

УДК 622.276;544.72

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕДОБЫЧИ

© 2023 г. Ф. М. Гумеров^а, *, З. И. Зарипов^а, В. Ф. Хайрутдинов^а, Д. И. Сагдеев^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*E-mail: gum@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Представлены результаты сравнительного анализа показателей ключевых факторов механизма увеличения нефтеотдачи пластов с использованием газов в сверхкритическом флюидном состоянии, применительно к диоксиду углерода и пропану (пропан/бутановым смесям). Вышеотмеченные факторы, как предмет рассмотрения, включают: растворяющую способность сжатых газов по отношению к нефти и ее компонентам; фазовое поведение бинарных систем, включающих обозначенные вытесняющие агенты и углеводороды нефти; критические параметры бинарных систем I–II типов фазового поведения; сжимаемость диоксида углерода и пропана в условиях осуществления процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи; вязкость сред, участвующих в обсуждаемом процессе и наконец, набухание нефти в результате ее насыщения газом. Приведены результаты экспериментальной реализации процесса экстракционного извлечения нефти, реализованного в сверхкритических флюидных условиях с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода в одном случае и пропана в другом. Установлено, что пропан и пропан/бутановые смеси в сопоставлении с CO₂ имеют трех и более кратное превосходство в растворяющей способности по отношению к компонентам нефти в условиях процесса вытеснения; чаще формируют с компонентами нефти предпочтительные для процесса ее извлечения системы с I–II типом фазового поведения; мощность компрессора, затрачиваемая на сжатие диоксида углерода и метана, почти в три и более раза, соответственно, превосходит ту, что необходима при сжатии пропана и, наконец, пропан в условиях вытеснения нефти обладает существенно меньшей вязкостью, что в совокупности указывает на предпочтительность пропана и пропан/бутановых смесей в процессе вытеснения нефти в рамках процесса третичной нефтедобычи.

Ключевые слова: увеличение нефтеотдачи пластов, вытесняющая среда, сверхкритическое флюидное состояние, тип фазового поведения, режим полной смешиваемости

DOI: 10.31857/S0040357123010050, **EDN:** BMCDDK

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении всего XX в. и в настоящем нефть является одним из важнейших полезных ископаемых. Большая часть нефти в земной коре не остается в материнской породе, а перемещается и скапливается в особых геологических объектах, называемых ловушками. Даже если предположить, что нефть имеет неорганическое происхождение, ловушки для нее все равно (за редким исключением) находятся в осадочных бассейнах. Как следствие, нефтяное месторождение вовсе не представляет собой подземное “озеро”, заполненное жидкостью, а является достаточно плотной геологической структурой. При этом, места сосредоточения нефти (породы-коллекторы) в каждом конкретном случае характеризуются свойственными им значениями пористости (долей содержащихся в них пустот) и проницаемо-

сти (способностью пропускать через себя нефть, газ и воду). Благоприятное сочетание обеих этих факторов является важным условием эффективного извлечения нефти из коллектора.

Большая часть запасов нефти в мире содержится в двух типах коллекторов [1, 2]:

1). Терригенные (пески, песчаники, алевролиты, некоторые глинистые породы и др.), состоящие из обломков горных пород и минералов. Этот тип коллекторов наиболее распространен: на них приходится ~58% мировых запасов нефти и ~77% газа. В качестве пустотного пространства, в котором накапливается нефть, в основном выступают поры (свободное пространство между зернами, из которых и состоит коллектор).

2). Карбонатные (в основном известняки и доломиты), занимающие второе место по распространенности (~42% запасов нефти и ~23% газа),

имеют сложную трещиноватую структуру. Нефть в этом случае, как правило, содержится в кавернах, появившихся в результате выветривания и вымывания твердой породы, а также в трещинах. Наличие трещин значительно влияет на фильтрационные свойства коллектора, обеспечивая проводимость и жидкофазных сред.

Существующие методы извлечения нефти из нефтеносных пластов по результатам их использования в целом обеспечивают лишь ту или иную степень извлечения, не позволяя добиваться абсолютных показателей. К примеру [3], в рамках, так называемых первичных методов, использующих только естественную энергию пласта (сопутствующего газа), коэффициент извлечения нефти (КИН) не превышает 10–15%. Вторичные методы, связанные с поддержанием внутрипластовой энергии посредством закачки в пласт воды, обеспечивают значения уже суммарного КИН, не превышающие 25–30%. Третичные методы нефтедобычи, объединяющие более сотни иных подходов и нацеленные на дальнейшее увеличение нефтеотдачи пластов (УНП), доводят коэффициент извлечения до 40–70%. В этом случае речь идет о таких подходах воздействия на пласт, как нагнетание сжатого газа, закачка химических реагентов (полимеры, ПАВ) и использование теплового воздействия, включающего, в том числе, подачу горячего пара в нефтяной коллектор или формирование фронта внутрипластового горения путем частичного сжигания нефти. По данным Министерства энергетики США, среди третичных методов, применяемых в этой стране, на газовые методы приходится около 60%, тепловые методы составляют порядка 40% и около одного процента применений связано с химическим воздействием на пласт.

Сопоставление возможностей лишь азота, метана и диоксида углерода на роль вытесняющего агента в рамках третичной нефтедобычи, осуществленное без их увязки с широким разнообразием и характеристиками существующих в мире нефтеносных коллекторов, достаточно быстро трансформировало “газовый” метод в метод CO_2 -увеличения нефтеотдачи пластов (CO_2 -УНП). Однако, более углубленное рассмотрение вопроса и, в том числе применительно к разнообразным нефтяным месторождениям, как минимум в отдельных случаях убеждает в целесообразности отхода от представлений о выше указанной универсальности. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Третичной нефтедобыче с использованием сверхкритического диоксида углерода посвящены многочисленные публикации, укажем лишь на некоторые из них [4–10]. Промышленный

процесс в ряде стран, включая, прежде всего США и Венгрию, успешно реализован и достаточно давно [10].

Коротко остановимся на наиболее общих представлениях о механизме вытеснения нефти диоксидом углерода и ключевых факторах, определяющих в итоге технико-экономическую эффективность этого процесса.

Механизм вытеснения нефти. Сверхкритический диоксид углерода по мере его продвижения по пласту все больше растворяет в себе легкие углеводороды, одновременно и сам, растворяясь в нефти. Все это приводит к образованию переходной зоны, а при длительном контакте возможно и полное смешение CO_2 с нефтью. Таким образом, формируются условия для перемещения всей (включая высокомолекулярные компоненты) нефти в пласте. При этом, важно отметить, что фактор растворения CO_2 в нефти, обуславливающий набухание и снижение вязкости последней, и, проявляющий себя, начиная с давлений на много меньших значения давления взаимной смешиваемости CO_2 и нефти, является не менее значимым для решения проблемы нефтеотдачи, нежели фактор растворения легких фракций нефти в диоксиде углерода [6]. В результате насыщения диоксидом углерода ганглий (капелек) нефти, сосредоточенных в пористом (микроскопических размеров) коллекторе, их объем, как уже было отмечено, увеличивается, некоторые из них сливаются и, как следствие, часть нефти начинает вытекать из пласта.

Увеличение объема нефти способствует росту объема пор, что в свою очередь создает благоприятные условия для продвижения и лучшего вытеснения нефти из пласта. Снижение вязкости нефти приводит к росту ее подвижности, в результате чего расходуется меньшее количество вытесняющей фазы для достижения определенного коэффициента вытеснения (либо при определенном объеме нагнетания вытесняющей фазы достигается более высокий коэффициент вытеснения). В целом для реализации этого подхода применительно к диоксиду углерода предпочтительны месторождения, расположенные на значительной глубине (более 1500–2000 м), и с достаточно легкими нефтями ($\rho < 850 \text{ кг/м}^3$).

Претенденты на роль газофазного вытесняющего агента. Для полноты представлений, опять-таки коротко, остановимся и на газофазных вытесняющих агентах иной физико-химической природы, опробованных лишь на начальном этапе поиска предпочтительной среды для третичной нефтедобычи. В частности, по одному из вариантов в залежь нагнетали природный газ (метан) [11]. Установлено, что по мере его продвижения по пласту (в пористой среде) он все более и более обогащается легкими углеводородными фракци-

ями (C_2 – C_6) нефти. Подобное можно рассматривать как процесс последовательной модификации растворителя/экстрагента, в рамках которого растворяющая способность газовой фазы постепенно увеличивается. В итоге, при длительном контакте такого газа с пластовой нефтью в зоне контакта, как уже было отмечено, формируется некая переходная область смесимости, что, собственно, и является одним из ключевых элементов механизма обсуждаемого метода вытеснения нефти. Учитывая относительную дороговизну метана, на ранних этапах модификации обсуждаемого подхода за нагнетанием метана следовала подача в пласт доступного, достаточно дешевого и не вызывающего коррозию оборудования азота. Существовали даже промышленные проекты по нагнетанию только азота (первый из них был запущен в 1977 г. [11]). В работе [11] отмечается, что процент легких нефтей, перемещаемый за пределы пористого коллектора с помощью сжатого азота может достигать 90%. Эксперименты с газовым конденсатом при давлении азота в 300 бар приводили к 99 процентному извлечению углеводородного сырья. Таким образом, опыт использования газозфазных вытесняющих агентов иной физико-химической природы существует, но он не большой.

В итоге, важным аргументом в пользу большей экономичности и предпочтительности CO_2 -УНП (в сопоставлении с CH_4 -УНП и N_2 -УНП) процесса явились результаты сопоставления растворяющей способности сверхкритических диоксида углерода ($T_c = 304.14$ К, $P_c = 7.378$ МПа), метана ($T_c = 190.55$ К, $P_c = 4.595$ МПа) и азота ($T_c = 126.15$ К, $P_c = 3.39$ МПа) по отношению к n -декану в температурных условиях нефтяных месторождений, охарактеризованных диапазоном $t = 100$ – 140°C [5, 9]. На самом деле подобное сопоставление с акцентом лишь на температурный фактор корректно лишь отчасти. Важность фактора давления будет обсуждена ниже. При этом, среди одинаково неполярных веществ (N_2 , CH_4 , CO_2), входящий в состав попутного газа и обладающий определенным сродством к углеводородам нефти метан, в СКФ состоянии растворяет те самые углеводороды неожиданно хуже CH_4 – CO_2 и лишь потому, что в единых СКФ условиях (T , P) осуществления процесса растворения преимущество по плотности, а соответственно и по растворяющей способности, чаще всего (по определению) принадлежит именно веществу с более низкой приведенной температурой T/T_c , каковым, применительно к N_2 ($T/T_c = 2.99$ – 3.26), CH_4 ($T/T_c = 1.98$ – 2.16) и CO_2 ($T/T_c = 1.24$ – 1.35) в обсуждаемых температурных условиях, является диоксид углерода. И все это при том, что именно в этих условиях нефтяных месторождений $t = 100$ – 140°C ($T = 373.15$ – 413.15 К) в качестве вытесняю-

щего газозфазного агента с еще более низкими значениями приведенной температуры достаточно надежно могли быть представлены и сверхкритический пропан ($T_c = 369.82$ К, $P_c = 4.247$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.009$ – 1.117) и даже пропан/бутановые смеси в СКФ состоянии, к примеру, с составами: 75 мас. %. Пропана + 25 мас. % бутана ($T_c = 386$ К, $P_c = 4.31$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.000$ – 1.070) или 45.8 мас. % пропана + 54.2 мас. % бутана ($T_c = 394.25$ К, $P_c = 4.3$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.000$ – 1.048).

Растворяющая способность сжатых газов. Для подтверждения объективности одной из важных предпосылок о перспективности пропана и ее смесей с бутаном в сверхкритическом флюидном состоянии на роль вытесняющего агента в процессе третичной нефтедобычи вновь обратимся к сопоставительному анализу растворяющей способности сверхкритических азота, метана и диоксида углерода по отношению к n -декану, но уже с участием и пропана (табл. 1).

Диоксид углерода и пропан в рамках бинарных смесей с n -деканом демонстрируют I–II типы фазового поведения. Как следствие, в сверхкритической флюидной области состояния за пределами бинодали присутствует область безграничного смешивания компонентов с отсутствием границы раздела фаз. Именно, в этой области состояния установлены повышенные значения растворимости (“псевдорастворимости” согласно [15]), обусловившие многократно более высокую эффективность экстракционного извлечения целевых компонент [15, 16]. Напомним, что именно формирование области безграничного смешивания посредством выбора соответствующей природы экстрагента является ключевым этапом реализации процесса сушки по сверхкритической флюидной траектории. К примеру, аэрогели, получаемые подобным образом, находят успешное применение в качестве высокоэффективного теплоизоляционного материала в промышленных масштабах [17, 18].

Опираясь на результаты, представленные в табл. 1, легко предположить, что растворяющая способность пропана по отношению к n -декану, особенно при температуре 137.7°C в области СКФ состояния (при соответствующих давлениях), существенно превзойдет возможности CO_2 . Именно это и будет подтверждено на этапе обсуждения результатов экспериментального исследования СКФ экстракционного процесса с использованием пропана на образцах нефти Ашальчинского месторождения.

Наличие области безграничного смешивания применительно к многочисленным системам, составленным компонентами извлекаемой нефти и вытесняющим агентом, крайне важно на ключевом этапе формирования уже обсужденной ранее переходной области в механизме вытеснения

Таблица 1. Содержание *n*-декана в газовой фазе систем: N₂–*n*-декан, CH₄–*n*-декан, CO₂–*n*-декан, C₃H₈–*n*-декан

<i>P</i> , атм	$y \times 10^2$, мол. д.							
	<i>t</i> = 104.4°C				<i>t</i> = 137.7°C			
	N ₂ [5]	CH ₄ [5]	CO ₂ [5]	C ₃ H ₈ * [14]	N ₂ [5]	CH ₄ [5]	CO ₂ [5]	C ₃ H ₈ * [14]
21.4	—	—	—	0.85	—	—	—	2.63
28.6	—	—	—	0.77	—	—	—	2.34
42.9	—	—	—	0.71	—	—	—	2.30
57.1	—	—	—	1.30	—	—	—	3.29
62.4	—	—	—	—	—	—	—	7.17
60	0.31	0.55	0.60	—	0.62	1.30	1.55	—
100	0.35	0.60	0.75	—	0.63	1.20	1.65	—
120	0.37	0.72	1.18	—	0.64	1.40	2.00	—
150	0.40	0.97	3.00	—	0.65	1.85	3.20	—
160	0.41	1.05	4.25	—	0.66	2.05	3.85	—

* Ввиду отсутствия экспериментальных данных по растворимости *n*-декана в сверхкритическом пропане представлены лишь значения, полученные на основе паровой ветви бинодали для фазового равновесия бинарной системы “пропан–*n*-декан” [14].

нефти. А повышенная растворимость компонентов нефти в вытесняющем агенте способствует более значимому росту вязкости формируемого при этом раствора, что, в конечном счете, определяет и более высокую устойчивость фронта вытеснения нефти.

Ранее, преимущества сверхкритических пропана и пропан/бутановой смеси в качестве растворителя/экстрагента уже были подтверждены применительно к самым разнообразным процессам химической технологии (утилизация нефтяных шламов [19], пропитка карбонатного щебня [20], извлечение нефтепродуктов из нефтеносных песков [21], регенерация отработанных масел [22] и многое другое [23, 24]).

Фазовое поведение термодинамических систем.

Если мы зададимся вопросом о существовании и иных факторов, определяющих предпочтительность систем, формируемых именно пропаном или пропан/бутановыми смесями и компонентами вытесняемой нефти в сопоставлении с теми, что могут быть сформированы диоксидом углерода, то ответ будет утвердительным.

Во-первых, далеко не во всех случаях применительно к компонентам вытесняемой нефти пропан (или пропан/бутановые смеси) и CO₂ формируют одинаковый тип фазового поведения. Но, при этом, предпочтительный I–II тип фазового поведения с областью безграничного смешивания за пределами бинодали в СКФ области состояния чаще реализуется именно в системах с пропаном или пропан/бутановыми вытесняющими агентами, а не с диоксидом углерода. Подобное может быть объяснено тем, что именно про-

пан или пропан/бутановые смеси, как компоненты сопутствующего нефти газа, обладая сродством к той самой нефти, лучше смешиваются с ее компонентами, что, в конечном счете, и обуславливает более высокую вероятность I–II типов фазового поведения. Тогда как V–VII типы фазового поведения, как правило, характерны для систем, сформированных компонентами с низкой взаимной смешиваемостью. Но, прежде чем перейти к примерам в подтверждение, напомним, что действительно при переходе от I типа фазового поведения к VII для бинарных систем по классификациям Кониненбурга [25] и Уильямса [26] смешиваемость компонентов неуклонно снижается и, что основная часть нефти представлена углеводородами трех классов: парафинов, нафтенных и ароматических углеводородов. А в части подтверждения приведенного в абзаце тезиса отметим следующее: к примеру, системы, составленные CO₂ и парафинами (*n*-алканами C₂–C₃₇), отвечают I–VII типам фазового поведения [26–28], тогда как в системах с теми же парафинами, но с легколетучим компонентом в лице пропана все системы отвечают лишь I и II типам фазового поведения [26]; в случае систем, включающих ароматические углеводороды убедительны примеры с нафталином и ничтожно мало представленным в нефти фенолом (“CO₂–нафталин” V–VII типы фазового поведения [29], “пропан/бутан–нафталин” I–II типы [30], “CO₂–фенол” V тип [31], “пропан/бутан–фенол” I–II типы [32]).

Критические (жидкость–пар) параметры бинарных систем. Во-вторых, конец двухфазного рав-

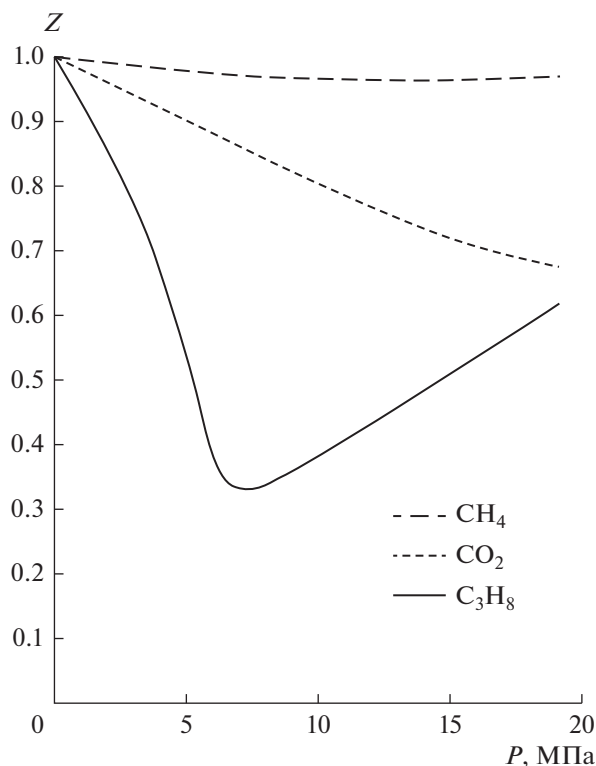


Рис. 1. Фактор сжимаемости метана, диоксида углерода и пропана при $t = 120^\circ\text{C}$.

новесия “жидкость–пар” бинарных систем (бинодаля), характеризуемый критическим давлением, являющимся пороговым при переходе к области безграничной смешиваемости, применительно к пропану (пропан/бутановой смеси), как к легколетучей компоненте, отличает существенно меньшее значение P_c , нежели то, что имеет место для систем с диоксидом углерода. Что также указывает на экономическую целесообразность использования в третичной нефтедобыче именно пропана (или пропан/бутановой смеси), а не диоксида углерода. К примеру, если значения P_c для бинодалей бинарных систем (I–II типы фазового поведения), составленных CO_2 с одной стороны и n -деканом (344.4 K) и n -гексадеканом (393.2 K) с другой, равны соответственно ~ 130 бар [33] и ~ 183 бар [34], то замены диоксида углерода на пропан в системе с n -деканом (377.55 K; 410.85 K) и на пропан/бутановую смесь в системе с n -гексадеканом (403.15 K) приводят к значениям P_c , соответственно равным ~ 58 бар [14], ~ 63 бар [14] и ~ 45 бар [35]. Критические свойства бинарных смесей, содержащих диоксид углерода, подробно обсуждены в обзоре [36].

Сжимаемость вытесняющего агента. Выше отмеченное усиливается еще и тем, что в обсуждаемых температурных условиях сжимаемость пропана (рис. 1) выгодным образом отличается от

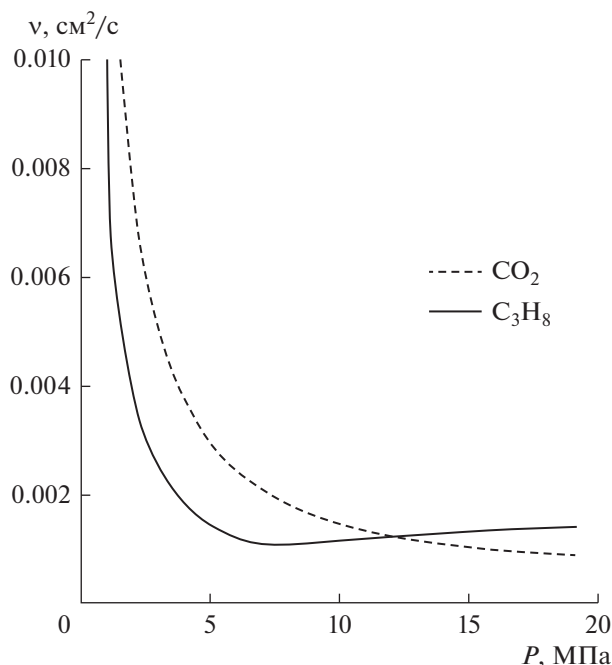


Рис. 2. Кинематическая вязкость диоксида углерода и пропана при $t = 137.7^\circ\text{C}$.

сжимаемости метана и диоксида углерода, особенно при давлениях до ~ 7 – 8 МПа, достаточных для достижения области безграничной смешиваемости в системах I–II типа фазового поведения с участием пропана. К примеру, при давлении 7.0 МПа значения фактора сжимаемости $Z = Pv/RT$ CH_4 , CO_2 и C_3H_8 соотносятся, как $0.97 : 0.87 : 0.3$. При прочих равных условиях и характеристиках последнего означает, что мощность компрессора, затрачиваемая на сжатие диоксида углерода и метана, почти в три и более раза, соответственно, превосходит ту, что необходима при сжатии пропана [37]. Данные по фактору сжимаемости Z CH_4 , CO_2 и C_3H_8 в соответствующих термодинамических условиях (T , P) рассчитаны с использованием базы данных по теплотическим свойствам газов и жидкостей, представленной в справочнике Н.Б. Варгафтика [38]. Уточненная при необходимости методика расчета Z приведена в работе [39].

Вязкость сред в процессе вытеснения нефти. Кинематическая вязкость пропана и диоксида углерода, как вытесняющих агентов в рамках третичной нефтедобычи, в обсуждаемых термодинамических условиях имеет характер изменения, представленный на рис. 2. Значения кинематической вязкости C_3H_8 и CO_2 , как и в случае с фактором сжимаемости, получены с использованием данных, представленных в справочнике [38].

В условиях возможного вытеснения нефти сверхкритическим пропаном ($t = 138^\circ\text{C}$, $P = 5$ – 8.5 МПа)

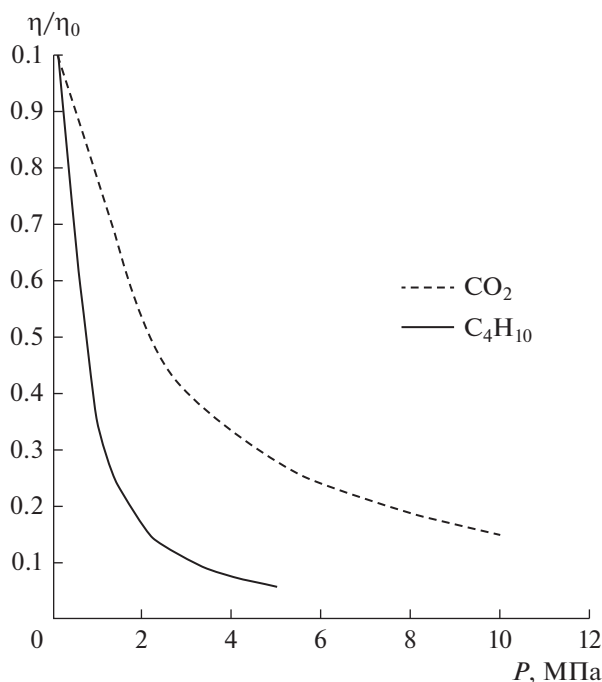


Рис. 3. Влияние диоксида углерода и бутана, растворенных в нефти, на ее динамическую вязкость: CO_2 ($t = 32^\circ\text{C}$) [6]; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($t = 150^\circ\text{C}$) [40, 41].

кинематическая вязкость пропана заметно уступает значениям присущим диоксиду углерода. Это дает основание полагать, что при прочих равных условиях не меньшая степень различия при сохранении прежней направленности будет наблюдаться и применительно к нефти, насыщаемой в рамках механизма вытеснения в одном случае C_3H_8 , а в другом CO_2 . Ибо, важность уменьшения вязкости вытесняемой нефти, одновременно сопровождаемой повышением ее подвижности, для эффективности процесса УНП крайне высока. К примеру, снижение вязкости нефти в процессе вытеснения приводит к меньшему расходу вытесняющей фазы для достижения определенного коэффициента извлечения.

Результаты, приведенные на рис. 3, подтверждают высказанное ранее предположение. А именно, при прочих равных условиях вязкость нефти с растворенным в ней в данном случае бутаном по величине кратно уступает значению, характерному для нефти с растворенным в ней диоксидом углерода.

Набухание нефти в результате ее насыщения газом. Набухание нефти, в результате ее насыщения газом, значимо по величине (рис. 4). В части влияния температуры на этот процесс в случае пропан/бутановых смесей, включая чистые пропан и бутан [42, 43], его трудно назвать значимым (тренд в температурном диапазоне 300–400 К сопоставим с погрешностью результатов измере-

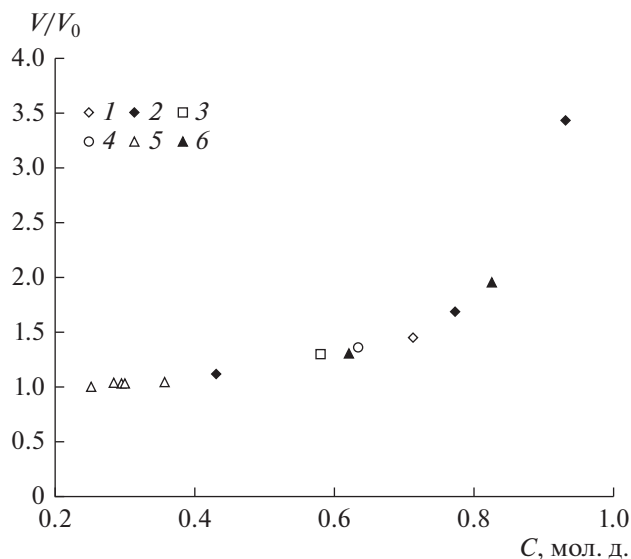


Рис. 4. Степень набухания нефти (отношение объема нефти с растворенным газом к объему сырой нефти), как функция концентрации потенциального газовой вытесняющего агента процесса третичной нефтедобычи: 1 – $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ [42]; 2 – $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ [н.р.]; 3 – $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ [43]; 4 – C_3H_8 [43]; 5 – CO_2 [44]; 6 – C_4H_{10} [42].

ний). Применительно к легкой нефти и диоксиду углерода [44] в диапазоне температур 27–53°C наблюдается схожая картина, усугубленная повышенным уровнем погрешностей результатов измерений. Единая функциональная зависимость степени набухания нефти от концентрации растворенного газа (рис. 4) где-то нивелирует влияние физико-химической природы газового компонента.

Характеристики некоторых месторождений нефти.

Как было уже отмечено, жидкофазные компоненты нефти обычно представлены парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами. По преобладанию тех или иных углеводородов определяют групповой состав нефти. В рамках классификации, предложенной Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом, различают соответственно нефти парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафто-ароматические, нафто-ароматические и, наконец, ароматические. В парафиновых нефтях, к примеру, все фракции содержат значительное количество алканов, которое в целом может достигать до 60%, а в некоторых случаях и до 70%. К наиболее типичным парафиновым нефтям относится нефть, добываемая на восточном побережье Каспийского моря (полуостров Мангышлак, Казахстан). Учитывая, что пропан с широким спектром n -алканов ($\text{C}_4\text{--C}_{37}$), а также ароматическими углеводородами (к примеру,

Таблица 2. Некоторые месторождения нефти и их характеристики

Месторождение	Глубина залегания нефти, м	P , МПа	t , °C	Плотность нефти ρ , кг/м ³	Состав попутного газа, об. %
“Акса́й”, Казахстан	1354–1397	15.6–16.7	70–71	0.80–0.82	CH ₄ , 81.55 C ₂ H ₆ , 9.73 C ₃ H ₈ , 3.3 C ₄ H ₁₀ , 0.61 C ₅ H ₁₂ , 0.5
“Мамонтовское”, Российская Федерация	1900–2500	19.4–24.8	63–80	0.87–0.89	N ₂ , 0.55 CH ₄ , 26.03 C ₂ H ₆ , 2.39 C ₃ H ₈ , 5.35 C ₄ H ₁₀ , 3.75 C ₅ H ₁₂ , 2.4 C ₆ H ₁₄ , 1.69 CO ₂ , 0.07
“Ромашкинское”, Российская Федерация	1600–1800	17.5	37	0.80–0.82	He, 10.36 CH ₄ , 39.64 C ₂ H ₆ , 22.28 C ₃ H ₈ , 18.93 C ₄ H ₁₀ , 4.36 C ₅ H ₁₂ , 0.65 C ₆ H ₁₄ , 0.46 CO ₂ , 0.89
“Речицкое”, Республика Беларусь	1870–2940	25.0–31.0	51–70	0.82–0.87	— — —

бензол, нафталин, фенол и другие) формирует предпочтительные системы I–II типов фазового поведения, существуют веские основания полагать, что процесс УНП с использованием сверхкритического пропана или пропан/бутановой смеси будет весьма результативным. При этом, меньшие значения критического давления для бинарных систем с пропаном (в сопоставлении с системами, включающими CO₂), снижает и пороговые значения в части глубины залегания нефти, доступной для обсуждаемого метода третичной нефтедобычи, до 900–1200 м.

В табл. 2 приведен перечень лишь некоторых месторождений нефти, характеристики которых дают основание рассчитывать на успешность обсуждаемого метода УНП в рамках третичной нефтедобычи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. При исследовании характеристик СКФ экстракционного процесса с

диоксидом углерода и пропаном в качестве экстрагента применительно к сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения, расположенного на западном склоне Южно-Татарского свода, использованы:

- CO₂ с содержанием основного вещества не менее 99.0%;
- C₃H₈ с содержанием основного вещества не менее 99.8% (ООО “Мониторинг” Москва;
- сверхвысоковязкая нефть Ашальчинского месторождения, некоторые свойства которой приведены в табл. 3.

Принципиальная схема СКФ экстракционной установки приведена на рис. 5.

Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, а также систему регулирования и поддержания температуры. Система создания давления состоит из баллона с экстрагентом (1); холодильного агрегата (2) фирмы Thermo Electronic Corporation (марки “Neslab RTE 7”), охлаждающего рабочие камеры насоса; плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3)

Таблица 3. Свойства образца нефти Ашальчинского месторождения при $T = 293.15$ К и $P = 0.1$ МПа

Плотность ρ_{20}^4 , кг/м ³	955.61
Вязкость кинематическая ν_{20} , мм ² /с	3112.14
Вязкость динамическая η_{20} , мПа с	2974
Показатель преломления n_D^{20}	1.54690

для подачи экстрагента с постоянным объемным расходом в диапазоне от 0.1 до 10.0 мл/мин. и регулятора давления фирмы Go-Reg марки BP66-1A11CJ0151.

В начальный момент времени экстрагент, находящийся в рабочей камере насоса, охлаждается и конденсируется с помощью холодильного агрегата, и затем выталкивается плунжером насоса в систему. Благодаря тому, что в насосе установлены две камеры, плунжеры которых работают в противофазе, и благодаря наличию ресивера (4), установленного перед входом в систему, достигается равномерная подача экстрагента. После ресивера диоксид углерода или пропан/бутановая смесь по трубкам через теплообменник (5) поступает в экстрактор (6), куда предварительно был залит образец нефти. Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 0.001 м³. Выводимый из экстрактора (верхняя часть) раствор экстракта в соответствующем экстрагенте подается в сепаратор (9), где и имеет место выделение целевого продукта. В случае СКФЭ процесса выделение экстракта происходит благодаря осуществлению декомпрессии, резко снижающей растворяющую способность экстрагента. Соответствующие температурные режимы в экстракторе и сепараторе поддерживаются с помощью электронагревательных рубашек с возможностями ступенчатого регулирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения, как варианта повышенной сложности, применительно к обсуждаемому вопросу, не случаен. Ибо, именно ее успешное экстракционное извлечение и, прежде всего, с использованием пропанового или пропан/бутанового экстрагентов явится дополнительным и значимым свидетельством обоснованности предположений о перспективности именно этой физико-химической природы вытесняющего агента для увеличения нефтеотдачи пластов в рамках третичной нефтедобычи. При этом, результаты осуществления **СКФ** экстракционного процесса призваны охарактеризовать возможные пределы растворения углеводородов нефти в газофазном вытесняющем агенте в условиях осуществления процесса вытеснения, которое будет иметь место на границе раздела фаз (фронт вытеснения).

Результаты **СКФ** экстракционного извлечения нефти с использованием диоксида углерода и пропана в качестве экстрагента приведены на рис. 6.

Извлечение нефти с пропановым экстрагентом по истечении двух часов близко к стопроцентному, а преимущество соответствующего **СКФ** экстракционного процесса практически десятикратное. Насыщение в данном случае пропана, как вытесняющего агента, сверхвысоковязкой нефтью в реальном процессе окажет существенное влияние при формировании переходной зоны процесса вытеснения, увеличит вязкость раствора углеводородов нефти в газофазном вытесняющем агенте и как следствие, будет содействовать устойчивости фронта вытеснения и эффективности процесса вытеснения в целом.

Резюмируя выше обсужденное, отметим, что предпочтительность пропана или пропан/бутановых смесей в роли вытесняющего газофазного

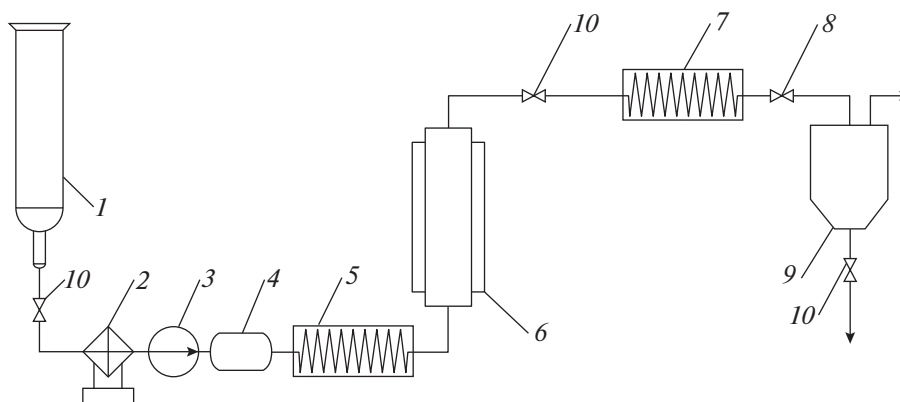


Рис. 5. Принципиальная схема **СКФ** экстракционной установки. 1 – баллон с экстрагентом; 2 – холодильный агрегат; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – теплообменник; 8 – клапан регулятор; 9 – обогреваемый сепаратор; 10 – вентиль.

агента в процессе вытеснения нефти в рамках третичных методов УНП очевидна. Однако, возникают закономерные вопросы об источниках значимого количества рекомендуемого пропана или пропан/бутановой смеси, необходимых в реальном процессе и их стоимости. При этом, напомним, что выбор CO_2 на роль вытесняющего агента в прежние годы и, особенно в начальной стадии промышленной реализации процесса в США и Венгрии, в немалой степени был связан с наличием достаточно крупных месторождений диоксида углерода в подземных кладовых именно этих стран, включая и то, что диоксид углерода, как побочный и многотоннажный продукт многочисленных технологических процессов во всем мире, должен был быть каким-то образом задействован в направлении нужд мирового сообщества. И наконец, именно диоксид углерода, признанный тем же мировым сообществом виновником парникового эффекта, имел возможность после вытеснения нефти быть консервированным в освободившихся от нефти объемах.

Попутный нефтяной газ (смесь выделяющихся из нефти газов) обычно состоит из метана (~58 об. %), этана (~12 об. %), пропана (~12 об. %) и бутана (~10 об. %), а также растворенных в этой газовой смеси высокомолекулярных жидкостей от пентанов (~5.5 об. %) и выше различного состава и фазового состояния. Нередко встречаются и месторождения нефти, в которой растворено много азота. К примеру, содержание азота в попутных газах месторождений Республик Башкортостан и Татарстан порой достигает 50% объемных. Иногда в относительно небольших количествах обнаруживается и диоксид углерода (смотри также табл. 2).

В первом абзаце введения к настоящей статье было отмечено, что: "...большая часть нефти в земной коре не остается в материнской породе, а перемещается и скапливается в особых геологических объектах, называемых ловушками. Даже если предположить, что нефть имеет неорганическое происхождение, ловушки для нее все равно (за редким исключением) находятся в осадочных бассейнах...". То есть, в соответствующих термодинамических условиях, нефть с растворенным в ней попутным газом была способна перемещаться. Как следствие, первое, что приходит в голову, заключается в том, что, а не реализовать ли вытеснение, побуждающее то самое перемещение (но в обратном направлении), и конечно с сохранением сопутствующего газа, но в этом случае уже в роли вытесняющего агента?!!! Именно эта мысль и была сформулирована первым автором этой статьи при завершении своего выступления [45–47] в пленарной сессии международного научно-практического семинара "Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения" MERSS-2021: "...Всевыш-

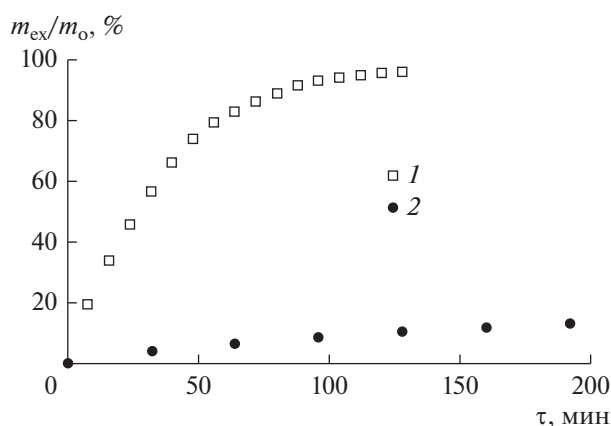


Рис. 6. Кинетика выхода экстракта, отнесенного к массе загруженной нефти в рамках СКФ экстракционного процесса, осуществленного с использованием в качестве экстрагента: 1 – C_3H_8 ($T = 408 \text{ K}$, $P = 8.5 \text{ МПа}$); 2 – CO_2 ($T = 408 \text{ K}$, $P = 15.0 \text{ МПа}$); $P/P_c = 2.0$; расход экстрагента 15 г/мин.

ний предусмотрел сопутствующий нефти газ не для того, чтобы его сжигать в факелах на бескрайних просторах Сибири, а для вытеснения им нефти в той же Сибири, но в рамках третичной нефтедобычи”.

При этом, важно отметить, что в параметры СКФ условий ($T > T_c$, $P > P_c$) для пропан/бутановой смеси в подавляющем большинстве случаев (лишь за исключением случая с N_2 в части P_c) вписываются сверхкритические флюидные условия всех иных рассмотренных газозофазных вытесняющих агентов, включая соответственно и основные компоненты попутного нефтяного газа (ПНГ).

Согласно [48] в 2015 г. в России было добыто 78.6 млрд м^3 ПНГ, из которых на факельных установках страны было сожжено не менее 16 млрд м^3 [49], что сопоставимо с годовым потреблением газа в некоторых странах Европы. При этом, в атмосферу было выброшено до 400 тысяч тонн загрязняющих веществ, которые составили 12–15% от общего годового объема выбросов в нашей стране. Как следствие, факты стимулирования государством утилизационных мероприятий в нефтегазодобывающем комплексе РФ, направленных на поиск путей использования ПНГ с выгодой, вполне закономерны.

Именно, в рамках этих утилизационных мероприятий усилия авторов работ [48] и [49] были направлены на изучение возможностей использования ПНГ для увеличения нефтеотдачи пластов. Если в работе [49] рабочая среда, предназначенная для вытеснения нефти, была представлена водогазовой смесью, содержащей тот самый попутный нефтяной газ и относящей этот подход к методам вторичной нефтедобычи, то авторы ра-

боты [48] провели исследование вытеснения нефти попутным нефтяным газом уже в рамках принципов и методов третичной нефтедобычи. В этом случае решалась задача оценки возможности применения ПНГ для целей повышения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов Восточной залежи Толумского месторождения, расположенного на территории Западной Сибири. Казалось бы с точки зрения обычной практичности использование ПНГ того же Толумского месторождения представляется наименее затратным. Но нет! Авторы исследования выбрали попутный нефтяной газ, получаемый в рамках нефтедобычи на соседних Северо-Семивидовском и Западно-Семивидовском месторождениях, и только потому, что в нем имеется высокое содержание CO_2 (82.3 мас. %). Большинству исследователей и не вдомек, что выбор диоксида углерода в качестве вытесняющей среды в США исторически был связан с возможно наибольшими в мире природными запасами этого газа в недрах земли именно ее территории.

Состав ПНГ, использованный в работе [48], представлен следующими основными компонентами: 82.3 мас. % CO_2 , 3.0 мас. % пропана, 1.9 мас. % бутана, 7.01 мас. % метана, 1.34 мас. % азота. Основываясь на результатах, приведенных в настоящей статье, можно утверждать, что ПНГ с большим содержанием н-алканов (за пределами метана) может существенно улучшить установленные в [48] показатели эффективности процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритические пропан и пропан/бутановые смеси в обсужденных условиях реализации процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи однозначно превосходят возможности сверхкритического CO_2 , (в том числе, снижают ныне требуемый уровень глубины залегания нефти и значимо увеличивают возможности, применительно к вытеснению нефти более высокой вязкости), но лишь с одной оговоркой: оценка экономической целесообразности подобной рокировки, подкрепленная информацией по предполагаемым сырьевым источникам, доступности и себестоимости предлагаемого вытесняющего агента, должны быть предметом отдельного исследования.

И наконец, в большей степени философский взгляд на проблему с той точки зрения, что сопутствующий нефти газ, обеспечивший условия перемещения той самой нефти из материнской породы в ныне разрабатываемую, мог бы участвовать и в процессе выведения нефти потребителю, но уже в роли вытесняющего агента в СКФ состоянии, имеет полное право на существование!

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00117) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Нanomатериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	мол. д.
m	масса, г
n	показатель преломления
P	давление, Па
R	удельная газовая постоянная, Дж/(кг К)
T	температура, К
t	температура, °С
V	объем, м ³
ν	удельный объем, м ³ /кг
u	растворимость, мол. д.
Z	фактор сжимаемости
η	динамическая вязкость, мПа с
ν	кинематическая вязкость, мм ² /с
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, мин

ИНДЕКСЫ

c	критические параметры вещества
ex	экстракт
0	начальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений / Учебник для вузов. М.: Недра, 1998.
2. Гиматулинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. 4-е изд. М.: Альянс, 2005.
3. Грушевенко Е. Перспективы развития третичных МУН в мире и в России. М.: Центр энергетики Московской школы управления Сколково, 2021.
4. Балинт В., Бан А., Долешал Ш., Забродин П.И., Терек Я. Применение углекислого газа в добыче нефти. М.: Недра, 1977.
5. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981.
6. Orr F.M., Heller J.P., Taber J.J. Carbon dioxide flooding for enhanced oil recovery: promise and problems // JAOS. 1982. V. 59. № 10. P. 810A.
7. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985.

8. Антониади Д.Г. Увеличение нефтеотдачи пластов газовыми и парогазовыми методами. Краснодар: Советская Кубань, 2000.
9. Гумеров Ф.М. Перспективы применения диоксида углерода для увеличения нефтеотдачи пластов // Вести газовой науки. 2011. Вып. 2. С. 93.
10. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии: экономическая целесообразность. Казань: АН РТ, 2019.
11. Behar E., Mikitenko P. Application des fluids supercritiques a la production d'hydrocarbures. Exploitation des gisements par recuperation assistee et applications diverses: petrole, sables, schistes, charbons // Revue de l'institut Fransais du Petrole. 1985. № 1. P. 33.
12. Kay W.B. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. The propane-*n*-alkane systems. *n*-butane and *n*-pentane // J. Chem. Eng. Data, 1970. V. 15. P. 46.
13. Beránek P., Wichterle I. Vapour-liquid equilibria in the propane-*n*-butane system at high pressures // Fluid Phase Equilibria. 1981. V. 6. P. 279.
14. Reamer H.H., Sage B.H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-*n*-decane systems // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. № 1. P. 17.
15. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I. An additional condition of efficiency of the supercritical fluid extraction process // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 3. P. 348. [Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273.]
16. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zaripov Z.I. Utilization of wood railway sleepers using a supercritical fluid extraction process // Ecology and Industry of Russia. 2020. V. 24. Iss. 9. P. 4. [Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Габитов Р.Ф., Фарахов М.И., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 9. С. 4.]
17. Меньшутина Н.В. Аэрогели – легкие, волшебные, новые // The Chemical Journal. 2019. № 9. С. 34.
18. Cohen A.L. Critical point drying // in Principles and techniques of scanning electron microscopy. 1999. P. 44.
19. Gumerov, F.M., Khairutdinov, V.F., Akhmetzyanov, T.R., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Farakhov, M.I., Mukhutdinov A.V. Supercritical Fluid Propane-Butane Extraction Treatment of Oil Sludge // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 7. P. 1103. [Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Фарахов М.И., Мухутдинов А.В. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 2. С. 75.]
20. Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khayrutdinov V.F., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Kamenewa E.E., Akhmetzyanov T.R. Improvement of functionality of carbonate macadam via supercritical fluid impregnation with bituminous compounds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. №7. P. 1053. [Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Каменева Е.Е., Ахметзянов Т.Р. Пропитка щебня деасфальтизатором нефтяного остатка с использованием сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 54.]
21. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Farakhov M.I. Supercritical fluid propane-butane extraction treatment of oil-bearing sands // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 3. P. 299. [Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Фарахов М.И. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 288.]
22. Dickinson N.L., Meyers J.L. Soloxol fractionation of menhaden oil // JAOCs. 1952. V. 29. P. 235.
23. Coenen H., Kriegel E. Application of extraction with supercritical gases in food industry // Chem. Ing. Tech. 1983. V. 55. № 11. P. 890.
24. Petermann M., Kareth S., Weidner E., Hammer E. Used oil recycling by using supercritical propane // Proceeding of the 6th Intern. Symp. on Supercritical Fluids. 2003. Versailles. PE8.
25. Konynenburg P.H.V., Scott R.L. Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1980. V. 298. P. 495.
26. Williams D.F. Extraction with supercritical gases // J. Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
27. Schwartz C.E. The phase equilibrium of alkanes and supercritical fluids // Thesis in the department of Chemical Engineering at the University of Stellenbosch, 2001.
28. Dorn R., Brunner G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993) // Fluid Phase Equilibria. 1995. V. 106. P. 213.
29. Gupta R.B., Shim J.-J. Solubility in supercritical carbon dioxide. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2007.
30. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Khabriev I.Sh., Yarullin L.Yu., Abdulagatov I.M. Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane+*n*-butane mixture // J. Supercritical Fluids. 2020. V. 156. 104628.
31. Garcia-Gonzalez J., Molina M.J., Rodriguez F., Mirada F. Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 918.
32. Хазипов М.Р. Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГЭУ, 2019.
33. Zilnik L.F., Grilc M., Levec J., Peper S., Dohrn R. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO₂ + *n*-decane and CO₂ + toluene // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 419. P. 31.
34. King M.B., Kassim K., Bott T.R., Sheldon J.R., Mahmud R.S. Prediction of mutual solubilities of heavy components with supercritical and slightly subcritical solvents: the

- role of equations of state and some applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. Т. 88. P. 812.
35. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Farakhov M.I., Salikhov I.Z., Polishuk I., Abdulagatov I.M.* Measurements and modeling of the VLE properties of *n*-hexadecane in supercritical binary propane+*n*-butane solvent // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 510. 112502.
36. *Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M.* The critical properties of binary mixtures containing carbon dioxide: experimental data // *TVT*. 2007. V. 45. Iss. 1. P. 94–138. [*Абдулагатов А.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства бинарных смесей, содержащих двуокись углерода. Экспериментальные данные // *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т. 45. № 1. С. 94.]
37. *Алексеев Г.Н.* Общая теплотехника. М.: Высшая школа, 1980.
38. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
39. *Ханов Д.А., Попова Р.А., Москалев И.Н.* Факторы сжимаемости углеводородных газов при малых и умеренных давлениях // *Приволжский научный вестник*. 2013. Т. 28. № 12-2. С. 75.
40. *Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J.* Density and viscosity of Athabasca bitumen samples at temperatures up to 200°C and pressures up to 10 MPa // *SPE J. Res Eval & Eng.* 2015. V. 18. № 3. P. 375.
41. *Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J.* Solubility of *n*-butane in Athabasca bitumen and saturated densities and viscosities at temperatures up to 200°C // *SPE J.* 2016. V. 22. № 1. P. 94–102.
42. *Li H., Yang D.* Phase behaviour of C₃H₈-*n*-C₄H₁₀-heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures // *J. Canadian Petroleum Technology*. 2013. V. 52. № 1. P. 30.
43. *Yang P., Li H., Yang D.* Determination of saturation pressures and swelling factors of solvent(s)-heavy oil systems under reservoir conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 1965.
44. *Cao M., Gu Y.* Temperature effects on the phase behaviour, mutual interaction and oil recovery of a light crude oil-CO₂ system // *Fluid Phase Equilibria* 2013. V. 356. P. 78.
45. *Гумеров Ф.М., Заринов З.И., Хайрутдинов В.Ф.* Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти // Тез. докл. Межд. научно-практ. семинара “Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения” MERSS-2021. М.: ООО Газпром ВНИИГАЗ. 2021. С. 9.
46. *Гумеров Ф.М., Заринов З.И., Хайрутдинов В.Ф.* Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти // *Вести газовой науки*. 2022. № 4. С. 41.
47. *Grigoriev B.A., Gerasimov A.A., Alexandrov I.S., Nemzer B.V.* Thermophysical properties of individual hydrocarbons of petroleum and natural gases: properties, methods, and low-carbon technologies. GPP. Elsevier, 2022.
48. *Мардашин Р.Р., Стенькин А.В., Калинин С.А., Морозюк О.А., Калинин С.А., Скворцов А.С., Усачев Г.А., Метт Д.А.* Лабораторные исследования применения попутного нефтяного газа с высоким содержанием СО₂ для закачки на Толумском месторождении // *Недропользование*. 2021. Т. 21. № 4. С. 163–170.
49. *Бичурин А.А.* Утилизация попутного нефтяного газа путем закачки водогазовой смеси в пласт // *Инженерная практика*. 2015. Вып. 6–7.