

УДК 622.276

АКВАТЕРМОЛИЗ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III)

А.В. Вахин, С.А. Ситнов, И.И. Мухаматдинов

Данная работа посвящена изучению преобразования тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в процессе каталитического акватермолиза. Образцы нефти представляли собой экстракты из песчаника, который подвергался паротепловому воздействию в реакторе высокого давления при температуре 200 и 250°C в течение 24 ч. В качестве каталитической композиции применяли наноразмерный оксид железа (II, III) в комплексе с донором водорода. По результатам SARA-analysis установлено, что при температуре 200°C оксид железа не проявляет свои каталитические свойства, заметного улучшения компонентного состава тяжелой нефти не происходит. Разрушение смол и асфальтенов наблюдается после термокаталитической обработки при 250°C. Это приводит к обогащению нефти более легкими углеводородами, что подтверждается данными по ГХ-МС насыщенной фракции нефти. Всё это обеспечивает существенное снижение вязкости тяжелой нефти по сравнению с некаталитическим процессом с 1140 сП до 37 сП. Образование адсорбированных на песчанике коксоподобных веществ в результате термокаталитического воздействия при 250°C выявлено по результатам ТГ-ДСК.

Ключевые слова: тяжелая нефть, оксид железа, каталитический акватермолиз, внутрислоевого облагораживание, порода-коллектор.

Введение

В настоящее время особенно важным и актуальным представляется повышение эффективности существующих методов увеличения нефтеотдачи, в частности, тепловых с использованием водяного пара.

Применение катализа на стадии разработки месторождений нетрадиционных углеводородов, а именно сверхвязких и битуминозных нефтей, позволит решить задачу интенсификации существующих тепловых методов нефтеотдачи [1, 2]. Исследования в области внутрислоевого облагораживания высоковязких нефтей в присутствии катализаторов, в частности, в виде нефтерастворимых [3, 4] и наноразмерных систем, весьма разнообразны и не теряют своей актуальности [5, 6].

Многими учеными ведутся исследования каталитически активных в процессах крекинга тяжелой нефти наночастиц оксидов металлов [7], в частности, оксидов железа [8, 9]. В работе [8] отмечается высокая эффективность различных концентраций

наночастиц Fe_2O_3 при акватермолизе тяжелой нефти при различных температурах. Экспериментальные данные показали, что степень снижения вязкости достигает более 50% в результате активации катализатором некоторых реакций. Установлено, что инъекция наночастиц $\alpha-Fe_2O_3$ совместно с паром увеличивает дебит тяжелой нефти вследствие реакций крекинга, которые разрушают C-S, C=C и C \equiv C связи тяжелых компонентов тяжелой нефти и изменяют её состав путем перевода их в легкие компоненты.

В то же время представляет интерес изучение гидротермального воздействия в присутствии породообразующих минералов, поскольку они проявляют различные каталитические свойства в отношении реакций акватермолиза [10–12].

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись экстрагированные из нефтенасыщенного песчаника продукты (нефть) каталитического

и некаталитического акватермолиза, а также образцы породы после экстракции.

Лабораторное моделирование каталитического и некаталитического акватермолиза осуществляли в реакторе периодического действия при температуре 200 и 250°C в течение 24 ч. В качестве каталитической композиции применяли наноразмерный оксид железа (II, III) и донор водорода [13, 14]. Модельная система представляла собой механическую смесь дезинтегрированной нефтенасыщенной породы и воды в соотношении 10 : 1. Содержание катализатора и донора водорода было зафиксировано на уровне 0,3 масс.% и 3,0 масс.% на нефть. Образцы пород после каталитического и некаталитического акватермолиза были обработаны горячим растворителем для получения нефтяных экстрактов.

Эффективность катализатора оценивали на основе данных перераспределения компонентного состава по методу SARA, который предполагал разделение образца нефти на 4 фракции: насыщенные, ароматика, смолы и асфальтены в соответствии с ГОСТ 32269-2013 и ASTM 4124-09.

Насыщенную фракцию масляных экстрактов исследовали на системе газовой хроматографии – масс-спектрометрии, включающей газовый хроматограф «Хроматек-Кристалл 5000» с масс-селективным детектором ISQ, программное обеспечение Xcalibur для обработки результатов. Идентификация соединений проводилась с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST и литературных данных.

Термический анализ горных пород после добычи проводился с использованием термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) в интервале температур 30–1000°C. Эксперименты проводились при линейных скоростях нагрева 5 К×мин⁻¹

при потоке воздуха 50 мл×мин⁻¹. Полученные кривые были обработаны Proteus Analysis v5.2.1.

Эксперименты по рентгенофлуоресцентному анализу проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Clever C31 с характеристиками: материал анода Rh, толщина бериллиевого окна 0,125 мм, напряжение трубки 5–50 кВ, ток трубки 20–1000 мА, максимальная мощность 50 Вт, детектор высокого разрешения с электрическим охлаждением на элементе Пельтье, разрешение детектора 135 эВ.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлена зависимость изменения компонентного состава (по методу SARA) продуктов каталитического и некаталитического преобразования, извлеченных из породы, при различной температуре (200 и 250°C) и продолжительности паротеплового воздействия 24 ч.

Результаты определения компонентного состава свидетельствуют о том, что температуры 200°C недостаточно для проявления оксидом железа каталитических свойств – перераспределения фракций в таких условиях практически не происходит. Наибольший каталитический эффект в аспекте снижения доли смол и асфальтенов и обогащения лёгкими фракциями достигается при температуре 250°C в присутствии катализатора, который интенсифицирует реакции крекинга и гидрогенолиза [8, 15]. В результате деструктивного гидрирования доля смол снизилась более, чем в 2 раза, асфальтенов – на 70% в сравнении с некаталитическим процессом. При этом значительно увеличилось содержание насыщенной фракции углеводородов – с 41,1 до 61,7 масс.%.

Таблица 1. Групповой состав (SARA-анализ) нефтяных экстрактов из породы после некаталитического и каталитического акватермолиза при 200°C и 250°C

Образцы нефтяных экстрактов		Содержание экстракта в породе, % масс.	Динамическая вязкость, сП	Групповой состав, % масс.			
				насыщенные УВ	ароматика	смолы	асфальтены
200°C	без катализатора	8,5	3165	36,0	33,4	25,1	5,6
	с катализатором	8,8	2510	40,1	30,3	23,2	6,4
250°C	без катализатора	8,3	1140	41,1	34,2	19,6	5,1
	с катализатором	5,5	37	61,7	27,9	8,9	1,5

Это связано с тем, что основное действие катализатора при данной температуре направлено на отрыв алкильных заместителей от молекул смол и асфальтенов. Это подтверждается данными по ГХ-МС насыщенной фракции углеводородов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, хроматограммы насыщенной фракции продуктов опытов после некаталитического и каталитического акватермолиза при температуре 200°C практически идентичны. Катализатор при данной температуре обеспечивает лишь незначительный прирост н-алканов в ряду C12–C16, что коррелирует с данными по SARA-анализу. Некаталитический процесс

при 250°C обеспечивает снижение доли в основном смол. Однако заметных изменений в составе насыщенной фракции не происходит. Катализатор начинает проявлять эффективность только при 250°C. На хроматограммах фиксируется новообразование н-алканов C12–C21.

Интерес вызывает уменьшение доли экстракта в породе в присутствии катализатора (табл. 1). Это может быть связано с тем, что катализатор способствует образованию коксоподобных веществ, которые адсорбируются на породе. Данный эффект хорошо просматривается на кривых ТГ-ДСК.

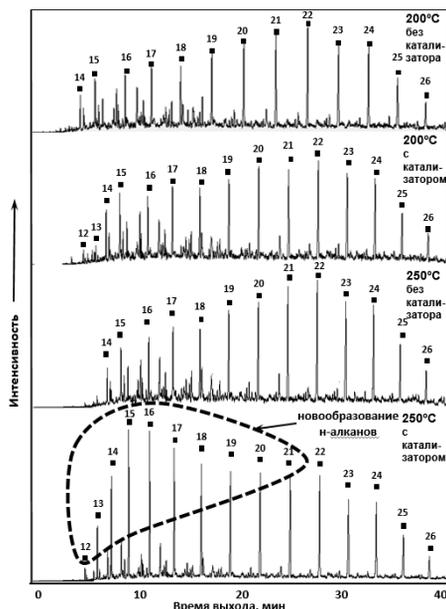


Рисунок 1. ГХ-МС хроматограммы фракции насыщенных УВ нефтяных экстрактов после некаталитического и каталитического акватермолиза при 200°C и 250°C

На рис. 2 представлены результаты ТГ-ДСК анализа экстрагированных пород после паротеплового воздействия в при-

сутствии катализатора в сравнении с некаталитическим процессом при температурах 200 и 250 °С.

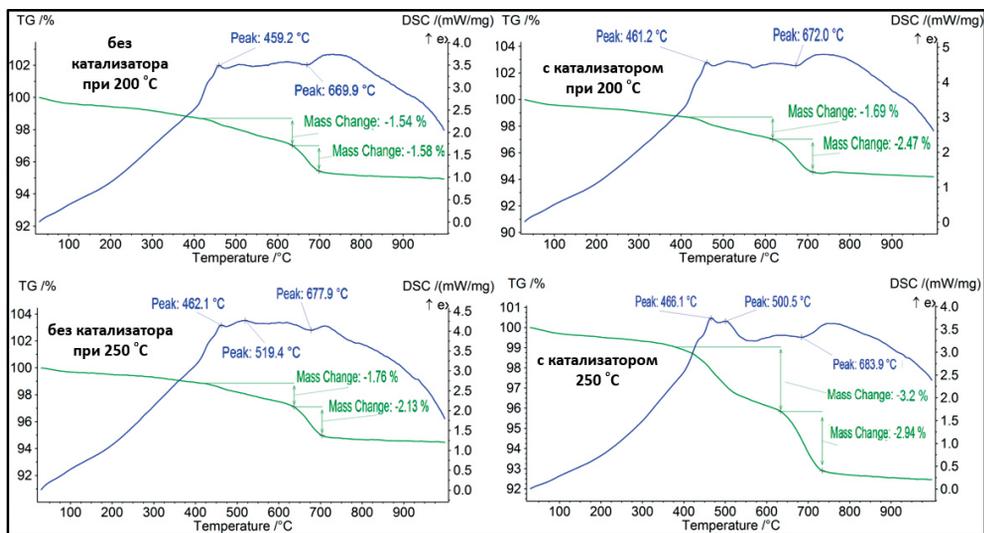


Рисунок 2. ТГ-ДСК кривые экстрагированных пород после некаталитического и каталитического акватермолиза при 200 С и 250 °С

Образцы после контрольных (без катализатора) опытов, а также каталитический процесс при 200 °С характеризуются пологим участком потери массы (черная кривая), в то время как эксперимент при 250 °С в присутствии катализатора имеет более резкий характер кривой в районе температур 400–450 °С. Вместе с тем в районе температуры около 500 °С на ДСК-кривой наблюдается появление второго характер-

ного экзотермического пика, что свидетельствует о термическом разложении более высокомолекулярных конденсированных, чем асфальтены, соединений с высокой температурой деструкции – карбенов и карбоидов [16].

В табл. 2 представлены данные по микроэлементному составу пород, выполненному с применением рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 2. Микроэлементный состав пород после акватермолиза

Образцы экстрагированных пород		Содержание элементов, %		
		Fe	S	прочие породообразующие элементы
200 °С	без катализатора	9,7	2,4	87,9
	с катализатором	10,1	2,2	87,7
250 °С	без катализатора	9,7	2,4	87,9
	с катализатором	8,9	4,2	86,9

Увеличение содержания серы практически в 2 раза для опыта при температуре 250 °С подтверждает роль катализатора в

интенсификации реакции гидрогенолиза, подразумевающую разрыв связей C-S в молекулах смол и асфальтенов [17, 18].

Заключение

Проведено лабораторное моделирование акватермолиза на образце нефтенасыщенного песчаника при различной температуре в присутствии и отсутствии катализатора. В качестве катализатора применяли наноразмерный оксид железа (II, III) совместно с донором водорода. Установлено, что температуры 200°C недостаточно для проявления оксидом железа каталитических свойств. Высокая эффективность данного катализатора в улучшении качества тяжелой нефти достигается

при температуре 250°C. Установлено существенное снижение доли смол (более 50%) и асфальтенов (на 70%) и повышения легких фракций насыщенных углеводородов (на 34%) по сравнению с опытом без катализатора. Это подтверждается данными по ГХ-МС насыщенной фракции продуктов опытов – наблюдается увеличение доли n-алканов в гомологическом ряду C12–C21. Выявлено продуцирование катализатором коксоподобных веществ при термическом воздействии (250°C) в среде водяного пара и адсорбции их на породе песчаника.

Список использованной литературы

1. Maity S. K., Ancheyta J., Marroquin G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. – *Energy & Fuels*, 2010, v.24, p. 2809–2816. DOI: 10.1021/ef100230k.
2. Siskin M., Brons G., Vaughn S. N. Aqueous Organic Chemistry. 31,2. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters. – *Energy & Fuels*, 1990, v.4, p. 488–492. DOI: 10.1021/ef00023a014.
3. Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A. Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt and copper tallates. – *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2018, v. 53(6), p. 905-912. DOI: 10.1007/s10553-018-0880-4.
4. Khelkhal M.A., Eskin A.A., Sharifullin A.V., Vakhin A.V. Differential scanning calorimetric study of heavy oil catalytic oxidation in the presence of manganese tallates. – *Petroleum Science and Technology*, 2019, v. 37(10), p. 1194–1200. DOI: 10.1080/10916466.2019.1581814.
5. Liu X., Yang Z., Li X., Zhang Z., Zhao M., Su C. Preparation of silica-supported nanoFe/Ni alloy and its application in viscosity reduction of heavy oil. – *Micro and Nano Letters*, 2015, v. 10(2), p. 167-171. DOI: 10.1049/mnl.2014.0524.
6. Galukhin A.V., Nosov R., Eskin A., Khelkhal M.A., Osin Y. Manganese oxides nanoparticles immobilized on silica nanospheres as a highly efficient catalyst for heavy oil oxidation. – *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, v. 58(21), p. 8990-8995. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00080.
7. Noorlaily P., Nugraha M.I., Khairurrijal M.A., Iskandar F. Ethylene Glycol Route Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles as a Catalyst in Aquathermolysis. – *Materials Science Forum*, 2013, v. 737, p. 93–97. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.737.93.
8. Sahar A., Mohammad R., Mohammad N., Emad R. Effect of Fe2O3 and WO3 nanoparticle on steam injection recovery. – *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2018, v. 40(3), p. 251–258. DOI: 10.1080/15567036.2013.870612.
9. Zaidullin I.M., Lakhova A.I., Ivanova I.A., Petrov S.M., Ibragimova D.A., Bashkirtseva N.Yu. Geothermal transformation of organic matter in supercritical water with magnetite and coal particles. – *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, v. 52(6), p. 756–761. DOI: 10.1007/s10553-017-0770-1.
10. Sitnov S.A., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko, Y.V., Feoktistov, D.A. Effects of calcite and dolomite on conversion of heavy oil under subcritical condition. – *Petroleum Science and Technology*, 2019, v. 37(6), p. 687-693. DOI: 10.1080/10916466.2018.1564766.
11. Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Slavkina O.V., Bugaev K.A., Laikov A.V., Vakhin A.V. The aquathermolysis of heavy oil from Riphean-Vendian complex with iron-based catalyst: FT-IR spectroscopy data. – *Petroleum Science and Technology*, 2019, v. 37(12), p. 1410–1416. DOI: 10.1080/10916466.2019.1587464.
12. Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Sharifullin A.V. The composition of aromatic destruction products of Domanic

shale kerogen after aquathermolysis. – Petroleum Science and Technology, 2019, v. 37(4), p. 390–395. DOI: 10.1080/10916466.2018.1547760.

13. Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Ivanova A.G., Voronina E.V. Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures. – Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, v. 169, p. 44–50. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.05.050.

14. Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Shmeleva E.I., Aliev F.A., Vakhin A.V. Influence of nanosized iron oxides (II, III) on conversion of biodegraded oil. – Petroleum Science and Technology, 2019, v. 37(8), p. 971–976. DOI: 10.1080/10916466.2019.1575872.

15. Mukhamatdinov I.I., Salih I.S., Vakhin A.V. Changes in the subfractional composition of heavy oil asphaltenes under aquathermolysis with oil-soluble CO-based catalyst. – Petroleum Science and Technology, 2019, v. 37(13), p. 1589–1595. DOI: 10.1080/10916466.2019.1594287.

16. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Romanov G.V., Sitdikova L.M., Plotnikova I.N., Vakhin A.V., Petrov S.M. Generation of Hydrocarbons by Hydrothermal Transformation of Organic Matter of Domanik Rocks. – Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2016, v. 52(2), p. 149–161. DOI: 10.1007/s10553-016-0685-2.

17. Yusuf A., Al-Hajri R.S., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. Upgrading of Omani heavy oil with bimetallic amphiphilic catalysts. – Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, v. 67(1), p. 45–53. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.07.020.

18. Vakhin A.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Varfolomeev M.A., and Nurgaliev D.K. Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III—changes in composition resins and asphaltenes. – Petroleum Science and Technology, 2018, v. 36(22), p. 1857–1863. DOI: 10.1080/10916466.2018.1514413.

ТЕРРИГЕНДІ ШӨГІНДІ ТАУ ЖЫНЫСТАРЫНДА ТҰТҚЫРЛЫҒЫ ЖОҒАРЫ МҰНАЙДЫҢ ТЕМІР (II, III) ТОТЫҒЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУ АКВАТЕРМОЛИЗИ

А.В. Вахин, С.А. Ситнов, И.И. Мухаматдинов

Қазіргі таңда мұнай өндіруді, атап айтқанда, су буын пайдалану арқылы жылу беруді арттырудың қолданыстағы әдістерінің тиімділігін арттыру ерекше маңызды және өзекті болып табылады. Дәстүрлі емес көмірсутектер кен-орындарында, атап айтқанда тұтқырлығы жоғары және битумды мұнайды игеру сатысында катализді қолдану осы мәселені шешуге мүмкіндік береді. Бұл жұмыс Ашальчинск кен-орнының ауыр мұнайы қасиеттерінің каталитикалық акватермолиз процесіне байланысты өзгеруіне байланысты зерттелулерге арналған. Мұнай үлгілері 24 сағат бойы 200 және 250 °С температура мен жоғары қысымды реакторда бу-жылу әсеріне ұшыраған құмтас сығындыларынан жасалды. Каталитикалық композиция ретінде сутегі донорымен қоса нановөлшемді темір оксиді (II, III) қолданылды. SARA-analysis нәтижелері бойынша 200°С температурада темір оксиді өзінің каталитикалық қасиеттерін өзгертпейтіні анықталып, ауыр мұнайдың компоненттік құрамының айтарлықтай жақсаруы байқалмаған. Шайырлар мен асфальтендердің ыдырауы тек 250°С температурада термокаталитикалық өңдеуден кейін байқалды. Бұл процесс мұнайдың жеңіл көмірсутектермен байытылуына әкеледі және ол ГХ-МС деректерімен расталды. Мұның бәрі ауыр мұнайдың тұтқырлығының каталитикалық емес процеспен салыстырғанда 1140 сП-дан 37 сП-ға дейін

айтарлықтай төмендеуін қамтамасыз етті, ал 250°C температурада термokatалитикалық әсер нәтижесінде құмтаста адсорбцияланған кокс тәрізді заттардың пайда болуы ТГ-ДСК нәтижелері бойынша анықталды.

Түйін-сөздер: ауыр мұнай, темір оксиді, каталитикалық аквагермолиз, қойнауқаттық тазарту, тау жынысы-коллектор.

AQUATHERMOLYSIS OF HIGH-VISCOSITY OIL TERRIGENIC SEDIMENTS IN THE PRESENCE OF IRON OXIDE (II, III)

A.V. Vakhin, S.A. Sitnov, I.I. Mukhamatdinov

Nowadays, it is especially important and relevant to improve the efficiency of existing methods of enhanced oil recovery, in particular, thermal methods using water steam. The use of catalysis at the stage of development of unconventional hydrocarbon fields, namely super-viscous and bituminous oils, will allow solving this problem. This work is devoted to the study of the transformation of heavy oil from the Ashalchinskoye field in the process of catalytic aquathermolysis. The oil samples were extracts from sandstone, which was subjected to thermal steam treatment in a high-pressure reactor at temperatures of 200 and 250°C for 24 h. Nanosized iron (II, III) oxide in complex with a hydrogen donor was used as a catalytic composition. According to the results of SARA-analysis, it was found that at a temperature of 200°C, iron oxide does not show its catalytic properties, and there is no noticeable improvement in the composition of heavy oil. The destruction of resins and asphaltenes is observed after thermocatalytic treatment at 250°C. This leads to the enrichment of oil with lighter hydrocarbons, which is confirmed by GC-MS data of the saturated fraction of oil. All this provides a significant decrease in the viscosity of heavy oil compared to the non-catalytic process from 1140 cP to 37 cP. The formation of coke-like substances adsorbed on sandstone as a result of thermocatalytic action at 250°C was revealed by the results of TG-DSC.

Key words: heavy oil, iron oxide, catalytic aquathermolysis, in-situ refinement, reservoir rock.

Информация об авторах

Вахин Алексей Владимирович – канд. тех. наук, старший научный сотрудник, vahin-a_v@mail.ru.

Ситнов Сергей Андреевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник.

Мухаматдинов Ирек Изаилович – канд. тех. наук, старший научный сотрудник.

Институт геологии и нефтегазовых технологий, НИЛ «Внутрипластовое горение», Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия