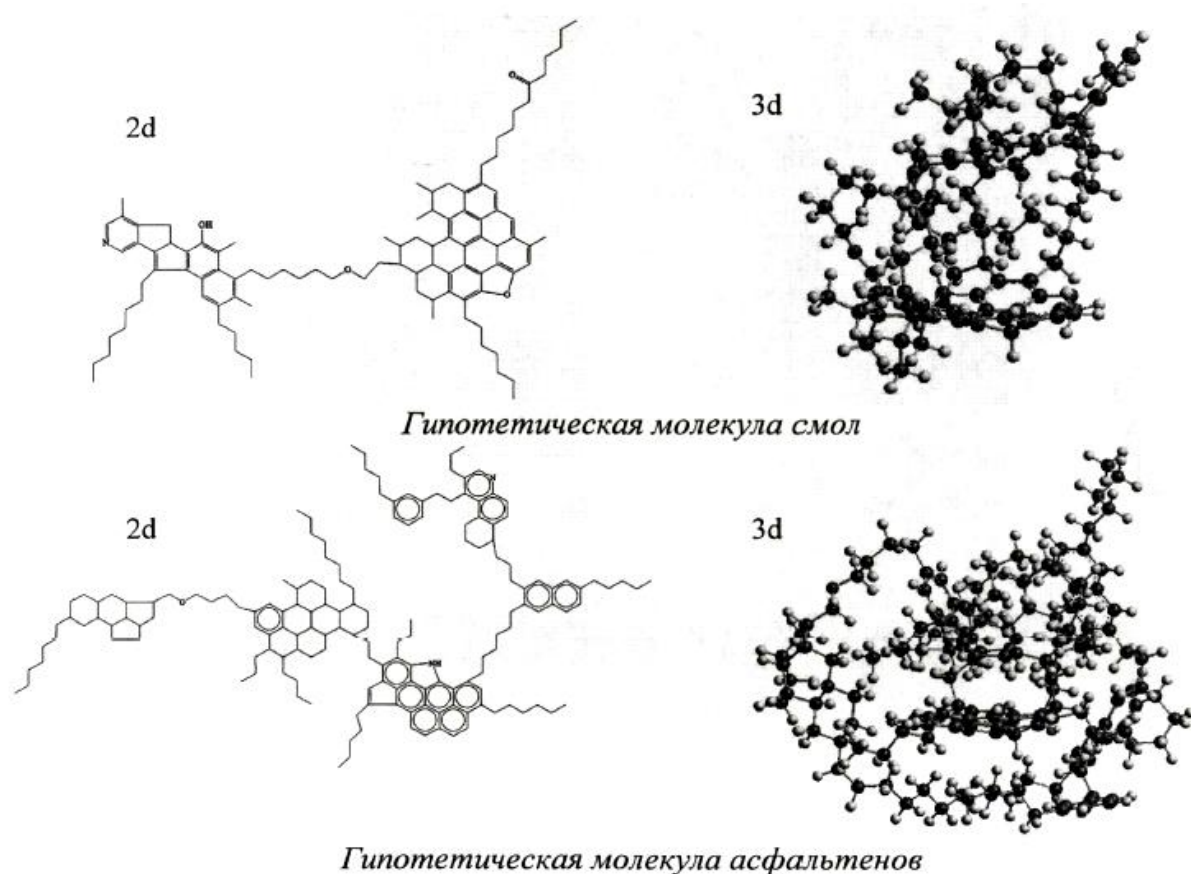


Рис. 4. Расчётные пространственные структуры средних молекул смол и асфальтенов зуубянской нефти [33]

В нефти или продуктах её преобразования могут встречаться и другие высокомолекулярные соединения:

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества, которые отличаются от нейтральных смол кислым характером, нерастворимостью в петролейном эфире и растворимостью в спирте.

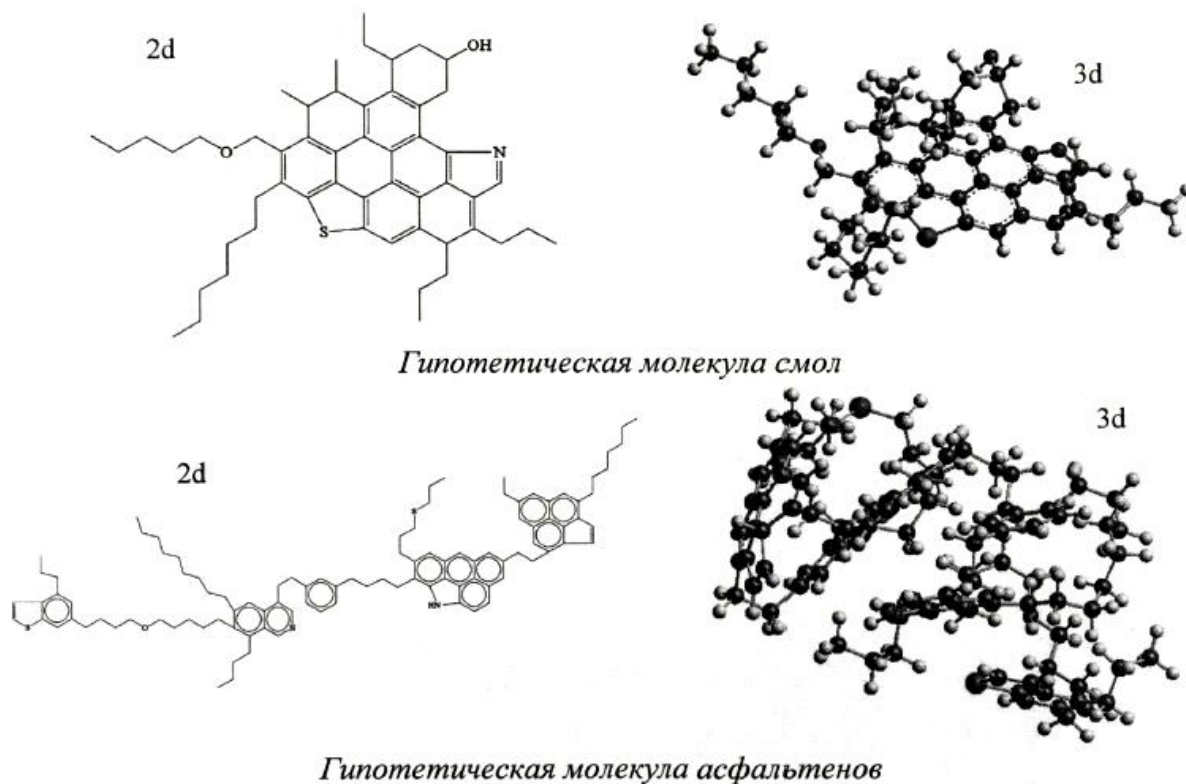


Рис. 5. Расчётные пространственные структуры средних молекул смол и асфальтенов усинской нефти [33]

Карбены - вещества, нерастворимые в обычных растворителях и лишь частично растворимые в пиридине и сероуглероде.

Карбоиды – вещества, нерастворимые ни в одном растворителе.

Последние два типа веществ в сырой нефти практически не присутствуют, а появляются в результате термического или термоокислительного преобразования нефти [66, 108]. Эти соединения значительно обогащены углеродом. Атомное соотношение С:Н в карбенах равно 15, в карбоидах – 25 [108].

Распространены в нефтях и *серосодержащие соединения*. В небольших количествах встречается элементарная сера, растворённый в нефти сероводород, меркаптаны (соединения типа R–SH, где R – углеводородный радикал, а SH – аналог спиртовой группы), сульфиды (соединения вида R₁–S–R₂), бисульфиды (соединения вида R₁–S–S–R₂).

Нефти Западной Сибири характеризуются сравнительно низким содержанием серы (около 1 мас.%), в них почти нет меркаптанов и дисульфидов [66].

Кислород является вторым гетероатомом, после серы, по распространённости в нефтях [66], его содержание составляет от 0.05 до 3.6 мас.%, причём до 90% кислорода сосредоточено в смолах и асфальтенах [66]. Присутствуют *кислородсодержащие соединения* в виде кислот, фенолов (ароматических спиртов), кетонов и различных эфиров [64].

Присутствуют в нефти и *азотистые соединения* [64, 66], причём по существу все они являются функциональными производными ароматических углеводородов [66]. Поэтому они имеют широкий диапазон молекулярных масс, характерный для аренов, но концентрируются, как правило, в высококипящих фракциях, вследствие чего 60–90% из них являются составной частью смолисто-асфальтеновых веществ [66]. Среди азотистых соединений в нефтях установлены три типа, проявляющих: основные (пиридины и их бензопроизводные), слабоосновные (амиды, имидазы и т.п), нейтральные (бензопроизводные пиррола) свойства [66].

В ВМС нефти широко представлены различные *микроэлементы*, включая упомянутые выше ванадий и никель. Они все сосредоточены, в основном, в смолах и асфальтенах, и представлены атомами: Na, K, Ba, Sr, Mg, L, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ca, V, Ni, Fe, Mo и многими другими. Концентрации разных элементов в различных нефтях колеблются от 10⁻² до 10⁻⁸ или даже менее [64]; однако, содержание атомов никеля, ванадия и железа может достигать n·10⁻³–n·10⁻² [66].

Атомы металлов образуют с ВМС соли, донорно-акцепторные и π -комплексы, а также соединения хелатного, в том числе, и порфиринового характера [66].

Естественно, к настоящему времени открыты тысячи месторождений нефти с различными геологическими, физико-химическими условиями и длительностью их формирования. Соответственно, нефти существенно отличаются по своему составу и по свойствам. Если всё же попытаться определить некую «усреднённую», типичную нефть, то она будет иметь следующий состав [74]: плотность 0.85 г/см^3 ; алканы – 25%, нафтены – 50%, арены – 17%, смолы и асфальтены – 8%.

Таким образом, каждая нефть содержит сотни различных углеводородных и неуглеводородных соединений самого разнообразного молекулярного строения. Разделение нефти на эти индивидуальные соединения представляет собой совершенно неподъёмную задачу, а, соответственно, невозможно изучить преобразование нефти через анализ индивидуального поведения этих веществ при окислении и горении.

Поэтому для изучения процессов преобразования (переработки) нефти обычно её разделяют на какие-то составные части, фракции, каждая из которых состоит также из множества соединений, но свойства и поведение соединений в пределах одной фракции по каким-то параметрам ближе друг к другу, по сравнению с соединениями, входящими в другие фракции.

2. Разделение нефти на различные фракции

Подобное разделение нефти на фракции было начато более ста лет тому назад, но способ выделения фракций диктовался интересами нефтепереработки и получения тех или иных топлив или иных нефтепродуктов. В первую очередь, фракции разделяли по температуре кипения. Так, например [106, 107], достаточно распространённое разделение включает фракции со следующими температурами кипения:

бензин	- от начала кипения до 190 ⁰ С,
керосин	- от 190 до 260 ⁰ С,
дизельное топливо	- от 260 до 360 ⁰ С,
тяжелый газойль	
и смазочные масла	- от 360 до 530 ⁰ С,
остаток	- более 530 ⁰ С.

На рис. 6 более детально показано число атомов углерода в углеводородах каждой из этих фракций и доля содержания различных типов углеводородов [74].

В зависимости от продуктов, которые надлежит получить при переработке, может быть и иное фракционное разделение [65]:

- ✓ н.к. (начало кипения) - 140⁰С – бензиновая фракция,
- ✓ 140-180⁰С – лигроиновая фракция (тяжелая нефтя),
- ✓ 140-220⁰С (180-240⁰С) – керосиновая фракция,
- ✓ 180-350⁰С (220-350⁰С, 240-350⁰С) – дизельная фракция (легкий или атмосферный газойль, соляровый дистиллят),
- ✓ 450-490⁰С – тяжелая масляная фракция (цилиндровый дистиллят),
- ✓ >490⁰С – гудрон.

Остаток разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти выделяют следующие фракции:

для получения топлив:

- 350-500⁰С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят),

- $>500^{\circ}\text{C}$ – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

- $300-400^{\circ}\text{C}$ ($350-420^{\circ}\text{C}$) – легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят),
- $400-450^{\circ}\text{C}$ ($420-490^{\circ}\text{C}$) – средняя масляная фракция (машинный дистиллят).

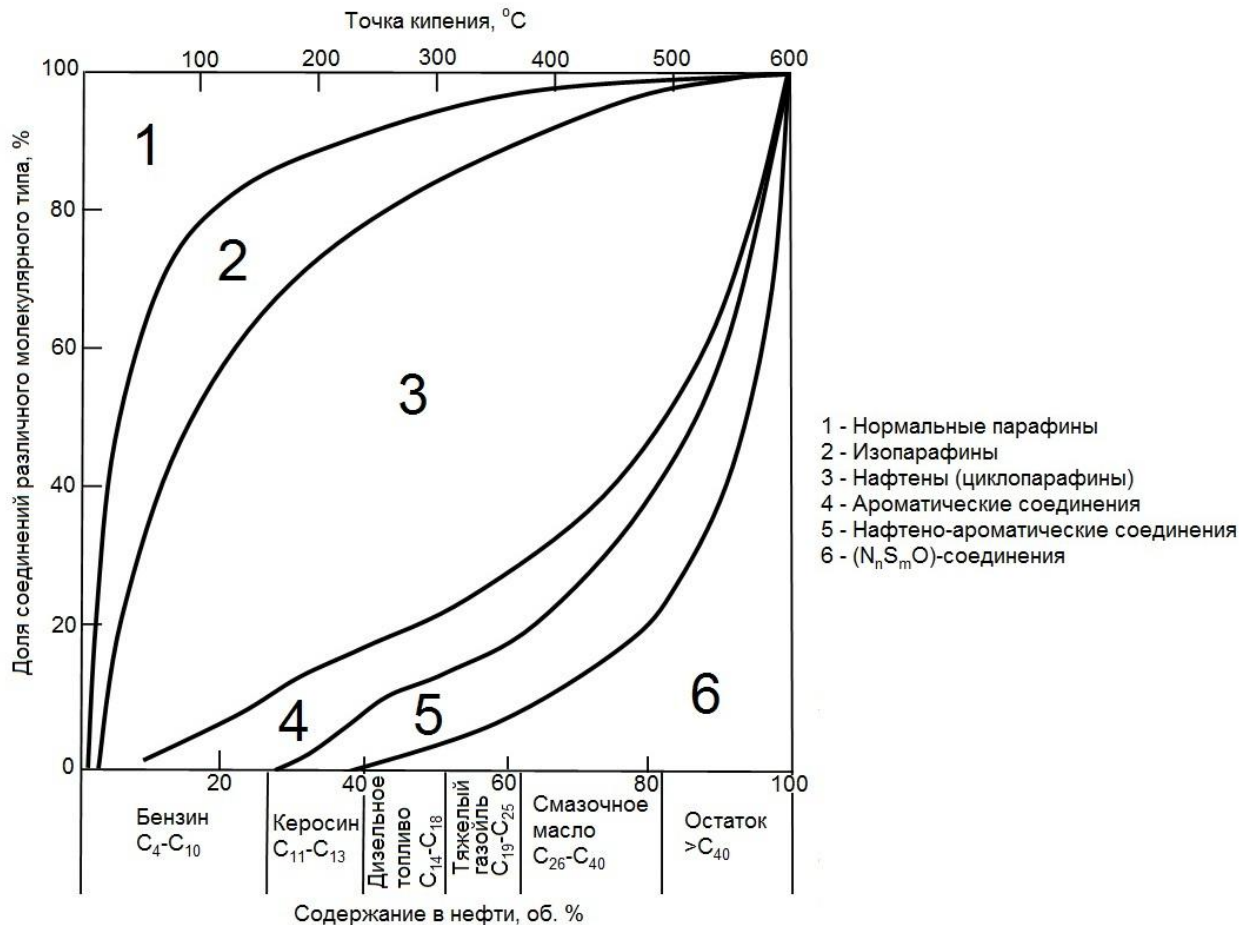


Рис. 6 Число атомов углерода в углеводородах различных фракций и доля содержания различных типов углеводородов в каждой фракции [74]. На рисунке сохранены обозначения автора [74]. В современной классификации углеводородов вещества 1-5 называют: 1 – алканы, 2 – изоалканы, 3 – цикланы, 4 – арены, 5 – циклано-арены

Для моделирования процессов, происходящих при внутрипластовом горении или ТГВ, все подобные разбиения пластовой нефти, конечно, могут быть использованы при составлении системы уравнений, описывающих процесс ВГ или ТВГ. Но при этом следует учесть, что основаны они на различии температуры кипения разных фракций, а не на характере или

кинетике химических реакций окисления, горения, пиролиза и т.п., происходящих в пластовой нефти при ее добыче с закачкой воздуха. Кроме того, изучение преобразований каждой фракции в другие (при пиролизе или окислении) требует больших количеств анализируемого вещества для реализации кипения жидкости и последующего разделения испаряющихся продуктов.

Поэтому для анализа процессов, происходящих при внутрислоевои горении (ВГ) и ТГВ, такое разделение на фракции практически не используется.

Весьма популярно при исследованиях свойств и составов нефтей другое разбиение нефти на фракции, именуемое в зарубежной литературе SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes), т.е. разделение нефти на насыщенные УВ (алканы), ароматические соединения (арены), смолы и асфальтены [68]. В этом методе, предложенном ещё в начале XX века, разделение идёт по растворимости различных фракций нефти (см. рис. 7 [68]). Асфальтены отделяются от остальных фракций путём добавления в нефть какого-нибудь алканового растворителя, например, н-гептана, в котором асфальтены не растворяются и выпадают в осадок. Оставшийся раствор пропускают через колонку с сорбентом (силикагелем или оксидом алюминия, например), на котором и отлагаются оставшиеся три фракции. На следующем шаге каждую из них вымывают из сорбента соответствующим растворителем. Алканы вымываются раствором н-алкана, арены – толуолом и т.п.

Иногда смолы, показанные на рис. 6, дополнительно разделяют на два типа: толуольные и спиртолуольные.

Достоинствами метода SARA являются: его простота, возможность осуществления практически в любой лаборатории, сравнительно небольшое количество вещества, необходимого для анализа. Однако следует отметить, что разделение нефти опять производится по некоторому химическому показателю – растворимости в определённых жидкостях, который лишь

косвенно связан с типом и кинетикой реакций окисления и горения. Кроме того, хотя определённая стандартизация метода существует – американское общество по тестированию и стандартизации материалов в 2009 году выпустило стандарт ASTM D4124-09 - метод считается не вполне стандартизованным, и для одной и той же нефти можно получить разные результаты в зависимости от применяемого набора растворителей и типа сорбента [68, 124].



Рис. 7. Схема разделения нефти на фракции растворителями и сорбентом (SARA) [68]

Тем не менее, всё большее число исследователей склоняются к использованию такого разделения нефти на фракции при численном моделировании химических процессов, происходящих при ВГ и ТВГ [76-77, 124, 127]. Это даёт некоторую более-менее ясную основу и для лабораторного изучения поведения нефти при пиролизе и окислении, и для их последующего численного моделирования.

Для иллюстрации приведём пример методики выделения SARA фракций. В наиболее тщательных экспериментах по изучению реакций пиролиза и низкотемпературного окисления SARA фракций [76, 77] нефть

растворяли в 40 объемах н-пентана, перемешивали с помощью ультразвукового излучателя в течение ночи, после чего извлекали асфальтены вакуумным фильтрованием через фильтровальную бумагу с диаметром пор 0.8 микрона.

Остальные фракции извлекали из оставшегося раствора, применяя хроматографическую колонку, с помощью следующей процедуры.

Перед каждым разделением нефти на фракции колонку наполняли активированным алюминиевым сорбентом, и выдерживали в течение 16-24 часов при температуре 400⁰С, продувая слабым потоком воздуха и подвергая слабой вибрации.

Для выделения фракций колонку заполняли раствором мальтенов, т.е. раствором, оставшимся от нефти после извлечения асфальтенов.

После этого фракцию *saturates* вымывали из колонки чистым н-пентаном, затем сверху заливали в колонку толуол, пригодный для высокоэффективной жидкостной хроматографии, который вымывал фракцию *saturates*, отбираемую снизу. Отбор *saturates* прекращали, когда фронт *aromatics* находился в 20 см выше низа колонки, после чего начинали отбор фракции *aromatics*. По мере отбора фракции *aromatics*, в колонку сверху добавляли раствор, состоявший из 12.5% метанола и 87.5% тетрагидрофурана, пригодных для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Отбор *aromatics* прекращали, когда фронт *resins* находился в 5 см выше низа колонки, после чего начинали отбор фракции *resins*. Отбор *resins* продолжали до тех пор, пока весь раствор не вымывался из колонки азотом низкого давления.

Пентан отделяли от отобранного из колонки раствора *saturates* ротационным выпариванием при 55 ⁰С, начиная с низкого вакуума и постепенно повышая давление до максимально возможного (порядка 1 кПа). Толуол отделяли от *aromatics* по той же процедуре, но при 90⁰С, а фракцию

resins – отделяли от раствора метанола с тетрагидрофураном по той же технологии, что и отделение толуола.

Далее количество растворителя в каждой фракции уменьшали до «следовых» концентраций - выпариванием в печи, в которой температура постепенно повышалась до 90⁰С, и выдерживанием образца в течение 1 часа при этой температуре. После этого образец остывал под изолирующим слоем азота.

В принципе, подобная (или аналогичная) процедура вполне посильна любой нормальной химической лаборатории, специализирующейся в области органической химии.

3. Типичные химические реакции, происходящие в пласте при высокотемпературном горении и низкотемпературном окислении

Сложность составов как нефти в целом, так и отдельных фракций (в пробах нефтей обнаруживают несколько сотен соединений), делает невозможным составление сколько-нибудь полного набора химических реакций, происходящих при ВГ и ТГВ.

Следует подчеркнуть, что учёт тех или иных реакций при численном моделировании ТГВ и ВГ преследует чисто утилитарную цель: их приближённое и укрупнённое описание в рамках построения расчётной модели всей совокупности физико-химических процессов.

Сколько-нибудь детальное описание или исследование самого механизма реакций окисления, горения, пиролиза, характерное для чисто химических исследований [122], при таком подходе, естественно, не рассматривается, и подробные схемы реакций, как например, реакций горения метана (смотри рис. 8 [122]), также остаются далеко вне рамок численного моделирования процессов при ВГ и ТГВ.

Несмотря на сложность проблемы, накопленные в настоящее время достаточно многочисленные лабораторные данные [37, 38, 78, 79, 85] позволяют указать несколько характерных типов реакций, происходящих при данных способах воздействия на пласт.

Отметим, что реакции, происходящие при ВГ и ТГВ, отличаются от реакций, протекающих при термической переработке твёрдых горючих сланцев в специальных химических реакторах на поверхности [81-83].

Главными в обоих типах воздействия (ВГ и ТГВ) являются три вида реакций [37, 38, 49, 84-102]:

1. реакции с разрывом связей в молекуле,
2. реакции с присоединением кислорода к молекуле,
3. термическое преобразование, иными словами, термолиз (пиролиз).

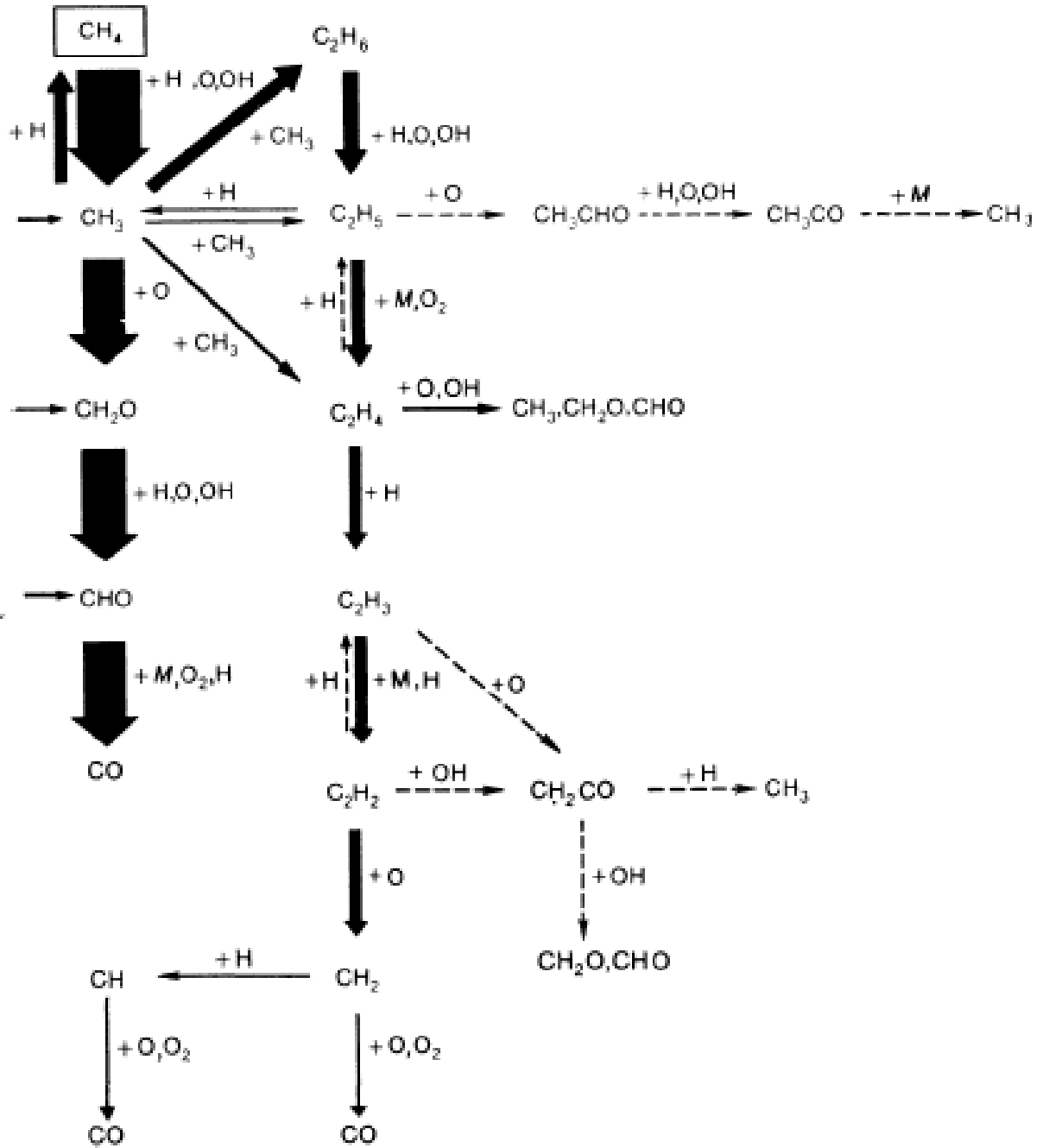


Рис. 8. Схема горения CH_4 в стехиометрической метано-воздушной смеси при давлении 1 атм., температуре 298 К [122]. Толщина стрелок пропорциональна полной скорости реакций на фронте пламени

Первый тип реакций, по сути, является **реакциями горения**; их можно представить схематично в следующем виде [37, 85, 86]:



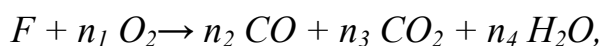
В тяжёлых нефтях, при температурах выше 350°C , этот тип реакций играет заметную роль (эта температура часто называется «порогом

воспламенения» [133]), а при температуре выше 450 °С является преобладающим [85].

В лёгких нефтях такие реакции начинаются при более низких температурах, близких к пластовым или несколько более высоких, во всяком случае, они наблюдались при температурах 150–300 °С [85]. В частности, начальное самовоспламенение лёгкой нефти начинается уже при повышении температуры прискважинной зоны выше 210 °С [99]. Тем не менее, в лёгких нефтях такой тип реакций играет подчинённую роль ввиду небольшого содержания высокомолекулярных соединений; основным типом является второй тип реакций – низкотемпературное окисление [85], рассмотренное ниже.

Полное сгорание топлива приводит к образованию CO₂ и H₂O, неполное сгорание - к образованию CO и H₂O.

Упрощённо реакции первого типа при горении **топлива**, образовавшегося в результате **предварительного окисления**, описываются следующей формулой [37]:



где F – полутвёрдый остаток, образующийся при преобразовании пластовой нефти в результате низкотемпературного окисления, предшествующего горению; коэффициенты n_i определяются экспериментально.

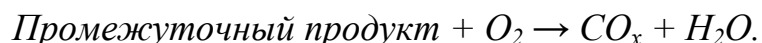
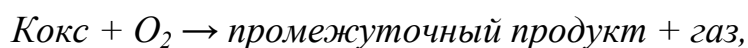
Этот остаток (F) часто называют «коксом», хотя, строго говоря, под «коксом» часто понимают совсем другое - остаток от полного сгорания углеводородов, который представляет собой практически чистый углерод с отношением С:Н даже выше, чем у карбенов [108]; он отлагается на стенках пор, и роль его сводится к большему или меньшему уменьшению пористости. Однако, в нефтяной литературе под «коксом» чаще понимают полутвёрдый высокомолекулярный остаток окисления и крекинга соединений нефти (в основном, асфальтенов), который и служит топливом для высокотемпературного горения [108]. В то же время, эксперимент показывает, что этот остаток, естественно, обогащён углеродом, но меньше,

чем истинный кокс - отношение С:Н составляет от 1:1 до 10:1 [108]. Поэтому топливо, которое играет главную роль при внутрипластовом горении, лучше **называть «остаточным топливом» [108]**.

Реакции этого типа являются гетерогенными (газ/твёрдое тело) и (газ/жидкость).

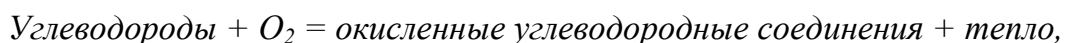
Указанные выше реакции с разрывом связей в молекулах («bond scission reactions»), т.е. горение, могут происходить не только с остаточным, полутвёрдым, топливом, но и со всеми компонентами жидкой фазы углеводородов, что должно быть учтено при моделировании. Возможно и горение в пласте углеводородного компонента газовой фазы [121]. Включение последних реакций в моделирование ВГ и ТГВ, в принципе, было бы желательно, особенно для лёгких нефтей. Несколько подробнее этот аспект рассмотрен в главе 9.

В подавляющем числе работ все **реакции высокотемпературного горения** рассматриваются как одностадийные. Только в работе [141] предложено использовать двухстадийную модель горения углеводородов: и нефти в целом; и кокса, полученного из неё при предварительном термкрекинге; и асфальтеновой фракции; и полученного из этой фракции кокса:



Определённые в эксперименте энергии активации этих двух реакций отличались не слишком сильно. Однако довольно значительное отличие получено для предэкспоненциальных множителей в формулах Аррениуса для скоростей реакций. Такая модель лучше описывала экспериментальные данные работы [141], но такой подход сильно усложняет моделирование, и неясно, насколько его введение оправдано.

Второй тип реакций схематично можно представить в следующем виде [37, 85, 86]:



где окисленные соединения представлены альдегидами, спиртами, кетонами, гидроперекисями, карбоновыми кислотами, фенолами и т.д. [37, 78]. **При этом количество образующихся оксидов углерода крайне незначительно [37, 85, 86].**

Известно [76, 85], что данный тип реакций идёт по свободно-радикальному типу, в котором важным первым этапом является образование гидроперекисей. Подобный результат был получен ещё в 1958 году [76], и подтверждён в 1972 [85].

Этот тип реакций при окислении **тяжёлых** нефтей преобладает при температурах ниже 300-350 °С [133], а при окислении **лёгких** нефтей – при температурах ниже 150 °С [85]. Однако отмечается [37], что в действительности трудно указать температурный интервал их возникновения, ввиду зависимости температуры начала таких реакций от свойств нефти. Считается, что разрыв связей С–С **начинает происходить** в интервале температур 130-160 °С [37].

При температурах до 140 °С реакции окисления протекают медленно [78] и диффузия молекул кислорода к нефти оказывается более быстрым процессом [78]. Поэтому в данном интервале температур реакция между нефтью и кислородом происходит скорее в объёме среды и мало зависит от гранулометрического состава породы. При больших температурах реакции этого типа переходят в разряд поверхностных [78], поэтому скорость реакции уже зависит от дисперсности фаз, в частности, от гранулометрического состава породы [37, 78].

При сравнительно **низких температурах этот тип реакций вызывает увеличение вязкости и плотности тяжёлой нефти, увеличение её молекулярной массы и доли асфальтенов в нефти [37, 85, 86, 119].**

Для иллюстрации можно привести некоторые экспериментальные результаты. При температурах порядка 50 °С при длительном окислении усинской нефти наблюдается значительное увеличение вязкости (измеренной при 20 °С) с 1180 до 4830 мПа·с, а окисление при температуре 100 °С

приводит к изменению вязкости (измеренной при 55 °С) с 95 до 3360 мПа·с [33]. Зарегистрировано также снижение содержания парафинов и масел и рост доли смол и асфальтенов в окисляемой усинской нефти [33].

В некоторых экспериментах по окислению лёгких нефтей в низкотемпературной области было получено увеличение вязкости в 1.4 раза при длительности реакции 11 часов при температуре 52 °С, и в 1.2 раза при 23 часовой длительности реакции при температуре 38 °С [85].

Очевидно, что с увеличением молекулярной массы углеводорода скорость его окисления растет, например, скорость окисления н-октана (C_8H_{18}) в 200 раз, а н-декана ($C_{10}H_{22}$) - почти в 1400 раз, больше, чем скорость окисления н-пентана (C_5H_{12}) [100]. Более низкая скорость реакции легких фракций зафиксирована в работе [101], где у двух исследованных нефтей легкие фракции взаимодействовали с кислородом воздуха со скоростью в 5-10 раз меньшей по сравнению с тяжелыми нефтями.

В работе [121] экспериментально получено, что в области низкотемпературных окислительных реакций при температурах ниже 350 °С, реакции с присоединением кислорода могут образовывать нелетучий, асфальтеноподобный, компонент, который впоследствии при термокрекинге распадается на твёрдый остаток и более лёгкую нефть. Такая цепочка реакций не всегда включается в моделирование процессов при ТГВ. Однако отсутствие этой цепочки реакций может приводить к тому, что расчётные количества твёрдого остатка, полученного, сгоревшего и оставшегося в керне, не совпадают с экспериментально определяемыми величинами [121].

За счёт данного типа реакций, в конечном счёте, может увеличиваться количество топлива для горения [37], что может привести к значительному увеличению пластовой температуры за счёт высокотемпературного горения, но при этом увеличивается и потребление кислорода, что ухудшает экономические показатели применения ТГВ.

При некоторых условиях, когда в пласте нет самоподдерживающегося фронта горения, в пласте наблюдается протяжённая зона

низкотемпературных окислительных реакций [85]. Такими условиями могут быть [85]:

- высокая неоднородность резервуара (включая сеть мелких трещин), создающая условия для интенсивной потери тепла из зоны реакции;
- низкая пластовая температура или давление;
- низкий расход закачиваемого воздуха, недостаточный для интенсивного протекания реакций первого типа.

В частности, по первой из указанных причин были прекращены, как неудачные, два проекта закачки воздуха в Румынии [85].

Поэтому необходимо подбирать технологию ВГ и ТГВ так, чтобы уменьшить степень отрицательного влияния реакций низкотемпературного окисления.

Иногда реакции второго типа разделяют на два подкласса [85, 102]: низкотемпературное окисление ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и среднетемпературное окисление ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$). При более высоких температурах ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – реакции первого типа, т.е. высокотемпературное окисление. Разумеется, границы эти достаточно условны. Топливом для окисления в области средних температур являются сравнительно лёгкие углеводороды, в том числе, возникшие за счёт крекинга, тогда как топливом для окисления в высокотемпературной области (реакции первого типа), как это было указано выше, являются, прежде всего, тяжёлые углеводороды [85].

Соответственно, при исследовании реакций окисления нефти на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления [103] на измеренной зависимости тепловыделения от температуры наблюдаются два пика (рис. 9 [103]), соответствующие низкотемпературному окислению и окислению при более высоких температурах. В лёгких нефтях первый пик выше второго, ввиду преобладания в нефти лёгких фракций и большей их значимости при тепловыделении. В тяжёлых нефтях – второй пик имеет большую амплитуду, поскольку он соответствует окислению более высокомолекулярных фракций нефти (смолы, асфальтены).

Характерно, что для многих нефтей, в которых в заметных количествах присутствуют и лёгкие, и тяжёлые фракции, кривая потребления кислорода имеет два пика, соответствующих наличию как низкотемпературных, так и высокотемпературных реакций окисления. В этом случае между ними наблюдается зона «отрицательного температурного градиента», в которой с ростом температуры тепловыделение уменьшается (рис. 10 [104]).

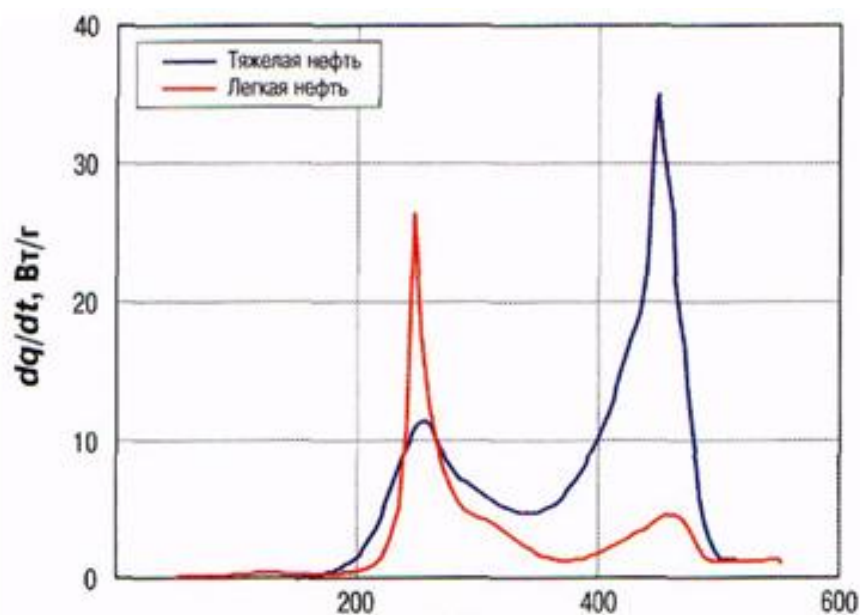


Рис. 9. Характерный вид кривых зависимости тепловыделения от температуры для лёгкой (Западная Сибирь) и тяжёлой (Венесуэла) нефтей [103]

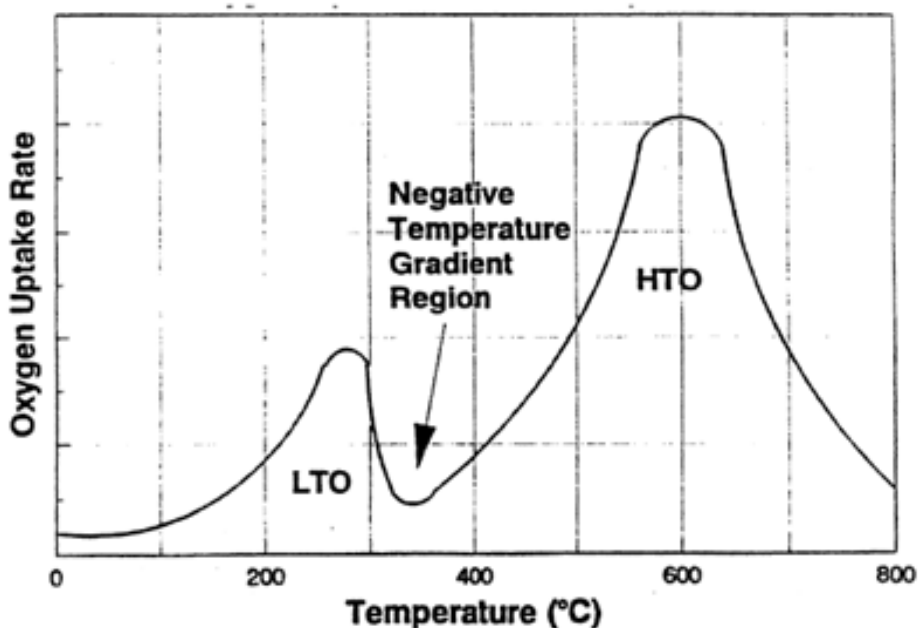


Рис. 10. Характерная кривая зависимости потребления кислорода от температуры [104]

При этом вид подобной кривой различен для лёгких и тяжёлых нефтей (смотри рис. 11 из работы [124]). Это связано с разной интенсивностью реакций окисления нефти различных типов при низких и высоких температурах в лёгких и тяжёлых нефтях [124].

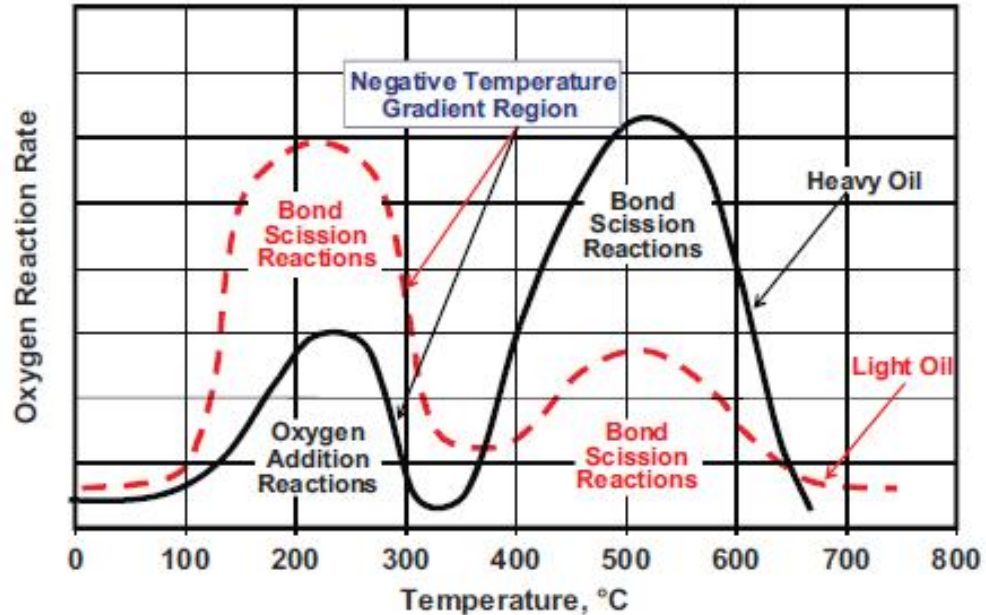


Рис. 11. Схематическая кривая потребления кислорода в зависимости от температуры для лёгких (красная пунктирная) и тяжёлых (чёрная сплошная) нефтей [124]

Если температура находится в данном «негативном» интервале температур, то эффективность вытеснения нефти резко снижается [104, 124].

Многочисленными исследованиями показано (см. краткий обзор в статье [76]), что, при описании скорости реакций низкотемпературного окисления уравнением Аррениуса, энергия активации составляет в среднем 75 кДж/моль.

Порядок реакции по кислороду в различных экспериментах изменялся в широких пределах: от 0 до 2 [76].

Реакции первых двух типов – экзотермические, причём количество выделяемого тепла может быть весьма значительным. Для некоторых простейших реакций, рассмотренных в монографии [78], количество

выделяемого тепла достигает 376.4–439.9 кДж на 1 моль затраченного кислорода [78, 79].

В работах [78, 133] приведены и более детальные данные:

- при полном сгорании или окислении до карбоновой кислоты (с получением H_2O + углеродсодержащая жидкость) высвобождается примерно **439.6 кДж/моль O_2** ,
- при образовании группы CO (с получением окиси углерода, альдегида, кетона) – **355.9-397.7 кДж/моль O_2** ,
- при образовании спиртов – **293-376.8 кДж/моль O_2** ,
- в реакции пероксидации выделяется **104.7-146.5 кДж/моль O_2** , но перекиси, как нестабильные соединения стремятся к разложению на вторичные продукты окисления; с учетом этого обстоятельства, количество выделяемого в таких реакциях тепла значительно больше.

Весьма важно, что некоторые углеводороды окисляются в присутствии кислорода уже при достаточно низких температурах. Например, льняное масло окисляется всего при нескольких десятках градусов Цельсия [78].

Литературные данные позволяют составить некоторую обобщённую кривую зависимости тепловыделения нефтей при их окислении от температуры [51] (рис.12).

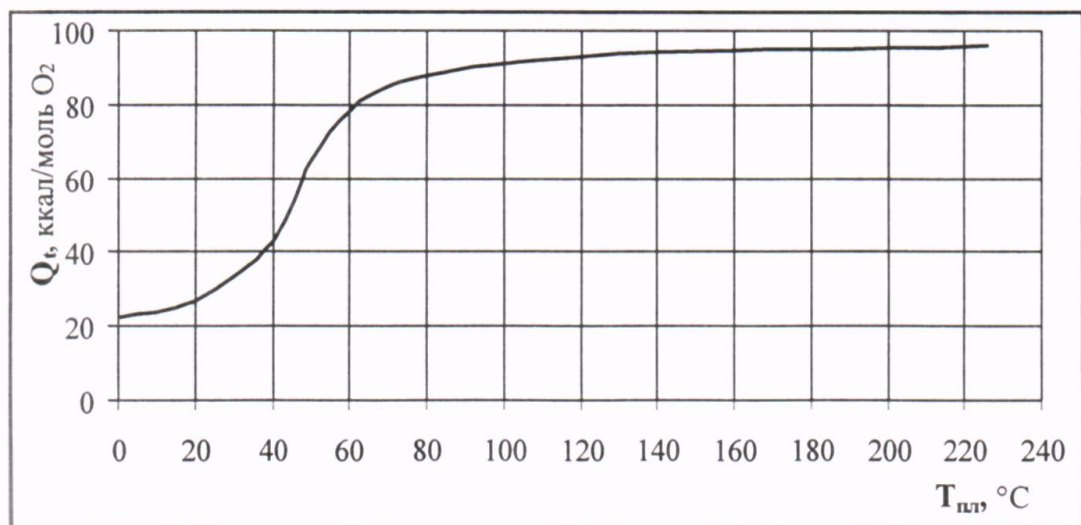


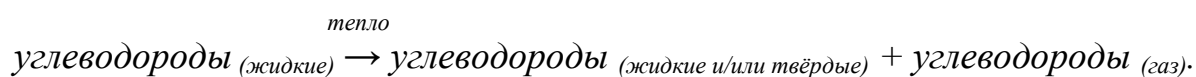
Рис. 12. Обобщённая кривая зависимости тепловыделения при окислении нефтей от температуры [51]

Резюмируя, можно утверждать, что реакции окисления второго типа, происходящие в жидкой фазе углеводородов, обязательно должны учитываться при численном моделировании ТГВ и ВГ, в первую очередь, в лёгких нефтях. При этих реакциях преобразование содержащихся в нефти компонентов идёт, в основном, от лёгких к тяжёлым компонентам.

В последующем возникающие кислородсодержащие соединения могут:

- а. участвовать в реакциях первого типа (горении), если температура повышается до значений, когда реакции горения становятся весьма заметными,
- б. разлагаться, при дальнейшем повышении температуры, на более простые соединения в реакциях третьего типа, рассмотренных ниже.

Третий тип реакций, термическое преобразование или термолиз, происходящее только за счёт повышения температуры в пласте при недостатке или отсутствии кислорода, которое происходит приблизительно по следующей схеме [37, 85, 86]:



В качестве реагирующих веществ могут быть как исходные углеводороды нефти, так и продукты её низкотемпературного окисления, в том числе и кислородсодержащие соединения.

Этот, третий тип реакций крайне важен при ВГ и ТГВ, поскольку именно при этом процессе образуется большая часть топлива для последующего горения. Эти реакции являются **эндотермическими**, т.е. идут с поглощением тепла.

Согласно лабораторным данным, термолиз пластовой нефти протекает (условно) в три, взаимно перекрывающиеся, физико-химические стадии [37, 86]:

- дистилляция (испарение лёгких фракций нефти и, частично, фракций средней плотности, переходящих в газовую фазу),
- крекинг – термолиз нефти при температурах 200–300 °С: нефть теряет боковые цепи и атомы водорода, образуются более стабильные и менее вязкие соединения;
- коксование – при температурах выше 300 °С нефть разделяется на газ и полутвёрдый остаток, не растворимый в толуоле, являющийся топливом для горения («остаточное топливо»); этот остаток в значительной степени обогащён углеродом: 80–90 % углерода и 3–9 % водорода [37]; 91 % углерода и 9 % водорода [108].

В свою очередь, происходящие при термолизе реакции обычно разделяются на следующие типы [78, 86, 105]:

- а) дегидрогенизация,
- б) термический крекинг,
- с) конденсация + изомеризация + полимеризация.

При **дегидрогенизации** число атомов углерода в реагирующих молекулах не изменяется, а происходит отрыв атомов водорода [37, 86].

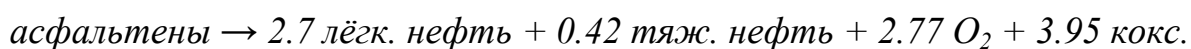
При **термическом крекинге** происходит расщепление молекул тяжёлых углеводородов. Он протекает, в основном, по цепному радикальному механизму с разрывом: 1) связей С—С в молекулах парафиновых (С₅ и выше), нафтеновых, алкилароматических и высококипящих непредельных углеводородов, и 2) связи С—Н в низкомолекулярных парафиновых и других углеводородах [78, 107, 108]. В результате образуются соединения с меньшим числом атомов углерода.

При реакциях **третьего типа** происходят процессы, обратные крекингу, с образованием молекул с большим числом атомов углерода, чем у реагентов.

Отметим, что в нефтепереработке коксованием называют термический крекинг низкого давления, проводимый при 500–600 °С и под давлением в несколько атмосфер. Он применяется для превращения тяжёлых продуктов,

например гудронов, в более лёгкие, используемые для дальнейшей переработки в моторные топлива; наряду с этим получают до 20 % кокса, применяемого в различных целях, например при изготовлении электродов. Высокотемпературный (650-750 °С) крекинг низкого давления, близкого к атмосферному, называется в нефтепереработке пиролизом [141]).

В работе [121] при формулировании системы реакций, описывающих окисление нефти, введена реакция крекинга асфальтенов, индуцированных кислородом. В такой реакции кислород, содержащийся в асфальтенах, выделяется в виде продукта реакции:



При этом под лёгкой нефтью понималась фракция C₆–C₉, а под тяжёлой нефтью – фракция C₂₁₊.

Подобная реакция введена только в одной работе. Неясно, насколько её учёт важен при описании ВГ и ТГВ, особенно в низкотемпературной области. Этот вопрос должен быть предметом специального исследования.

Подчеркнём, что при высоких температурах наряду с расщеплением тяжёлых углеводородов протекают и процессы синтеза, которые обуславливают создание высокомолекулярных продуктов [106, 107], поскольку одновременно с разрывом связей происходят и реакции полимеризации (непредельных и циклопарафиновых углеводородов) и конденсации (циклизации) с участием непредельных, нафтено- и алкилароматических и других углеводородов. Образуются также некоторые химически недостаточно устойчивые непредельные углеводороды, отсутствующие в природной нефти.

Как мы увидим ниже, такие, обратные крекингу, реакции почти не учитываются при обработке экспериментальных данных окисления нефтей. Этот вопрос также должен быть дополнительно изучен в специальных экспериментах.

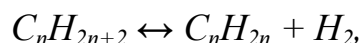
Образующееся при крекинге остаточное топливо («кокс») в дальнейшем сгорает, и именно эта реакция в наибольшей степени

ответственна за нагрев пласта в случае тяжёлых нефтей. **Отмечено, что реакция образования остаточного топлива при низких температурах начинается лишь при величине потока кислорода, превышающей некоторое минимальное пороговое значение [133]. Вероятно, величина этого порога должна зависеть от свойств нефти, и для конкретного объекта должна быть определена экспериментально.**

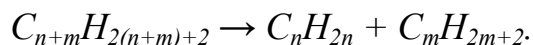
Реакции **третьего типа** начинают протекать в заметной степени при температуре выше 300-350 °С. В монографии [78] кратко рассмотрены примеры реакций подобного типа для различных углеводородов.

Термолиз алканов. Реакции происходят при температуре от 370 до 700 °С [37, 78] и могут быть представлены в виде:

дегидрогенизация



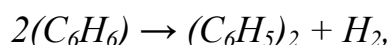
крекинг



Для лёгких алканов – от метана до бутана – характерна дегидрогенизация, а начиная с пентана – вероятнее крекинг [37, 78]. Крекинг алканов обычно происходит с разрывом связей С–С, который в дальнейшем сопровождается отщеплением водорода. Полученные продукты рекомбинируют и образуют топливо для дальнейшего горения.

Реакции конденсации для алканов либо не происходят совсем, либо имеют подчинённое значение [37].

Термолиз ароматических соединений. Бензольное кольцо достаточно стабильно, поэтому, в первую очередь, происходит разрыв связей С–Н и их замена более устойчивыми связями С–С. Таким образом, для ароматических соединений более характерны реакции конденсации, приводящие к созданию соединений с большим числом колец, например, при нагревании бензола происходит следующее [78]:



после чего образуются конденсированные соединения с несколькими бензольными ядрами: нафталин (с двумя ядрами) $C_{10}H_8$, фенантрен (с тремя ядрами) $C_{14}H_{10}$ и т.д., и т.п. При дальнейшем нагревании такие соединения теряют водород и образуют молекулы, обогащённые углеродом.

Реакции термоллиза ароматических соединений происходят при температурах 650–1650 °С [37].

Термолиз цикланов. При высоких температурах часто происходит разрыв кольца циклана и образование линейной молекулы олефина. Иногда сложная кольцевая структура циклана превращается в бензольное кольцо, поскольку оно обладает значительной температурной устойчивостью [78].

Разумеется, в действительности все указанные выше реакции с ростом температуры участка пласта происходят как последовательно, так и параллельно.

Например, в работе [141] экспериментально получено, что для вязкой нефти одного из месторождений в провинции Саскачеван (*Saskatchewan, Canada*) при повышении температуры наблюдалось протекание следующих реакций:

1. 40-270 °С - испарение + перегонка + НТО (низкотемпературное окисление),
2. 270-370 °С - перегонка + висбрейкинг (низкотемпературный крекинг, реакции расщепления парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов, бензиновых фракций и фракций, кипящих при 200-450 °С, вторичных асфальтенов) + НТО,
3. 370-560 °С - термический крекинг + горение,
4. 560-750 °С - коксование + горение + разложение некоторых минералов твёрдой части породы.

Таким образом, при создании общей схемы численного моделирования реакций, происходящих при ВГ и ТГВ, необходимо учитывать реакции третьего типа, причём как с образованием более

низкомолекулярных компонентов нефти из высокомолекулярных, так и обратные реакции преобразования низкомолекулярных компонентов в высокомолекулярные.

4. Сложности создания блока моделирования реакций, происходящих при внутрислоевои горении и термогазовом воздействии

Сведения, приведенные выше, касаются лишь самых общих черт реакций, происходящих в слое при ВГ и ТГВ. Для численного моделирования нужны адекватные явные кинетические уравнения реакций окисления и термолиза нефти. Но на этом пути встречаются значительные трудности.

1. Как уже отмечалось, в нефти присутствуют сотни различных соединений [37, 64, 65], реакции происходят в очень широком диапазоне температур - от десятков до полутора тысяч градусов. Поэтому, даже если бы удалось получить явные уравнения всех реакций, их число было бы огромным и вряд ли поддавалось бы разумному обсчёту.

Кроме того, составление уравнений значительного числа из этих реакций представляет собой задачу большой сложности. В частности, многие соединения содержат сосуществующие связи С–Н, которые могут вступать в последовательные, параллельные и даже внутримолекулярные реакции [37].

2. Наряду с реакциями деструкции высокомолекулярных соединений и образования более простых и менее разветвлённых молекул происходят и обратные реакции с образованием более тяжёлых и сложных углеводородов из более простых молекул, как находившихся в исходной нефти, так и образовавшихся в результате термолиза и окисления кислородом воздуха.

Составы жидкой и газообразной углеводородных фаз зависят не только от значения температуры T в момент времени t_1 , но и от характера её изменения во времени $T(t)$ при $t < t_1$, то есть, зависят от соотношения темпа роста температуры со скоростями протекания различных реакций. Иными словами, состав отдельных фракций нефти непрерывно изменяется. Учесть это практически невозможно.

3. Кроме того, параметры некоторых реакций окисления зависят от давления [33, 86, 104].

а) Например, при термоллизе усинской нефти при температуре 450 °С в течение 2 часов при различных давлениях получено существенное изменение выхода фракций, выкипающих при температурах до 350 °С (рис. 13 [33]).

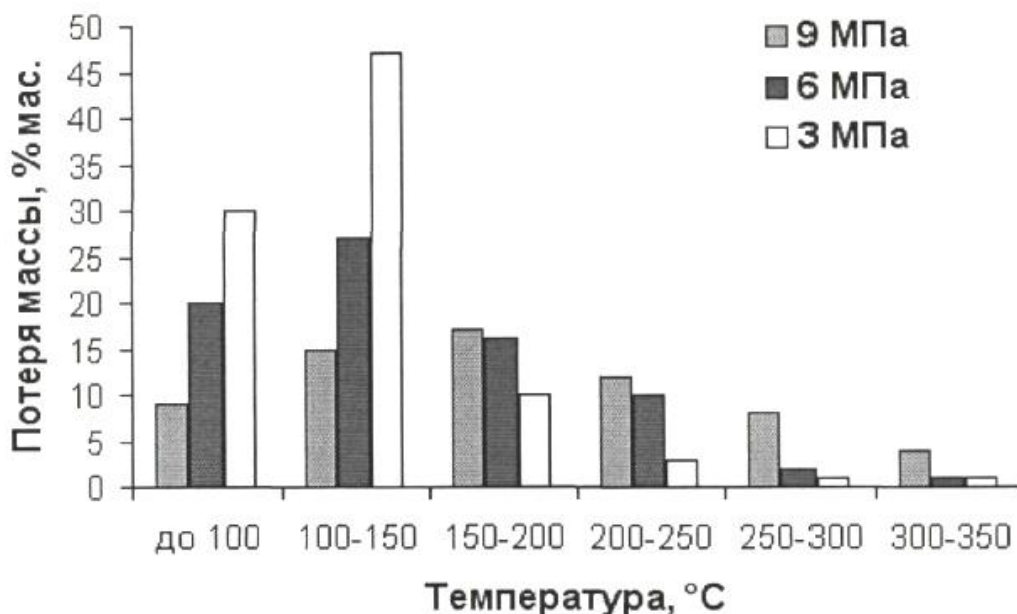


Рис. 13. Содержание фракций, выкипающих до 350 °С, в жидких продуктах термоллиза усинской нефти, полученных при различных давлениях [33]

б) Пластовое давление влияет на парциальное давление кислорода в пласте, что отражается на протекании реакций при ВГ и ТВГ [85, 86].

в) В процессе моделирования ТГВ при 120 °С в металлической трубе, набитой смесью породы и нефти (плотность нефти 866 кг/м³, вязкость нефти 1.5–2.0 сПз), смесимость нефти с азотом была получена только при давлении 38 МПа, но не при более низких давлениях в 19 или 7 МПа [85]. А достижение режима вытеснения со смесимостью резко снижает и величину остаточной нефтенасыщенности.

г) При увеличении давления отмечалось увеличение количества отлагающегося в породе топлива ввиду того, что при более высоком давлении испарение лёгких фракций нефти из зоны окисления (горения) затруднено [85]. Это отмечено и в работе [103] при экспериментальном изучении окисления лёгкой и тяжёлой нефти на дифференциальном сканирующем калориметре при различной скорости нагрева.

Видимо по той же причине в ряде лабораторных экспериментов отмечалось, что при понижении давления – окисление (горение) начинается при более высоких температурах и снижается количество выделившегося тепла [85, 86].

д) По этой же причине и порядок реакции горения (окисления) по кислороду и энергия её активации существенно зависят от давления [85].

Значительная часть реакций, происходящих при ВГ и ТГВ, является гетерогенной. В некоторых случаях порядок гетерогенной окислительной реакции может зависеть и от концентрации окислителя [78, 109]. Например, [109] для гетерогенной реакции $C_{(тв)} + O_{2(газ)} = CO_{2(газ)}$ можно создать условия, при которых порядок реакции будет меняться в пределах от нуля до единицы. Действительно, при больших парциальных давлениях кислорода в приповерхностном слое твердого углерода большой концентрационный градиент способствует практически мгновенному восполнению прореагировавшего кислорода. Следствием этого оказывается постоянство скорости реакции по кислороду. Поэтому реакция горения углерода будет в этих условиях подчиняться кинетическому уравнению нулевого порядка.

При уменьшении парциального давления кислорода, начиная с некоторого значения, скорость реакции будет соответствовать кинетическому уравнению первого порядка. При промежуточных давлениях кислорода порядок реакции изменяется в интервале от 0 до 1.

Именно такой эффект наблюдался в тщательно проведенных экспериментах [76]: порядок реакций низкотемпературного окисления нефтей изменялся от 0.5 до 1 по мере роста температуры от 150 °С до 220 °С. При этом отмечается, что в многочисленных экспериментах с разными нефтями, выполненных разными авторами и в разное время, порядок реакции низкотемпературного окисления по кислороду изменялся от 0 до 2 [76]. Этот фактор является достаточно значимым, поскольку в реальных процессах при ВГ и ТГВ парциальное давление кислорода может меняться на несколько порядков [76].

Аналогичное изменение порядка реакции по кислороду с изменением его парциального давления наблюдалось и во многих других экспериментах (см. более подробную библиографию в [51]).

По этим же причинам, в экспериментах по окислению и горению нефти [85] энергия активации реакции первого типа (т.е. скорость этой реакции) зависит от потока воздуха, прокачиваемого через модель, причём изменение потока в 4 раза приводило к изменению энергии активации примерно в 2 раза в различных экспериментах.

Опубликованные результаты, хотя и разрозненные, показывают, что перед проведением ВГ или ТГВ необходимо экспериментально оценивать влияние давления на реакции термоллиза и окисления пластовой нефти.

4. Для различных соединений (или, точнее, фракций нефти) течение реакций для индивидуального вещества или фракции может не совпадать с течением реакций этого же вещества или фракции, но в смеси с другими [76]. Так, например, в эксперименте с низкотемпературным окислением фракции парафинов (*saturates*) обнаружено значительное влияние на эту реакцию присутствия в смеси ароматической или смолистой фракции [76], причём скорость окисления чистой фракции *saturates* выше, чем той же фракции, но в смеси с ароматической или смолистой фракциями.

5. Как отмечалось выше, реакции углеводородов в газовой фазе имеют значительные отличия от характера протекания таких реакций в жидкости (сильная зависимость скорости реакции от концентрации окисляемого углеводородного газа, приводящая к прекращению горения при низких и высоких концентрациях горючего, наличие периода индукции). Следовательно, в лёгких нефтях, где летучесть углеводородных соединений значительна, реакции окисления необходимо учитывать отдельно: в жидкой и газовой фазе, что требует отдельного учёта и фазового состояния введённых фракций, а не только нефти в целом.

6. Существенно то, что характеристики твёрдой части породы оказывают существенное влияние на параметры реакций термолиза и окисления пластовой нефти при ВГ и ТГВ [37, 78, 86].

Значительное влияние на эти процессы оказывает удельная поверхность породы, т.е. содержание в ней глинистой и алевроитовой фракций. В частности, в некоторых исследованиях отмечено, что наличие глинистой или алевроитовой фракции в породе увеличивает отложение топлива для горения, а наличие каолинита улучшает процесс горения нефти [86]. Добавление каолинита в сырую нефть вызывало заметное снижение энергии активации окислительных реакций в нефти.

Ещё более заметно влияние металлов (особенно, никеля, ванадия, железа, кобальта, меди, хрома, цинка), содержащихся как в асфальтено-смолистой фракции нефти, так и в глинах или керогене [78]. Каталитическая способность металлов ранжируется, например, в следующем порядке [37]:



Вообще, заметной каталитической способностью обладают и другие элементы: *Co, Ir, Pt, Pd, Os, Fe, Ag, Au, Cd*. Все эти элементы, обладающие заметной каталитической активностью, в той или иной степени содержатся в высокомолекулярных соединениях нефти и в керогене, особенно *V* и *Ni*.

Специальными экспериментами (см. краткий обзор в [86]) показано, что добавление железа или солей олова увеличивает и отложение топлива для горения, и потребление кислорода, в то время как добавление солей меди, никеля и кадмия оказывало слабое влияние на окисление нефти. В других экспериментах подобного типа добавление железа или цинка способствовало горению, тогда как добавление меди, никеля и кадмия существенного влияния не оказывало. Было также получено, что цинк в данных реакциях обладает меньшей каталитической активностью, чем олово и железо.

Добавление различных металлических катализаторов снижает температуру начала низкотемпературных реакций окисления, а площадь под пиком высокой температуры в лабораторных исследованиях возрастает;

Но этот фактор в терригенных породах существенен даже при отсутствии керогена и незначительном содержании гетеросоединений в нефти. Глины, составляющие неперменный компонент терригенных пород, являются природными катализаторами хотя бы потому, что содержат заметное количество Fe (оксиды и гидроксиды железа, лимонит, пирит, сидерит, причём содержание оксидов железа может достигать 10 % весовых) [110]. Поэтому наличие глин в породе увеличивает скорость образования кокса, понижает величину активационной энергии в уравнении Аррениуса для скорости реакций, способствует низкотемпературному окислению [37].

При этом влияние металлов в нефти и породе отмечается для всех трёх типов реакций; более значимо их содержание в пластовой нефти.

Явный учёт влияния природных катализаторов при сложнейшей структуре содержащих их высокомолекулярных соединений – задача колоссальной сложности.

Вообще, ряд исследователей отмечает, что одним из факторов, сдерживающих масштабное применение ТГВ в нефтедобыче, является невозможность предсказать на конкретном месторождении успех или неудачу планируемого ТГВ со сколько-нибудь разумной надёжностью [76]. Связано это с тем, что пригодность для численного моделирования сформулированных в более ранних работах моделей химических реакций при ВГ и ТГВ достаточно ограничена [76]. Прежде всего потому, что исследования часто ограничивались моделированием только высокотемпературных реакций горения.

Указанные выше сложности приводят к тому, что для численного моделирования ВГ и ТГВ приходится формулировать какое-то обобщённое, точнее, упрощённое описание сложных процессов термолиза и окисления пластовой нефти [28, 37, 38, 70, 71, 78, 79] в расчёте на то, что используемая

модель будет непрерывно корректироваться в процессе эксплуатации объекта.

Следует отметить, что необходимая точность описания химических реакций термоллиза и окисления нефти при ВГ и ТГВ до настоящего времени не определена. Критерием адекватности описания химии процессов служило только совпадение результатов расчёта и, обычно, одномерного эксперимента, моделирующего весь процесс ВГ или ТГВ в стальной трубе, наполненной смесью молотого керна и пластовой нефти, в котором инициируется окисление нефти.

Фактически, исследователю необходимо найти некоторый компромисс между желаемой и реально необходимой точностью описания химических реакций, с учётом возможной точности моделирования всех остальных процессов при ТГВ, включая гидродинамический перенос фаз.

При создании нового термогидродинамического симулятора необходимо учитывать термические и окислительные преобразования нефти в пласте с максимальной детальностью, которую позволяет вычислительная производительность применяемой вычислительной системы, обеспечивая вместе с тем возможность упрощения данного блока в конкретной задаче.

5. Взаимосвязь моделирования химических реакций и фазовых превращений углеводородов при внутрислоистовом горении и термогазовом воздействии

Для моделирования всего процесса ВГ или ТГВ необходимо комплексно описать: а) все химические реакции, происходящие при этом виде воздействия на пласт; б) фазовое поведение пластовой системы и в) свойства пластовых флюидов, определяющие их фильтрацию в породе.

Описание термических и окислительных преобразований пластовой нефти не может рассматриваться изолированно [124]. Оно включает выбор ряда важнейших характеристик моделируемой пластовой системы:

- ❖ количество фаз, находящихся в поровом пространстве породы,
- ❖ количество учитываемых компонентов в системе пластовых флюидов; возможность для каждого из них находится в различных фазах,
- ❖ методика расчёта доли каждого компонента в газовой или жидкой фазе и адекватность описания изменений фазового состояния пластовой системы при изменении термобарических условий,
- ❖ система уравнений реакций преобразования компонентов друг в друга при воздействии температуры и потока воздуха,
- ❖ оценка количества теплоты, выделяемой или поглощаемой при протекании реакций,
- ❖ выражения для расчёта скоростей реакций, их зависимость от давления, температуры, концентраций реагентов.

Необходимость рассматривать модель химических реакций в комплексе с моделью фазовых переходов в пластовой флюидной системе (композиционной моделью) обусловлена рядом причин [124].

Во-первых, ТГВ может быть применено на месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки, на которых уже создана и адаптирована к истории разработки гидродинамическая модель, обычно не

композиционная, а простого типа – «black oil». Следовательно, создавая модель химических реакций, обязательно основанную на введении тех или иных компонентов нефти, исследователь должен создавать заново и композиционную модель, причём так, чтобы она корректно описывала фазовые состояния пластовой системы.

Во-вторых, при повышении температуры, особенно в лёгких нефтях, из-за значительной летучести углеводородов насыщенность газовой фазой может быть достаточно велика. Реакции же горения в газовой фазе, в отличие от жидкости, существенно зависят от концентрации горючего и давления (смотри выше). Неправильное описание фазового состояния пластовой флюидной системы при конкретных термобарических условиях может привести к неправильному описанию реакций горения, неверной оценке тепловыделения [124].

В-третьих, что особенно важно в случае лёгких нефтей, одним из наиболее значимых процессов вытеснения нефти при ТГВ является вытеснение жидкой нефти газами горения, т.е. смешивающееся вытеснение. Оно вне корректной композиционной модели не может быть ни описано, ни спрогнозировано.

При этом, перед исследователем всегда стоит проблема сокращения затрат машинного времени и, соответственно, календарного времени на проведение модельных расчётов. Поэтому должен быть достигнут некоторый компромисс между желаемой корректностью описания пластовой системы и потребным для этого временем счёта. К сожалению, каких-либо чётких рекомендаций по этому вопросу пока не выработано [124].

Поэтому, прежде, чем переходить к рассмотрению опубликованных примеров моделей химических реакций при ВГ и ТГВ, кратко рассмотрим некоторые аспекты указанной выше проблемы.

Выбор числа фаз

Наиболее просто осуществляется выбор числа фаз. Это три традиционные в подземной гидродинамике фазы: газовая фаза, жидкая вода, жидкие углеводороды. К ним добавляется четвёртая фаза - «**остаточное топливо**» (или, как часто пишут, **твёрдый «кокс»**).

При вычислении общего количества воды W (*Water*) при создании симулятора следует учесть, что при ВГ и ТГВ существует три источника воды:

- пластовая вода, существующая в пласте до начала закачки воздуха, в подвижном и связанном виде,
- вода, закачиваемая с поверхности, если выбранная технология состоит в одновременной или циклической закачке воздуха и воды,
- вода, образующаяся в результате окисления или пиролиза жидких углеводородов.

Наличие связанной воды изменяет пористость: она может испаряться при повышении температуры, увеличивая пористость, либо, в пересушенном пласте, её количество может возрасть за счёт конденсации паров воды, а пористость - уменьшаться. Даная ситуация может иметь место за фронтом горения или окисления, в этой зоне практически вся неподвижная вода может перейти в газообразное состояние и будет перенесена в более холодные части пласта, где, конденсируясь, увеличит количество подвижной воды. К химическим превращениям это не имеет отношения, но этот процесс должен учитываться в общей системе уравнений.

С ростом температуры может наблюдаться и снижение количества остаточной нефти. Однако здесь, по-видимому, эффект скорее связан со снижением коэффициента поверхностного натяжения, особенно для лёгких нефтей, и, вероятно, должен учитываться именно таким образом.

Поэтому для полного описания ТГВ целесообразно ввести отдельный компонент – связанную воду WR (*Water Residual*). Оставшаяся вода (WM –

Water Mobile), т.е. не связанная, подвижная, разделяется между жидкой и газообразной фазами: WL (*Water Liquid*) – жидкая подвижная вода, WV (*Water Vapor*) – водяной пар.

Соответственно, для контроля баланса нефти в уравнениях сохранения массы целесообразно учитывать наличие неподвижной нефти – OR (*Oil Residual*) и подвижной – OM (*Oil Mobile*).

Выбор компонентного состава газовой фазы

При выборе компонентного состава газовой фазы в той или иной комбинации учитывают следующие соединения:

- кислород, закачиваемый в пласт с воздухом;
- инертные газы:
 - ✓ азот и его окислы, поступающие с закачиваемым воздухом или образующиеся при разложении и окислении азотсодержащих соединений нефти,
 - ✓ CO₂ и CO, образующиеся при окислении и горении жидких углеводородов; первый – при полном сгорании, второй – при неполном;
 - ✓ часто оба указанных типа газов объединяют в один, «инертный», компонент, хотя при наличии достаточных вычислительных мощностей их можно рассматривать и по отдельности; отличительной особенностью этого газового компонента является то, что он представлен газами, которые и в поверхностных, и в пластовых условиях являются неконденсируемыми;
- углеводородные газы, часто объединяемые в один газовый компонент; при этом учитываются:
 - природный газ (в основном, метан), растворённый в нефти, а также содержащийся в свободном виде;

- метан может выделяться и в отдельный компонент, если в нефти растворено его значительное количество; такое выделение метана может иметь целью также выделение конденсируемых углеводородных газов, в отличие от метана, который может быть в нефти растворён, но сам по себе в пластовых условиях не конденсируется;
- газы, испаряющиеся из жидких компонентов нефти при нагревании, находящиеся в фазовом равновесии с жидкой фазой нефти;
- газообразные углеводороды, образующиеся в результате термкрекинга жидких компонентов нефти;
- водяной пар, образующийся в результате: а) испарения воды – как подвижной, так (при больших температурах) и связанной, б) при химических реакциях нефти, а также в) закачиваемый в пласт, если это предусмотрено технологией ВГ и ТГВ.

Соответственно, в газовой фазе обязательно выделяют кислород; водяной пар; азот, двуокись углерода, окись углерода. Последние три компонента иногда объединяют в один. В некоторых работах метан выделяют в отдельный компонент, в других объединяют с другими углеводородными соединениями, находящимися в газовой фазе.

Наибольшую же сложность предоставляет выбор компонентного состава жидких углеводородов и набор реакций преобразования всех выбранных компонентов за счёт термических преобразований и окисления. Остановимся, прежде всего, на выборе компонентов.

Выбор компонентов жидкой фазы углеводородов

Для более корректного описания реакций, протекающих при ВГ и ТГВ, жидкую фазу углеводородов стараются представить в виде нескольких компонентов, преобразующихся друг в друга при описанных выше трёх

типах реакций (низкотемпературного окисления, высокотемпературного горения и термического преобразования в отсутствие кислорода) [37, 38, 51, 75–79, 95, 101–104, 108, 111, 114–121, 124–127, 129–138, 141–143].

Следует ещё раз подчеркнуть, что такой подход заведомо является весьма условным, независимо от того, как именно нефть разделена на компоненты [124, 127].

Например, продукты реакций крекинга и низкотемпературного окисления исходных соединений, содержащихся в нефти, могут отличаться от близких или аналогичных им соединений, которые содержатся в исходной нефти до начала закачки воздуха. Поэтому реакции последующего преобразования таких, вновь образованных, соединений могут не совпадать с реакциями преобразования аналогичных соединений, содержащихся в нефти первоначально [127].

Состав любого компонента (фракции) нефти в процессе параллельно или последовательно идущих реакций крекинга и окисления непрерывно изменяется. Строго говоря, изменяются и средняя молекулярная масса фракции, и её структурно-групповые характеристики, и параметры реакций преобразования фракций друг в друга.

Таким образом, идёт непрерывный процесс изменения любых, *apriori* выбранных фракций (компонентов).

Однако, учёт всех этих обстоятельств невозможен [76, 77, 124]; он столь же нереален, как и выделение из нефти всех составляющих её соединений с последующим изучением превращений каждого из них. **Поэтому *apriori* предполагается, что фракции в течение всего процесса ВГ или ТГВ одни и те же, например, смолы преобразуются в те же асфальтены, которые были в нефти до закачки воздуха, а часть асфальтенов, которая преобразуется в смолы, преобразуется в такие же смолы, которые были до воздействия.**

Это упрощение, на которое приходится идти при любом разделении нефти на фракции или компоненты.

При этом введение различных фракций или компонентов должно обеспечить не только адекватное описание реакций, но и фазового поведения пластовой системы.

Сложность состоит в том, что компоненты или псевдокомпоненты, выделенные по известным методикам [128] для описания фазовых превращений углеводородов, могут иметь различный характер реакций окисления и наоборот. Например, на рис. 14 [124] приведена кривая тепловыделения, полученная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (см. главу 6) для чистых углеводородов различного молекулярного состава. Видно, что все они имеют сходную кинетику окисления. В то же время, при моделировании фазовых превращений по известным методикам [128] они будут охарактеризованы как разные компоненты. И, наоборот, на рис. 15 [124] показаны аналогичные данные для двух углеводородов, которые ведут себя совершенно по-разному при окислении, но попадут в один компонент или псевдокомпонент при моделировании фазовых переходов в пластовой углеводородной системе.

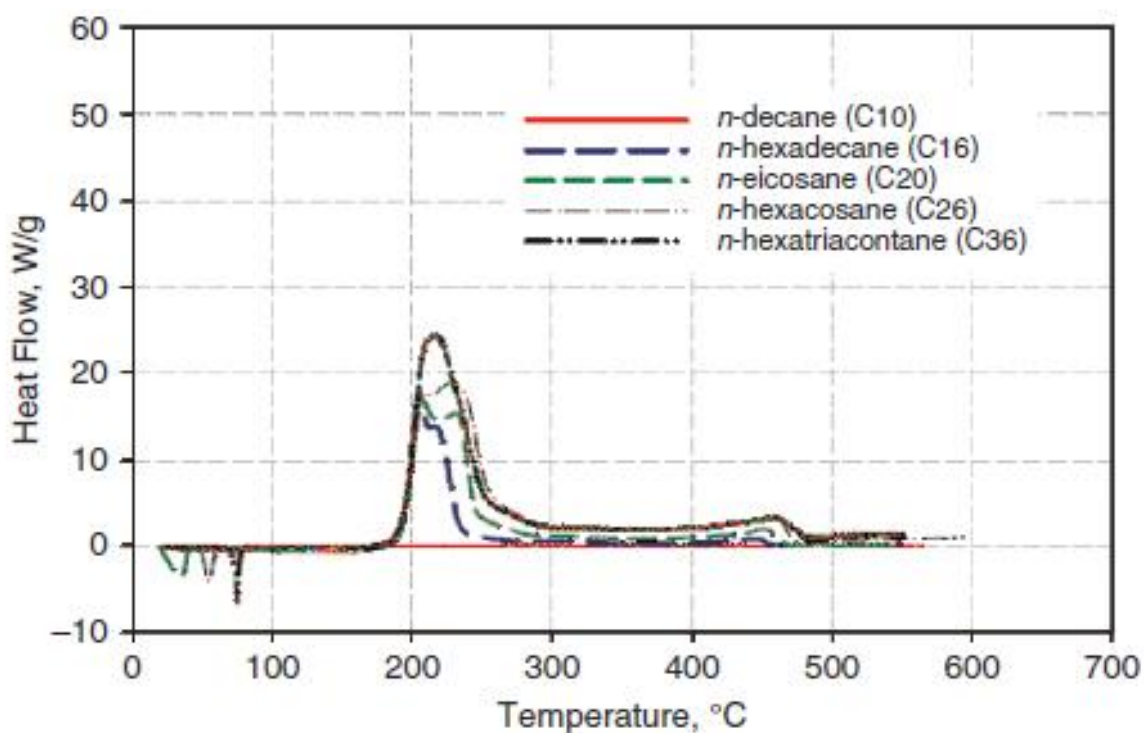


Рис. 14. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления для образцов разных парафинов при потоке воздуха в $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ и давлении 2068 кПа [124]

В методической работе [127] показана важность корректного описания фазового поведения пластовой системы для адекватного описания химических реакций при ВГ и ТГВ. Рассматривался «минимальный» набор компонентов: лёгкая нефть, тяжёлая нефть, кокс, кислород, вода и смесь инертных газов, а также «минимальный» набор химических реакций: прямое окисление лёгкой и тяжёлой нефти, крекинг тяжёлой нефти на лёгкую нефть и кокс, окисление кокса.

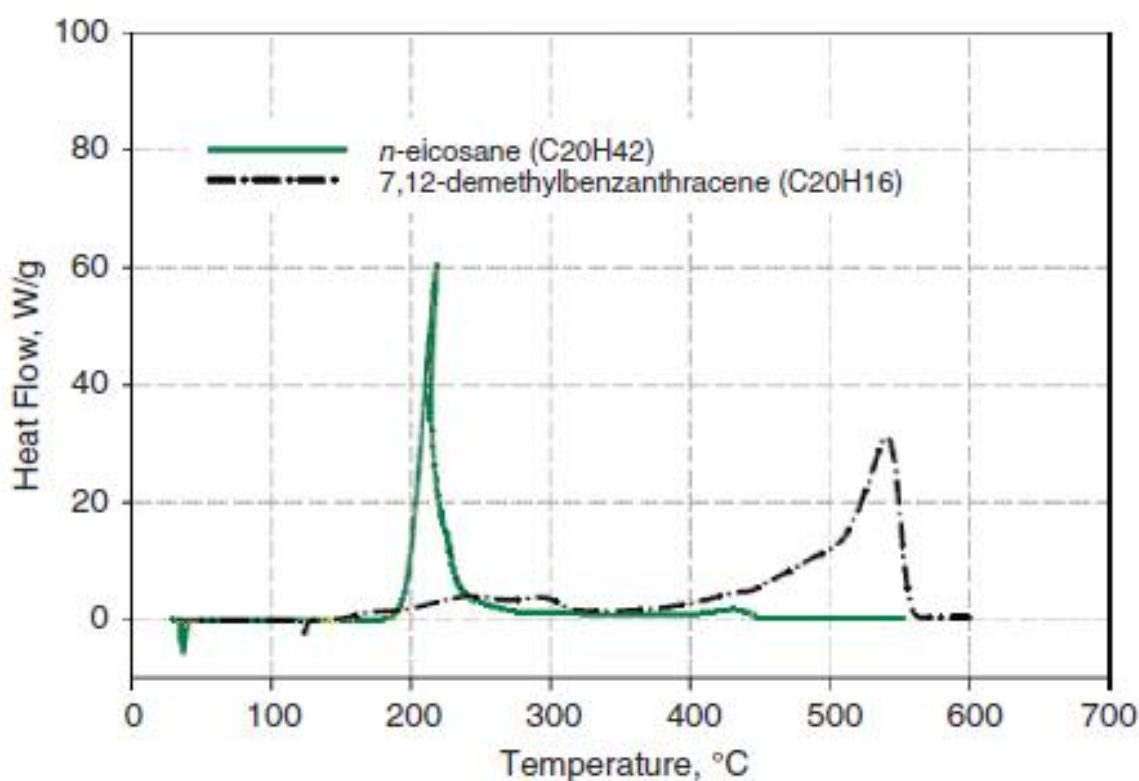


Рис. 15. Сравнение кривых тепловыделения для образцов углеводородов парафинового (сплошная кривая) и ароматического (штрихпунктирная кривая) ряда при давлении 4136 кПа в атмосфере воздуха [124]

Фазовое поведение углеводородной системы описывалось тремя известными [128] способами: а) с помощью констант равновесия, вычисленных по корреляции Wilson, б) с помощью констант равновесия, согласованных с данными расчётов по уравнению состояния Peng-Robinson, и названных *оптимальными константами равновесия*, в) с помощью уравнения состояния.

На рис. 16 [127, 129] показан результат численного моделирования эксперимента по высокотемпературному окислению нефти в расчётном химическом реакторе с прокачкой воздуха (рис. 17 [127, 129]). В работе введён интервал воспламенения (состояние, при котором температура в реакторе превышает некоторое пороговое значение, начиная с которого происходит высокотемпературное окисление, рис. 18). Как видно из рис. 16, расчёт интервала воспламенения достаточно заметно зависит от корректности описания фазовых состояний рассмотренной нефти.

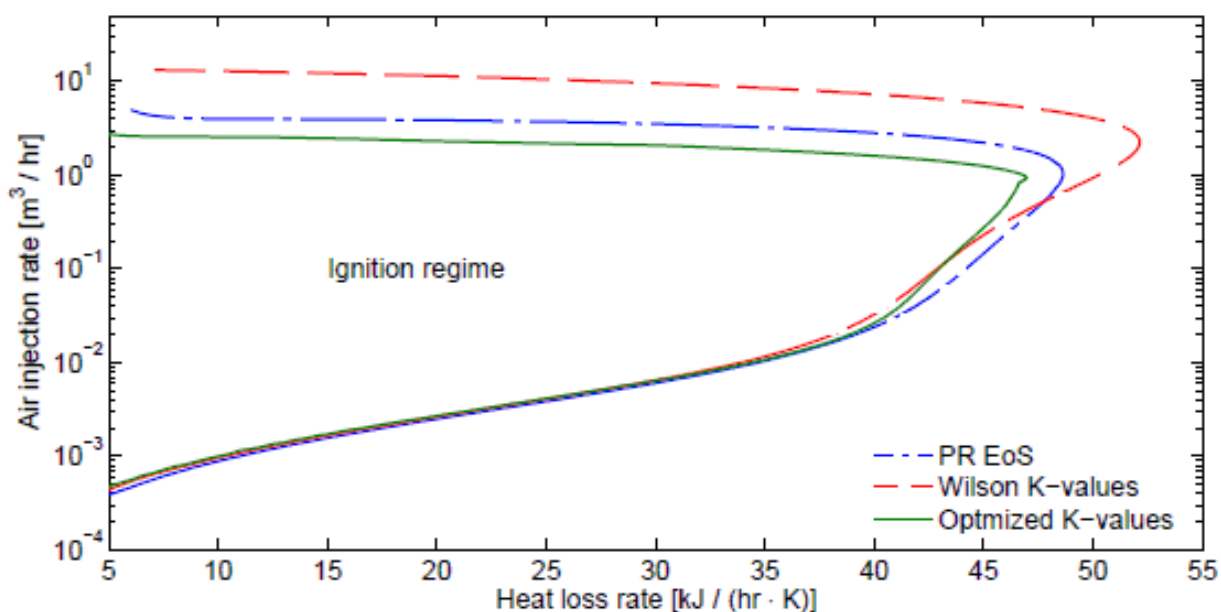


Рис. 16. Расчёт интервала воспламенения при разных способах описания фазового поведения нефти (Штрихпунктирная кривая – использование уравнения состояния Peng-Robinson, пунктирная – применение корреляции Wilson, сплошная – использование оптимальных констант равновесия)

В работе [129] показано, что вблизи границ области воспламенения в расчёте можно получить воспламенение там, где в действительности его нет, и наоборот. За счёт указанного фактора завышение темпа закачки кислорода, необходимого для поддержания устойчивого распространения фронта горения нефти, для реальной нефти достигало 17 %.

Фактически, моделирование химических реакций и фазовых переходов должно осуществляться согласованно на основе лабораторных экспериментов с тем, чтобы добиться максимального

совпадения результатов численного моделирования и результатов экспериментов [124, 127].

На сегодняшний день такой законченной методологии нет, и успех подобного комплексного моделирования зависит от искусства и квалификации исследователя [124].

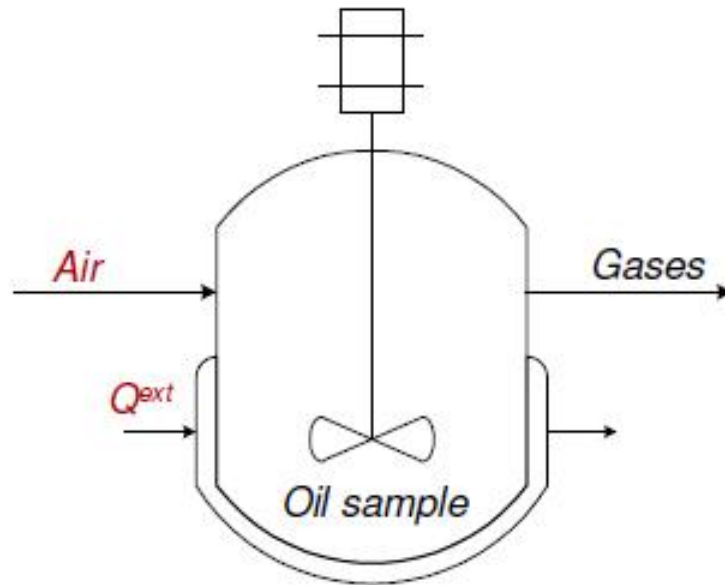


Рис. 17. Схема расчётного химического реактора в работе [127]

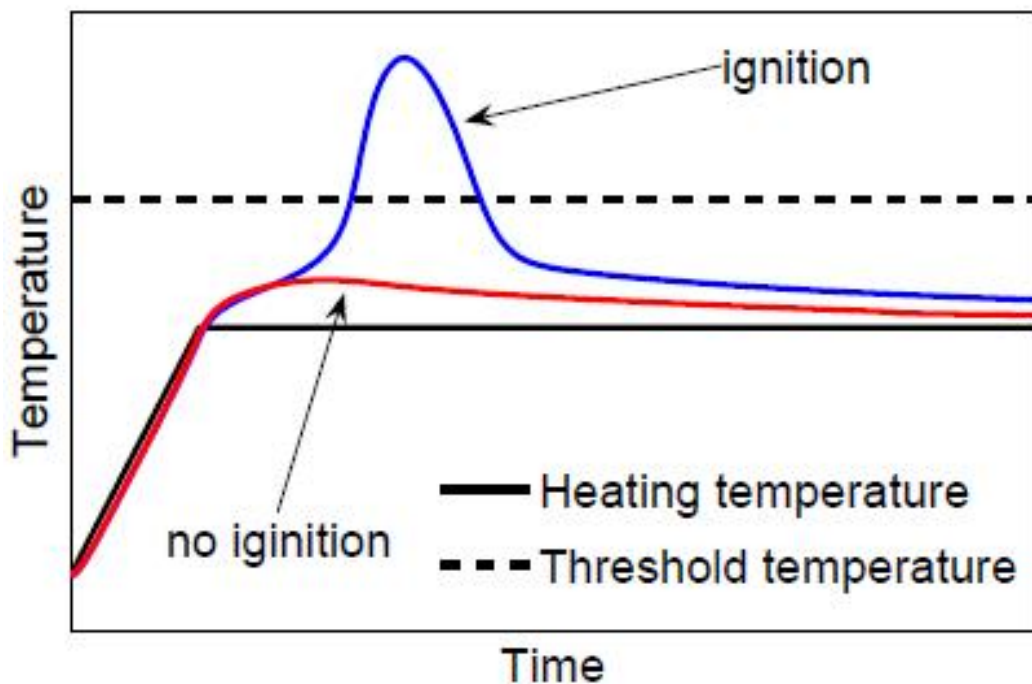


Рис. 18. Определение интервала воспламенения в работе [127]

6. Применяемые методы лабораторных исследований химических реакций, происходящих при внутрипластовом горении и термогазовом воздействии

Поскольку моделирование химических реакций при ВГ и ТГВ невозможно без опоры на данные лабораторных экспериментов, для полноты изложения приведём краткие сведения о проводимых при этом видах исследований.

Происходящие при ВГ и ТГВ реакции окисления и пиролиза многократно изучались, обычно - в небольших химических реакторах или калориметрах различного типа, с использованием малых количеств нефти или смеси нефти с размолотым керном [37, 78, 83, 85, 86, 103, 111, 112, 113].

В общем случае, цель таких лабораторных исследований состоит в следующем [85, 86]:

- Определить потерю массы в различных температурных интервалах при продувке воздухом; отсюда получить сведения о температурах начала различных окислительных реакций и определить фракции нефти, ответственные за эти реакции.
- Определить влияние давления на протекание реакций окисления нефти, поскольку в реальном пласте можно ожидать достаточно сложное распределение давления по мере продвижения фронта окисления.
- Определить каталитическое и иное влияние твёрдого скелета породы на протекание реакций окисления нефти, что позволит корректнее оценить пригодность конкретной залежи для реализации ТГВ.
- Сформулировать модель реакций окисления, позволяющую укрупнено описывать всё многообразие протекающих реакций при окислении реальной нефти; оценить значения основных

эффективных параметров таких модельных реакций – порядок реакции, константу Аррениуса, энтальпию и т.п.

- Оценить количества образующегося топлива для реакции горения.
- Определить процент выгорающей нефти.
- Установить наличие и температуру возгорания (самовозгорания).
- Определить минимальное нефтенасыщение, которое необходимо, чтобы поддержать фронт горения (окисления) и т.д.

Эти данные должны в дальнейшем использоваться при анализе экспериментов в больших «трубах горения» и при разработке схемы численного моделирования ВГ и ТГВ в межскважинном пространстве. Роль этого этапа в создании методики ВГ и ТГВ весьма значительна и даже считается решающей [124], что отмечалось рядом исследователей.

В частности, в работах Боксермана А.А. [36, 89, 97] отмечается, что «изучение кинетики всех микроявлений в нефтяных пластах - фундаментальная основа для эффективного применения ТГВ, без которой невозможно грамотное обоснование оптимальной технологии. До этапа промышленного применения ТГВ требуется доскональное изучение физико-химических и термодинамических характеристик протекающих при ТГВ процессов, причём в условиях, адекватных реальным. В частности, необходимо детальное исследование механизма окислительных процессов, кинетики химических реакций, дистилляции нефти, крекинга, теплопереноса, термодиффузии, процессов преобразования энергии в пластах».

Лабораторные исследования кинетики окисления сырой нефти обычно осуществляются несколькими методами, в изотермических или адиабатических условиях [33, 37, 76-79, 82, 83, 85, 86, 90, 91, 93, 99, 103, 104, 108, 111, 113, 114].

Термогравиметрия (*termogravimetric [TGA] test*).

Метод состоит в помещении образца нефти на алюминиевую пластину, соединённую с микровесами. Пластина и весы помещаются в нагревательную камеру. Образец подвергается продувке воздухом при заданном расходе, и камера нагревается по заданной программе. Регистрируется изменение массы за счёт химических реакций при различных температурных режимах.

Существуют варианты измерений, в которых либо измеряется абсолютное изменение массы образца, либо разность изменений массы исследуемого и стандартного образца, либо производная от изменения массы исследуемого образца по времени [37].

Для полноты изложения, принципиальная схема такого оборудования приведена ниже на рис. 19 из работы [86].

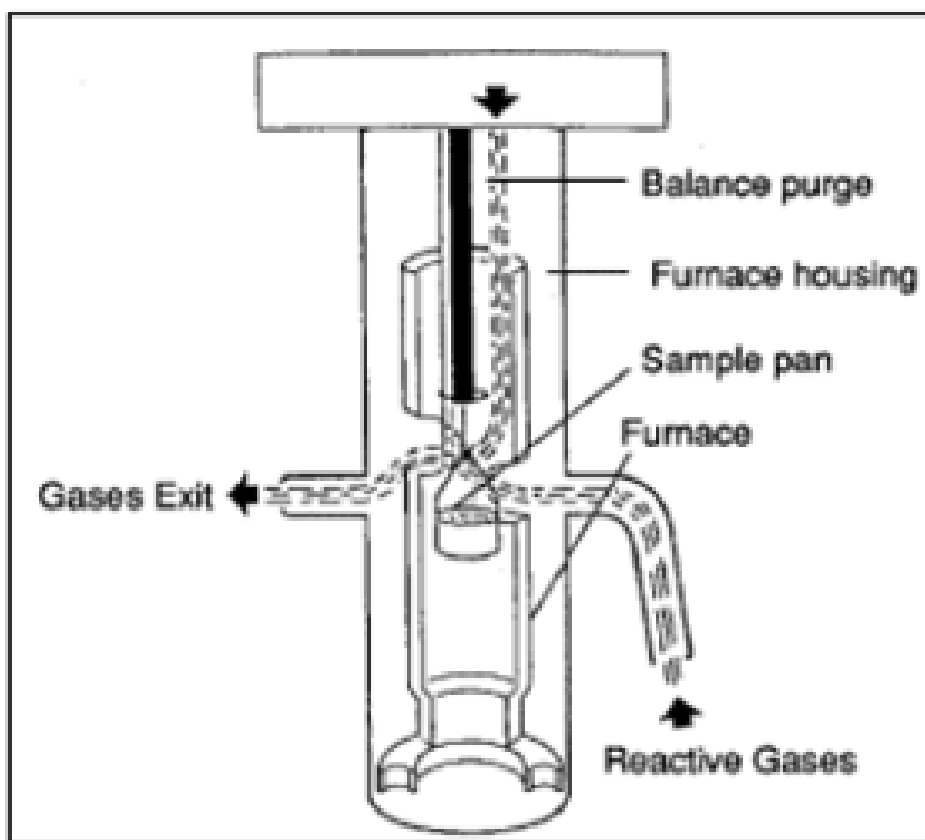


Рис.19 Схема термогравиметра [86]

Метод используется, в основном, для определения тех температурных интервалов, в которых нефть вступает в реакцию с закачиваемым кислородом, и для того, чтобы связать протекание реакции с определённой фракцией исследуемого образца.

Наиболее часто используемые методы – калориметрические, на стандартных калориметрах различных производителей [78, 86, 103, 114].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (*differential scanning calorimetric test [DSC]*)

Метод заключается в том, что измеряется разность потока тепла через исследуемый образец нефти и некий стандартный образец, причём оба подвергаются нагреву по заданной программе. Измеряется поток тепла, точнее его разность между исследуемым и стандартным образцом. Если разность потока тепла между исследуемым и стандартным образцом является положительной, то происходящие реакции - эндотермические, в обратном случае – экзотермические.

При исследовании окисления в качестве стандарта может использоваться пустая ячейка [37], во второй – известная масса исследуемого образца; обе в процессе заданного режима нагрева продуваются либо азотом, либо смесью азота и кислорода. Измеряется количество тепла, выделяемого при пиролизе или окислении, устанавливается экзо- или эндотермичность реакции.

Типичное устройство такого рода состоит из электрического дискового нагревателя, передающего тепло на две металлические пластины, на одной из которых помещён исследуемый образец, а на другой – стандартный образец. Оба образца поддерживаются в заданной газовой атмосфере и нагреваются по одинаковой, заранее заданной программе.

Разность потоков тепла через два образца строится как функция температуры, откуда определяется эндотермический или экзотермический

характер реакций в исследуемом образце. Общая схема такого прибора показана ниже на рис. 20 из работы [86]. Прибор может быть снабжён камерой для проведения исследований при высоких давлениях; такой метод называется *дифференциальной калориметрией при высоком давлении (pressurized differential scanning calorimetric test [PDSC])*.

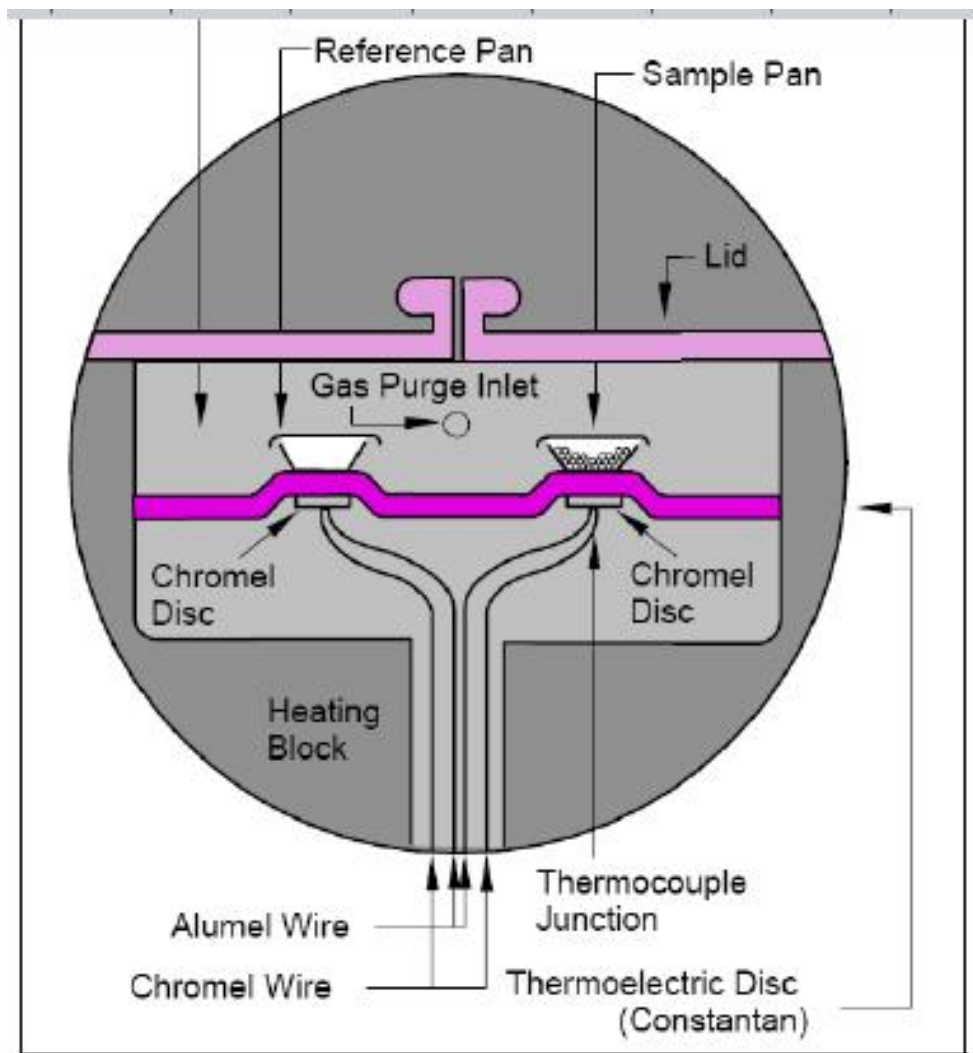


Рис. 20. Схема дифференциального сканирующего калориметра [86]

Как и термогравиметрия, метод используется для определения тех температурных интервалов, в которых нефть вступает в реакцию с закачиваемым кислородом, и для того, чтобы связать протекание реакции с определённой фракцией исследуемого образца. Часто эти два метода объединяют.

Калориметрия при различной скорости нагрева
(accelerating rate calorimeter test [ARC])

Упомянутые выше лабораторные методы применяются при сравнительно низких давлениях [37]. Для изучения кинетики экзотермических реакций при высоких давлениях (до 70 МПа) и в широком интервале температур (от 15 до 480 °С) в конце 1980-х годов разработан метод калориметрии при различной скорости нагрева (accelerating rate calorimeter test [ARC]) [37].

Этот вид калориметрии считается наиболее пригодным для исследования реакций в интервале от низкотемпературного до высокотемпературного окисления [37], хотя успешно используется и для изучения низкотемпературного окисления и пиролиза [86].

По результатам таких исследований можно определить: энергию активации, предэкспоненциальный коэффициент в уравнении реакции, порядок реакции.

Схема такого прибора показана ниже на рис. 21 [37, 86]. Прибор состоит из небольшой камеры (2–3 см в диаметре), в которую помещается образец, и в которой происходят исследуемые реакции. Камера помещается в калориметр и имеется возможность задавать различную начальную температуру камеры и давление внутри неё. При этом калориметр нагревается специальным нагревателем таким образом, чтобы поддерживать разность температур стенок камеры и калориметра практически равной нулю. Таким образом, реакции в камере протекают практически в адиабатических условиях, что и является основной задачей при конструировании и эксплуатации прибора.

Исследования начинаются при пластовой температуре. Температура камеры повышается до тех пор, пока не начнётся выделение тепла за счёт реакции. После этого управляют температурой калориметра, чтобы обеспечить адиабатические условия эксперимента. Измерения продолжают до тех пор, пока поток тепла не станет равным нулю. Регистрируются время,

температура на стенке камеры и давление внутри неё – до тех пор, пока идёт реакция.

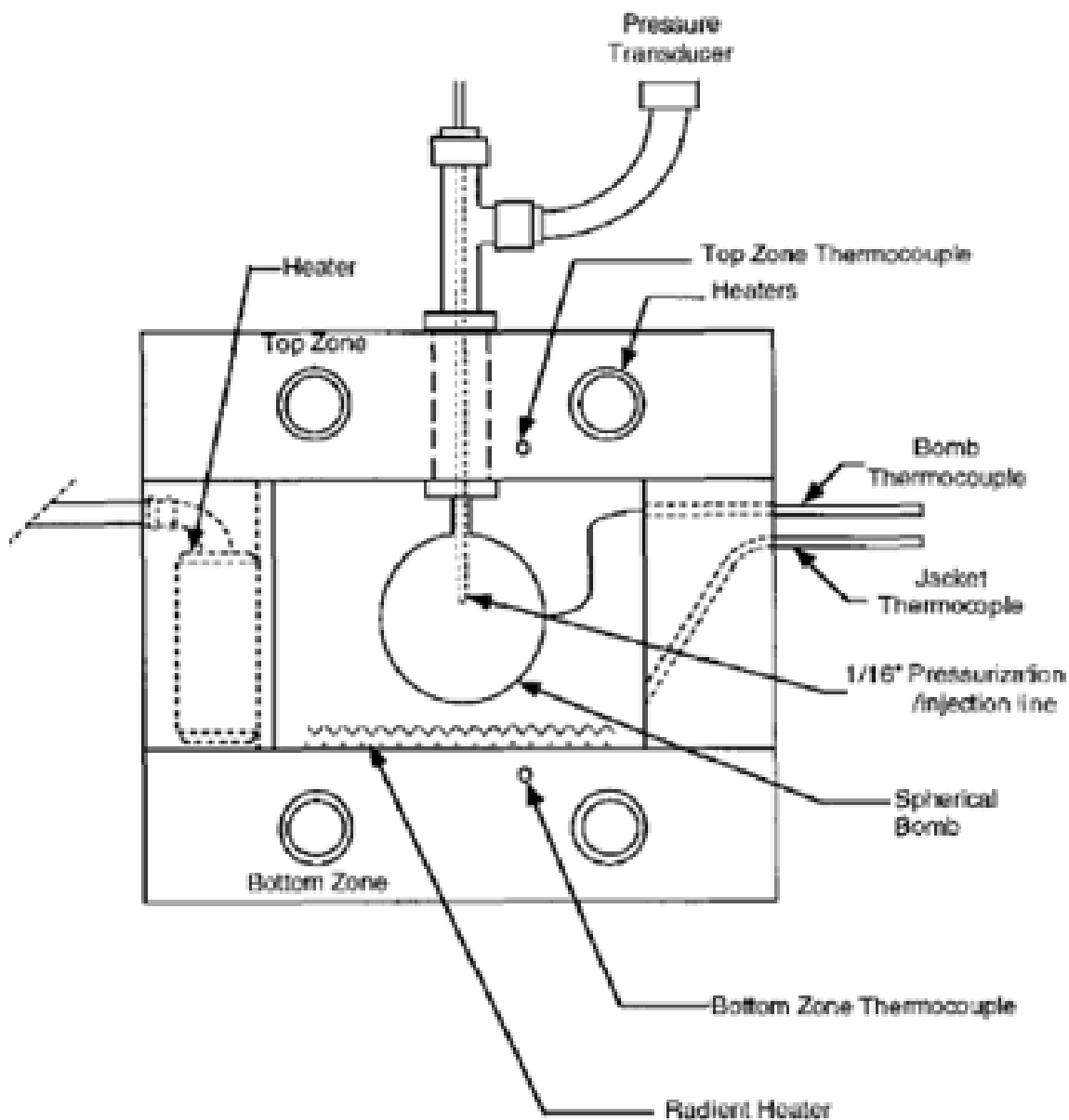


Рис. 21. Схема калориметра с различной скоростью нагрева [37, 86]

В описанном варианте прибор работает как закрытая система. Разработаны и применяются варианты подобной аппаратуры, позволяющие проводить исследования и при прокачке через исследуемый образец воздуха [37].

Метод ARC используется для определения зависимости интенсивности реакций окисления от температуры, условий воспламенения нефти, оценки

кинетических параметров и режимов протекающих реакций исследуемой нефти.

Рассматриваемый метод является сравнительно простым и позволяет оценить кинетические параметры реакций окисления в низкотемпературной области. Однако, согласно [37, 86] он не свободен от ряда ограничений, и рассматривается как сугубо качественный.

Метод анализа газообразных продуктов реакции (*effluent gas analysis [EGA]*)

В канадской научной литературе этот метод называют также *ramped temperature oxidation test [RTO]*. Метод заключается в помещении составного образца керна, или смеси молотого керна, с исследуемой нефтью в специально сконструированный небольшой химический реактор. Смесь нагревается по заданной программе и одновременно через реактор продувается воздух с заданным расходом [37, 86]. Поэтому такое исследование можно назвать и как изучение окисления в проточном реакторе, такой реактор в США называют «кинетической ячейкой» [*kinetic cell*].

В этом случае производят анализ продуктов, возникающих при окислении при различных заданных величинах: давления, температуры, состава и расхода закачиваемого газа; поэтому такие исследования и называют «анализом выходящих газов» [EGA] [104].

Для примера ниже приведено описание подобного химического реактора из работы [77], в которой наиболее подробно исследовались реакции пиролиза с SARA-фракциями нефти.

Эксперименты по пиролизу [77] выполнены на трубном реакторе из стандартной нержавеющей стали, который имел наружный диаметр 1.27 см и длину – 61 см. Распределение температуры по длине реактора контролировали в трёх точках термомпарами, помещёнными в специальный канал диаметра 0.32 см, расположенный вдоль оси реактора. Для создания

необходимой температуры горизонтально расположенный реактор помещали в электрическую печь, состоявшую из двух полуцилиндрических тепловых секций. Для поддержания равномерного по длине реактора распределения температуры, на концах реактора были расположены специальные независимые спиральные нагреватели. Чтобы избежать гравитационного разделения флюидов, реактор в процессе опыта вращали по и против часовой стрелки, практически на 360° , с частотой 3 оборота в минуту.

Поток газа на входе контролировали массомером; а для контроля давления в реакторе на выходе смонтирован специальный одноступенчатый регулятор.

Выходящие газы проходили через конденсор, помещённый в ванну с контролируемой температурой. Конденсат собирали в специальную вертикальную трубку и в дальнейшем анализировали на жидкостном хроматографе, а осушенный газ при атмосферном давлении и температуре поступал в газометр; состав газа анализировали с помощью газового хроматографа.

Реактор позволял проводить исследования до температуры 600°C и давления 2800 кПа.

Подобные же реакторы применялись и в других работах по изучению процессов при ВГ и ТГВ. Ряд более ранних конструкций подобных реакторов, сконструированных в университетах Стенфорда и Калгари, а также во Французском институте нефти, приведен в руководстве [37] и монографии [78].

Аналогичный реактор использовался, например, и в работе [85], схема которого приведена на рис. 22, а расшифровка обозначений на схеме дана в табл. 1. На рис. 23 приведена наиболее существенная часть установки – автоклав высокого давления.

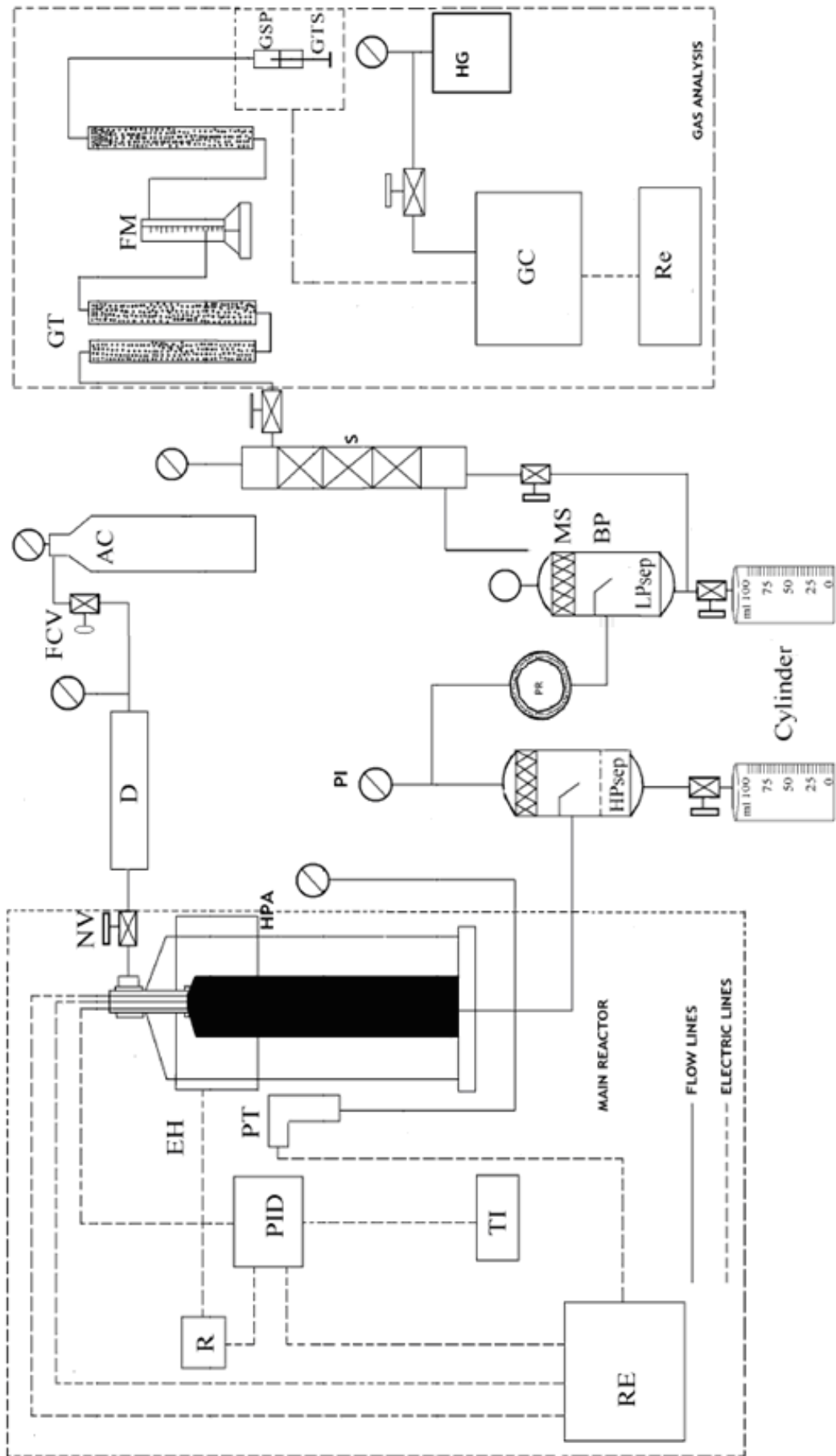
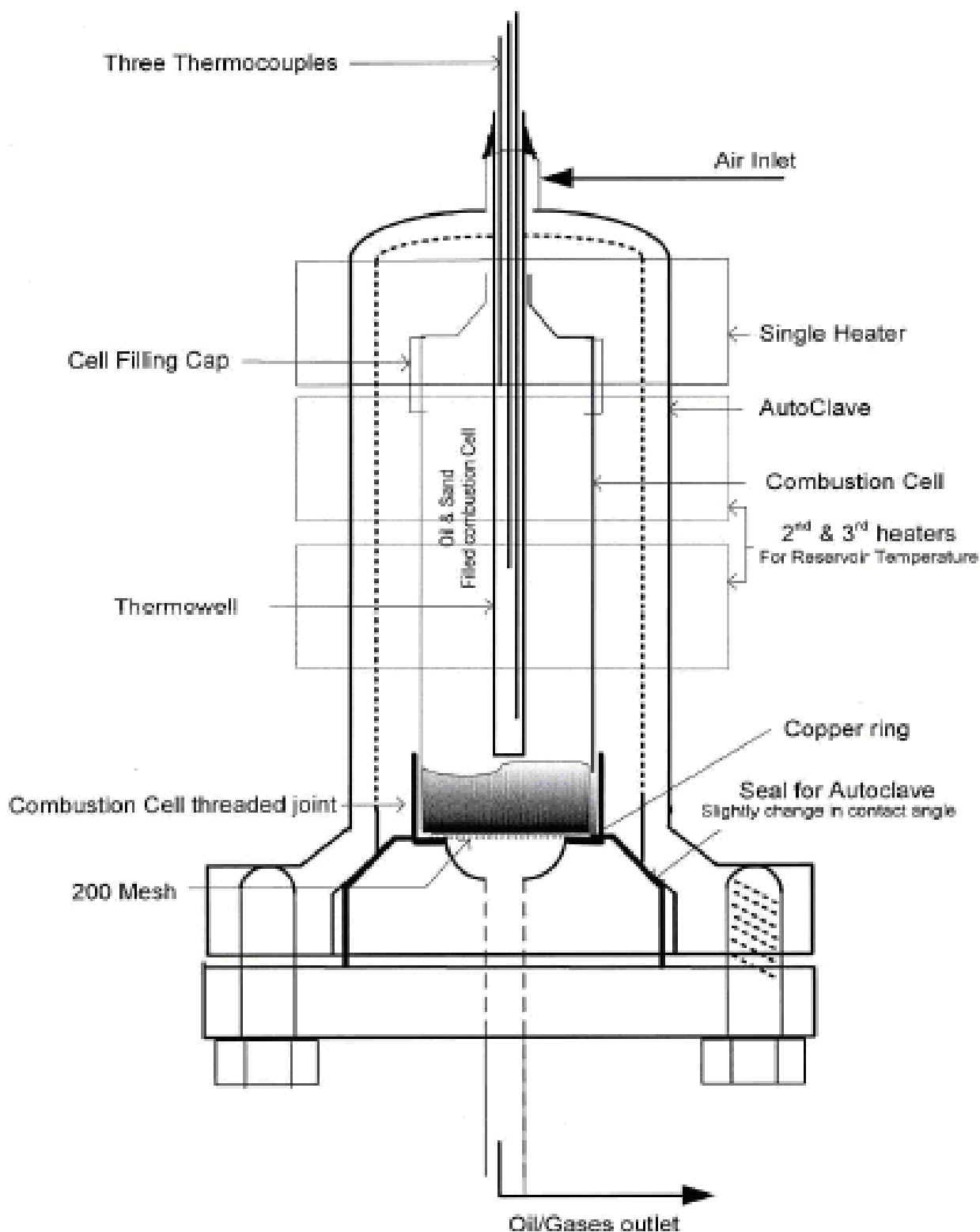


Рис. 22. Схема экспериментальной установки для изучения окисления нефти из работы [85]

Расшифровка оборудования на схеме рис. 22

№ п/п	Обозначение	Расшифровка
1	AC	Цилиндр для воздуха
2	FCV	Клапан управления потоком
3	PG	Манометр
4	D	Силикагель для осушки
5	NV	Игольчатый клапан
6	SF	Фитинги компании Swagelok
7	HPA	Автоклав высокого давления
8	HP Sep	Сепаратор высокого давления
9	PR	Регулятор давления
10	LP Sep	Сепаратор низкого давления
11	DP	Отклоняющие пластины
12	FM	Измеритель расхода
13	S	Проволочный газоочиститель
14	GT	Стеклянные трубы с адсорбентом
15	GSP	Точка отбора проб газа
16	GC	Газовый хроматограф
17	Re	Регистратор
18	HG	Генератор водорода
19	PT	Преобразователь давления
20	PID	Температурный процессор
21	TI	Цифровой температурный индикатор
22	RE	Перьевой бумажный регистратор
23	R	Выключатель



**Рис. 23. Конструкция автоклава высокого давления, применённого в работе [85]
для исследования реакций окисления нефти**

Обычно реактор, наполненный смесью керна и нефти, в течение часа прогревают при температуре 20–40 °С в потоке воздуха. Нагрев затем производят с заданным ростом температуры до заданной величины, а потом

выдерживают при данной температуре до конца эксперимента. Прокачку воздуха продолжают до тех пор, пока концентрации образующихся газов не стабилизируются [37].

Часто для сравнения используют и второй реактор, который заполняют только сухим керном, нагревая по той же программе, что и исследовательский. Сравнивая кривые, получаемые в двух реакторах, выделяют результат окисления только в нефти [37].

Ввиду незначительных размеров, конструирование подобных реакторов не требует ни значительных затрат, ни значительных площадей, хотя, безусловно, необходима самая тщательная их конструктивная и методическая проработка.

Установки для лабораторного моделирования всех процессов извлечения нефти из пласта

Установки более сложные, чем указанные реакторы, и несколько больших размеров, применяются для натурального моделирования вообще процессов вытеснения нефти из пласта, в том числе, и внутрипластового горения. Подробный обзор таких установок приведен в работе [139], в которой для ВГ и ТГВ кратко описано более 10 подобных лабораторных устройств. Для полноты изложения приведём схему и краткое описание одной из таких установок 1987-1988 гг.

Основной узел установки, модель для изучения процесса внутрипластового горения [139], состояла из кожуха – толстостенной трубы внутренним диаметром 170 мм, при толщине стенки 10 мм. Внутри кожуха размещалась тонкостенная труба – кернодержатель, имевший длину 1500 мм, внутренний диаметр 94 мм, толщину стенки, равную 0.8–0.9 мм. Межтрубное пространство заполнено асбестоцементными кольцами. За пределами кожуха кернодержатель продолжает запальное устройство, состоящее из лишённой теплоизоляции трубы, на которой размещён электронагреватель.

Система подачи воздуха включала в себя компрессор, ресиверные баллоны высокого давления и регулятор давления и обеспечивала подачу воздуха при давлениях от 0 до 10 МПа.

К модели подсоединена установка для равномерной или импульсной подачи воды в кернодержатель при рабочих давлениях от 0 до 30 МПа и расходах от 10^{-3} до $1.0 \text{ см}^3/\text{сек}$. Подаваемые воздух и вода смешивались в гребёнке перед входом в модель.

На выходе модели располагалась система сепарации, состоявшая из обогреваемого сепаратора, рассчитанного на давление до 20 МПа, конических ловушек, сбросовых вентилей и мерных ёмкостей. Осушенный с помощью этой системы газ поступал в сепаратор низкого давления.

Измерение состава продуктов на выходе осуществляли хроматографом и газоанализатором, анализируя количество O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 .

Установка включала систему контрольно-измерительной аппаратуры, контролирующей давление и температуру в разных точках установки, а также регулирующие давление и расход вентили.

В процессе опыта регистрировали расход воздуха и концентрацию в нём кислорода, расход воды, давление на входе и выходе, изменение температуры во времени в точках установки термопар, данные анализа выходящих продуктов, динамику добычи нефти и воды.

Принципиальная схема этой установки показана на рис. 24, а расшифровка обозначений на этом рисунке дана ниже в табл. 2.

Измерения на подобных установках очень важны для калибровки всей системы моделирования, включая моделирование фазовых состояний пластовой системы, переноса массы, механизма вытеснения, передачи тепла, химических реакций [37, 78]. Однако проведение подобных исследований - дело достаточно дорогое и трудозатратное. Для иллюстрации приведём в табл. 3 сравнение стоимостей и трудозатрат [37] для экспериментов с помощью небольших калориметров и описанных выше установок, типа показанной на рис. 24.

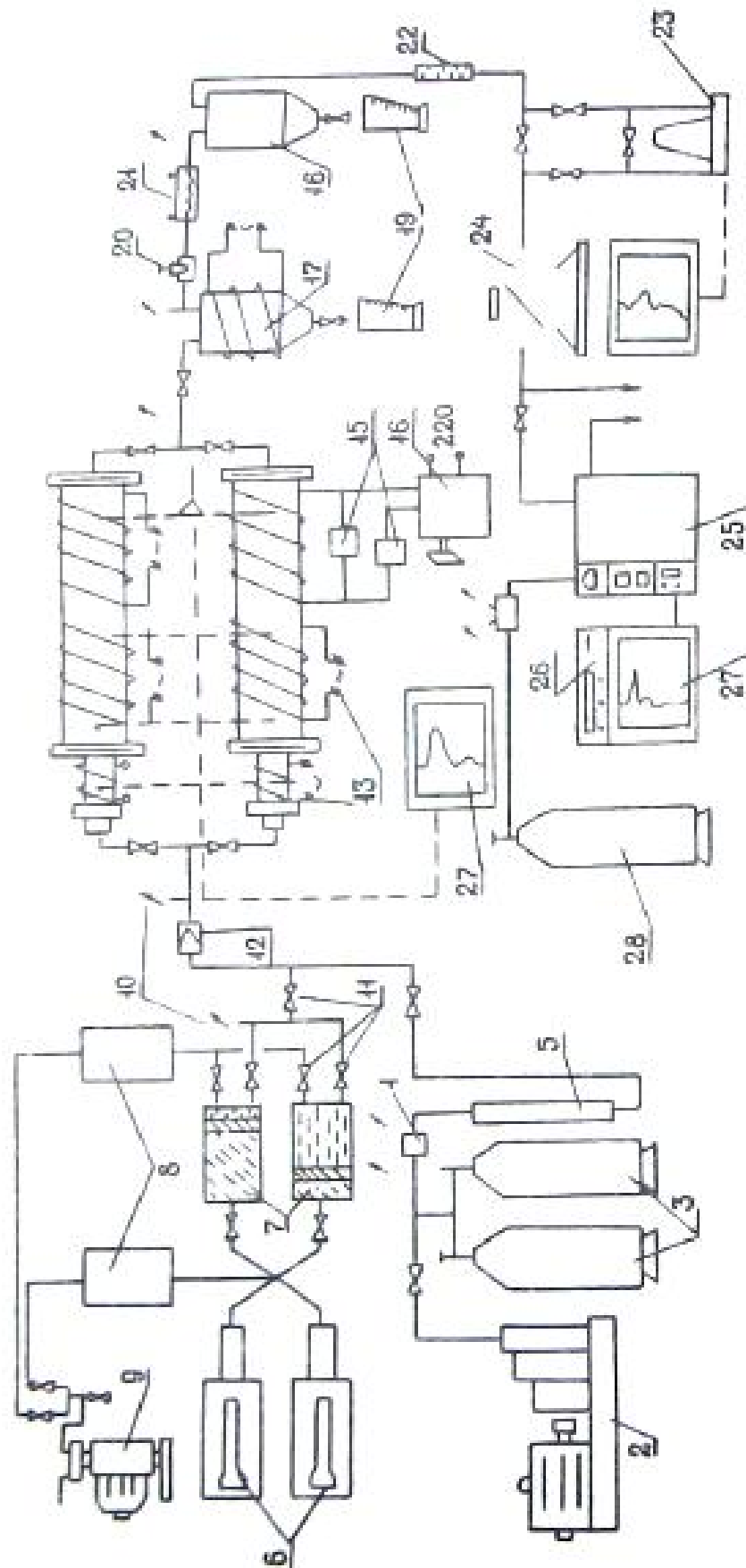


Рис. 24. Пример установки для лабораторного моделирования процессов извлечения нефти из пласта [139]

Расшифровка оборудования на схеме рис. 24

Номер на рис. 24	Оборудование
1	Модели пласта
2	Компрессор высокого давления
3	Баллоны воздушные
4	Регулятор давления
5	Масляный фильтр
6	Прессы
7	Контейнеры
8	Ёмкости
9	Вакуумный насос
10	Манометры образцовые
11	Вентили
12	Обратный клапан
13	Нагреватели
14	Термопары
15	Электроизмерительные приборы
16	Автотрансформатор
17	Сепаратор высокого давления
18	Сепаратор низкого давления
19	Мерник
20	Регулятор давления
21	Холодильник
22	Осушитель
23	Дифференциальный манометр
24	Газовый счётчик
25	Хроматограф
26	Интегратор
27	Потенциометр
28	Баллон аргоновый

Сравнение затрат на калориметрические и натурные исследования
при ВГ и ТГВ [37]

Показатель	Установка натурального моделирования	Калориметрия
Капитальные затраты, тыс. \$ в ценах 1987 г	500-1000	75-150
Потребная площадь, м ²	9.3-27.9	1.0-1.4
Операционные затраты, тыс. \$ в ценах 1987 г	10-50	0.2-0.5
Керновый материал, грамм	3000-5000	2-3
Человеко-часы	300-500	30-50

Очевидно, что для изучения химических реакций упор должен быть сделан на калориметрию и небольшие проточные химические реакторы (RTO). Эксперименты натурального типа вряд ли могут быть многочисленны и должны быть тщательно спланированы и нацелены на решение ключевых вопросов технологии ВГ и ТГВ.

7. Примеры моделирования комплекса химических реакций с использованием формальных псевдокомпонентов нефти

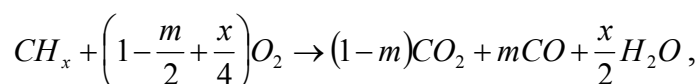
Для того чтобы дать представление о применяемых моделях реакций, рассмотрим ряд опубликованных результатов, различающихся как выбором жидких и газообразных компонентов пластовых флюидов, так и систем уравнений реакций.

Прежде всего, здесь возможно несколько вариантов, различающихся детальностью разделения жидкой фазы.

Однокомпонентная модель жидких углеводородов

В значительной части работ по изучению кинетики окисления и пиролиза нефти, сама нефть рассматривается как один жидкий компонент. Эта модель чаще всего принимается при лабораторных экспериментах, в которых изучаются, в первую очередь, реакции горения нефти, т.е. высокотемпературное окисление.

Обычно в однокомпонентной модели нефти её окисление описывается одной реакцией. Например, полное высокотемпературное горение нефти в проточном реакторе можно записать в виде [37, 78,85, 86]:



где m - измеренное отношение количества CO и $(CO+CO_2)$ в выходящих газах горения (в мольных %):

$$m = \left[\frac{CO}{CO + CO_2} \right],$$

а величина x - вычисляется по экспериментально определяемому содержанию различных газов на входе и выходе лабораторной установки (в мольных %):

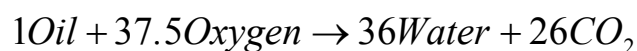
$$x = 4 \left[\frac{\left(\frac{O_{2i}}{N_{2i}} \right) N_{2P} - \left(O_{2P} + CO_2 + \frac{CO}{2} \right)}{(CO_2 + CO)} \right],$$

где величины в правой части – количества различных газов (в мольных %): O_{2i} – кислорода на входе установки, N_{2i} – азота на входе установки, N_{2P} – азота на выходе установки, $O_{2P} = 100 - CO - CO_2 - N_{2P}$.

При высокотемпературном окислении величина x лежит в интервале от 0.5 до 2, более высокие значения свидетельствуют о заметной роли низкотемпературного окисления [104].

Такое уравнение позволяет оценить и количество выделяемого тепла за счёт высокотемпературного окисления [78].

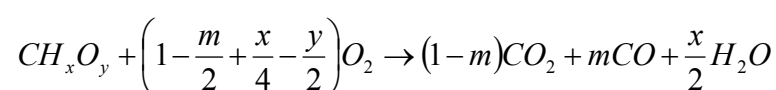
При моделировании разработки методом ВГ участка месторождения Balot в Индии для нефти вязкости 150-300 сПз и плотности 0.9659 г/см³ принято следующее уравнение высокотемпературного окисления [115]:



Вид данного уравнения и тепловыделение были установлены на основании данных калориметрии (DSC+TGA). Согласно этим же данным в конкретной исследованной нефти вклад низкотемпературного окисления был незначителен. Данные о составе нефти отсутствуют. Впоследствии эта реакция подставлялась в численную модель и проверялась на совпадение с экспериментом по горению нефти в «трубе горения».

Если в однокомпонентной модели учитывается и низкотемпературное окисление, то рассматривают две параллельные реакции (рис. 25 [85]).

При таком рассмотрении высокотемпературное окисление (горение) кислородсодержащих соединений в нефти можно описать следующим уравнением [85]:



где величины m , x и y определяются по измерениям количества газов на входе и выходе установки.

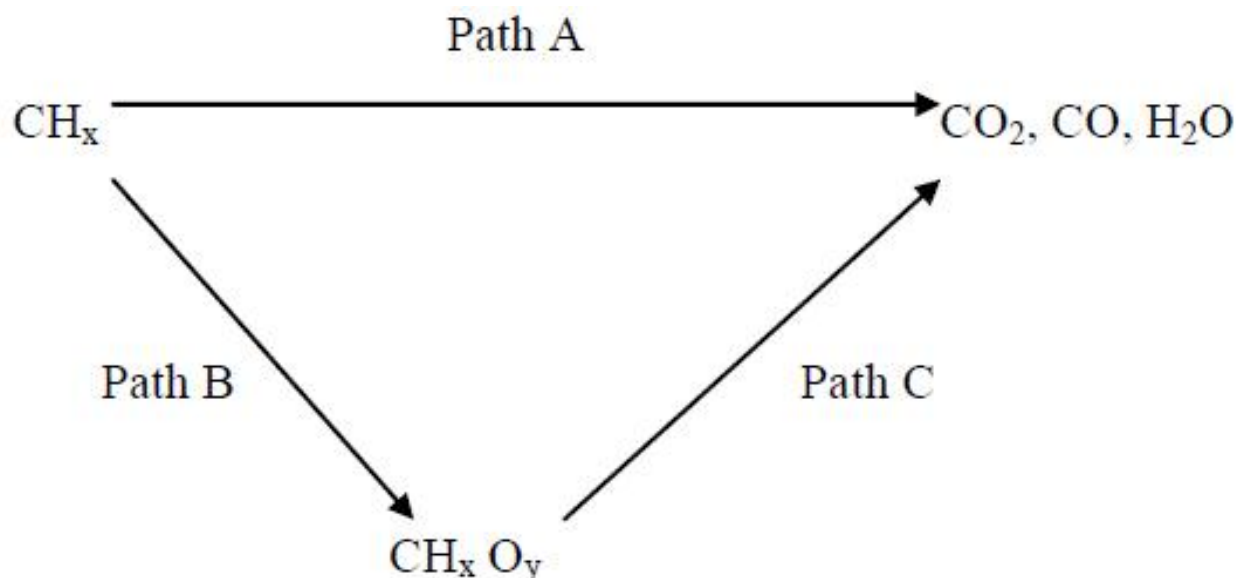
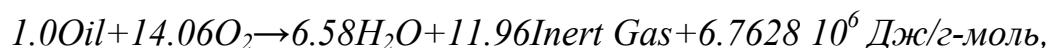


Рис. 25. Схема параллельных реакций высокотемпературного (А) и низкотемпературного окисления (В + С) [85]

Такие уравнения являются сильно упрощёнными, так как не учитывают низкотемпературные реакции окисления, влияние катализаторов и реакции соединений самого скелета, и т.д., и т.п. [104].

В работе [112] для исследованной нефти с молекулярной массой, равной 156.7, принята реакция горения в виде:



причём молекулярная масса псевдокомпонента «Инертные газы» принята равной 40.8. Однако, никаких данных о параметрах нефти не приведено.

Практически во всех случаях для скоростей анализируемых реакций используется формула Аррениуса [37, 78, 82, 83, 85, 86, 103, 104, 111, 112, 113], параметры которой (предэкспоненциальный множитель, энергия активация и порядки реакции по отношению к реагентам) определяются из результатов измерений по стандартным методикам [37, 78, 82, 83, 85, 86, 103, 104, 111, 112, 113].

При горении порядок реакции по отношению к топливу часто близок к единице, а по отношению к потребляемому кислороду – меняется от 0 до 2, но чаще лежит в интервале 0.5–1 [104].

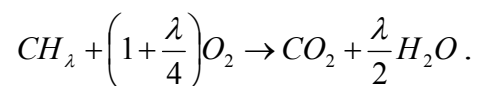
Число опубликованных результатов подобных экспериментов исчисляется десятками. Например, в работе [85] приведена далеко не полная сводка данных, включающая 20 аналогичных работ, и они до настоящего времени постоянно проводятся при подготовке каждого проекта ВГ и ТГВ [37, 38, 84, 85, 86, 113].

Хотя такое рассмотрение является достаточно упрощённым, для оперативных качественных оценок оно применяется и при термогидродинамическом моделировании [102] в межскважинном пространстве, и при анализе экспериментов по горению смеси нефти и породы в длинных (до 10 м) «трубах горения» [104].

В статье Пергамент А.Х. с сотрудниками [120] баженовская свита рассматривалась, как среда, состоящая из низкопроницаемой и микротрещиноватой хорошо проницаемой породы. По хорошо проницаемой части породы фильтруются три фазы:

- нефть, которая предполагалась состоящей из углеводородов CH_λ и CO_2 ;
- газ, состоявший из O_2 , N_2 , CO_2 , паров воды;
- жидкая вода с растворённым в ней CO_2 .

При контакте углеводорода и кислорода происходит мгновенная реакция окисления, сопровождающаяся выделением тепла, и описываемая упрощённым уравнением горения углеводородов:



Столь простое описание химических превращений обусловлено тем, что задачи работы были чисто гидродинамические и вычислительные, корректное описание химических превращений нефти не являлось целью данной работы.

Фактически однокомпонентная модель нефти принята и в диссертации Ямбаева М.Ф. [51]. Формально было введено три жидких компонента нефти:

- *LO (Light Oil)* – легкие углеводородные фракции C_1 - C_5 ,

- *MO (Middle Oil)* – средние углеводородные фракции C_6-C_{13} ,
- *HO (Heavy Oil)* – тяжелые углеводородные фракции C_{14+} ,

и два газовых; компонентный состав нефти приведен в табл. 4.

Итого в пласте было представлено восемь компонентов:

- *LO (Light Oil)*;
- *MO (Middle Oil)*;
- *HO (Heavy Oil)*;
- O_2 (Кислород);
- N_2 (Азот);
- CO_2 (Диоксид углерода);
- CO (Монооксид Углерода);
- H_2O (Вода).

Таблица 4

Компонентный состав пластовой нефти в работе [51]

Наименование	Содержание, %	Молекулярная масса, г/моль
CO_2	1.04	44.01
N_2	0.45	28.02
<i>LO</i>	52.24	27.1
<i>MO</i>	37.77	115.0
<i>HO</i>	8.50	283.2
Всего	100.0	84.6

Поскольку *apriori* было принято, что температура пласта при ТГВ будет ниже температуры высокотемпературного окисления, то реакции с компонентом *HO* не учитывали. Введённый псевдокомпонент *LO* имеет молекулярную массу, меньшую молекулярной массы пентанов (72.14 г/моль), на этом основании было предположено, что непосредственно в зоне окислительных реакций он будет полностью отсутствовать. При таких предположениях остаётся окисление только одного компонента – «средней нефти» *MO*, и принята одна реакция низкотемпературного окисления в следующем виде:



Однако таким относительно простым уравнением процесс окисления даже однокомпонентной нефти при сравнительно низких температурах может быть описан далеко не всегда.

Так, например, было проведено экспериментальное исследование окисления смеси нефти (вязкость 41 мПа*с) с водой для одного из крупных нефтяных месторождений в интервале температур 110–180 °С, с применением герметичного химического реактора и определением потребления кислорода по падению его парциального давления (по данным А.А. Боксермана). Экспериментальная зависимость количества потреблённого кислорода от времени имела сложный, S-образный, вид. Наблюдался период индукции окисления (период продолжительностью τ), т.е. период между смешением реагентов и началом реакции. Последнее качественно согласуется с индукцией процессов горения лёгких фракций нефти [121, 122]. После периода индукции начиналось «быстрое» окисление, которое сменялось крайне медленным потреблением кислорода. При этом на участке «быстрого» окисления потреблялось основное количество кислорода – от 30 до 90%, в зависимости от температуры.

Как длительность периода индукции τ , так и скорость «быстрого» окисления V_{max} описывались в данном эксперименте формулой типа Аррениуса.

В зависимости от температуры период индукции составлял от 1 до 7 суток.

Скорее всего, такой результат связан с наличием в нефти значительного количества лёгких, интенсивно испаряющихся фракций и проведением исследований при сравнительно низких температурах, когда реакции с участием более тяжёлых фракций имеют подчинённое значение и значителен вклад реакций в газовой фазе.

Следует, однако, помнить, что при численном моделировании разработки рассматривается период освоения месторождения в несколько десятков лет, и шаг по времени всегда много больше указанных периодов

задержки в несколько дней. Поэтому представляется, что в первом приближении этим тонким эффектом можно пренебречь, и включать его в расчёт при необходимости, если численные и натурные эксперименты покажут его значимость для оценки распределения температур в пласте.

Многокомпонентные модели жидких углеводородов

1. Дальнейшим логическим шагом в стремлении более корректно описать происходящие при ТГВ процессы было использование двух компонентов жидких углеводородов – «лёгкой» и «тяжёлой» нефти [116]. Этот подход усовершенствован в работе [117], в которой предусмотрено наличие: а) до 4-х фаз (вода, нефть, газ и твёрдый кокс), б) произвольного числа компонентов (в том числе, «лёгкой» и «тяжёлой» нефти), в) наличие любых реакций между компонентами с любым количеством реагентов в каждой из них. При этом скорости реакций описываются формулой Аррениуса. Величины энергий активации, предэкспоненциальных множителей, порядков реакций, энтальпий задаются в исходных данных.

Основной задачей работы было создание вычислительного алгоритма для подобных расчётов. Способ разбиения на компоненты, методика получения информации о протекающих реакциях, их характеристиках были вне рамок данной статьи.

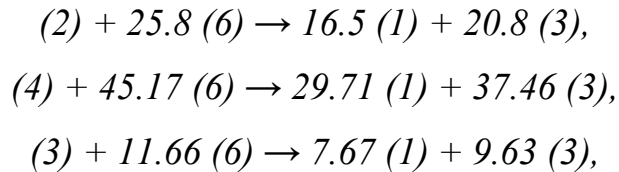
Было проведено сопоставление результатов численного расчёта с результатами двух экспериментов на «трубах горения», выполненных другими авторами.

В первом эксперименте изучалось влажное горение лёгкой нефти вязкости 2.8 мПа*с в трубе длиной примерно 1.8 м. Автор работы [117] на основании имевшихся данных анализа нефти, использованной в [101], и газов горения, ввел 6 компонентов:

1. H_2O , молекулярная масса 18,
2. C_{20} , молекулярная масса 282.6,

3. Газы: ($N_2 + CO_x$), молекулярная масса 32,
4. $C_{32} + C_{47}$, молекулярная масса 508.9,
5. $C_6 + C_8 + C_{12}$, молекулярная масса 131.4,
6. O_2 , молекулярная масса 32.

Для этих компонентов выписаны следующие реакции окисления и горения:



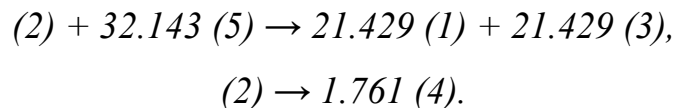
где скобки обозначают номера соответствующих компонент.

Возможность корректно описать процесс влажного горения проверялась в [117] на результатах ещё одного эксперимента с нефтью вязкости 2900 мПа·с [118].

В этом случае вводилось 5 компонентов:

1. H_2O , молекулярная масса 18,
2. Тяжёлая нефть, молекулярная масса 300,
3. Газы – ($N_2 + CO_x$), молекулярная масса 32,
4. Лёгкая нефть, молекулярная масса 170.3,
5. O_2 , молекулярная масса 32.

Для этих компонентов выписаны две реакции - окисления и крекинга:



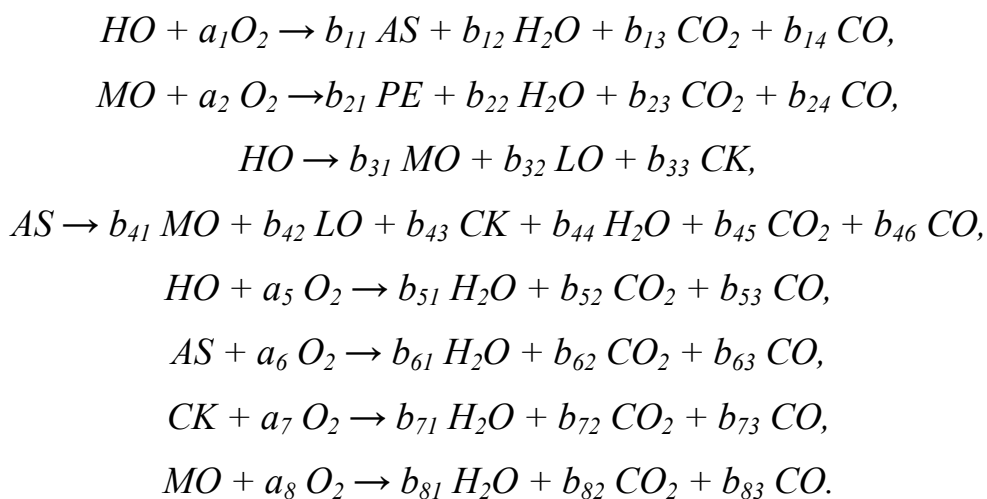
В конечном счёте, автору работы [117] удалось достаточно убедительно продемонстрировать, что с помощью разработанного алгоритма и программы удаётся корректно описать происходящие при внутрислоевогорении: а) скорость распространения фронта горения, б) временные и пространственные профили температур, в) иные характеристики ВГ.

Но методика выделения отдельных фракций и формулировки уравнений происходящих реакций окисления, горения, крекинга осталась вне рамок этой, ставшей уже классической, работы.

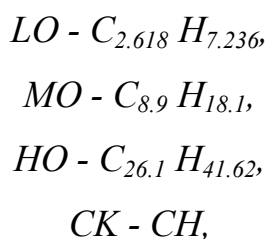
2. В работе [114] декларируется создание методики и программы построения модели химических превращений нефти (МХП) по данным дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления. Для одного из образцов нефти приводится найденная по данной методике система химических уравнений для введённых компонентов, их условные брутто-формулы, энергии активации соответствующих реакций.

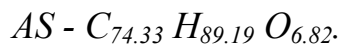
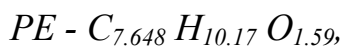
Ни способ введения указанных компонентов, ни характеристики использованной нефти, ни характеристики алгоритма анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления в статье [114] не раскрываются.

Полученная система уравнений схематично выглядит следующим образом (*HO* – тяжёлая нефть, *MO* – средняя нефть, *LO* – лёгкая нефть, *AS* – асфальтены, *PE* – пероксиды, *CK* – кокс):



Для исследованной нефти были получены следующие условные брутто-формулы компонентов:





В работе приведены соответствующие таблицы коэффициентов реакций и энергий активации.

Недостатком такого подхода, как и многих других работ, является то, что все компоненты – тяжёлая нефть, средняя нефть, лёгкая нефть и т.д. – определяются чисто формально, в данном случае – только из анализа кривых калориметрии, причём алгоритм такого анализа в работе не раскрывается.

3. В работе [91] приводятся результаты моделирования реакций пиролиза и окисления нефти для одного из нефтяных месторождений.

В модели для нефти было принято 8 компонентов:

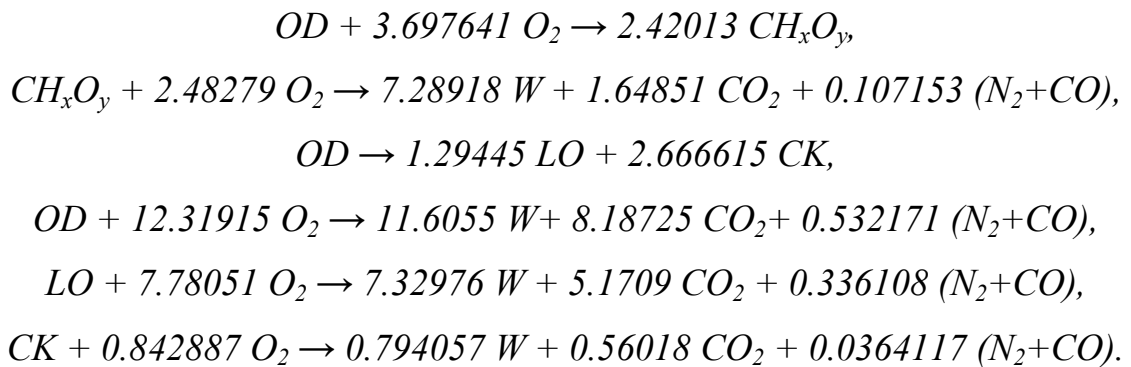
1. OD (нелетучая нефть);
2. GS (растворённый в жидкости газ);
3. LO (летучая нефть);
4. O_2 (кислород);
5. (N_2+CO) (азот+монооксид углерода);
6. CO_2 (диоксид углерода);
7. W (вода).
8. CH_xO_y (гидрооксиды);
9. CK («кокс» или, точнее, остаточное топливо для горения).

Компонент OD представляет собой дегазированную начальную нефть, которая в описанном случае имела молекулярную массу 190. Оба компонента начальной нефти - OD и GS - выбирались на основе кривых объёмного коэффициента и газонасыщенности, а также молекулярной массы дегазированной нефти. Азот и окись углерода объединены в один компонент для сокращения числа компонентов. Способ введения компонента LO не указан.

Для определения количества и вида уравнений химических реакций, возникающих в пласте при закачке воздуха, использовался модуль Builder, входящий в пакет CMG STARS. Кинетические параметры этих реакций были

дополнительно скорректированы на основе результатов экспериментальных исследований; но характер проведенных экспериментов и методика корректировки не приведены.

Со ссылкой на имеющиеся общие представления о характере химических реакций при ВГ и ТГВ, сформулирован следующий набор уравнений реакций:



Первые две реакции описывают двухступенчатый процесс низкотемпературного окисления нелетучей нефти; третья – процесс её термического крекинга; четвёртая – горение нелетучей нефти; пятая – горение летучей нефти; шестая – горение кокса.

Энтальпия указанных реакций была скорректирована с учётом усреднённой кривой тепловыделения (см., например, рис. 12) так, чтобы максимальный тепловой эффект реакций окисления достигался при 220 °С. Определенная таким образом величина принималась в качестве теплового эффекта при окислении *OD* и *LO*. Для реакции окисления кокса тепловой эффект был принят на уровне 573.6 кДж/моль O_2 .

Были оценены и кинетические параметры сформулированных реакций (см. табл. 5).

Однако предварительные расчеты показали, что время счета при этом составляло более 300 часов, что не позволяло использовать систему из 6 реакций для проведения адаптации и многовариантных расчетов технологических показателей. Поэтому шесть химических реакций были заменены одной, обведённой в табл. 5 жирными линиями. Её стехиометрические коэффициенты и кинетические параметры подбирались

таким образом, чтобы в условиях рассмотренного пласта количество выделяющейся энергии, углекислого газа, углеводородного газа и легкой нефти соответствовало результатам, получаемым в модели с шестью реакциями.

Таблица 5

Кинетические параметры реакций для одной из нефтей [91]

№	Реакция	T_{\max} , °C	Предэкспонен- циальный множитель	Энергия активации, Дж/моль
1	$Oil + 3.697641 \text{ Oxygen} \rightarrow 2.42013 \text{ CH}_x\text{O}_y$	600	$2.4761 \cdot 10^{11}$	56610.1
2	$CH_xO_y + 2.48279 \text{ Oxygen} \rightarrow 7.28918 \text{ Water} + 1.64851 \text{ CO}_2 + 0.107153 \text{ (N}_2\text{+CO)}$	264	$3.35619 \cdot 10^{10}$	87719.8
3	$Oil \rightarrow 1.29445 \text{ LightOil} + 2.666615 \text{ Coke}$	420	10^{11}	159293
4	$Oil + 12.31915 \text{ Oxygen} \rightarrow 11.6055 \text{ Water} + 8.18725 \text{ CO}_2 + 0.532171 \text{ (N}_2\text{+CO)}$	300	$2.47610 \cdot 10^8$	102928
5	$Light \text{ Oil} + 7.78051 \text{ Oxygen} \rightarrow 7.32976 \text{ Water} + 5.1709 \text{ CO}_2 + 0.336108 \text{ N}_2\text{+CO}$	260	$2.48832 \cdot 10^7$	85645.1
6	$Coke + 0.842887 \text{ Oxygen} \rightarrow 0.794057 \text{ Water} + 0.56018 \text{ CO}_2 + 0.0364117 \text{ N}_2\text{+CO}$	420	10^{14}	159293
Об об ще нис	$Oil + 12.31915 \text{ Oxygen} \rightarrow 11.6055 \text{ Water} + 8.18725 \text{ CO}_2 + 0.532171 \text{ (N}_2\text{+CO)}$	300	$2.47610 \cdot 10^8$	102928

Как и большинству описанных выше исследований, данной работе, при всей её тщательности, присущ существенный недостаток – вводимые компоненты и формулируемые реакции представляются чисто виртуальными, совершенно абстрактными, фактически определяемыми только по некоторым конечным показателям всего сложного процесса химического и физического превращения нефти. Такой упрощённый подход предназначен только для того, чтобы получить более-менее разумные количества тепла и концентраций лишь некоторых конечных продуктов горения. Именно это и позволило в данном конкретном случае многообразие

происходящих с нефтью реакций свести всего к одной, по существу – полному сгоранию нелетучей нефти.

4. В работе [126] численно моделировались несколько вариантов МУН, включая ТГВ, для месторождений лёгкой нефти в Северном море. Начальное пластовое давление равнялось 44.4 МПа, пластовая температура 99 °С, пористость породы - 23%, начальная водонасыщенность - 34%, толщина пласта – 24 м, латеральная проницаемость равнялась 60–500 мД, отношение вертикальной и латеральной проницаемости составляло от 0.1 до 0.5.

Рассматривались два состава нефтей: «А» – нефть, находящаяся вблизи точки кипения, и «В» – находящаяся вдали от критической точки.

Проведено компонентное разложение начальных составов нефтей, основанное на уравнениях состояния, в результате которого было выделено 19 компонентов. Однако время счёта при таком числе компонентов превосходило разумную величину, и начальная нефть была представлена гораздо меньшим числом псевдокомпонентов.

Нефть «А» представляли в виде смеси трёх псевдокомпонентов: CH_4 , $C_2 - C_6$ (лёгкая нефть), C_{7+} (тяжёлая нефть). Нефть «В» - «тяжёлая нефть» - разделили на два псевдокомпонента: $C_7 - C_{10}$ и C_{10+} .

Доли псевдокомпонентов подбирались так, чтобы давление в точке кипения и газовый фактор соответствовали экспериментальным значениям для выбранных реальных лёгких нефтей.

В число компонентов также включались:

1. CO_2 , поскольку он, возникая в результате химических реакций, растворяется в нефти и существенен для моделирования смешивающегося вытеснения,
2. N_2 , поскольку он содержится в закачиваемом воздухе, растворяется в нефти и существенен для моделирования смешивающегося вытеснения,
3. CH_4 , ввиду его значительной роли в распределении фаз,

4. CO , так как он возникает в результате химических реакций и может вступать в реакцию с CO_2 ,
5. вода,
6. «кокс», как топливо для горения.

Для иллюстрации параметры сконструированных псевдокомпонентов нефтей, а также псевдокомпонентный состав нефти «А» и нефти «В» приведены в табл. 6-8.

Таблица 6

Параметры псевдокомпонентов нефтей из работы [126]

Псевдо-компонент	H_2O	C_{7+}	C_2-C_6	CH_4	N_2	CO_2	O_2	CO
Мол. вес	18	203.37	46.76	16.04	28	44.01	32	28.01
Критическое давление, КПа	22054.95	1331.7	4266.6	4587.77	3399.8	7384.3	5042.8	3499.1
Критическая температура, °К	647.3	987.0	369.2	190.6	126.2	304.2	154.6	132.9

Таблица 7

Псевдокомпонентный состав нефти «А» из работы [126]

Псевдо-компонент	H_2O	CH_4	C_2-C_6	C_{7+}	CO_2	N_2	O_2	CO
Мольная доля	0.0	0.5072	0.2456	0.2184	0.0242	0.0046	0.0000	0.0

Таблица 8

Псевдокомпонентный состав нефти «В» из работы [126]

Псевдо-компонент	H_2O	CH_4	C_2-C_6	C_7-C_{10}	C_{10+}	CO_2	N_2	O_2	CO
Мольная доля	0.0	0.4081	0.2668	0.1444	0.1712	0.0036	0.0059	0.0	0.0

Плотность фракции «тяжёлой нефти» оценена равной 0.797 г/см^3 , молекулярная масса – 209.5, отношение концентраций Н/С оценено в 1.65. По величинам молекулярных масс, критических давлений и температур, а также фактора асимметрии, для всех фракций были рассчитаны величины: критических давлений и температур, коэффициентов термического

расширения, сжимаемостей жидкости, теплоёмкости газов и теплоты испарения.

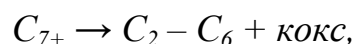
Система химических реакций включала термокрекинг тяжёлой нефти и прямое окисление: газового компонента, лёгкой и тяжёлой нефтей, кокса.

Авторы работы [126] отказались от использования не прямых схем окисления, включающих крекинг и последующее горение кокса. В качестве обоснования указано, что при численном моделировании использовались достаточно большие размеры счётных блоков (со стороны около 70 метров), намного превосходящие протяжённость узкого фронта окисления (горения), составляющую несколько десятков сантиметров в направлении закачки воздуха. Поэтому авторы работы [126] сочли нереалистичным более точное моделирование реакций, происходящих на фронте и в примыкающих к нему зонах пласта. **Следует отметить, что в работе [124] этот довод оспаривается, и утверждается, что корректное описание химических реакций является важнейшим условием для разумного предсказания технологических показателей независимо от различий пространственного масштаба гидродинамических и химических процессов.**

Кроме того, предполагалось, что в рассматриваемых условиях реакции высоко- и среднетемпературного окисления преобладают по сравнению с низкотемпературным окислением.

Для моделирования высоко- и среднетемпературного окисления использовались 7 реакций, схемы которых приведены ниже:

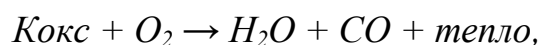
1. Крекинг тяжёлой нефти на лёгкую нефть и кокс



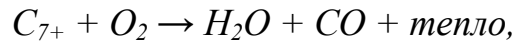
2. Крекинг тяжёлой нефти на газ и кокс



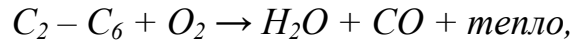
3. Горение кокса



4. Горение тяжёлой нефти



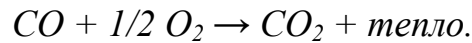
5. Горение лёгкой нефти



6. Горение углеводородных газов



7. Горение СО



Стехиометрические коэффициенты реакций были оценены из баланса каждой из масс водорода, кислорода и углерода и для иллюстрации приведены в табл. 9.

Таблица 9

Стехиометрия реакций

высоко- и среднетемпературного окисления нефти из работы [126]

№	Стехиометрия
1	$C_{14.39}H_{23.75} \rightarrow 0.20 C_{3.12}H_{8.51} + 13.75 C_2H_6$
2	$C_{14.39}H_{23.75} \rightarrow 0.2 C_{3.14}H_{8.51} + 13.75 CH_{1.6}$
3	$CH_{1.6} + 0.9 O_2 \rightarrow 0.8 H_2O + CO$
4	$C_{14.39}H_{23.75} + 13.13 O_2 \rightarrow 11.87 H_2O + 14.3949 CO$
5	$C_{3.11}H_{8.51} + 3.68 O_2 \rightarrow 4.25 H_2O + 3.11 CO$
6	$CH_4 + 1.5 O_2 \rightarrow 2 H_2O + CO$
7	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$

Теплотворная способность веществ во всех реакциях горения была вычислена по энергии связей, а затем скорректирована и окончательно принята равной 46.5 МДж/кг для всех реакций горения. Количество теплоты, выделяемое при реакциях крекинга (№№ 1 и 2), оказалось столь малым, что было принято равным нулю.

Как и во всех работах по моделированию ВГ и ТГВ, скорость реакций описывалась формулой Аррениуса. Окисление при контакте кислорода с нефтью предполагалось мгновенным.

Введена минимальная температура начала горения – нижний предел интервала воспламенения - равный 380°C .

Созданная в работе [126] численная модель пластовых процессов позволила теоретически проанализировать и сравнить особенности и эффективность нескольких вариантов добычи нефти: обычного заводнения, закачки CO_2 , закачки N_2 , закачки воздуха, закачки кислорода.

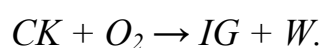
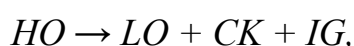
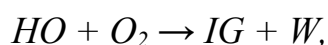
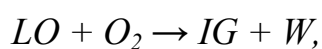
При этом было показано, что для правильного предсказания результатов ТГВ (закачка воздуха) необходимо использовать минимум четыре компонента нефти. Использование в работе только трёх компонентов было связано с ограниченной производительностью имевшейся вычислительной системы [126].

5. В методической теоретической работе [127] исследовалось влияние различных способов описания фазового равновесия пластовой флюидной системы на результат моделирования химических реакций при ВГ и ТГВ.

Для нефти плотности 0.9042 г/см^3 принятая в расчёте компонентная модель пластовых флюидов, называемая авторами «минимальной моделью», состояла из следующих компонентов:

- лёгкой нефти (LO),
- тяжёлой нефти (HO),
- кокса (CK),
- кислорода (O_2),
- воды (W),
- инертного газа (IG), состоявшего из оксидов углерода.

Набор выбранных реакций состоял из: прямого окисления лёгкой (LO) и тяжёлой (HO) нефти, крекинга тяжёлой нефти на лёгкую нефть и кокс (CK) и окисления кокса:



К сожалению, никакие характеристики или параметры введённых компонентов и стехиометрия введённых реакций в работе не приводятся.

Как видно из приведённых примеров, методология моделирования химических реакций при ТГВ с введением формальных псевдокомпонентов ещё не выработалась и не установилась, что уже отмечалось выше. Характерно, что ни в одной работе, кроме диссертации [33], не приводятся данные об исследованных нефтях: или о фракционном (по температурам кипения) составе; или о каких-либо структурно-групповых параметрах, типа введённых в многолетних исследованиях Института химии нефти СО РАН; или о содержании различных типов углеводородов. Обычно указывается только плотность и вязкость.

Не предпринято никаких усилий по установлению связи числа, характера компонентов, системы химических реакций с какими-либо характеристиками состава нефтей. В результате существует значительный разброс в числе вводимых компонентов, принципов их выделения, в выборе системы вводимых реакций. Решение по этим вопросам, скорее всего, зависит от состава нефтей, рассматриваемого интервала температур и давлений, целей исследования, технических и финансовых возможностей исследователей, субъективных факторов.

Тем не менее, определённые методические заключения из рассмотрения приведенных примеров сделать можно.

1. Если на первых этапах исследования ВГ и ТГВ применялась однокомпонентная модель нефти, основанная, на полном сгорании, то в настоящее время её применение крайне ограничено. Такие модели используются только на ранних, оценочных, этапах проработки проекта реализации ВГ. Даже при ВГ тяжёлых нефтей используют модели из нескольких компонентов. Для ТГВ она практически неприменима.
2. В различных работах вводят от двух до четырёх компонентов, причём во всё большем количестве работ число компонентов не менее четырёх.

Утверждается, что это – минимальное число необходимых компонентов при моделировании химических реакций в жидкой нефти при ВГ или ТГВ. Как правило, обязательно вводятся компоненты лёгкой и тяжёлой нефти и одна-две промежуточные.

3. Количество и характер газовых компонентов сильно варьируют. В некоторых работах выделяется метан, в других он объединяется с другими углеводородными газами. В некоторых исследованиях объединяют все оксиды углерода, иногда рассматривают их по отдельности. Иногда азот выделяют в отдельный компонент, иногда объединяют и азот, и все оксиды углерода. Выбор числа газовых компонентов диктуется, по-видимому, как объёмом имеющегося экспериментального материала, так и доступными исследователю вычислительными мощностями: кокс и четыре жидких компонента можно считать практически обязательными, а рост общего числа компонентов приводит к росту времени счёта.
4. Практически во всех работах вводится термический крекинг тяжёлой нефти с образованием остаточного топлива – «кокса», который всегда выделяется в отдельную, твёрдую, фазу внутри пор.
5. В ряде работ рассматривается и наличие крекинга «тяжёлой нефти» с образованием и «лёгкой нефти», и кокса.
6. В большинстве работ не рассматриваются реакции конденсации, полимеризации и т.п., обратные крекингу, и приводящие к преобразованию лёгкой нефти в тяжёлую. Вероятно, это связано с тем, что рассматривались, в основном, лишь реакции в достаточно высокотемпературной области, когда полимеризация происходит с малой интенсивностью, а реакции с разрывом связей, приводящие к появлению более лёгких соединений из тяжёлых – преобладают. Следует ли полимеризацию и т.п. реакции учитывать при ТГВ, когда нефти лёгкие, а температуры более низкие, чем при горении – требует более тщательного экспериментального исследования.

7. Реакция горения кокса вводится в подавляющем большинстве исследований, как для моделирования ВГ, так и ТГВ.
8. В последнее время всё чаще вводится реакция (реакции) низкотемпературного окисления лёгких и средних компонентов (с присоединением кислорода), приводящие к образованию промежуточных, кислородсодержащих соединений, с последующим сгоранием этих промежуточных соединений.
9. Используемые экспериментальные данные изучения химических реакций далеко не всегда представляют собой полный набор возможных исследований, что, по-видимому, вызвано финансовыми и организационными причинами. Это, естественно, сужает возможности ввода наиболее полной системы реакций, описывающей рассматриваемые процессы окисления и крекинга нефти.
10. Всё большее число исследователей склоняется к переходу от использования неких «виртуальных» компонентов нефти – к реальным (SARA), которые могут быть реально выделены из нефти и исследованы как в смеси, так и по отдельности. Примеры таких работ рассмотрены в следующей главе.

8. Примеры экспериментального исследования реакций SARA-фракций нефти и моделирования химических реакций с использованием этого фракционирования

Для того чтобы иметь некоторую логику в выборе компонентов для моделирования жидких углеводородов, в последние годы всё больше используют подход их выделения по растворимости – SARA [75-77, 124, 127, 129-132], кратко описанный в главе 2.

Достоинство подхода, основанного на выделении SARA-фракций, состоит в том, что:

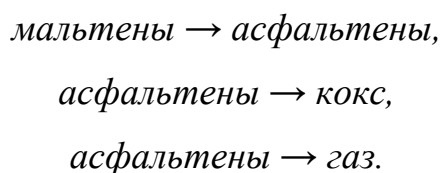
- они могут быть выделены реально, по известной химической методике, как из начальной нефти, так и из продуктов реакций крекинга, окисления; это даёт некоторую более-менее ясную «основу» и при конструировании модели химических превращений нефти при ВГ и ТГВ, и при лабораторных исследованиях этих превращений;
- введение этих фракций вполне совместимо с известными методами введения псевдокомпонентов при моделировании фазовых переходов [124] и имеется ряд примеров успешного моделирования фазового поведения углеводородов при использовании SARA-фракций [129-132];
- реальное выделение этих фракций из пластовых углеводородных смесей может быть выполнено с помощью достаточно простых химических процедур и посильно обычной химической лаборатории, специализирующейся в органической химии;
- при некоторых условиях число фракций может быть уменьшено с четырёх до двух – мальтены и асфальтены [124], хотя такой подход может быть оправдан лишь в ограниченном числе случаев [127].

Поэтому на сегодняшний день подход к моделированию окисления и горения нефти, основанный на выделении SARA-фракций, представляется более предпочтительным и логичным.

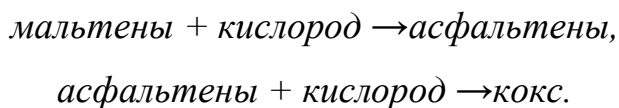
Этот подход принят в значительном (и всё возрастающем) числе публикаций за последние два десятилетия. Рассмотрим некоторые из них.

1. В работе [119] рассмотрено моделирование как химических реакций, так и всего процесса ВГ для битумов Атабаски.

В качестве жидких компонентов битума рассматривались мальтены (объединение фракций *saturates, aromatics* и *resins*) и *асфальтены*; приняты следующие схемы их термического крекинга:

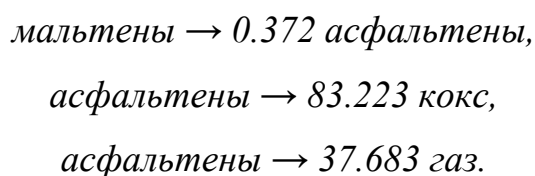


Для низкотемпературного окисления рассматривались следующие схемы реакций:



Естественно, используя формулу Аррениуса, определили константы скоростей всех этих реакций.

Используя как результаты определения плотностей исследуемого битума, его мальтенов и асфальтенов, а также литературные данные по молекулярным массам этих фракций, определили стехиометрические коэффициенты указанных реакций крекинга:

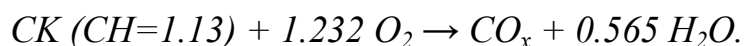


На основании литературных данных о потреблении кислорода при окислении мальтенов и асфальтенов рассматриваемых битумов, а также о значениях их молекулярных масс, сконструировали следующие уравнения реакций окисления:

мальтены + 3.431кислород → 0.4726 асфальтены,

асфальтены + 7.513кислород → 101.539 кокс.

Для горения кокса использовано уравнение однокомпонентного полного горения, приведенное выше в главе 3, а также предположение, что отношение CO_2/CO равно 8.96, на том основании, что конечные результаты моделирования мало зависят от величины этого параметра. В этом случае уравнение горения кокса приняло вид:



Энтальпия реакций термического крекинга предполагалась равной нулю, а теплота реакций окисления взяты из литературных данных.

Температурная зависимость вязкости битума и мальтенов оценивалась экспериментально:

$$\mu_{bitumen} = 0.48267 \times 10^{-6} \exp(7685.2/T),$$

$$\mu_{malt} = 0.19359 \times 10^{-4} \exp(5369.2/T),$$

а вязкость асфальтенов определялась, исходя из правила смешения:

$$\mu_{bitumen} = (\mu_{malt})^{x_{malt}} \cdot (\mu_{asp})^{x_{asp}},$$

где x – молекулярные доли соответствующих фракций, откуда:

$$\mu_{asp} = 4.892 \times 10^{-25} \exp(33147/T).$$

Плотность асфальтенов и мальтенов оценена равной 1.1580 и 0.9832 г/см³ соответственно; плотность кокса – 1.380 г/см³. Снижение летучести в результате окисления учитывалось выбранным значением нулевой летучести асфальтенов.

При этих предположениях, и с использованием оценённых значений необходимых параметров - теплоёмкостей, теплопроводностей, константы равновесия для мальтенов, относительных фазовых проницаемостей - численно моделировали данные экспериментов в реакторах длиной от 25 до 183 см, диаметром от 5 до 10 см. Число расчётных блоков составляло от 3 (в минимальном случае) до 36.

На рис. 26, 27 показаны результаты расчёта для реактора малой длины и минимального диаметра, в котором проводился эксперимент по методике *ramped temperature oxidation [RTO]*.

Первый пик потребления кислорода при малых временах связан с окислением мальтенов, а более поздний – с окислением асфальтенов и горением кокса.

Ситуация кардинально меняется, если реакции низкотемпературного окисления не учитываются, как следует из рис. 28 и 29.

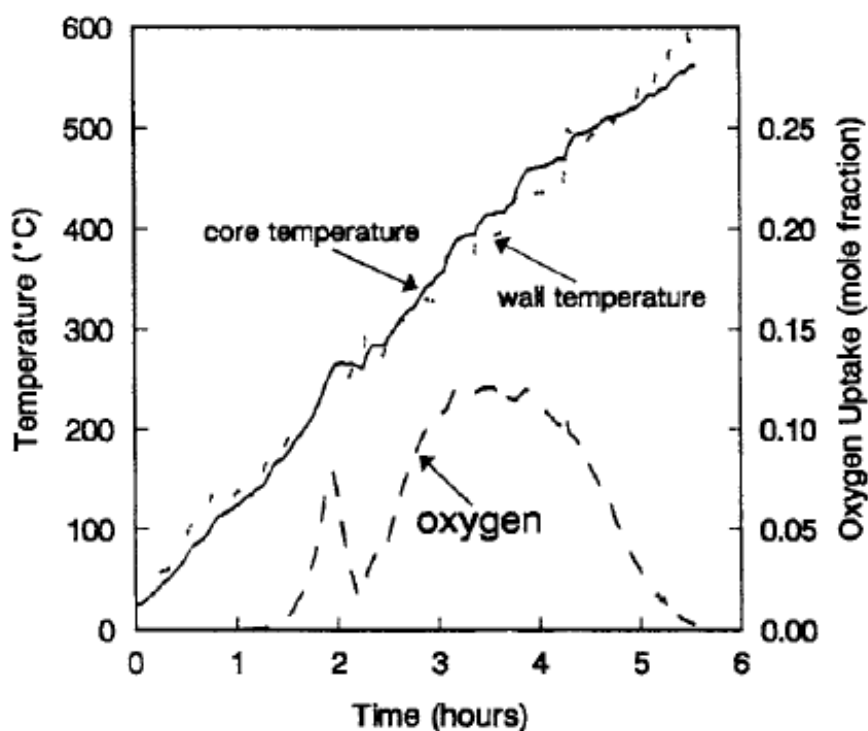


Рис. 26. Потребление кислорода и температура в зависимости от времени в эксперименте RTO [119]

Эти расчёты показали крайнюю важность введения низкотемпературного окисления SARA-фракций в число реакций при моделировании.

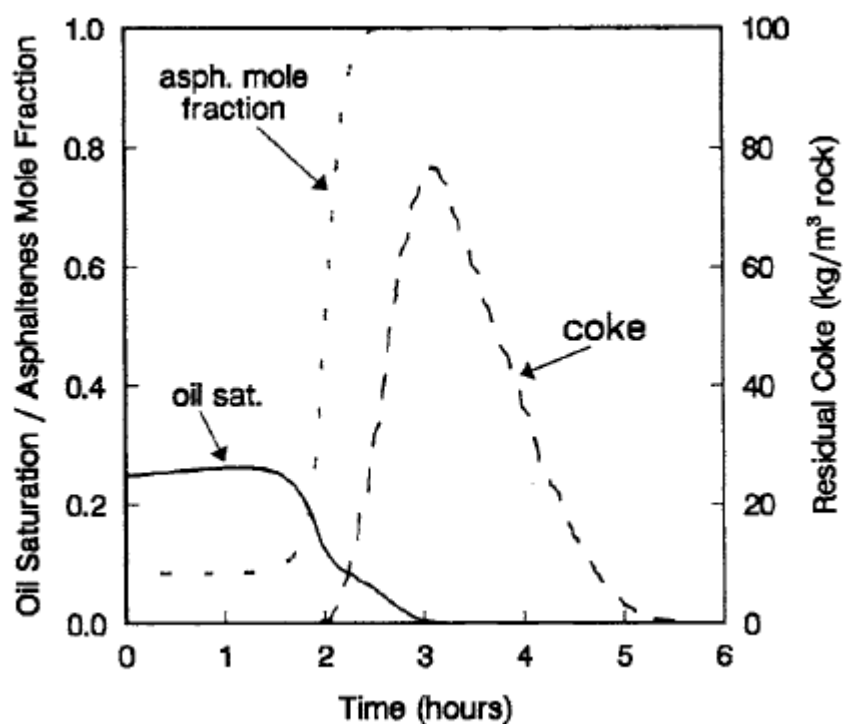


Рис. 27. Содержание нефти, асфальтенов и кокса в зависимости от времени в эксперименте RTO [119]

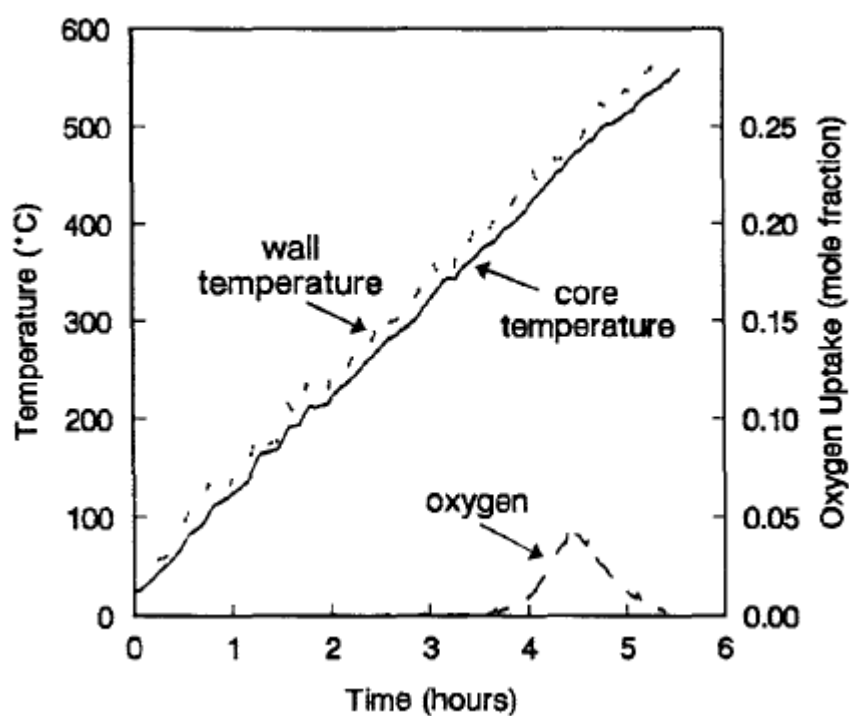


Рис. 28. Потребление кислорода и температура в зависимости от времени в эксперименте RTO без учёта низкотемпературного окисления [119]

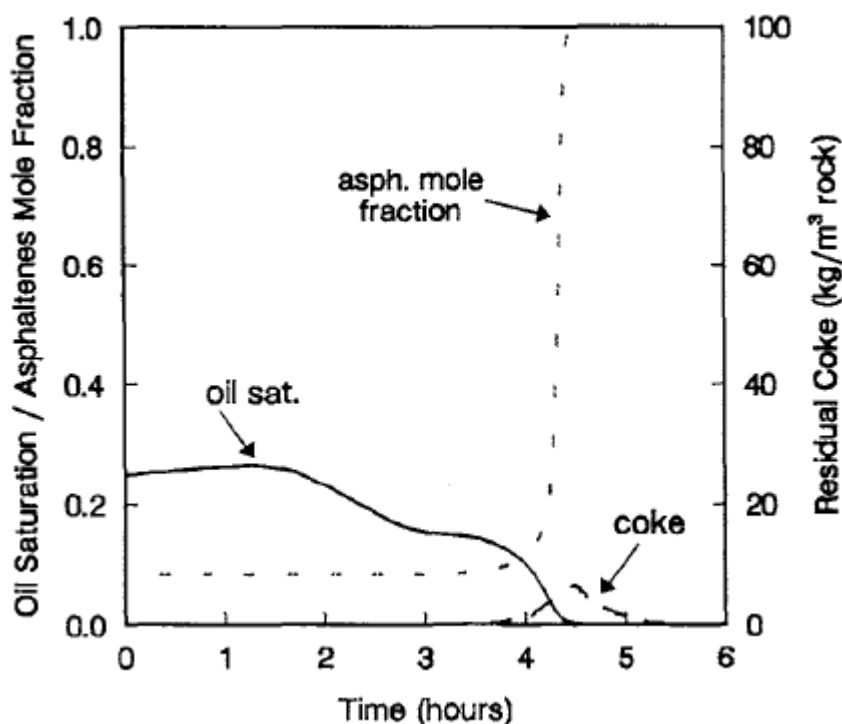


Рис. 29. Содержание нефти, асфальтенов и кокса в зависимости от времени в эксперименте RTO без учёта низкотемпературного окисления [119]

2. В работе [75] описана идея расчётной схемы для моделирования ТГВ, основанная на использовании SARA-фракций.

Вводятся 4 фазы в поровом пространстве породы – жидкая водная фаза (W), жидкая углеводородная фаза – (L), газовая фаза – (G), и твёрдая фаза в порах – (CK).

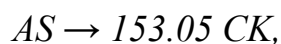
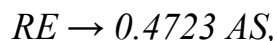
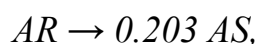
Считается, что компоненты фаз W , L , G не могут содержаться в фазе CK , и наоборот.

Жидкая углеводородная фаза состоит из 4 компонентов: насыщенные углеводороды (парафины) – SA , ароматические углеводороды – AR , смолы – RE , асфальтены – AS . Твёрдая фаза CK или «кокс» - считается конечным продуктом крекинга, окисления, и в дальнейшем - в результате горения - переходит в воду и оксиды углерода.

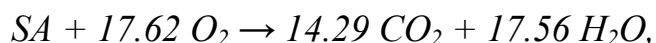
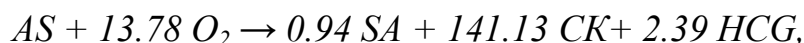
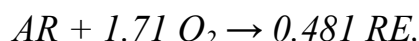
В газовой фазе выделяется метан (CH_4) и отдельный компонент – «другие углеводородные газы» (HCG), который вступает в реакции окисления и горения.

Со ссылкой на работу [119] принимаются следующие реакции преобразования фаз:

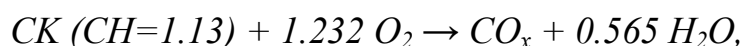
❖ термический крекинг:



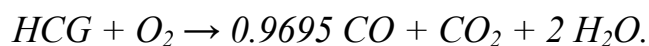
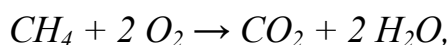
❖ низкотемпературное окисление нефти в жидкой фазе:



❖ высокотемпературное окисление «кокса», т.е. остаточного топлива:



❖ горение летучих УВ компонентов:



Создание вычислительной схемы, программного продукта, настройка данной системы на результаты лабораторных экспериментов целью данной, чисто постановочной, работы не являлись.

Предложение авторов работы [75] вызывает ряд серьёзных вопросов. Прежде всего, в самой работе [119], как показано выше, ни фракция *AR*, ни фракция *RE* не вводились, а рассматривались только мальтены и асфальтены. Но, главное, как в самой работе [119], так и во многих других, исследовались конкретные углеводороды – битумы канадской провинции Атабаска. В то же время, уже известно, что характер реакций зависит от состава нефти и от минерального состава твёрдой фазы породы. Поэтому использование приведенной в [75] системы реакций для иных условий в качестве сколько-нибудь универсального инструмента вряд ли допустимо. Соответственно, для

условий баженовской свиты и аналогичных отложений в РФ конкретный вид именно этой, жёстко определённой, системы уравнений вряд ли приемлем.

3. Краткий обзор ранних исследований реакций окисления и пиролиза SARA-фракций приведен в работе [86], в первую очередь для асфальтенов.

По данным ряда работ, отмечено, что асфальтены участвуют в реакциях низкотемпературного окисления, а экзотермические же реакции с этой фракцией идут лишь при очень высоких температурах.

В низкотемпературной области в асфальтенах не получено никакой потери массы за счёт дистилляции или низкотемпературного окисления, тогда как во фракции *saturates* в области низкотемпературного окисления наблюдалась значительная потеря массы.

В низкотемпературной области какая-то часть тепловыделения обусловлена реакциями с асфальтенами, но в высокотемпературной области именно они являются основным генератором тепла.

В ряде экспериментов получено, что тепловыделение реакций с *saturates* и *aromatics* выше, чем реакций со смолами и асфальтенами.

При исследовании чистых парафинов и их смесей с нефтями получено, что образцы парафинов обнаруживают наибольшую активность в низкотемпературной области, и именно в этой области при окислении выделяется наибольшее количество тепла. При калориметрии температурные пики в низко- и высокотемпературной областях с ростом молекулярной массы парафинов сдвигаются в сторону более высоких температур и тепловыделение возрастает.

4. Наиболее полное исследование реакций пиролиза нефти было выполнено в работе [77] с использованием разделения жидких углеводородов на SARA-фракции. **Исследование кинетики проводили как для исходных нефтей, так и для каждой из четырёх SARA-фракций.**

Краткое описание методики выделения SARA-фракций и применявшегося химического реактора приведено выше, в главах 2 и 6.

Исследования проводили для двух, достаточно тяжёлых, нефтей: одна – плотности 0.9595 г/см^3 и вязкостью $1700 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, вторая – плотности 1.0115 г/см^3 и вязкости $319000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Все эксперименты проводили на смесях углеводородных компонентов с керновым материалом. Последний был получен из реальных кернов после тщательной промывки растворителями, прокаливания (для удаления остаточной нефти) и промывки от солей.

Обычно исследования проводили до температур $400\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ и при давлениях $195\text{-}200 \text{ кПа}$. Особое внимание было обращено на исключение различного рода экспериментальных погрешностей.

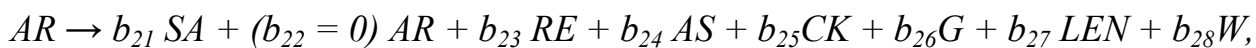
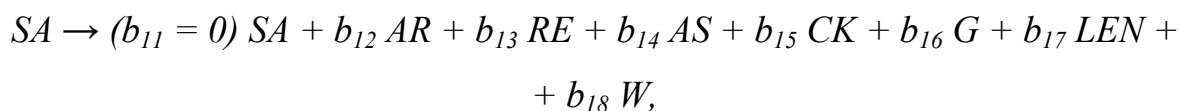
При анализе результатов предполагался первый порядок реакции по отношению к массе исследуемой фракции и формула Аррениуса для температурной зависимости скоростей всех реакций.

При исследовании рассматривался пиролиз каждой SARA-фракции каждой из двух нефтей. В продуктах пиролиза выделялись следующие компоненты: газ, лёгкие углеводороды (с температурой кипения ниже $220 \text{ }^\circ\text{C}$), алканы (*saturates*), арены (*aromatics*), смолы (*resins*), асфальтены (*asphaltenes*), кокс (остаток, не растворимый в толуоле), вода.

Анализ газового компонента показал, что он состоял из следующих газов: метан, этилен, этан, пропилен, пропан, C_{4+} , CO_2 , CO , H_2S , H_2 .

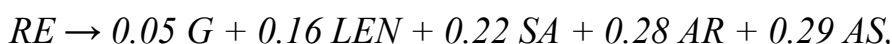
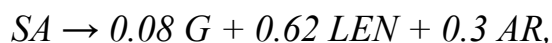
Обозначим SARA-фракции через *SA*, *AR*, *RE*, *AS*, кокс – через *CK*, а отличающиеся от них компоненты продуктов пиролиза через *G* (газ), *LEN* (лёгкие углеводороды), *W* (вода). При экспериментальном разделении нефти на SARA-компоненты часто наблюдается утечка летучих соединений. Для коррекции такой утечки и введен специальный компонент *LEN*, содержащий лёгкие углеводороды с температурами кипения ниже $220 \text{ }^\circ\text{C}$; согласно дополнительным исследованиям он содержал в основном лёгкие соединения фракции *SA* и *AR*.

С учётом указанного разделения флюидов на компоненты, для каждой SARA-фракции можно записать уравнение реакции пиролиза в следующем виде:



и аналогично для других SARA-фракций. Окончательный вид этих уравнений находится из анализа результатов эксперимента.

Например, для одной из исследованных нефтей получена следующая окончательная система уравнений реакций пиролиза (коэффициенты даны не в мольных, а в весовых долях):



При этом были определены и величины отношений Н/С:

Компонент:	<i>SA</i>	<i>AR</i>	<i>RE</i>	<i>AS</i>	<i>CK</i>	<i>LEN</i>	исход. нефть
Н/С:	1.79	1.89	1.47	1.19	1.00	1.79	1.57

Для каждой из SARA-фракций были определены предэкспоненциальный множитель и энергия активации в формуле Аррениуса для скорости реакции пиролиза.

5. В работе [76] аналогичное исследование проведено для изучения реакций низкотемпературного окисления SARA-фракций нефтей и нефтей в целом (методика выделения фракций приведена в главе 2, описание реактора – в главе 6).

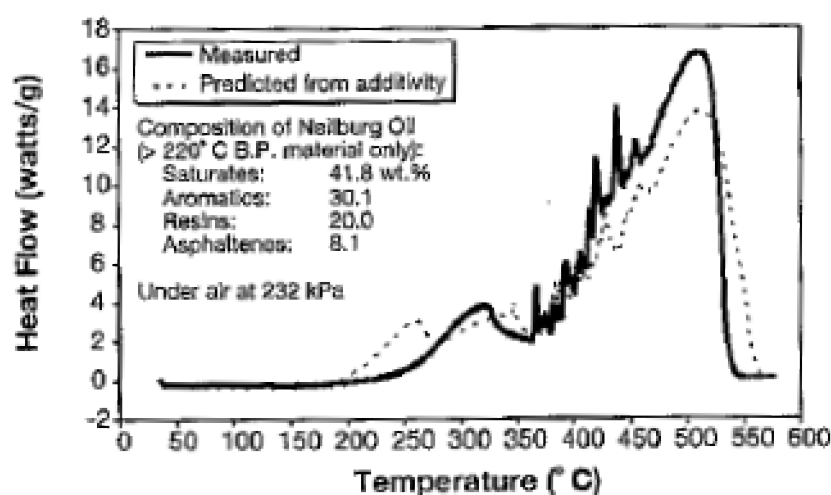
Качественное исследование реакций окисления проводилось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК). Пробы от 3 до 5 мг изучались при постоянном давлении, начальная температура составляла 40 °С и поднималась до 580 °С со

скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Измерялась скорость тепловыделения как функция температуры.

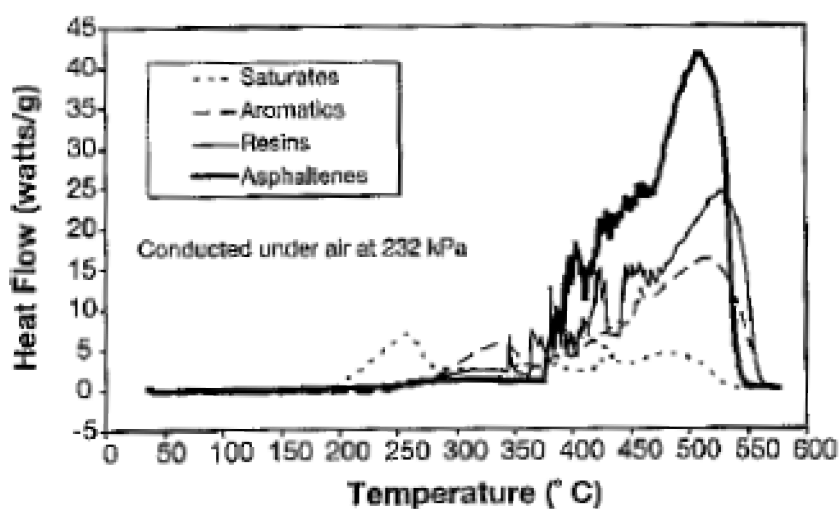
Количественное изучение окисления выполняли с помощью трубного реактора, аналогичного тому, который использовался для исследования пиролиза. Теми же были и образцы исследованных нефтей.

С помощью ДСК-измерений исследовалось, можно ли окисление нефти представить как сумму реакций окисления её SARA-фракций.

В целом, совпадение кривой калориметрии для нефти и кривой, полученной суммированием кривых для разных фракций, достаточно удовлетворительное, как видно из рис. 30.



(A)



(B)

Рис. 30. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления для нефти (А) и для отдельных SARA-фракций (Б). На рис. А пунктиром показана кривая, полученная суммированием кривых для отдельных фракций

Оказалось, что для смесей фракций *AR*, *RE*, *AS* (без *SA*) эта аддитивность практически справедлива. Но окисление взятой отдельно фракции *SA* происходит иначе, чем в смеси с другими фракциями.

При этом если фракция *SA* смешивается с 10% фракции *AR*, то окисление фракции *SA* имеет место, хотя происходит и слабее, чем чистой фракции *SA*. Но при наличии в смеси 50% или более фракции *AR* окисление фракции *SA* практически прекращается. Тот же эффект отмечен в смеси алканов и смол (*SA* и *RE*). Возможно, такой эффект связан с тем, что окисление фракции *SA* происходит, в основном, в газовой фазе (как в работе [121]), а испарение этой фракции в смеси с более высокомолекулярными фракциями затруднено по сравнению со случаем чистой фракции *SA*.

В тщательных экспериментах по изучению окисления фракции *saturates* установлено наличие индукции. При окислении более тяжёлых фракций индукция не наблюдалась, что качественно соответствует другим сведениям [121, 122].

При исследованиях на трубном реакторе окисления чистых фракций *SA*, *RE*, *AS* были определены скорости реакций окисления и параметры в формуле Аррениуса.

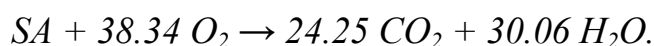
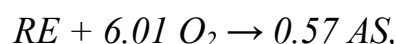
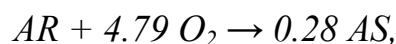
Было получено, что порядок реакций по кислороду не является постоянной величиной, а растёт примерно с 0.5 до 1 для всех трёх указанных фракций с ростом температуры от 150 до 230 °С.

Также наблюдался период индукции для реакций окисления фракции *SA* (алканы).

6. В работе [133] выполнено исследование способов описания окисления SARA-фракций в низкотемпературной области для битумов Атабаски. Используются ранее полученные в Университете Калгари результаты изучения в изотермических условиях зависимости концентраций продуктов реакций и отложения кокса от температуры в интервале 60–150 °С, а также исследования РТО, включая оценку теплоты реакций при низкотемпературном окислении.

Предполагалось, что: горение является полным – до CO_2 ; газовая фаза G , возникающая при крекинге асфальтенов, состоит из углеводородов $C_6 - C_8$ и имеет молекулярную массу, равную 100.

В качестве начальной модели использовалась модифицированная система реакций, предложенная в работе [137]. Вводились 4 реакции:



Стехиометрические коэффициенты даны в молярных единицах. Молекулярные массы и плотности SARA-фракций были взяты из работы [135], где для канадских битумов они были определены экспериментально.

В последней работе среднюю молекулярную массу SARA-фракций определяли осмометрическим методом – *vapor pressure osmometry*, а распределение молекулярных масс фракций – используя гель-хроматографию; плотность фракций SA и AR измеряли плотномером Антон-Паара, смол – с помощью водяного пикнометра, а асфальтенов – гелиевого пикнометра.

При этом были приняты следующие теплоты реакций:

Номер реакции	1	2	3	4
Характер реакции	Окисление ароматических до асфальтенов	Окисление смол до асфальтенов	Крекинг асфальтенов	Горение насыщенных углеводородов
Теплота реакции кДж/мол SARA	1806.44	2263.70	0 – 4766.86	16853.97

По оценённым молекулярным массам с помощью программы WINPROP по известным принципам [128] был рассчитан компонентный состав как самих SARA-фракций, так и газов (O_2 , N_2 , CO_2). Кокс (CK) принимался твёрдым веществом молекулярной массы 13 и плотности 1.4 г/см^3 . Значения вязкостей SARA-фракций оценивались по величинам вязкости нефтяных фракций близкой молекулярной массы, опубликованным в литературе.

На основании этих данных и симулятора STARS была сформулирована модель, позволявшая численно смоделировать результаты экспериментов [136] по низкотемпературному окислению SARA-фракций, выполненных в химическом реакторе длиной 19 см и внутренним диаметром около 9 см. При расчётах использовавшийся в [136] реактор моделировали 3 расчётными ячейками, расположенными вдоль оси реактора.

Для моделирования «задержки» в образовании кокса из асфальтенов (см. главу 3) использовали опцию в программе STARS, именуемую Partial Equilibrium Reactions. Именно эта опция позволяет вычислить пороговую концентрацию, с которой начинается моделируемая реакция. Величину этого порога необходимо подбирать для конкретных условий. В цитируемой работе она оценена на уровне концентрации асфальтенов в 0.11 мольных единиц.

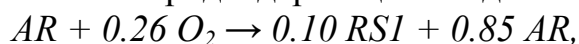
Варьируя кинетические параметры указанного выше набора реакций, в том числе и данного порога для асфальтенов, добивались согласования результатов расчёта и эксперимента, проведенного в работе [136].

После этого было осуществлено согласование расчётных и экспериментальных данных калориметрии RTO, выполненных ранее в Университете Калгари на тех же битумах. Для численных расчётов калориметр моделировали 31 ячейкой размера 1x1.96x1.96 см.

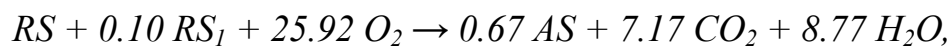
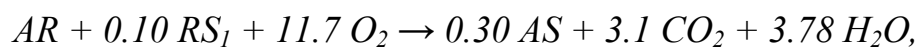
В результате значительного числа расчётов было выяснено, что первоначальная система реакций должна быть изменена и в неё необходимо ввести низкотемпературные реакции с присоединением кислорода и исключить реакцию с горением фракции SA. Выяснилось также, что необходимо явно ввести новый, промежуточный, компонент – RS_1 , образованный при реакциях присоединения кислорода, и предваряющий реакцию полного окисления ароматических углеводородов и смол.

Итоговая, уточнённая, модель химических реакций выглядела следующим образом:

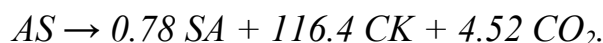
a.) низкотемпературное окисление фракции AR с образованием промежуточных кислородсодержащих соединений



b.) и c.) реакции низкотемпературного окисления



d.) термокрекинг асфальтенов



Ясно видно, что новая система реакций существенно отличается от первоначальной.

После всех коррекций в цитируемой работе было достигнуто полное соответствие экспериментальных и расчётных профилей температуры вдоль реактора, характера и количеств полученных продуктов.

Результаты работы [133] свидетельствуют о том, что

- ✓ реальная модель химических реакций может быть определена только в результате многопланового экспериментального изучения реакций крекинга и окисления для конкретной нефти, включающего различные виды калориметрии, исследования на поточных химических реакторах, точное определение средних молекулярных масс и плотностей выделяемых фракций нефти и распределения молекулярных масс в пределах фракций,
- ✓ необходимо сочетать лабораторные эксперименты с их численным моделированием, и добиться согласования расчётных и экспериментальных величин на установках малого пространственного масштаба, до того, как переходить к расчётам в масштабе межскважинного пространства,
- ✓ фазовое поведение отдельных SARA-фракций нефти может быть охарактеризовано с помощью существующих программ (STARS, WINPROP) и известных подходов [128],

- ✓ при описании реакций нефти с закачиваемым воздухом нельзя пренебрегать рассмотрением реакций низкотемпературного окисления,
- ✓ весьма вероятно, что для описания низкотемпературного окисления нефтей необходимо вводить промежуточные продукты – пероксиды, образуемые в реакциях присоединения кислорода,
- ✓ существующие опции программы STARS позволяют учесть «задержку» в образовании кокса из асфальтенов, заключающуюся в том, что это образование начинается лишь с порогового значения потока воздуха, и этот параметр также является одним из варьируемых, наряду с кинетическими параметрами выбранных реакций.

7. В работе [134] также исследовались реакции низкотемпературного окисления SARA-фракций битумов при различных давлениях, вплоть до 4 МПа, и было показано, что **давление существенно влияет на кинетику реакций, как для самих битумов, так и для выделенных из них SARA-фракций.**

8. В методической теоретической работе [127] исследовалось влияние различных способов описания фазового равновесия пластовой флюидной системы на результат моделирования химических реакций при ВГ и ТГВ, в том числе, и при разделении нефти на SARA-фракции. Для нефти плотности 0.9593 вводились следующие компоненты для описания химических реакций:

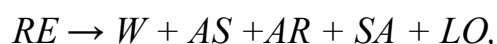
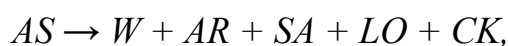
1. Вода	<i>W</i>
2. Асфальтены	<i>AS</i>
3. Ароматика	<i>AR</i>
4. Насыщенные	<i>SA</i>
5. Лёгкая нефть	<i>LO</i>
6. Двуокись углерода	<i>CO₂</i>

7. Азот	N_2
8. Кокс	CK
9. Окисленные асфальтены при низкотемпер. окислении	OAS
10. Окисленные насыщен. параф. при низкотемпер. окислении	OSA
11. Окисленные смолы/ароматика при низкотемпер. окислении	$OREAR$

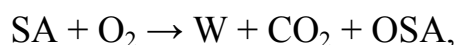
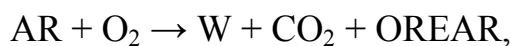
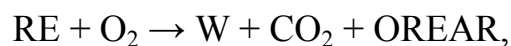
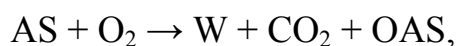
К сожалению, никаких параметров или характеристик введённых компонент в работе не приводится.

Принята следующая схема реакций для описания ТГВ:

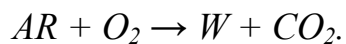
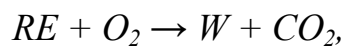
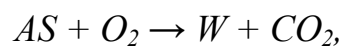
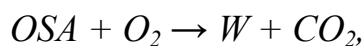
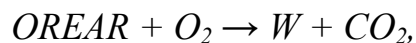
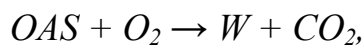
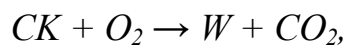
а) крекинг/пиролиз



б) низкотемпературное окисление



с) высокотемпературное окисление



Отличительной особенностью этой схемы является включение в общую цепочку преобразований нескольких промежуточных продуктов низкотемпературного окисления.

9. Следует подчеркнуть, что в цитируемых работах учитывались лишь основные направления превращений нефти, тогда как число идущих реакций намного больше. В этой связи методически весьма показательна работа [33], хотя она и посвящена изучению только процесса термолиза и нацелена на задачи переработки вязкой нефти.

Поскольку она посвящена именно переработке, то применялся упрощённый вариант SARA-анализа: жидкие углеводороды разделялись на три, а не на 4 компонента, рис. 31.

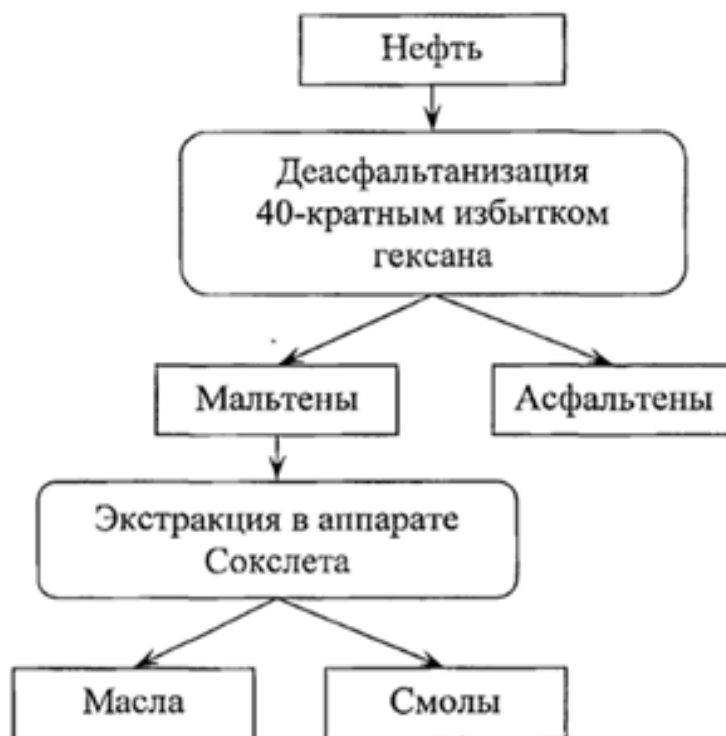


Рис. 31. Упрощённый вариант SARA-анализа нефти, использованный в работе [33]

По результатам изучения термолиза нефти в автоклаве, последующего выделения указанных 3 компонентов из продуктов превращения нефти при различных температурах и длительностях реакций, была составлена полная формализованная схема превращений выделенных 3 компонентов, рис. 32.

В приведенной на рис. 32 схеме маршруты $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8, k_9$ являются реакциями распада высокомолекулярных компонентов и образования соединений с меньшей молекулярной массой, а маршруты k_1, k_5, k_7, k_{10} - реакции поликонденсации.

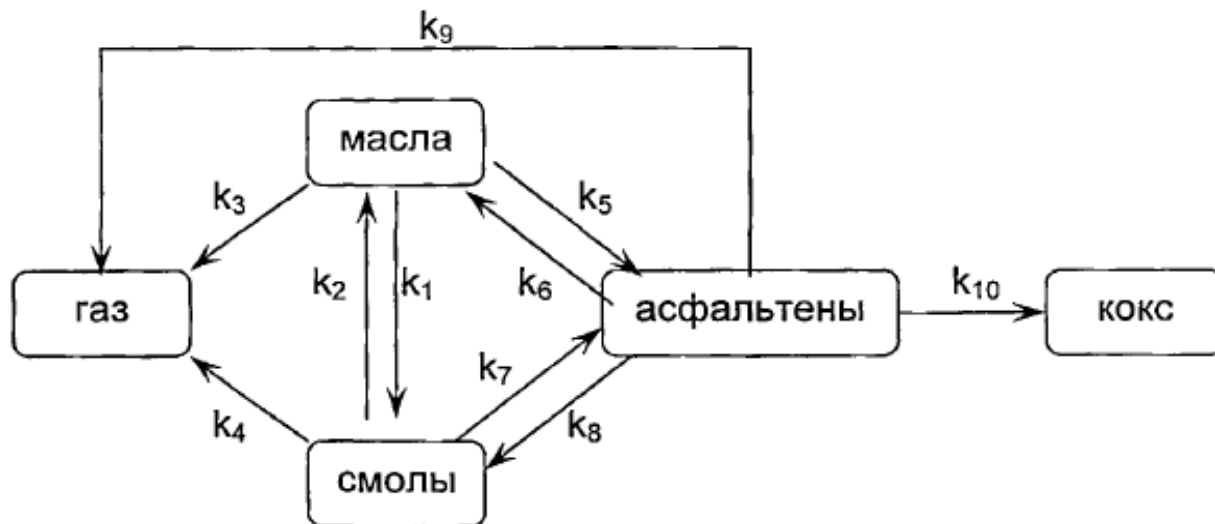


Рис. 32. Формализованная схема превращений выделенных компонентов нефти [33]

Соответствующая рис. 32 система кинетических уравнений выглядит следующим образом:

$$\frac{dC_{\text{газ}}}{dt} = k_3 C_{\text{масла}} + k_4 C_{\text{смоли}} + k_9 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{масла}}}{dt} = -k_1 C_{\text{масла}} + k_2 C_{\text{смоли}} - k_3 C_{\text{масла}} - k_5 C_{\text{масла}} + k_6 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{смоли}}}{dt} = k_1 C_{\text{масла}} - k_2 C_{\text{смоли}} - k_4 C_{\text{смоли}} - k_7 C_{\text{смоли}} + k_8 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{асфальтены}}}{dt} = k_5 C_{\text{масла}} - k_6 C_{\text{асфальтены}} + k_7 C_{\text{смоли}} - k_8 C_{\text{асфальтены}} - k_9 C_{\text{асфальтены}} - k_{10} C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = k_{10} C_{\text{асфальтены}}.$$

Стандартными методами были определены скорости соответствующих реакций, энергии активации и иные параметры химических превращений выбранных компонентов.

Фактически это – единственная найденная работа, в которой учитываются не только реакции крекинга, но и обратные им реакции.

Ни в одной работе, посвящённой реакциям при ВГ и ТГВ, подобный подход не использовался.

10. Разумеется, в действительности все реакции с ростом температуры участка пласта происходят с каждой из фракций нефти как последовательно, так и параллельно. Например, в работе [141] экспериментально получено, что для **асфальтеновой фракции** вязкой нефти одного из месторождений в провинции Саскачеван (*Saskatchewan, Canada*) при повышении температуры наблюдалось протекание следующих реакций:

Интервал температур, °С:	Происходящие реакции:
40 - 290	Испарение + перегонка +НТО ¹⁾ ,
290 - 400	Перегонка + висбрейкинг ²⁾ + НТО,
400 - 480	Термический крекинг + СТО ³⁾ ,
480 - 560	Термический крекинг + горение, Коксование + горение + разложение
560 - 750	некоторых минералов твёрдой части породы.

Здесь 1) – низкотемпературное окисление, 2) – низкотемпературный крекинг, реакции расщепления парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов, бензиновых фракций и фракций кипящих при 200–450 °С, вторичных асфальтенов, 3) – среднетемпературное окисление.

11. В работе [142] исследовалась теплотворная способность q сгорания для нескольких нефтей с вязкостью от 2.7 до 23800 сПз, их мальтенов и асфальтенов, а также отдельных мальтеновых фракций (*SA, AR, RE*). Была показана аддитивность величин q – сумма этих величин для отдельных фракций равна значению q самой нефти. При этом значение q мальтенов было примерно на 10-15% выше, чем у асфальтенов, а у отдельной *SA*-фракции – на 16-17% выше, чем у фракции асфальтенов.

12. В работе [143] экспериментально исследовались процессы окисления двух нефтей месторождений Турции, плотности 0.897 и 0.966

г/см³, вязкости 37 и 51935 сПз соответственно. Исследование проведено с применением термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для обеих нефтей выделен температурный интервал, в котором происходят реакции перегонки, висбрейкинга и низкотемпературного окисления (НТО). В лёгкой нефти он составлял от 25 до 377 °С, а в тяжёлой его начало отмечалось при 367 °С. В лёгкой нефти реакции НТО отмечены в интервале 300-377 °С, тогда как в тяжёлой нефти – в интервале 310–367 °С.

Реакции среднетемпературного окисления (СТО) для обеих нефтей отмечены в интервалах 377-467 и 367-460 °С соответственно.

Высокотемпературное горение исследуемых нефтей получено при температурах 490-580 °С для лёгкой нефти и 460–560 °С для тяжёлой нефти.

Отдельно исследовалось окисление каждой SARA-фракции обеих нефтей в отдельности. Было получено, что асфальтены обладают наименьшей реакционной активностью. Не отмечено никакой потери массы асфальтенов за счёт испарения и НТО.

Реакции СТО асфальтенов начинались только при температуре выше 380 °С. **В то же самое время, потеря фракции SA в пределах интервала НТО была крайне велика: 89.4 и 88.6 % для обеих нефтей соответственно.**

Окисление фракции SA начиналось при 300–310 °С, а непосредственно реакции НТО начались при 300-380 °С. Отмечался небольшой вклад фракции в реакции высокотемпературного окисления (ВТО), связанный с горением топлива, образованного в процессе НТО, но в целом, вклад SA фракции в высокотемпературное горение незначителен.

Начало реакций НТО для смол и ароматической фракции отмечено при 320-375 °С с небольшими отличиями для лёгкой и тяжёлой нефти.

Поведение фракции смол (RE) при перегонке и НТО существенно зависит от структуры смол и наличия воскоподобных компонент, которые перегоняются уже при низких температурах.

Поведение фракции *AR* было весьма сходно с реакциями фракции *RE*, что, по мнению авторов, подтверждает гипотезу об образовании смол при окислении ароматических углеводородов.

Все рассмотренные реакции с нефтью начинаются при минимальных температурах во фракции *SA*, при дальнейшем повышении температуры – во фракциях *AR* и *RE*, и лишь при высоких температурах – в асфальтенах, наименее реактивных к окислению соединениях нефти. Соответственно этому в таком порядке и меняется роль разных фракций по мере роста температуры.

Как следует из приведенных литературных данных, введение реальных SARA-фракций намного предпочтительнее неких условных псевдокомпонентов, рассмотренных в предыдущей главе.

- A. При таком подходе мы получаем реальные жидкости, для которых можно экспериментально определить молекулярную массу и плотность, что позволяет оценить константы равновесия или выбрать подходящие уравнения состояния; возможно и прямое проведение PVT-экспериментов, по крайней мере, с тремя фракциями, кроме асфальтенов. Это позволяет корректно моделировать фазовое поведение рассматриваемой нефти.
- B. Разделение на указанные фракции соответствует и общим сведениям о характере химических реакций. Если фракция *saturates* более других ответственна за поведение нефти при сравнительно низких температурах, то фракция *asphaltenes* определяет характер химических реакций в высокотемпературном диапазоне. Таким образом, проведя исследования с чистыми фракциями, мы можем лучше понять и достовернее моделировать реакции крекинга и окисления нефти во всём интервале температур, характерных для ВГ и ТГВ.
- C. Вязкости фракций и их зависимости от температуры также могут быть определены экспериментально, а не рассчитаны или взяты по

аналогии, что также повышает достоверность описания фильтрации нефти в целом.

D. Хотя есть данные, что скорости реакций фракции *saturates* в смеси с другими фракциями отличаются от значений для чистой фракции, для остальных трёх фракций такого не наблюдалось. Даже при наличии этого фактора, он, в принципе, может быть учтён при моделировании, если есть достаточное количество экспериментальных данных по изучению реакций этой фракции в смеси с другими. Это возможно, так как при гидродинамическом моделировании на каждом временном шаге в каждой точке пласта рассчитывается содержание каждой из фракций.

E. Опубликованные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в описании низкотемпературного окисления, скорее всего, надо вводить и реакции, протекающие в две стадии, с введением промежуточных продуктов реакции, которые впоследствии сгорают. Такой подход характерен для большинства опубликованных в последнее время работ.

F. Тем не менее, даже при введении SARA-фракций, остаётся значительный произвол в выборе системы происходящих реакций.

Хотя в большинстве работ исследовались либо близкие образцы, битумы Атабаски, например, либо вязкие нефти - разные исследователи приходили к конструированию достаточно отличающихся систем реакций.

Из этого следует два вывода:

1. Реально сконструировать подходящую систему реакций можно только на основе результатов многопланового экспериментального исследования для конкретно выбранного объекта – в нашем случае, для отложений типа баженовской свиты.
2. Блок химических реакций должен быть универсален и предоставить исследователю возможность учесть различные варианты реакций

окисления и горения нефти и её фракций, которые возникнут в результате эксперимента.

9. Исследования реакций окисления углеводородов нефти в газовой фазе

Реакции с разрывом связей в молекулах («bond scission reactions»), т.е. горение, могут происходить не только с остаточным, полутвёрдым, топливом, но и со всеми компонентами жидкой фазы углеводородов, и с углеводородным компонентом газовой фазы [121]. Включение таких реакций в моделирование ВГ и ТГВ, в принципе, было бы желательно. Причём в лёгких нефтях, ввиду не слишком значительного количества полутвёрдого остаточного топлива, горение в газовой фазе может играть весьма важную роль [121].

Однако здесь следует учитывать крайнюю сложность моделирования реакций в газовой фазе при ТГВ. Дело в том, что горение в газовой фазе начинается только при превышении парциального давления газообразного топлива некоторой пороговой величины – т.е. когда концентрация при данном давлении и температуре попадает в «интервал воспламенения» [121, 122, 123 глава 3]. При больших парциальных давлениях, т.е. при большом количестве топлива, эта реакция также затухает » [121, 122, 123 глава 3].

Для сложных углеводородных смесей существует весьма мало литературных данных по оценке этого интервала. Поэтому в работе [121] его предлагается определять по достаточно сложной процедуре, состоящей в численном моделировании экспериментов в проточном химическом реакторе и последующем итерационном подборе границ интервала воспламенения, с достижением их согласования с результатами эксперимента. При этом привлекаются имеющиеся в литературе таблицы воспламенения смесей кислорода с чистыми углеводородами. Для наглядности, ниже приведен пример такой таблицы из сборника [123 стр. 239], смотри табл. 10.

Интервал воспламенения значительно изменяется при наличии в смеси кислорода и углеводородов инертных газов – азота и двуокиси углерода [123], которые при ВГ и ТГВ всегда присутствуют в пласте, причём их концентрация меняется во времени и пространстве. Расширяются границы

интервала воспламенения и с ростом температуры [123]. Всё это ещё более затрудняет отдельное моделирование горения в жидкой и газообразной фазах.

Таблица 10

Пределы воспламенения углеводородов в воздухе
при атмосферном давлении и комнатной температуре [123]

Топливо	Бедный предел		Богатый предел	
	Объемн. %	Соотношение топлива и воздуха, % от стехиометрического	Объемн. %	Соотношение топлива и воздуха, % от стехиометрического
н-Парафины				
метан	5.3	53.5	14	156
пропан	2.2	53.8	9.5	251
бутан	1.9	60.1	8.5	288
пентан	1.5	58.2	7.8	323
гексан	1.2	55.2	7.5	368
гептан	1.2	63.9	6.7	378
октан	1.0	60.3	-	-
Изопарафины				
2,2-диметилпропан	1.4	54.2	7.5	201
2-метилпентан	1.2	55.2	7.0	342
2,2,4-триметилпентан	1.1	66.3	-	-
2,2,3,3-тетраметилпентан	0.8	53.9	4.9	345
Олефины				
этилен	3.1	45.8	32	676
пропилен	2.4	52.8	10.3	247
1-бутилен	1.6	46.8	9.3	294
Аромат. углеводороды				
бензол	1.4	50.9	7.1	275
толуол	1.4	61.1	-	-
этилбензол	1.0	50.7	-	-

Кроме того, реакции горения в газовой фазе лёгких углеводородов, при их низкой концентрации, характеризуются наличием периода индукции [123 глава 5], т.е. реакция начинается не мгновенно в момент смешения реагентов, а с задержкой во времени. Учесть это при численном моделировании достаточно сложно, поскольку этот параметр для конкретного соединения, находящегося в смеси углеводородов, должен отличаться от значения, характерного для чистых веществ.

Следует отметить, что в пористой среде, каковой являются все горные породы, горение должно происходить несколько иначе, чем в свободном газе. В пористой среде увеличивается скорость горения, динамический диапазон мощности, расширяется интервал воспламенения, наблюдается пониженная эмиссия газов горения [138].

Такой аспект рассматриваемого вопроса применительно к ВГ и ТГВ совершенно не рассматривался, по крайней мере, нам не удалось найти ни одного подобного исследования при проработке ВГ и ТГВ.

Следует также учесть, что главным объектом приложения ВГ и ТГВ, как указано во Введении, являются отложения баженовской свиты и аналогичных отложений, залегающих при пластовых давлениях 300–500 атм. Это приближает углеводородные газы к конденсированному состоянию (кроме метана), и целесообразность отдельного учёта реакций в газовой фазе становится неочевидной.

При этом следует помнить, что вообще газовая фаза в существующих симуляторах описывается весьма грубо, в рамках классических представлений многофазной фильтрации, когда каждая фаза рассматривается как связанная система. В случае выделения газов из пластовых жидкостей часть газа, как при классическом кипении, существует в порах в виде отдельных пузырьков или изолированных газонасыщенных областей.

Поэтому представление о **полной связности газовой фазы** является достаточно грубым, но принимается при численном моделировании, поскольку точный учёт фильтрации **несвязных фаз (жидкости с**

пузырьками газа) усложнил бы задачу до степени невыполнимой, по крайней мере, в обозримом будущем.

По нашему мнению, решение о целесообразности отдельного учёта реакций горения в жидкой и газообразной фазах углеводородов следует принимать с большой осторожностью, с учётом реальных свойств нефти и термобарических условий в пласте.

Рассмотрим несколько работ по данному вопросу.

1. В работе [121] примерно на таком же химическом реакторе, что и в работах [76, 77], исследовалось окисление лёгкой нефти плотности 0.838 г/см^3 . Начальная температура составляла $22 \text{ }^\circ\text{C}$ и повышалась со скоростью $(30\text{--}75) \text{ }^\circ\text{C/час}$, в большинстве опытов - $60 \text{ }^\circ\text{C/час}$.

Исследования проводили при прокачке через реактор воздуха с расходами $38.2 \text{ см}^3/\text{час}\cdot\text{м}^2$ и $12.7 \text{ см}^3/\text{час}\cdot\text{м}^2$.

Экспериментальные результаты сравнивали с данными численного моделирования эксперимента с использованием программы STARS. Реактор моделировали набором из 58 одинаковых прямоугольных блоков, пористости 40 %, проницаемости 4 Дарси, одинакового насыщения. Трёхфазные проницаемости вычислены с использованием модели Stone-II программы STARS.

Жидкая нефть разделялась на три компонента, показанные в табл. 11. Задачей работы являлось установление кинетики реакций окисления нефти, поэтому все иные параметры определялись до подачи воздуха, на основании данных экспериментов по прокачке через модель азота, и далее при анализе использовались полученные значения.

Система реакций выбиралась, как обычно, из условия соответствия конечным экспериментальным данным. Первоначально вводились 4 реакции горения жидких компонентов и кокса, и реакция крекинга тяжёлой нефти на лёгкую нефть и кокс. Однако эта модель приводила к расчётным результатам, не соответствующим эксперименту. Экспериментальные результаты свидетельствовали, что для температур ниже $350 \text{ }^\circ\text{C}$ необходимо

ввести реакцию с присоединением кислорода, которая приводила к образованию **асфальтеноподобных** веществ, которые в дальнейшем в результате крекинга давали кокс и лёгкую нефть (четвёртая и пятая строчка табл. 12). В принципе, единственным основанием для введения этих двух связанных реакций было соответствие расчётных и экспериментальных данных.

Таблица 11

Псевдокомпонентная модель нефти в работе [121]

Псевдокомпоненты для численного моделирования закачки воздуха и азота по программе STARS	Молекулярный состав компонента	Молекулярная масса компонента	Мольная доля компонента
Лёгкая нефть (<i>LO</i>)	$C_6 - C_9$	105	0.28
Средняя нефть (<i>MO</i>)	$C_{10} - C_{20}$	189	0.51
Тяжёлая нефть (<i>HO</i>)	C_{21+}	418	0.21

Таблица 12

Схемы использованных реакций в работе [121]

Компонент и вид реакции	Уравнение реакции	Фаза
Лёгкая нефть, горение	$LO + 11.22 O_2 \rightarrow 7.61 CO_2 + 7.23 W$	пар
Средняя нефть, горение	$MO + 20.06 O_2 \rightarrow 13.60 CO_2 + 12.92 W$	пар
Тяжёлая нефть, горение	$HO + 44.41 O_2 \rightarrow 30.11 CO_2 + 28.6 W$	пар
Средняя нефть, присоединение кислорода, образование асфальтенов	$MO + 1.005 O_2 \rightarrow 0.37 AS$	жидкость
Крекинг асфальтенов, индуцированный кислородом	$AS \rightarrow 2.7 LO + 0.42 HO + 2.77 O_2 + 3.95 CK$	жидкость
Термический крекинг асфальтенов	$AS \rightarrow 1.11 LO + 0.54 HO + 20.0 CK$	жидкость
Кокс, горение	$CK + 1.25 O_2 \rightarrow CO_2 + 0.5 W$	твёрд.

Отличительной чертой данной работы является то, что в модель включены реакции горения, происходящие в газовой фазе. Кинетика этих реакций определялась с помощью довольно сложной итерационной процедуры. Сначала, в качестве нулевого приближения, использовались литературные данные по интервалам воспламенения для чистых веществ,

молекулярная масса которых примерно соответствовала молекулярной массе компонента (типа табл. 10). Затем, меняя эти и другие кинетические характеристики, добивались согласования расчётных и экспериментальных величин, полученных на проточном химическом реакторе: баланса масс реагентов и продуктов реакции, распределения температуры по длине и во времени. Фактически, кинетические параметры окисления выступали в качестве подгоночных, поскольку иные параметры модели уже были зафиксированы на основании данных по прокачке азота.

В результате был сформулирован набор реакций [121], см. табл. 12.

Были определены и кинетические параметры этих реакций, при этом порядки большинства реакций были равны 1, кроме:

- ✓ порядка по кислороду реакции присоединения кислорода, равного 1.11,
- ✓ порядка реакции крекинга, индуцированной кислородом, который по кислороду равнялся 0.73, а по асфальтену - 2.14.

В полученной кинетической модели, по сравнению с более общепринятыми, роль реакций присоединения кислорода в генерации тепла возрастает, в то время как роль «кокса» - намного уменьшается [121].

2. В работе [125] моделировалось ТГВ в случае пластовой нефти плотности 0.8654 г/см^3 , с газовым фактором 205, объёмным коэффициентом 1.21, при пластовой температуре $104 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 4.3 МПа. Компонентный состав определяли с помощью программы WINROP, используя распределение алканов той же плотности, что и нефть, подбирая такой компонентный состав газа, чтобы совпали расчётные и известные свойства нефти в точке кипения. Всего было подобрано 6 углеводородных компонентов, азот, кислород и двуокись углерода.

Никакие подробности компонентного состава не сообщаются, но отличительной особенностью является то, что **окисление компонентов C_{8-17} и C_{18-20} рассматривалось в газовой фазе**. Реакция окисления в газовой фазе имела первый порядок, как по кислороду, так и по углеводородам. Нелетучие

компоненты в результате пиролиза (висбрейкинга) преобразовывались в топливо для горения.

В целом, попытки включить реакции в газовой фазе в моделирование ВГ и ТГВ находятся на самой начальной стадии.

подавляющее большинство предыдущих работ рассматривают все подобные химические процессы, в основном, как жидкостные. Последнее возникло исторически, поскольку первоначально интерес нефтяников был привлечён к варианту использования ВГ для добычи вязких нефтей и битумов, когда нефть (битум) представляет собой вязкую жидкость или даже полутвёрдое вещество. Летучесть таких углеводородов низка и рассмотрение реакций в газовой фазе не представляло интереса.

Для лёгких нефтей ситуация обратная, и, с общей точки зрения, реакции в газовой фазе рассматривать надо.

Однако в настоящее время, особенно для условий залегания и свойств пород в баженовской свите, никаких экспериментальных данных для учёта или исключения реакций в газовой фазе не существует.

Для ответа на этот вопрос необходимы специальные экспериментальные исследования горения углеводородных газов в пористой среде в термодинамических условиях баженовской свиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Общий подход к созданию модели химических реакций при ВГ и ТГВ

Проведенный выше краткий анализ имеющихся данных по химическим превращениям при ВГ и ТГВ позволяет сформулировать основные положения общего подхода к моделированию этих реакций, в том числе, применительно к отложениям баженовской свиты. Важность именно этого объекта как стратегического резерва углеводородного сырья России подчеркнута во Введении.

1. Корректное описание химических реакций является одним из необходимых элементов моделирования процессов добычи углеводородов с помощью ВГ и ТГВ. Некорректное описание происходящих химических реакций снижает достоверность предсказаний, основанных на численном моделировании.

2. Модель химических реакций необходимо рассматривать в комплексе с моделью фазовых переходов в пластовой флюидной системе (композиционной моделью), добиваясь их согласованного описания.

3. На сегодняшний день подход к моделированию окисления и горения нефти, основанный на выделении из нефти четырёх SARA-фракций (*saturates, aromatics, resins, asphaltenes*), представляется наиболее предпочтительным и логичным.

Достоинство подхода, основанного на выделении SARA-фракций, состоит в том, что:

- ✓ по известной простой химической методике они могут быть выделены реально как из начальной нефти, так и из продуктов реакций крекинга, окисления, горения;
- ✓ реальное выделение этих фракций посильно обычной химической лаборатории, специализирующейся в органической химии;

- ✓ введение этих фракций вполне совместимо с известными методами введения псевдокомпонентов при моделировании фазовых переходов;
- ✓ физические параметры каждой из реальных SARA-фракций могут быть определены экспериментально, что повышает корректность моделирования гидродинамического переноса нефти.

4. Модель химических реакций может быть определена только в результате многопланового экспериментального изучения крекинга и окисления конкретной нефти и её четырёх SARA-фракций, для конкретного состава твёрдой фазы породы.

5. Для формулировки модели химических реакций набор экспериментов должен включать изучение крекинга и окисления **как самой нефти, так и её SARA-фракций**; для этого должны быть использованы различные экспериментальные методы, в частности:

- термогравиметрия [*termogravimetric test*],
- различные виды калориметрии (дифференциальная сканирующая калориметрия высокого давления [*pressurized differential scanning calorimetric test- PDSC*], калориметрия при различной скорости нагрева [*accelerating rate calorimeter test - ARC*]),
- исследования на поточных химических реакторах [*ramped temperature oxidation test -RTO*],
- а также определение современными методами характеристик нефтей и отдельных SARA-фракций:
 - ✓ распределения молекулярных масс,
 - ✓ средних молекулярных масс,
 - ✓ плотностей (например, применяя осмометрию, гель-хроматографию, точную пикнометрию и т.п.).

6. Эти эксперименты обязательно должны охватывать как область низких, так и высоких температур (т.е. от 20 до 500 °С), а также давлений от 15 до 40 МПа, что соответствует условиям баженовской свиты, поскольку в

обязательном порядке должны включать и низко- и высокотемпературное окисление. В противном случае результаты моделирования могут оказаться некорректными.

7. Экспериментальное исследование должно включать изучение следующих реакций, как самой нефти, так и её SARA–фракций:

- ✓ высокотемпературное горение,
- ✓ термический крекинг, с учётом наличия дистилляции и коксования,
- ✓ низкотемпературное окисление.

8. Для нефтей баженовской свиты необходимо экспериментально выяснить должны ли при моделировании учитываться реакции:

- конденсации, полимеризации и т.п., обратные крекингу, и приводящие к преобразованию лёгкой нефти в тяжёлую;
- реакции кислород-индуцированного крекинга.

9. Все эксперименты с нефтями и их компонентами в обязательном порядке должны проводиться на смесях с керном из отложений баженовской свиты для учёта каталитического влияния породы на протекание химических реакций. С этой же целью все эксперименты должны проводиться с реальной пластовой нефтью или выделенными непосредственно из неё фракциями.

Для этой цели желательно использовать керн, отобранный из скважин, вскрывающих баженовскую свиту на современных нефилтрирующихся растворах и с использованием герметичных керноотборников, позволяющих поднять керн на поверхность с сохранением пластовых термобарических условий.

10. Необходимо экспериментально выяснить должны ли для нефтей баженовской свиты и термобарических условий её залегания учитываться реакции окисления углеводородов в газовой фазе, а при положительном ответе они должны быть экспериментально изучены для корректного включения в расчётную схему.

11. Для корректного описания фазового состояния желательно проведение ряда ключевых экспериментов, позволяющих уточнить систему констант

равновесия или уравнений состояния, как самой нефти, так и её SARA-фракций.

12. Для настройки всей системы предположений и допущений, включая модель химических реакций ряд экспериментов, необходимых для корректного выбора технологии и регулирования процесса ВГ и ТГВ, должен быть выполнен на натуральных моделях («трубах горения»).

При этом желательно, как рекомендует ряд авторов, чтобы такие исследования охватывали и режим влажного, и даже сверхвлажного, горения. Такой экспериментальный охват желателен для того, чтобы окончательную настройку всей расчётной модели проводить и при высокотемпературном горении, и при низких температурах, характерных для этих двух видов ВГ и ТГВ.

13. Должно быть проведено численное моделирование экспериментов малого пространственного масштаба, с использованием малых количеств анализируемого вещества – калориметрических и на малых проточных химических реакторах. Компьютерная модель должна быть скорректирована для обеспечения соответствия расчётных и экспериментальных данных на таких масштабах.

После этого должно быть выполнено математическое моделирование экспериментов, выполненных на натуральных моделях («трубах горения») и проведена итоговая коррекция компьютерной модели перед её применением в масштабах месторождения или участка пласта.

Подобный подход может встретить возражения, поскольку требует существенных затрат времени, сил, средств, и значительных административных усилий для организации работ.

Однако не следует забывать, что речь идёт об уникальном объекте, с колоссальными залежами углеводородного сырья, о возможной дополнительной добыче в сотни миллионов и даже миллиарды тонн, который будет разрабатываться несколько десятилетий.

Предлагаемые исследования послужат научной базой эксплуатации этого объекта, и будут использоваться в течение многих лет, потребовав в дальнейшем лишь некоторых уточнений.

К блоку моделирования химических реакций в соответствующем новом симуляторе, можно сформулировать ряд общих требований.

А. Число фаз – не менее четырёх:

- ❖ жидкая вода,
- ❖ жидкая нефть,
- ❖ газ,
- ❖ твёрдое остаточное топливо («кокс»).

Б. Не менее восьми газовых компонентов:

- O_2 , как окислитель, закачиваемый с воздухом,
- N_2 и его окислы, поскольку он содержится в закачиваемом воздухе, растворяется в нефти, существенен для моделирования смешивающегося вытеснения и для контроля процесса в добывающих скважинах,
- CO_2 , поскольку он, возникая в результате химических реакций, растворяется в нефти, существенен для моделирования смешивающегося вытеснения и для контроля процесса в добывающих скважинах,
- CH_4 , ввиду его значительной роли в распределении фаз и существования в растворённом виде в пластовой нефти,
- CO , так как он возникает в результате химических реакций, может вступать в реакцию с CO_2 , существенен для контроля процесса в добывающих скважинах,
- лёгкие углеводородные газы, испаряющиеся из жидких фаз и образующиеся в результате реакций, поскольку их добыча в продукции скважин может резко улучшить экономику всего проекта,
- водяной пар,

- H_2S , так как он существенен для обеспечения безопасности работ.

В. Число жидких фракций нефти – не менее четырёх:

- Saturates,
- Aromatics,
- Resins,
- Asphaltenes.

Таким образом, всего **должно быть предусмотрено не менее 13 компонентов, включая кокс**; однако, для моделирования смешивающего вытеснения может потребоваться ввести дополнительные псевдокомпоненты в каждой жидкой фракции нефти, которые не будут отличаться по характеру фильтрации и химических реакций от самих четырёх фракций, а только по константам фазового равновесия. С учётом этого полное **число компонентов может возрасти до 21, но на описании химических реакций это не отразится.**

Г. Блок моделирования химических реакций должен:

- быть пригодным для описания реакций с большим числом компонентов (не менее 13);
- быть пригодным для моделирования значительного числа реакций (в принципе, до 25; в большинстве практических приложений будет порядка 10);
- для **каждой из жидких фаз** в блоке должна быть обеспечена возможность учета реакций:
 - полного и неполного горения (всего не менее 4),
 - прямого низкотемпературного окисления (с присоединением кислорода), с превращением более лёгких фракций в более тяжёлые (всего не менее 3),
 - прямого низкотемпературного окисления с превращением асфальтенов в более лёгкие фракции и кокс (всего 1 реакция),

- двухстадийные реакции низкотемпературного окисления с образованием промежуточных соединений и последующее сгорание этих соединений (всего в сумме не менее 6 реакций),
- термического крекинга, с образованием более лёгких компонентов из более тяжёлых (всего не менее 3),
- термического крекинга асфальтенов с образованием более лёгких фракций и кокса (всего 1 реакция),
- обратные крекингу реакции, с образованием более тяжёлых компонентов из более лёгких за счёт реакций полимеризации и т.п. (всего не менее 3),

таким образом, всего **должна быть обеспечена возможность использовать не менее 19 реакций с компонентами в жидкой фазе;**

- обеспечивать возможность учёта реакции горения кокса (1 реакция);
- обеспечивать принципиальную возможность учёта реакций горения метана, лёгких углеводородных газов и СО в газовой фазе (всего 3 реакции),

таким образом, желательно иметь **общее возможное число реакций в блоке не менее 25;**

- для реакций в газовой фазе должна быть предусмотрена возможность коррекции скорости реакции в зависимости от концентрации топлива («интервал воспламенения») и существование периода индукции - при наличии исходных данных;
- для реакций окисления и горения самого лёгкого компонента (saturates) должна быть предусмотрена возможность учёта периода индукции и зависимости скорости реакции от содержания других компонентов - при наличии исходных данных;
- для реакций окисления должна быть предусмотрена возможность учёта зависимости порядка реакции по кислороду от его парциального давления (в пределах 0–2);

- должна быть предусмотрена принципиальная возможность учёта зависимости параметров реакций не только от температуры, но и от давления.

Как следует из литературных данных, ограниченность производительности доступных вычислительных систем существенно ограничивает возможную точность и дельность описания всех процессов при ВГ и ТГВ, в том числе, и моделирования химических реакций.

Для реализации указанной выше программы, согласно предварительным оценкам, необходимы вычислительные системы с производительностью от 1 до нескольких десятков Петафлопс [54]. Такие возможности появились в настоящее время за рубежом [55], их создание и использование в ряде отраслей начинается и в нашей стране [56, 145]. Внедрение таких систем в нефтегазовую отрасль также является одним из условий успешного освоения стратегических ресурсов нетрадиционных углеводородов Западной Сибири.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы современной энергетики // Энергоконсультант
<http://www.energocon.com/pages/id938.html>
2. А.Э. Конторович, А.Г. Коржубаев, Л.В. Эдер Роль России в стабилизации мировых рынков нефти и газа с учетом международных тенденций в сфере энергообеспечения // Минеральные ресурсы России, 2007, №2.
<http://www.vipstd.ru/gim/content/view/388/1/>
3. Современное развитие угольной, нефтяной и газовой промышленности мира // <http://geoinfoed.ru/geo3/107-sovremennoe-razvitie-ugolnoj-neftyanoj-i->
4. Нефтяная промышленность. Экономика // <http://www.scribu.com/6/31347471937.php>
5. Природные богатства. Рождение нефтяной промышленности // <http://www.oilngases.ru/rojdienie-neftyanoie-promishlennosti.html>
6. Добыча нефти и газа // Министерство энергетики РФ
http://www.minenergo.gov.ru/activity/day_oil_and_gas_industry_2012/dobyc_ha_nefti_i_gaza/
7. Опубликованы итоги года по добыче нефти и газа в России // Lenta.ru. 13.04.2012. <http://lenta.ru/news/2012/01/02/gasoil/>
8. BP Energy Outlook 2035. January 2014.
http://www.slideshare.net/BP_plc/bp-energy-outlook-2035-2014-booklet
9. Paul Chefurka. World Energy and Population, 2007.
<http://www.wprrr.ru/mirovaya-energiya-i-naselenie-perspektivy-s-2007-po-2100-gg>
10. А.Б. Золотухин. Разговоры о возможности добычи ресурсов в высоких широтах Арктики слишком преждевременны // World Policy and Resources Research (www.wprrr.ru) - аналитические материалы, 2011.
<http://www.wprrr.ru/?cat=23&paged=3>

11. Ю.А. Шевелев. Возобновляемые источники энергии // Уголь Кузбасса, 2010, № 5. <http://www.uk42.ru/index.php?id=310>
12. Н.П. Лавёров. Топливо-энергетические ресурсы: состояние, динамика освоения, обеспеченность // World Policy and Resources Research (www.wprrr.ru) - аналитические материалы, 2011. <http://www.wprrr.ru/?p=2275#more-2275>
13. А.М. Мастепанов. Топливо-энергетический комплекс России на рубеже веков: состояние, проблемы и пути решения. Том 1. М.: ИАЦ «Энергия», 2009.
14. Нефтяная жила Земли полностью пересохнет через 100-150 лет // Экология Севера, 26.09.2011. <http://www.ecosever.ru/article/15459.html>
15. Елена Мазнева. Плата за лидерство // «Ведомости», 19.10.2010, 197 (2715).
16. М.Д. Белонин, Ю.В. Подольский. Состояние сырьевой базы и прогноз возможных уровней добычи нефти в России до 2030 г. // Минеральные ресурсы России, 2006, №5. <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/88/279>
17. В.П. Якуцени, Ю.Э. Петрова, А.А. Суханов. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем балансе // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2007(2). www.ngtp.ru
18. Научно-образовательный центр Поисков, разведки и разработки месторождений углеводородов МГУ имени М.В. Ломоносова. <http://www.oilgas.msu.ru/topicality>
19. Р.С. Панов. Создание системы федеральных полигонов по нетрадиционным и трудноизвлекаемым ресурсам // http://rosgeoportal.ru/association/materials/SitePages/downloads/t%D0%BEmsk05032014_08.pdf
20. А.А. Боксерман. Нужны методы увеличения нефтеотдачи // Интернет-портал сообщества ТЭК [EnergyLand.info](http://www.energyland.info) <http://www.energyland.info/analitic-show-49848>

21. А.А. Боксерман, И.Т. Мищенко. Пути преодоления негативных тенденций развития НГК России // Технологии ТЭК, №4 (29), 2006 - с.30.
22. USGS WPA 2000 part 1 - A look at expected oil discoveries. Posted by Rembrandt on November 30, 2006. The Oil Drum: Europe. <http://europe.theoil Drum.com/story/2006/11/25/22361/503>
23. В.П. Якуцени, Ю.Э. Петрова, А.А. Суханов. Нетрадиционные ресурсы углеводородов - резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа в России // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2009(4). <http://www.ngtp.ru/9/11-2009/pdf>
24. А.Б. Золотухин. Арктические ресурсы России // SPE Moscow, январь 2011. http://www.spe-moscow.org/upload_data/86_SPE_2011_01_Arctic_Resources.pdf
25. Paul Weimer. The petroleum industry in the next decade: an overview to the science, technology, and AAPG. <http://ifolder.ru/28811878>
26. Денис Крюков. Нефтегазовые месторождения России в Арктике // РИА Новости, Инфографика. http://ria.ru/arctic_mm/20110922/441701113.html
27. Л.А. Бондаренко, А.О. Аполонский, А.Я. Цуневский. Арктическая зона России. Углеводородные ресурсы: проблемы и пути решения. М.: ИАЦ «Энергия», 2009.
28. Thomas C. Boberg. Thermal methods of oil recovery. An Exxon monograph, 1988.
29. Kokal S., Al-Kaabi A. Enhanced oil recovery: challenges & opportunities // World Petroleum Council: Official Publication 2010 http://www.world-petroleum.org/docs/docs/publications/2010yearbook/P64-69_Kokal-Al_Kaabi.pdf
30. Enhanced oil recovery (EOR) methods in Russia: time is of essence. Ernst and Yang, 2013.

- [http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY_-_Enhanced_oil_recovery_\(EOR\)_methods_in_Russia:_time_is_of_the_essence/\\$FILE/EY-Enhanced-Oil-Recovery.pdf](http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY_-_Enhanced_oil_recovery_(EOR)_methods_in_Russia:_time_is_of_the_essence/$FILE/EY-Enhanced-Oil-Recovery.pdf)
31. Д.М. Регтиен. Распространение концепции интеллектуальных методов освоения месторождений в области методов повышения нефтеотдачи // SPE. Shell International Exploration and Production
 32. Ю.Л. Спиридонов. Роль государства в воспроизводстве сырьевой базы за счет увеличения степени извлечения нефти из недр // Российско-Канадский учебный центр нефтегазовых технологий.
<http://www.rcotc.com/book-konf-pnp1.htm>
 33. Д.Е. Дмитриев Термические превращения смол и асфальтенов тяжёлых нефтей // Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук: Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. - Томск, 2010.
 34. И.Г. Ященко. О роли трудноизвлекаемых нефтей как источнике углеводородов в будущем на основе информационно-измерительной системы по нефтехимической геологии музея нефтей ИХН СО РАН // <http://oilmuseum.ipc.tsc.ru/article/st15-2011.pdf>
 35. Евгения Данилова. Тяжёлые нефти России // Все о нефти.
<http://vseonefti.ru/neft/tyazhelye-nefti-Rossii.html>
 36. А.А. Боксерман. Востребованность современных МУН — обязательное условие преодоления падения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство, №10, 2004.
 37. Partha S. Sarathi. In-situ combustion handbook - principles and practices. Final Report, November 1998. Performed Under Contract No. DE-AC22-94PC91008 (*Original Report Number NIPER/BDM-0374*). BDM Petroleum Technologies, BDM-Oklahoma, Inc. Bartlesville, Oklahoma, National Petroleum Technology Office U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, Tulsa, Oklahoma,
http://repository.icse.utah.edu/dspace/bitstream/123456789/5336/2/DOE-PC-91008-0374-OSTI_ID-3175-.pdf

38. Д.Г. Антониади, А.Р. Гарушев, Б.Г. Ишханов. Настольная книга по термическим методам добычи нефти. Краснодар: Советская Кубань, 2000.
39. И.В. Николин. Методы разработки тяжёлых нефтей и природных битумов // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России, 2007, №2.
http://www.ksu.ru/sdms/files1/S&DMS_NI_I_54-68.pdf
40. Р.С. Хисамов. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан. Казань: Изд. ФЭН, 2007 г.
41. А.М. Брехунцов, И.И. Нестеров. Нефть битуминозно-глинистых и карбонатно-кремнисто-глинистых пород // Научно-практическая конференция им. Н.Н. Лисовского: «Инновационные технологии оценки, моделирования и разработки залежей нефти баженовской свиты». 28 сентября 2010.
42. И.И. Нестеров. Битуминозные глинистые породы – новый глобальный резерв топливно-энергетического сырья.
<http://www.myshared.ru/slide/332810/#>
43. Ю.Е. Батурин, В.П. Сонич, А.Г. Малышев, А.А. Кошелева. О возможном пути интенсификации нефтеизвлечения из отложений баженовской свиты // В сб. докладов междунар. конференции «Освоение ресурсов трудноизвлекаемых и высоковязких нефтей». Краснодар, 1999.
44. Ю.Е. Батурин, В.П. Сонич, А.Г. Малышев, О.Г. Зарипов, В.Г. Шеметилло. Проблемы и перспективы освоения баженовской свиты // Нефтяное хозяйство, 2001, № 9.
45. Ю.Е. Батурин, В.П. Сонич, А.Г. Малышев, О.Г. Зарипов, В.Г. Шеметилло. Оценка перспектив применения метода гидротермовоздействия в пласте Ю₀ месторождений ОАО «Сургутнефтегаз» // Интервал, 2002, 1(36). - с. 17-36.
46. И.С. Афанасьев Текущее состояние и планы освоения баженовской свиты по месторождениям ОАО «НК «Роснефть» // Научно-

практическая конференция им. Н.Н. Лисовского: «Инновационные технологии оценки, моделирования и разработки залежей нефти баженовской свиты». 28 сентября 2010.

47. А.А. Боксерман, В.И. Грайфер, В.И. Кокорев, О.В. Чубанов. Термогазовый метод увеличения нефтеотдачи // Интервал, 2008, № 7. - с. 6-33.
48. В.И. Грайфер, А.А. Боксерман, Н.М. Николаев, В.И. Кокорев, О.В. Чубанов. Интеграция тепловых и газовых методов увеличения нефтеотдачи – основа технико-технологического комплекса разработки месторождений нетрадиционных ресурсов и трудноизвлекаемых запасов нефти // Докл. на Международном форуме по нанотехнологиям «Rusnanotech». Москва, 2010.
49. В.И. Кокорев. Техничко-технологические основы инновационных методов разработки месторождений с трудноизвлекаемыми и нетрадиционными запасами нефти // Дисс. на соиск. уч. степени докт. техн. наук: ИПНГ РАН. - М., 2010.
50. А.А. Боксерман, В.А. Савельев, И.С. Джафаров, А.Г. Соломатин, Д.Т. Миронов. Термогазовое воздействие – инновационная технология разработки месторождений Сибири // Докл. на Международной конференции Энеркон-2010. Москва, 2010.
51. М.Ф. Ямбаев. Основные особенности термогазового метода увеличения нефтеотдачи применительно к условиям сложнопостроенных коллекторов (на основе численного моделирования) // Дис. на соиск. уч. степени канд. техн. наук: ОАО «ВНИИнефть им. ак. А.П. Крылова». – М., 2006.
52. Александр Шпильман. Ввод в разработку таких месторождений, как Имилорское, им. В.И. Шпильмана и Гавриковское, может стабилизировать добычу нефти в Югре // Агентство нефтегазовой информации, 29.11.2011.

<http://www.angi.ru/news.shtml?oid=2782534>

53. С.Г. Вольпин, В.А. Юдин, Р.М. Кац, И.В. Афанаскин, В.А. Галкин. Применение суперкомпьютерных технологий – ключ к решению проблем повышения нефтеотдачи на месторождениях России // Тезисы доклада, С.-Петербургский научный форум «Наука и общество: Новые технологии для новой экономики России». СПб., 30.09 – 04.10.2014.
54. В.Б. Бетелин. Экзафлопные вычисления и энергетическая безопасность США в период 2010–2020–2030 гг. // Энергия, № 3, 2011.
55. В.Б. Бетелин. «Цифровое месторождение» — путь к трудноизвлекаемым запасам углеводородов // Тезисы доклада. Санкт-Петербургский научный форум «Наука и общество. Новые технологий для новой экономики России». СПб., 2013.
56. В.Б. Бетелин, А.А. Боксерман, В.Е. Костюков, В.А. Савельев. Проблемы управления процессами повышения нефтеотдачи на основе моделирования на супер-ЭВМ // НефтеГазоПромысловый Инжиниринг, 3 кв. 2010.
57. В.В. Ананьев, В.М. Смелков, Н.В. Пронин. Прогнозная оценка ресурсной базы мандым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // VIP Studio ИНФО, 2007. <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/459/>
58. ECLIPSE 2011.2 Technical Description.
59. Tempest-MORE User Guide 2014 // <http://www.roxar.ru/solutions/tempest/>
60. Открытая платформа TimeZYX // Группа компаний «ТАЙМЗИКС» <http://www.timezyx.ru/mkt.php>
61. tNavigator 3.0 Техническое руководство, 2010.
62. CMG STARS 2010 Users Guide
63. И.В. Афанаскин. Повышение технологической эффективности метода направленной закачки воздуха в нефтяные пласты на основе численного моделирования и результатов гидродинамических исследований

- скважин // Дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук: ОАО «ВНИИнефть им. ак. А.П. Крылова» - М., 2013.
64. О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд. МГУ, 2000.
65. Speight J.G. Chemistry and Technology of Petroleum // CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014
66. О.А. Бейко, А.К. Головки и др. Химический состав нефтей Западной Сибири // Новосибирск: «Наука», 1988.
67. Евгений Новиков. Мифы о «сланцевой нефти» // Война и мир, 27.11.2010.
<http://www.warandpeace.ru/ru/commentaries/view/53222/>
68. К. Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харрат и др. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение, 2007.
<http://www.slb.ru/userfiles/file/Oilfield%20Review/2007/summer/3%20Asphaltenes.pdf>
69. S. Thomas. Enhanced Oil Recovery – An Overview // Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 63 (2008), #1, pp. 9 – 19.
70. А.А. Боксерман, Ю.П. Желтов. Внутрипластовое горение с заводнением при разработке нефтяных месторождений // Труды ВНИИнефть, вып. 58. М.: «Наука», 1974.
71. Г.Е. Малофеев, О.М. Мирсаатов, И.Д. Чоловская. Нагнетание в пласт теплоносителей для интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи. М.-Ижевск: ИКИ; НИЦ «Регулярная хаотическая динамика». - 2008. – 224 с.
72. С.Р. Сергиенко и др. Высокомолекулярные компоненты нефти (смолы и асфальтены). М.: «Химия», 1979.
73. Смолисто-асфальтеновые вещества // Нефть России
<http://nefrussia.ru/smolisto-asfaltenovye-veshhestva/#top>
74. Д. Хант. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982.

75. В.Е. Борисов и др. Композиционная неизотермическая модель фильтрации в пористой среде с учетом химических реакций и активной твердой фазы // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2013. № 91.
<http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2013-91>
http://www.keldysh.ru/papers/2013/prep2013_91.pdf
76. N.P. Freitag, B. Vercoczy. Low-Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fractions Why Simple Reaction Models Don't Work // Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol.44, №2.
77. N.P. Freitag, D.R. Exelby. A SARA-Based Model for Simulating the Pyrolysis Reactions That Occur in High-Temperature EOR Process // Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol.45, №3.
78. Ж. Бурже, П. Сурио, М. Комбарну. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: «Недра», 1988.
79. Petroleum Engineering Handbook. Chapter 46. Thermal Recovery by Chieh Chu // <http://ru.scribd.com/doc/221532349/46-Thermal-Recovery>
80. Thomas C. Boberg. Thermal methods of oil recovery. An Exxon monograph, 1988.
81. A.K. Burnham. Chemical Kinetics and Oil Shale Process Design // Lawrence Livermore National Laboratory, July 1993.
82. A.K. Burnham, R.L. Braun. General Kinetic Model of Oil Shale Pyrolysis // Lawrence Livermore National Laboratory, December 1984; In-Situ, Vol.9(1), pp. 1 – 23, 1985.
83. Ch. W. Forsberg. High-Temperature reactions for Underground Liquid-Fuels Production with Direct Carbon Sequestration // Proceedings of ICAPP, 2008, Paper 8024.
84. L.M. Surguchev. Air Injection to Improve Oil Recovery from Mature Light Oil Field // <http://www.ccop.or.th/eppm/projects/16/docs/Surguchev2%20Air%20Injection%20ENG%202009%20pub.pdf>

85. A.H. Tunio. To Investigate the Use of Air Injection to Improve Oil Recovery from Light Oil Reservoirs // PhD. Thesis, 2008.
<http://prh.hec.gov.pk/Thesis/602S.pdf>
86. Shyamol Chandra Das. A study of oxidation reaction kinetics during an air injection process // Australian School of Petroleum Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Science, The University of Adelaide, Adelaide, Australia, 2009.
<http://digital.library.adelaide.edu.au/dspace/bitstream/2440/60192/1/02whole.pdf>
87. В.В. Плынин. Термогазовый метод и баженовская свита // Интернет-портал сообщества ТЭК EnergyLand.info
<http://www.energyland.info/analitic-show-50375>
88. А. Соломатин. Термогазовое воздействие и месторождения Сибири // Интернет-портал сообщества ТЭК EnergyLand.info
<http://www.energyland.info/analitic-show-52541>
89. А.А. Боксерман, В.И. Грайфер, В.И. Кокорев, О.В. Чубанов. Термогазовый метод увеличения нефтеотдачи // Интервал, №7 (114), 2008.
90. А.А. Боксерман, А.М. Бернштейн и др. Внутрипластовые окислительные процессы и их применение на месторождениях маловязких нефтей с повышенными пластовыми температурами // Практические аспекты комплексного освоения нефтегазовых ресурсов. Сб. тр. ГАНГ, XIII Губкинские чтения. М.: 1996. - с. 187-200.
91. А.А. Боксерман, М.Ф. Ямбаев. Термогазовый метод повышения нефтеотдачи месторождений легкой нефти // Сб. научн. тр. ВНИИнефть, вып. 129. Теория и практика разработки нефтяных месторождений. М.: 2003 г. - с. 14-21.
92. А.А. Боксерман, М.Ф. Ямбаев. Метод закачки и внутрипластовой трансформации нефти на месторождениях легкой нефти // Повышение нефтеотдачи пластов. Освоение трудноизвлекаемых запасов нефти.

- Труды 12-го Европейского симпозиума Повышение нефтеотдачи пластов (Казань, 8-10 сентября 2003 года). – Казань, 2003. - с. 326-332.
93. А.А. Боксерман, Ю.П. Желтов, С.А. Жданов и др. Внутрипластовое горение с заводнением при разработке нефтяных месторождений М.: Недра. - 1974. – 168 с.
94. В.И. Грайфер, А.А. Боксерман, Н.М. Николаев, В.И. Кокорев, О.В. Чубанов. Интеграция тепловых и газовых методов увеличения нефтеотдачи – основа технико-технологического комплекса разработки месторождений нетрадиционных ресурсов и трудноизвлекаемых запасов нефти // Докл. на Международном форуме по нанотехнологиям «Rusnanotech». М., 2010.
95. В.И. Кокорев. Основы управления термогазовым воздействием на породы баженовской свиты применительно к геологическим условиям Средне-Назымского и Галяновского месторождений // Нефтепромысловое дело, №6. 2010. - с. 29-32.
96. А.А. Боксерман, В.А. Савельев, И.С. Джафаров, А.Г. Соломатин, Д.Т. Миронов. Термогазовое воздействие – инновационная технология разработки месторождений Сибири // Докл. на Международной конференции Энеркон-2010. М., 2010.
97. А.А. Боксерман, В.Н. Власов, А.С. Ушакова, В.И. Кокорев, О.В. Чубанов. Промысловые исследования внутрипластовых окислительных процессов при термогазовом воздействии на породы баженовской свиты // Нефтяное хозяйство, №4, 2011. - с. 2-6; №5 2011 - с. 78-82.
98. А.А. Боксерман, В.Н. Власов, В.В. Плынин, А.С. Ушакова, А.В. Фомкин. Первичная оценка влияния водовоздушного отношения на эффективность разработки баженовской свиты термогазовым методом // Нефтепромысловое дело, №2, 2011.
99. Gh. Karimi, A. Kh. Samimi. In-Situ Combustion Process, One of IOR Methods Livening the Reservoirs // Petroleum and Coal, 52(2), 2010, pp 139 – 147.

100. А.А. Боксерман, Р.Х. Сафиуллин, М.В. Кузьмина. Разработка нефтяных месторождений с помощью внутрислоевого горения // ВИНТИ: вып. Горное Дело «Разработка нефтяных и газовых месторождений», 1969. - с. 106-161.
101. F.W. Smith, T.K. Perkins. Experimental and Numerical Simulation Studies of the Wet Combustion Recovery Process // Journ. of Can. Petrol. Technol., 1973, №3, pp 44-54, pp. 105-109.
102. N.Kh. Gargar, A.A. Mailybaev et al. Numerical Simulation of Recovery of Light Oil by Medium Temperature Oxidation in Porous Media // Proceedings of 2012 COMSOL Conference in Milan.
http://www.comsol.de/paper/download/151705/gargar_paper.pdf
103. А.С. Ушакова. Построение модели реакций окисления нефти для внутрислоевого горения по результатам исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Нефтяное хозяйство, №1, 2014.
104. W.E. Brigham, L. Castanier. In-situ Combustion // Petroleum Engineering Handbook, 2007.
105. Hu Jia et al. Numerical Analysis on the Influence of Thermal Effects on Oil Flow Characteristics in HPAI Process // Journal of Applied Mathematics, Vol. 2012, Article ID 736125.
106. В.М. Капустин, А.А. Гуреев. Технология переработки нефти. М.: КолосС, 2007.
107. S. Matar, L.F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes // Second Edition, Gulf Publishing, 2000.
108. М.Г. Булыгин, В.А. Зайцева, Р.Х. Сафиуллин. Химические реакции при внутрислоевом горении нефти // Сб. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений и обработка призабойных зон пласта. М.: ВНИИОЭНГ, 1971. - с. 194-202.
109. А.А. Кубасов. Химическая кинетика // Курс лекций.
<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/welcome.html>

110. Химический состав глин // Научно-информационный журнал «Биофайл».
<http://biofile.ru/geo/3330.html>
111. M. Greaves, A.H. Bentaner. Exothermicity Characteristics of Wolf Lake Heavy Oil, Atabaska Tar Sand and Medium Heavy Clair Oil // Canadian Petroleum Society, paper 2006-080, Journal of Canadian Petroleum Technology, 46 (9), pp. 16-19.
112. Chung–Kan Huang. Evaluation of Different In-situ Recovery Strategies by Numerical Simulation // University of Utah.
113. Z. Chen, L. Wang et al. Low Temperature Oxidation Experiments and Kinetic Model of Heavy Oil // Advances in Petroleum Exploration and Development, Vol.4, №2, 2012, pp. 58–62.
114. В.В. Плынин, А.В. Фомкин, С.С. Уразов. Построение модели химических превращений при гидродинамическом моделировании внутрислоевого горения (окисления) // Нефтяное хозяйство, №12, 2011.
115. H.S. Dayal et al. Simulation of In-situ Combustion Process in Balot Pilot // SPE 155082, 2012.
116. H.B. Crookston, W.E. Culham, W.H. Chen. Numerical Simulation Model for Thermal Recovery Process // Soc. Pet. Eng. J., Feb. 1979, pp. 37–58, SPE paper 00006724, 1979.
117. K.H. Coats. In-Situ combustion Model // December 1980, paper SPE 0197-7520.
118. D.R. Parrish, F.F. Craig. Laboratory Study of a Combustion of Forward Combustion and Waterflooding // J. Petr. Tech. (June 1969), pp. 753-761.
119. M.G. Ursenbach, D.W. Bennion, J.D.M. Belgrave, R.G. Moore. A comprehensive approach to in-situ combustion modeling // SPE Advanced Technology Series. - 1993. – V.1, No. 1. – P. 98-107.
120. А.Х. Пергамент и др. Моделирование процесса гидротермогазового воздействия на пласты баженовской свиты // Вестник ЦКР Роснедра, №6, 2010.

121. Y. Barzin, R.G. Moore, S.A. Mehta, M.G. Ursenbach, F. Tabasinejad. A Comprehensive Kinetics Model for Light Oil Oxidation/Combustion Reactions under High Pressure Air Injection Process (HPAI) // SPE 166483, 2013.
122. Химия горения / под ред. У. Гарднера мл. М.: «Мир», 1988.
123. Л.Н. Хитрин. Основы горения углеводородных топлив. М.: Издательство иностр. литературы, 1960.
124. D. Gutierrez, R.G. Moore, M.G. Ursenbach, S.A. Mehta. The ABCs of In-Situ-Combustion Simulations: From Laboratory Experiments to Field Scale // SPE- 148754, 2012.
125. M.I. Kuhlman. Simulation of Light-Oil Air Injection into Viscous-Dominated and Gravity-Stable Reservoirs // SPE-59331, 2000.
126. M. Greaves, J. Tingas, T.J. Young. Field Scale Simulation Study of In-Situ Combustion in High Pressure Light Oil Reservoirs // SPE-35395, 1996.
127. M.R. Kristensen, M.G. Gerittsen, P.G. Thomsen, M.L. Michelsen, E.H. Stenby. Impact of Phase Behavior Modeling in In-Situ Combustion Process Performance // SPE – 113947, 2008.
128. А.И. Брусиловский. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Изд. дом «Грааль».
129. I. Anaya, R.E.L. Cruz, A.J. Alvarez, D. Gutierrez, F.A. Skoreyko, C. Card. Simulation study for Designing an In-Situ Combustion Pilot in the Orinoko Belt in Venezuela: From Laboratory Studies to the Field Scale // Paper SPE – 137491, 2010. <http://dx.doi.org/10.2118/137491-MS>.
130. M.R. Kristensen, M.G. Gerittsen, P.G. Thomsen, M.L. Michelsen, E.H. Stenby. An Equation-of-State Compositional In-Situ Combustion Model: A Study of Phase Behavior Sensitivity // Transport Porous Media, 76 (2), pp. 219-246. <http://dx.doi.org/10.1007/s11242-008-9244-6>
131. M. Greaves et all. Estimation of SARA Fraction Properties With the SRK EOS // J. Can. Technol., 43(9), pp. 31-39. PETSOC-04-09-02. <http://dx.doi.org/10.2118/04-09-02>

132. O. Sabbagh et al. Applying the PR-EoS to Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens // *Energy Fuels*, 20 (2), pp. 625-634. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502709>
133. B. Sequera, R.G. Moore, S.A. Mehta, M.G. Ursenbach. Numerical Simulation of In-Situ Combustion Experiments Operated Under Low Temperature Conditions // SPE-132486-PA.
134. J. Li. New Insights of Oxidation in Crude Oils // PhD Dissertation, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, 2006.
135. S. Peramanu, B.B. Pruden, P. Rahimi. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Atabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturates, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (8), pp. 3121-3130, 1999. <http://dx.doi.org/10.1021/ie9806850>
136. K.O. Adegbesan. Kinetic Study of Low Temperature Oxidation of Atabasca Bitumen // PhD thesis, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, 1982.
137. N. Jia, R.G. Moore, S.A. Mehta, M.G. Ursenbach, M. Hancock. Kinetic Modelling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions // Presented at Petroleum Society's 4th Canadian International Petroleum Conference, 2003.
138. M.A. Mujeebu, M.Z. Abdullah et al. Combustion in Porous Media and its Applications – A Comprehensive Survey // *Journal of Environmental Management*, 90, № 8, pp. 2287–2312, 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708003058>
139. А.С. Захаров, Н.К. Казарьян, В.В. Качалов, С.Е. Леонов, А.В. Черномырдин. Исследование методов повышения нефтегазоконденсатотдачи пластов на модельных установках. М.: ИПНГ РАН, 1993 г.
140. Е.В. Смидович. Технология переработки нефти и газа. Часть 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд. М.: Химия, 1980.

141. Y. Ren, N.P. Freitag, N. Mahinpey. F Simple Kinetic Model for Coke Combustion During In-Situ Combustion (ISC) Process // J. Canad. Petrol. Tech., V.46, №4, 2007.
142. G.J. Mendes-Kuppe, S.A. Mehta, M.G. Ursenbach et al. Heats of Combustion of Selected Crude Oils and Their SARA Fractions // J. Canad. Petrol. Tech., V.47, №1, 2008.
143. M.V. Kok, C.O. Karacan. Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustion // SPE-37559, 1997.
144. M. Abdul Mujeebu, M.Z. Abdullah, M.Z. Abu Bakar, A.A. Mohamad, R.M.N. Muhad, M.K. Abdullah. Corrigendum to Combustion in porous media and its applications – A comprehensive survey // Journal of Environmental Management 90 (2009), pp. 2287–2312.
145. Материалы IV Московского Суперкомпьютерного Форума. М.: МГУ. Октябрь, 2013.

Список сокращений

- ВГ - метод добычи нефти путём инициирования внутрипластового горения закачкой в пласт воздуха.
- ВМС - высокомолекулярные соединения.
- ВТО - высокотемпературное окисление.
- КИН - коэффициент извлечения нефти, равный отношению количества извлекаемой нефти к той части геологических запасов нефти, которая в принципе может быть извлечена из пласта при существующих технологиях и при минимально разумной рентабельности; последнее количество называется «балансовыми запасами нефти»; оставшаяся часть геологических запасов нефти называется «забалансовыми запасами», и при проектировании разработки не учитывается.
- МУН - методы увеличения нефтеотдачи: физико-химические (закачка в пласт газа, растворов щелочей, кислот, солей, поверхностно-активных веществ и т.п.); механические - гидроразрыв пласта; тепловые - применение нагрева пласта, закачки теплоносителей, закачка воздуха и инициирование в пласте окислительных реакций и горения нефти; иные методы, увеличивающие количество нефти, извлекаемое из пласта.
- НТО - низкотемпературное окисление.
- РАН - Российская академия наук.
- СО - Сибирское отделение РАН.
- СТО - среднетемпературное окисление.
- ТГВ - метод добычи нефти путём закачки в пласт воздуха и инициировании в нём реакций низкотемпературного окисления нефти, без возникновения высокотемпературного горения.
- ТИЗ - трудноизвлекаемые запасы, то есть запасы нефти на месторождениях, характеризующихся более низкими темпами

отбора, которые в несколько раз ниже тех, которые достигаются на месторождениях с благоприятными условиями разработки; для разработки месторождений с ГИЗ требуется применение сложных, сравнительно дорогостоящих, технологий, и рентабельность такой разработки намного ниже, чем в благоприятных геолого-технологических условиях.

- УВ - углеводороды.
- AR - фракция *aromatics*.
- ARC - калориметрия при различной скорости нагрева.
- СК - кокс.
- DSC - дифференциальная сканирующая калориметрия.
- EGA - метод изучения химических реакций на основе анализа выходящих газообразных продуктов реакции.
- OM - подвижная нефть в порах породы.
- OR - неподвижная нефть в порах породы.
- PDSC - дифференциальная калориметрия при высоком давлении.
- RE - фракция *resins*.
- RTO - *ramped temperature oxidation test*, изучение реакции окисления путём помещения составного образца керна, или смеси молотого керна, с исследуемой нефтью в специально сконструированный небольшой химический реактор; смесь нагревается по заданной программе и одновременно через реактор продувается воздух с заданным расходом.
- SA - фракция *saturates*.
- SARA - фракции - (*saturates, aromatics, resins, asphaltenes*), т.е. фактически разделение нефти на алканы, арены, смолы и асфальтены; разделение идёт по растворимости фракций нефти в различных органических растворителях.
- TGA - термогравиметрия.
- W - общее количество воды в порах породы.

- WL - жидкая подвижная вода.
- WM - подвижная вода в порах породы.
- WV - водяной пар в порах породы.

Бетелин В.Б., Юдин В.А., Королёв А.В.,
Афанаскин И.В., Вольпин С.Г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ
ДОБЫЧЕ НЕФТИ С ЗАКАЧКОЙ В ПЛАСТ ВОЗДУХА

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИСТЕМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Подписано в печать 18.03.2015. Тираж 100 экз. Заказ № 2164
формат 60x84/16. печ. л 10.12

Отпечатано в ООО “А3 плюс”
129075, г. Москва, ул. Аргуновская, д.3, стр.1