

**Экспериментальные исследования радикальных реакций
преобразования углеводородного сырья**

**И. И. Нестеров, В. М. Александров*, А. А. Пономарев, М. Д. Заватский,
Е. И. Лободенко, Д. А. Кобылинский, М. А. Кадыров**

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия

**e-mail: alexandrov_v@aotandem.ru*

Аннотация. Радикальные реакции являются традиционными объектами исследования в различных областях химической кинетики на протяжении многих десятилетий — этому свидетельствуют работы академика А. Л. Бучаченко [1–4]. На примере этих реакций обнаружены и объяснены общие закономерности преобразования химических соединений. При этом превращения рассеянного органического вещества (РОВ) и в целом углеводородного сырья лежат в основе нефтегазогенерационных процессов и являются ключевыми в промышленной нефтегазопереработке.

Указанные причины делают весьма актуальным установление механизмов превращения органического вещества и продуктов его преобразования при развитии процессов в различных внешних условиях.

В результате инновационных исследований И. И. Нестерова [5–9] можно считать надежно установленным, что процессы преобразования РОВ протекают по дискретному радикально-цепному механизму. Основой процесса преобразования РОВ в углеводороды (УВ) является дробление молекул с длинными цепями атомов углерода и кольцевыми молекулами в более мелкие — крекинг УВ [10]. За десятилетия исследований выявлены основные закономерности этих процессов, но некоторые аспекты их механизма и кинетики остаются дискуссионными. В этой связи целью нашего исследования является изучение влияния волновых полей на изменение структуры и состава углеводородов и гетеросоединений нефти. Методы исследования — облучение сырых нефтей и их фракций волновым полем с постоянной частотой 50 Гц и фиксация хроматографическими методами изменения фракционного состава в зависимости от времени облучения.

Ключевые слова: волновое поле; преодоление энергетического барьера; радикальные реакции; крекинг-процесс; угловой магнитный момент электронов; спиновая энергия; ядерно-электронные взаимодействия

Experimental studies of radical reactions of hydrocarbons conversion

**Ivan I. Nesterov, Vadim M. Alexandrov*, Andrey A. Ponomarev,
Mikhail D. Zavatsky, Elena I. Lobodenko, Danil A. Kobylinskiy,
Marsel A. Kadyrov**

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

**e-mail: alexandrov_v@aotandem.ru*

Abstract. Radical reactions are traditional objects of research in various fields of chemical kinetics for many decades; this is evidenced by works of academic A. L. Buchachenko [1–4]. On the example of these reactions the general regularities of chemical compounds transformation are found and explained. At the same time, the transformations of dispersed organic matter and hydrocarbon are the basis of oil and gas generation processes and are key in industrial oil and gas processing.

These reasons make it very important to establish the mechanisms of transformation of organic matter and its transformation products in the development of processes in various external conditions.

As a result of innovative researches by I. I. Nesterov [5–9], it can be considered reliably established that the transformation processes of dispersed organic matter proceed by a discrete radical-chain mechanism. The fragmentation of molecules with long chains of carbon atoms and ring molecules into smaller ones (cracking of hydrocarbons) is the basis of the conversion process of dispersed organic matter into hydrocarbons [10]. Over decades of research, the basic laws of these processes have been revealed, but some aspects of their mechanism and kinetics remain controversial. In this context, the aim of our study is to investigate the influence of wave fields to change the structure and composition of the hydrocarbons and oil NSO- compounds. Research methods are irradiation of crude oils and their fractions by a wave field with a constant frequency of 50 Hz and fixation by chromatographic methods of changing the fractional composition depending on the time of irradiation.

Key words: wave field; overcoming the energy barrier; radical reactions; cracking process; electron angular magnetic moment; spin energy; nuclear-electron interaction

Это последняя прижизненная статья И. И. Нестерова. Более полугодия шла работа над этой публикацией, было рассмотрено около десяти вариантов подачи материалов. Статья представлена в неизменном виде после заключительных авторских правок. Учитель и Наставник хотел, чтобы мы вплотную занимались проблемами атомной и молекулярной геологии. Он намного опередил свое время и сформулировал приоритетные задачи развития нефтегазовой геологии в ближайшем будущем.

Введение

Радикальные реакции являются традиционными объектами исследования в различных областях химической кинетики на протяжении многих десятилетий [1–4].

На примере этих реакций обнаружены и объяснены общие закономерности преобразования химических соединений. При этом превращения рассеянного органического вещества (РОВ) и в целом углеводородного сырья лежат в основе нефтегазогенерационных процессов и являются ключевыми в промышленной нефтегазопереработке.

Указанные причины делают весьма актуальным установление механизмов превращения органического вещества и продуктов его преобразования при развитии процессов в различных внешних условиях.

Согласно результатам исследований И. И. Нестерова [5–9] можно считать надежно установленным,

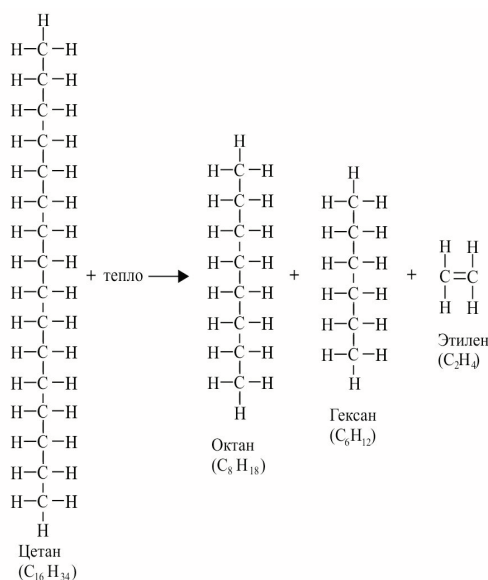


Рис. 1. Крекинг молекул УВ
(по W.L. Leffler [7])

что процессы преобразования РОВ протекают по дискретному радикально-цепному механизму. Основой процесса преобразования РОВ в углеводороды (УВ) является дробление молекул с длинными цепями атомов углерода и кольцевыми молекулами в более мелкие (крекинг-процесс [10]) (рис. 1). За десятилетия исследований выявлены основные закономерности этих процессов, но некоторые аспекты их механизма и кинетики остаются дискуссионными.

Объект и методы исследования

Целью данной работы является исследование влияния волновых полей на изменение структуры и состава углеводородов и гетеросоединений нефти.

Методы исследования — облучение сырых нефтей и их фракций волновым полем с постоянной частотой 50 Гц и фиксация хроматографическими методами изменения фракционного состава в зависимости от времени облучения [1–4].

Актуальность данных исследований связана с тем, что формирование залежей углеводородов в глинистых породах и образование особого типа пород-коллекторов (например, баженинов [9]) — явление более редкое по сравнению с формированием традиционных залежей нефти и газа. Механизм образования УВ в этих отложениях основывается на взаимодействии внутримолекулярных (спиновых) полей с внешней магнитной энергией с образованием свободных углеводородных радикалов в нанопространственном объеме вокруг ядер углерода и крекингом в пластовых условиях смол, асфальтенов и рассеянного материнского органического вещества пород.

Глинистые породы с повышенным содержанием РОВ в Западной Сибири в виде отдельных линзовидных тел встречены в нижней юре северных районов; в подошве средней юры (радомская свита); в киммеридж-титано-берриасских отложениях (баженовский горизонт); в валанжин-нижнеготеривских породах западных районов (тетеревская свита) и туроне (кузнецовская свита). Аналогичные породы развиты в бассейнах Грин-Ривер (США) [11], Уиллистон (Канада) [12, 13], дельте р. Нигер [14], Ирати (Бразилия) [15], Большом южном бассейне (Новая Зеландия) [16], Северном море, на южном и восточном побережье Англии, Северном Кавказе и др.

Радикальные реакции широко развиты в природных системах. В отличие от других реакций (например, ионных) они многочисленны, чаще всего протекают очень быстро и являются основным квантовым механизмом реализации нефтегазогенерационного потенциала керогена осадочных отложений.

Согласно результатам исследований И. И. Нестерова [5, 6], углеводороды образуются за счет радикальных реакций имеющихся в ОВ групп: $R-CH_n$ (типа CH , CH_2 и CH_3) и $R-H$, где R — молекулярные группы керогена в исходном органическом веществе (ОВ) и продуктах его преобразования. Волновые (в частности электромагнитные) поля взаимодействуют с неспаренными электронами углерода органического вещества в радикалах типа CH , CH_2 и CH_3 и перемещают их на новую (внешнюю) орбиту с выделением кванта энергии, достаточной для разрыва связей углерод — углерод ($-C-C-$) в алифатических цепях и формирования УВ. При крекинге для разрыва связей $-C-C-$ или $-C-H$ — в циклических молекулах требуется энергия в размере 56,8 ккал/моль (667 кДж/моль).

По классической схеме для преодоления энергетического барьера при разрыве этих связей требуются температуры от 380 до 400 °С. Таких температур при формировании залежей нефти и газа нет и никогда не было. Мы считаем, что разрыв связей $-C-C-$ в ОВ идет по туннельному эффекту (квантовые про-

цессы подбарьерного туннелирования), где температуры резко снижаются до 36 °С за счет энергии ядерно-электронных взаимодействий.

Существует мнение ряда специалистов [17], что нефть образуется в мантии Земли при температурах 5–10 тыс. °С. Неорганическая гипотеза нефти подразумевает поступление ее в осадочные породы за счет миграции сырой нефти или ее свободных радикалов из мантии или нижней сферы земной коры (по Н. А. Кудрявцеву — поступает из мантии с глубины 50–70 км в виде свободных радикалов). В этих сферах Земли минералов, содержащих углерод, водород, метиленовые и метильные группы, являющиеся основой нефти, почти нет.

Поступление атомарного водорода, углеводородных радикалов (в свободном виде ^2H или ^{13}C) $-\text{CH}_3$ или CH_2- полностью исключается в силу того, что они могут быть в свободном состоянии 10^{-8} – 10^{-13} секунды. За это время миграция их с глубин 50–70 км является недоразумением. Углерод, поступающий из недр Земли в виде углекислого газа (CO_2) или метана (CH_4), не может быть основой для нефти даже при наличии водорода, так как его изотопное отношение равно $\delta^{13}(+10)\%$, а в нефтях и природных газах δ^{13} изменяется от -25 до -90% .

Радикальная реакция протекает дискретно. В классической химии изучается ограниченный набор факторов, способствующих развитию радикальных реакций. Среди них — температурный (нагревание); свет (фотохимический); электрохимический; радиоактивное излучение (облучение); химическое иницирование (присутствие соединений — источников свободных радикалов (инициаторов)); неполярные растворители.

В научно-образовательном центре «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета впервые были выделены новые свойства стабильных изотопов, которые были разделены на три группы.

Первая группа состоит из шести элементов, у них изотопы с магнитными эффектами *тяжелее элементов* (изотопы первой группы ^2H , ^{13}C , ^{17}O , ^{25}Mg , ^{29}Si и ^{33}S) (рис. 2 а). Считаем, что они являются *катализаторами-инициаторами* и ускорителями реакций в природных системах. Это открывает возможность создания инновационных промышленных технологий.

Вторая группа включает ^{73}Ge и ^{201}Hg . Их масса не отличается от смежных элементов. Указанные изотопы с угловым магнитным эффектом почти не отличаются по массе от элементов без электронного магнитного момента, и пока их свойства мало изучены. Кроме того, на линию изотопов, имеющих угловой магнитный момент, попадают ^{14}N , ^{20}Ne и ^{40}Ca (рис. 2 б). Поэтому мы прогнозируем, что, возможно, эти изотопы также являются носителями магнитного момента. Эти стабильные изотопы элементов нуждаются в исследовании на магнитные свойства.

К третьей группе относится пока только уран (рис. 2 с). Изотоп ^{235}U легче элемента, соответственно, он обладает свойством перемещать протоны, а не нейтроны с образованием нового элемента. Однако ^{117}Sn и ^{199}Hg , возможно, также формируют данную группу.

У всех вышеперечисленных 10 изотопов (^2H , ^{13}C , ^{17}O , ^{25}Mg , ^{29}Si , ^{33}S , ^{73}Ge , ^{117}Sn , $^{199,201}\text{Hg}$, ^{235}U) имеется угловой магнитный момент. Это фундаментальное свойство определяет взаимодействие внутренней ядерно-электронной энергии с внешними волновыми и кинетическими полями.

Не следует забывать, что химическими реакциями правит энергия. Все системы управления химическими реакциями исходят из энергетической догмы: «управлять реакцией значит изменять энергоёмкость — обходить энергетические барьеры, когда реакцию нужно стимулировать» [2]. При взаимодействии

внутримолекулярной энергии вышеперечисленных элементов с внешними физическими (например, волновыми, кинетическими и т. д.) полями можно сократить энергетический барьер в реакциях исходного материнского вещества и продуктах его преобразования.

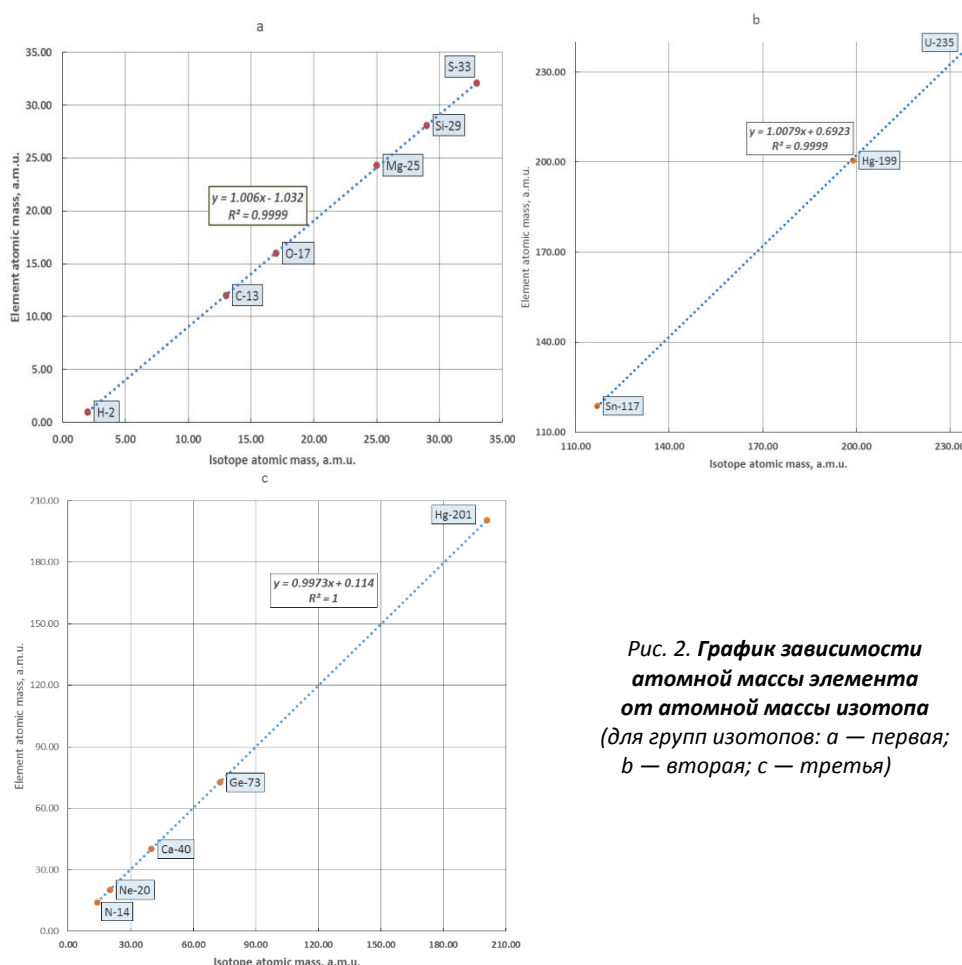


Рис. 2. График зависимости атомной массы элемента от атомной массы изотопа (для групп изотопов: а — первая; b — вторая; c — третья)

Однако «не всякая энергия пригодна для преодоления энергетического барьера. Для химических процессов, в том числе нефтегазообразования, идущих с повышением температуры (эндотермические реакции), в которых доля материнского ОВ лежит ниже долины продуктов, кинетическая энергия (температура), даже в избытке, мало эффективна для преодоления барьера. Только колебательная энергия базисных атомов обеспечивает обход энергетического барьера» [2].

Вышеописанный механизм формирования залежей УВС (то есть эндотермической реакции) сопровождается повышением температуры. При локальном разогреве вмещающих пород во время формирования залежи должна возникнуть тепловая аномалия, которая, как правило, на большинстве месторождений на современном этапе не фиксируется. Связано это с относительно длительным временем, прошедшим после образования залежей. Если вследствие разогрева залежи во время ее формирования источник тепла существовал кратковременно и сейчас его влияние ниже точности замеров температур, то

большинство залежей на всей нашей планете формировались сравнительно недавно — не более 1,0–1,5 млн лет назад.

Аномальное температурное поле от залежи высотой 100 м почти исчезнет через 1,0–1,5 млн лет [9]. Если залежи нефти формировались в этот период времени (конец плиоцена), то небольшое аномальное поле должно отражаться в современном тепловом поле. Во всех залежах более раннего формирования аномального поля над температурой вмещающих пород не будет.

Следовательно, над залежами нефти и газа, особенно в молодых (неогеновых и четвертичных) отложениях должна быть тепловая аномалия на поверхности Земли. Но тепловая аномалия с течением времени рассеивается. В районах развития многолетнемерзлых пород над месторождением подошва их протаивает. Это зафиксировано по скважинам Г. Б. Острым и А. Ф. Черкашиным еще в 1960 году.

Таким образом, нефть и газ формируются из материнского органического вещества с выделением температуры, и поэтому для его преобразования *требуется дополнительная энергия*, которую может приносить в пластовую систему внешнее *волновое поле определенных частот*, возникающее при дискретном уплотнении вмещающих горных пород.

Основной задачей в этом случае является следующее — необходимо воздействовать на дальнейшее преобразование (развитие радикальных или других реакций) только за счет волновых полей.

Радикальная реакция протекает всегда дискретно в несколько стадий: 1) инициирование; 2) развитие цепи (радикалы реагируют с молекулами, образуя продукты реакции и новые радикалы); 3) обрыв цепи или рекомбинация радикалов. Радикальные реакции ускоряются в условиях генерирования радикалов и замедляются при увеличении нейтронов в ядре изотопов и при повышении давления. Нейтроны — это сдерживающий фактор, если их больше нормы, то они «тормозят» реакцию и могут направить ее по тоннельному эффекту. Получают развитие квантовые процессы подбарьерного туннелирования. Эту реакцию с помощью волнового поля можно также направить по тоннельному эффекту. При этом происходит резкое снижение температуры.

Радикалы (R) образуются в результате разрыва –C–C– и –C–H– связей. При этом образовавшиеся таким образом радикалы неустойчивы даже при сравнительно небольших температурах порядка 26,85 °C (300 K) [18–20].

Промежуточные молекулы образуются в ходе радикальных реакций, при которых происходит гомолитический разрыв (от греч. «homos» — одинаковый, «lysis» — разрыв) ковалентных связей.

Реакции с участием радикалов характерны для соединений с неполярными и слабополярными связями. В органическом веществе связи –C–C– и –C–H– склонны к гомолитическому разрыву, особенно при наличии катализаторов. Они образуются при разрыве неполярных и слабополярных ковалентных связей в органическом веществе. Разрыв связи происходит с участием катализатора, и каждому из образующихся фрагментов отходит по одному электрону.



Радикалы обладают высокой реакционной способностью и характеризуются малыми энергиями активации. Они могут взаимодействовать как с другими радикалами, так и с нейтральными молекулами — проходят как реакции между радикалами, так и реакции радикалов с молекулами.

В химии радикалы — это частицы (как правило, неустойчивые), содержащие один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке. Некоторые радикалы обладают магнитными эффектами. По данным А. Л. Бучаченко и др. [2, 21], из 400 стабильных изотопов в 118 элементах таблицы Д. И. Менделеева пока только 10 обладают угловым магнитным эффектом. Это свойство определяет взаимодействие внутренней ядерно-электронной энергии с внешними волновыми и кинетическими полями.

Рассмотрим, при каких условиях радикалы *РОВ* будут стабильны.

По мнению некоторых ученых [19, 20], атом углерода в молекуле метана находится в sp^3 -гибридизации, а после разрыва $-C-H$ связи его гибридизация меняется до sp^2 , причем неспаренный электрон стабилизируется на p_z -негибридизованной орбитали. Аналогичная ситуация наблюдается и для других насыщенных углеводородов. Таким образом, можно считать смену sp^3 -гибридизации на sp^2 и стабилизацию неспаренного электрона на p_z -негибридизованной орбитали общим свойством углеводородных молекул при разрыве $-C-C-$ и $-C-H-$ связей. Однако образовавшиеся радикалы нестабильны, так как для их стабилизации необходимо скомпенсировать энергию разрыва $-C-C-$ и $-C-H-$ связей. Частично эту энергию разрыва можно скомпенсировать образованием π - π -связи, если углеводород обладает полисопряженной системой. В этом случае, если углеводород обладает нечетным числом атомов углерода, то неспаренный электрон, образовавшийся в результате гомолитического разрыва $-C-C-$ или $-C-H-$ связи, так и останется неспаренным, и поэтому будет идентифицироваться методом ЭПР. Например, гомолитический разрыв у молекулы пропилена $-C-C-$ или $-C-H-$ связи в группировке CH_3 приводит к образованию π -аллильного радикала (рис. 3).

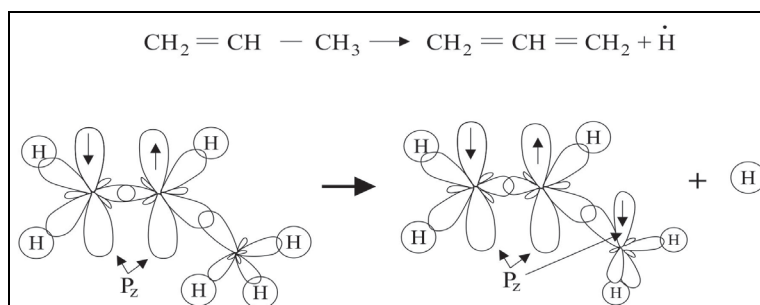


Рис. 3. Схема образования π -аллильного радикала из пропилена

Так как разрыв связи $-C-H-$ приводит к смене sp^3 -гибридизации на sp^2 , то становится возможным участие p_z -негибридизованной орбитали в образовании π - π -связи. Энергия одинарной $-C-C-$ связи порядка 80 ккал/моль, а двойной $-C=C-$ связи порядка 110 ккал/моль [9], поэтому образование π - π -связи компенсирует энергией 30 ккал/моль, а так как энергия разорванной связи $-C-H-$ равна 56,8 ккал/моль, π -аллильный радикал не стабилен при температуре порядка 26,85 °C (300 K).

С точки зрения классической химической термодинамики для отщепления наиболее реакционноспособных карбоксильных групп с образованием CO_2 и водорода требуется энергия 30–50 ккал/моль, а для разрыва связей $-C-C-$ 56,8 ккал/моль (667 кДж/моль).

Хорошо известно [18], что увеличение количества двойных связей в молекуле углеводорода приводит к увеличению ее стабильности за счет энергии

делокализации. Причем увеличение количества двойных связей на единицу приводит к увеличению энергии стабилизации примерно на 10 ккал/моль.

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы.

- Для того чтобы углеводородный радикал типа π -аллильного был стабилен, необходимо, чтобы он имел еще две двойные связи. Таким образом, стабильны будут те радикалы, в которых количество атомов углерода в полисопряженной системе больше пяти (жидкие УВ).
- Полисопряженные ароматические углеводороды, состоящие из нечетного числа гексагональных колец, также являются стабильными радикалами.
- При увеличении в РОВ отношения C/H растет число атомов углерода в полисопряженных системах. Это приводит к уменьшению энергии переходов с верхней связывающей на нижнюю разрыхляющую молекулярную орбиталь, а так как неспаренный электрон находится на несвязывающей молекулярной орбитали между двумя предыдущими [18, 20], то время релаксации неспаренного электрона укорачивается.
- Наряду с образованием C_nH_{2n+2} радикалы водорода могут отщеплять наиболее неустойчивые нафтенковые ядра с образованием жидких нафтенковых УВ. Это происходит на этапах с низкой степенью зрелости РОВ.
- С точки зрения энергетики химических реакций наиболее неустойчивыми в ОВ являются гидроксилы и карбоксилы, затем карбональные группы и малореакционные соединения с мостиковыми и другими структурами.
- При наличии в ОВ стабильных радикалов реакции отщепления идут по следующей схеме: в первую очередь из ОВ отщепляется радикал водорода, который и вызывает ускорение реакций. При образовании гомологов метана C_nH_{2n+2} выделяется радикал водорода ($\dot{H}$), который гидрирует периферийные алифатические и другие цепи молекул керогена по связям $-C-C-$ с образованием более легких соединений. При этом появляются новые стабильные радикалы ($R-C\dot{H}_2$).

Экспериментальная часть/постановка эксперимента

Первичное рассеянное органическое вещество (РОВ) является наименее реакционноспособным. Это означает, что при прочих равных условиях оно вступает в реакции со скоростями, как правило, значительно более низкими по сравнению с веществами (соединениями), которые являются продуктами его преобразования.

Нами проведены исследования на нефтях, которые, по нашему мнению, являются реакционноспособными соединениями даже при небольшом кратковременном *внешнем волновом* воздействии синусоидальными модулированными токами низкой частоты.

Для изучения волнового воздействия на продукты преобразования РОВ были взяты образцы нефти, отобранные из баженовской свиты (скв. 308-Р Салымской площади, интервал 2 873–2 940 м). Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 4.

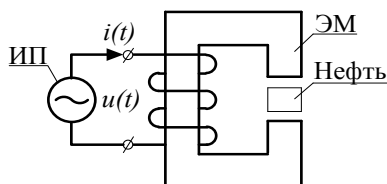


Рис. 4. Схема экспериментальной установки:

ИП — источник переменного синусоидального напряжения;
ЭМ — электромагнит

Работа экспериментальной установки описывается системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} u(t) &= U_m \sin(\omega t) \\ i(t) &= I_m \sin(\omega t) \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где $u(t)$, $i(t)$ — мгновенные значения векторов напряжения и тока соответственно, В, А; U_m , I_m — амплитудные значения векторов напряжения и тока соответственно, В, А; ω — угловая частота, $\omega = 314$ рад/с; t — время, с.

Магнитная индукция в воздушном зазоре электромагнита определяется по эмпирическому выражению

$$B = K_p \cdot \frac{I \cdot w \cdot \mu_o \cdot \mu_{cm}}{\mu_{cm} \cdot \Delta + 1} = \frac{2,15 \cdot 7,5 \cdot 490 \cdot 1,27 \cdot 10^{-6} \cdot 4000}{4000 \cdot 1,2 + 1} = 0,81 \text{ (Тл)},$$

где K_p — поправочный коэффициент, учитывающий насыщение магнитопровода, $K_p = 2,15$; I — действующее значение тока; w — количество витков в катушке электромагнита ($w = 490$ витков), $I = 7,5$ А; Δ — длина воздушного зазора, $\Delta = 0,012$ м; μ_o , μ_{cm} — магнитная постоянная и относительная магнитная проницаемость стали соответственно.

Радикальные реакции можно инициировать за счет использования эффектов углового магнитного ядерно-электронного поля (индукции) в размере 1 Тесла (Тл) (1Тл равна $1 \cdot 10^4$ Гс) (Гаусса) в системе СГС.

Методика эксперимента заключается в следующем:

- 1) образцы нефти в количестве 6 колб налиты в шприцы объемом 2 мл и по отдельности помещены в электромагнитное поле;
- 2) на образцы нефти воздействовали электромагнитным полем продолжительностью от 10 до 60 мин.

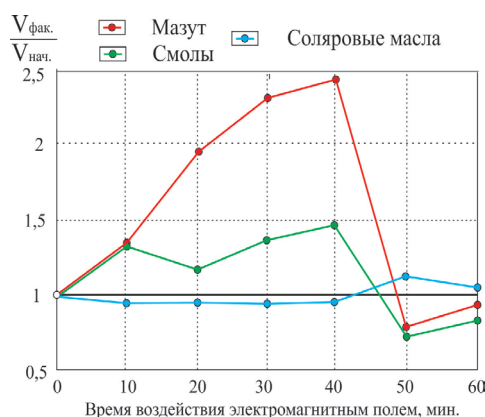
Опыты проводились при комнатных условиях (при температуре окружающей среды 20°C).

Контроль изменений вещественного состава проб нефти проводился газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл-5000 при следующих условиях: колонка — капиллярная, 30 м; фаза — полиметилсилоксан 100 %. Температурный режим колонки — программируемый линейный нагрев с 30 до 300°C . Температурный режим испарителя — изотерма 310°C . Расчет фракционного состава проводился по методу имитированной дистилляции. Фракции нефти (бензин, керосин и т. д.) приводились по W. L. Leffler [10].

Результаты

На рисунках 5 и 6 показаны результаты крекинга фракций нефти в зависимости от длительности воздействия электромагнитным полем.

Рис. 5. Динамика изменения тяжелых фракций нефти от времени воздействия электромагнитным полем:
 $V_{\text{нач.}}$ — начальный объем фракции, без волновой обработки;
 $V_{\text{фак.}}$ — фактический объем фракции после волновой обработки



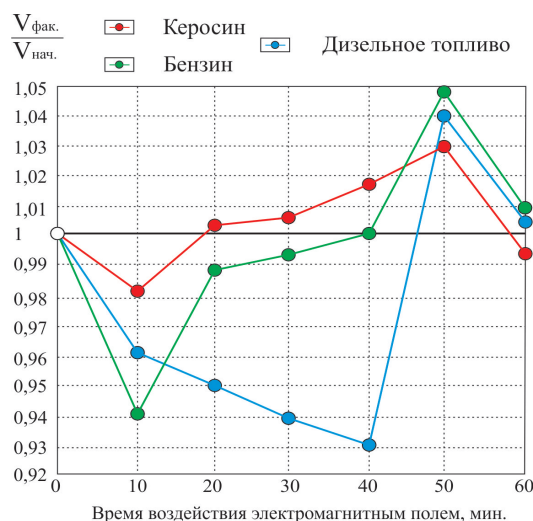


Рис. 6. Динамика изменения легких фракций нефти от времени воздействия электромагнитным полем:

$V_{нач.}$ — начальный объем фракции, без волновой обработки;
 $V_{фак.}$ — фактический объем фракции после волновой обработки

На представленных графиках хорошо виден прогрессивный рост тяжелых фракций до 40-й минуты за счет распада асфальтенов и РОВ. Асфальтены в нефтях являются наименее измененной частью керогена (рис. 7).

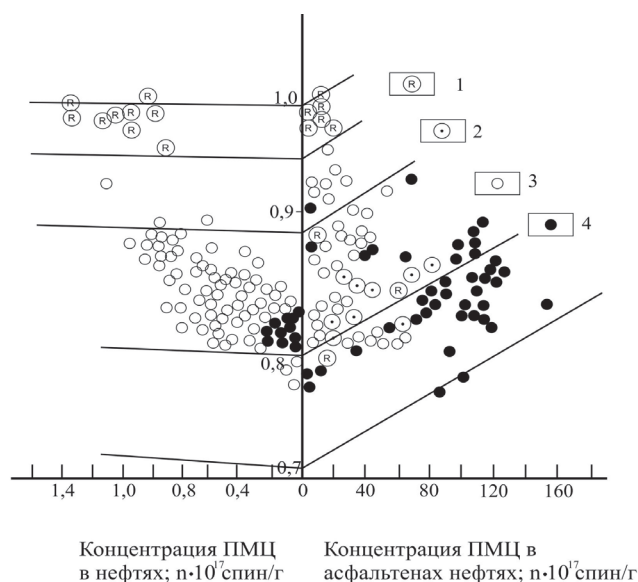


Рис. 7. Изменение концентрации ПМЦ в нефтях и асфальтенах нефтей в зависимости от плотности нефти [9]. Залежи нефти: 1 — нефтенасыщенные пески формации Mannville в Западно-Канадском осадочно-породном бассейне; 2 — нефти битуминозных пород баженовской свиты в Западной Сибири; 3 — случайные выборки нефтей из стандартных залежей нефтей провинции Альберта (Канада); 4 — случайные выборки нефтей из стандартных залежей нефтей в юрско-меловых отложениях Западно-Сибирского осадочно-породного бассейна

В течение первых 10 минут воздействия идет уменьшение легких фракций и образуются углеводородные газы. Затем фиксируются два пика в распределении легких фракций.

Обсуждение

Рост смол обусловлен тем, что они являются промежуточным звеном между асфальтенами и УВ при формировании нефти за счет преобразования керогена. Более легкие смолы преобразуются в УВ.

Четко видно, что при 40-минутном воздействии волновых полей смолы и мазут переходят в бензин и керосин и частично в легкий газойль.

При более длительном воздействии (более 40 минут) тяжелые фракции начинают распадаться. Соляровые масла в ходе воздействия почти не претерпели изменений.

Дизельное топливо наиболее сильно подвержено влиянию электромагнитного поля, и из них тоже образуются газообразные соединения, только более тяжелого состава.

Выводы

Техногенное преобразование РОВ и УВ — будущее современной энергетики.

Из вышеприведенных данных намечаются основные технологические параметры природных процессов формирования залежей углеводородного сырья — в пластовой системе с фиксированными термобарическими условиями крекинга с достаточной концентрацией парамагнитных центров и условиями для волнового воздействия на них.

Преобразование керогена в нефть в пластовых условиях предлагается проводить по принципиально новой технологии, основа которой заключается в создании дискретного многоволнового, волноводного поля, вызывающего процессы взаимодействия внутримолекулярной (ядерно-электронной) энергии с внешним волновым полем. В основе образования нефти и газа лежат процессы изменения керогена осадочных отложений под влиянием взаимодействия волновой, кинетической и тоннельной энергии для преодоления энергетического барьера, разделяющего материнское вещество и продукты его преобразования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00070.

Библиографический список

1. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / Отв. ред. Ю. Н. Молин. — Новосибирск: Наука, 1978. — 296 с.
2. Бучаченко А. Л. Новая изотопия в химии и биохимии. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
3. Бучаченко А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. — М.: Наука, 1984. — 157 с.
4. Бучаченко А. Л. Магнитно-зависимые молекулярные и химические процессы в биохимии, генетике и медицине // Успехи химии. — 2014. — Т. 83, № 1. — С. 1–12.
5. Нестеров И. И. Искусственное формирование залежей нефти и газа // Вестник РАН. — 1994. — Т. 64, № 2. — С. 115–122.
6. Нестеров И. И. Нефть черных сланцев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 1997. — № 5. — С. 46–52.
7. Нестеров И. И. Фундаментальные основы формирования залежей нефти и природных газов, их поисков, разведки и разработки // Геология и геофизика. — 2009. — Т. 50, № 4. — С. 425–433.
8. Нестеров И. И., Шпильман В. И. Теория нефтегазоаккумуляции. — М.: Недра. — 1987. — 232 с.
9. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири / И. И. Нестеров [и др.]. — М.: Недра, 1987. — 256 с.
10. Леффлер У. Л. Переработка нефти / Пер. с англ. — 2-е изд., пересмотр. — М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004. — 224 с. — (Для профессионалов и неспециалистов).

11. Kozłowski M. L., Kar T., Hascakir B. Ex-situ Extraction of Green River Oil Shale by Combustion // Western States Section of the Combustion Institute Fall Meeting, Provo, Utah, USA. – 2015. – October 5-6, 134IE-0051.
12. Organofacies study of the Bakken source rock in North Dakota, USA, based on organic petrology and geochemistry / A. Abarghani [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2018. – Vol. 188, Issue 1. – P. 79–93. DOI: 10.1016/j.coal.2018.02.004
13. Jarvie D. M. Williston Basin Petroleum Systems: Inferences from Oil Geochemistry and Geology // The Mountain Geologist. – 2001. – Vol. 38, Issue 1. – P. 19–41.
14. Jegede T. O., Adekola S. A., Akinlua A. Trace element geochemistry of kerogens from the central Niger Delta // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2018. – Vol. 8, Issue 4. – P. 999–1007. DOI: 10.1007/s13202-018-0448-1
15. Foltin J. P., Prado G. N., Lisbôa A. C. L. Analysis of kinetics parameters of oil shale pyrolysis // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Vol. 61. – P. 439–444. DOI: 10.3303/CET1761071
16. Oslil N., Shalaby M. R., Islam M. A. Hydrocarbon generation modeling and source rock characterization of the Cretaceous-Paleocene Taratu Formation, Great South Basin, New Zealand // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2019. – Issue 1 (March). – P. 125–139. – Available at: <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0511-y>.
17. Кудрявцев Н. А. Генезис нефти и газа. – Л.: Недра, 1973. – 216 с.
18. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1 / Пер. с англ. А. А. Соловьянова; под ред. О. А. Реутова. – М.: Мир, 1981. – 424 с.
19. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности / Пер. с англ.; под ред. М. Г. Веселова. – М.: Мир, 1968. – 520 с.
20. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций / Пер. с англ. М. Г. Гольдфельда; под ред. И. П. Белецкой. – М.: Мир, 1977. – 608 с.
21. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 198 с.

References

1. Buchachenko, A. L., Sagdeev, R. Z., & Salikhov, K. M. Magnitnye i spinovye efekty v khimicheskikh reaktsiyakh. (1978). Novosibirsk, Nauka Publ., 296 p. (In Russian).
2. Buchachenko, A. L. (2007). Novaya izotopiya v khimii i biokhimii. Moscow, Nauka Publ., 189 p. (In Russian).
3. Buchachenko, A. L. (1984). Kompleksy radikalov i molekulyarnogo kisloroda s organicheskimi molekulami. Moscow, Nauka Publ., 157 p. (In Russian).
4. Buchachenko, A. L. (2014). Magnetic field-dependent molecular and chemical processes in biochemistry, genetics and medicine. Russian Chemical Reviews, 83(1). (In English). DOI: 10.1070/RC2014v083n01ABEH004335
5. Nesterov, I. I. (1994). Iskusstvennoe formirovanie zalezhey nefti i gaza. Vestnik RAN, 64(2), pp. 115-122. (In Russian).
6. Nesterov, I. I. (1997). Neft' chernykh slantsev. Oil and Gas Studies, (5). p. 46-52. (In Russian).
7. Nesterov, I. I. (2009). Oil and gas pools: the fundamentals of formation, prospecting, and exploitation. Russian Geology and Geophysics, 50(4), pp. 320-326. (In English). DOI: 10.1016/j.rgg.2009.03.007
8. Nesterov, I. I., & Shpilman, V. I. (1987). Teoriya neftegazonakopleniya. Moscow, Nedra, 232 p. (In Russian).
9. Nesterov, I. I., Ushatinskiy, I. N., Malykhin, A. Ya., Stavitskiy, B. V., & P'yankov B. N. (1987). Neftegazonosnost' glinistyykh porod Zapadnoy Sibiri. Moscow, Nedra Publ., 256 p. (In Russian).
10. Leffler, W. L. (1985). Petroleum Refining for the Non-Technical Person (PennWell Nontechnical Series). 2nd edition. Tulsa (Oklahoma), PennWell Books, PennWell Publishing Company, 172 p. (In English).
11. Kozłowski, M. L., Kar, T., & Hascakir, B. (2015). Ex-situ Extraction of Green River Oil Shale by Combustion. Western States Section of the Combustion Institute Fall Meeting, Provo, Utah, USA, October 5-6, 134IE-0051. (In English).
12. Abarghani, A., Ostadhassan, M., Gentzis, T., Carvajal-Ortiz, H., & Bubach, B. (2018). Organofacies study of the Bakken source rock in North Dakota, USA, based on organic petrology and geochemistry. International Journal of Coal Geology, 188(1). pp. 79-93. (In English). DOI: 10.1016/j.coal.2018.02.004

13. Jarvie, D. M. (2001). Williston Basin petroleum systems: Inferences from Oil Geochemistry and Geology. *The Mountain Geologist*, 38(1). pp. 19-41. (In English).
14. Jegede, T. O., Adekola, S. A., & Akinlua, A. (2018). Trace element geochemistry of kerogens from the central Niger Delta. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8(4). pp. 999-1007. (In English). DOI: 10.1007/s13202-018-0448-1
15. Foltin, J. P., Prado, G. N., & Lisboa, A. C. L. (2017). Analysis of kinetics parameters of oil shale pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions*, 61, pp. 439-444. (In English). DOI: 10.3303/CET1761071
16. Oslil, N., Shalaby, M. R., & Islam, M. A. (2019). Hydrocarbon generation modeling and source rock characterization of the Cretaceous-Paleocene Taratu Formation, Great South Basin, New Zealand. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 1(March)). pp. 125-139. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0511-y>.
17. Kudryavtsev, N. A. (1973). *Genesis nefti i gaza*. Leningrad, Nedra Publ., 216 p. (In Russian).
18. Drago, R. S. (1992). *Physical methods in chemistry*. Gainesville, Surfside Scientific Publishers, 753 p. (In English).
19. Murrell, J. N., Kettle, S. F. A., & Tedder, J. M. (1969). *Valence Theory*. 2nd edition. London; New York, J. Wiley, 428 p. (In English).
20. Nonhebel, D. C., & Walton, J. C. (1974) *Free-radical chemistry*. 624 p. (In English).
21. Hoefs, J. (2009). *Stable Isotope Geochemistry*. 6th edition. Springer, 293 p. (In English).

Сведения об авторах

Нестеров Иван Иванович, д. г.-м. н., профессор кафедры геологии месторождений нефти и газа, директор научно-образовательного центра «Геология нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Александров Вадим Михайлович, к. г.-м. н., доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: alexandrov_v@aotandem.ru

Пономарев Андрей Александрович, ассистент кафедры геологии месторождений нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, генеральный директор ООО «НефтеПАК», г. Тюмень

Заватский Михаил Дмитриевич, к. г.-м. н., доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа, заведующий учебно-научной геохимической лабораторией, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Лободенко Елена Ивановна, к. ф.-м. н., доцент кафедры строительной механики, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Кобылинский Данил Александрович, инженер учебно-научной геохимической лаборатории, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Кадыров Марсель Алмазович, техник научно-образовательного центра «Геология нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Information about the authors

Ivan I. Nesterov, Doctor of Geology and Mineralogy, Professor at the Department of Geology of Oil and Gas Fields, Director of Research and Education Center "Geology of Oil and Gas", Industrial University of Tyumen

Vadim M. Alexandrov, Candidate of Geology and Mineralogy, Associate Professor at the Department of Geology of Oil and Gas Fields, Industrial University of Tyumen, e-mail: alexandrov_v@aotandem.ru

Andrey A. Ponomarev, Assistant at the Department of Geology of Oil and Gas Fields, Industrial University of Tyumen, General Director of NeftePAK LLC, Tyumen

Mikhail D. Zavatsky, Candidate of Geology and Mineralogy, Associate Professor at the Department of Geology of Oil and Gas Fields, Head of Educational-Research Laboratory for Geochemistry, Industrial University of Tyumen

Elena I. Lobodenko, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Department of Structural Mechanics, Industrial University of Tyumen

Danil A. Kobylinskiy, Engineer of the Educational-Research Laboratory for Geochemistry, Industrial University of Tyumen

Marsel A. Kadyrov, Technician of Research and Education Center "Geology of Oil and Gas", Industrial University of Tyumen