

## Преобразования тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием природного катализатора – дисульфида железа

### Conversion of heavy oil in carbonic natural environment using catalyst - iron disulfide

G.P. Kayukova, D.A. Feoktistov, A.V. Vakhin  
(Kazan (Volga Region) Federal University, RF, Kazan),  
I.P. Kosachev, G.V. Romanov, A.N. Mikhailova  
(A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan  
Scientific Center of RAS, RF, Kazan),  
R.S. Khisamov (Tatneft JSC, RF, Almetyevsk)

E-mail: kayukova@iopc.ru

**Keywords:** heavy oil, composition, rheological properties, hydrothermal catalytic transformations, iron disulfide

The purpose of the study was to assess the impact of hydrothermal and catalytic processes on the direction and depth of changes in the super-molecular components of heavy oil in the carbon environment, with the natural ferrous mineral—iron disulfide as a catalyst. The number of laboratory experiments showed the peculiarities of changes in the group and structural-group composition of heavy oil Ashalchinskoye field (Republic of Tatarstan) and its rheological characteristics of hydrothermal-catalytic processes. The experiments were taken at temperature of 250, 300 and 350 °C in a carbon dioxide environment using pyrite with chemical composition FeS<sub>2</sub> as a natural mineral catalyst. It is shown that with increasing temperature up to 350 °C almost twice increased content of newly formed hydrocarbon fractions. It is owing to decrease the content of tar and asphaltenes, causing a decrease in the viscosity of heavy oil in 2-2.5 times in the temperature range 10-60 °C. The main difference heavy oil conversion in the presence of catalyst is activation of the flow of degradation reactions at C-C, C-N, C-O, C-S bounds, and in blocking polymerization reactions leading to the formation of coke-like products.

Experiments demonstrated the direction of changes in the composition of heavy oil and its qualitative characteristics in hydrothermal-catalytic processes at temperatures of 250, 300 and 350 °C, using the natural mineral pyrite as a catalyst. In the presence of a catalyst compared to the original oil and the test-case products, the increase in temperature has been accompanied by a more intensive formation of saturated hydrocarbons, with a noticeable decrease in aromatic compounds and asphaltenes. The most profound transformations in the group composition of oil occur at a temperature of 350 °C. This is reflected in a reduction in the viscosity of heavy oil, as well as in changes in its structural and group characteristics, including asphaltenes. The work shows potential for using hydrothermal-catalytic processes for the upgrading of heavy oil composition.

В связи с необходимостью более рационального использования истощающихся природных ресурсов и вовлечением в промышленное освоение нетрадиционных источников углеводородного сырья – тяжелой высоковязкой нефти и природного битума, широко распространенных на территории Татарстана, важной задачей является облагораживание их состава еще до поступления на нефтеперерабатывающие предприятия. В республике Татарстан к настоящему времени более 150 месторождений тяжелой высоковязкой нефти потенциально подготовлено к промышленному освоению. Следует отметить, что этапы освоения тяжелого углеводородного сырья, включающие закачку горячей воды, пара, растворителей и поджиг пласта, в той или иной степени прошли

Г.П. Каюкова, Д.Х.Н.,  
Д.А. Феоктистов,  
А.В. Вахин, К.Т.Н.,  
(Казанский (Приволжский)  
федеральный университет),  
И.П. Косачев, К.Х.Н.,  
Г.В. Романов, Д.Х.Н.,  
А.Н. Михайлова  
(Институт физической и органической  
химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН),  
Р.С. Хисамов, Д.Г.-М.Н.  
(ПАО «Татнефть»)

Адрес для связи: kayukova@iopc.ru

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, состав, реологические свойства, гидротермально-каталитические превращения, дисульфид железа

DOI: 10.24887/0028-2448-2017-4-100-102

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому (Приволжскому) федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности

промышленную апробацию и внедрение [1–5]. При нагревании скорость реакции, как правило, возрастает, но это не единственный способ ускорения химических превращений. Более эффективным является каталитический способ. Известны работы по применению для снижения вязкости тяжелой нефти водо- и нефте-растворимых соединений переходных металлов, а также гетерогенных катализаторов на основе относительно дешевых природных соединений железа [6, 7], таких как гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Длительное время считалось, что наличие серы негативно влияет на интенсивность любых реакций, протекающих на поверхности металлических катализаторов. Однако недавно проведенные исследования хорошо известных сульфидов [8], таких как сульфид молибдена,

позволили отметить весьма интересные каталитические свойства данных минералов.

В данной статье рассмотрено влияние гидротермальных и каталитических процессов на направленность и глубину превращений высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием в качестве катализатора природного железосодержащего минерала – дисульфида железа.

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования служила тяжелая высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения и продукты ее гидротермальных и гидротермально-каталитических преобразований. Исследования проводились с применением комплекса физико-химических методов: жидкостно-адсорбционной хроматографии (SARA-анализа), элементного анализа и ИК-спектроскопии.

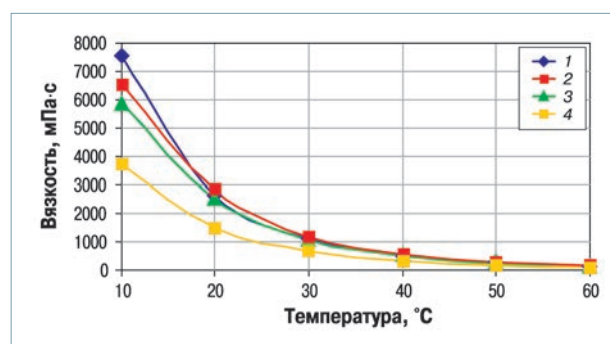
Лабораторные эксперименты выполнялись в углекислотной среде в течение 5 ч при начальном давлении 2 МПа, содержании в системе нефти и воды в соотношении 7:3 и температурах 250, 300 и 350 °С с использованием в качестве катализатора пирита. По данным рентгенофазового анализа (РФА) исследованный образец пирита содержит 51,39 % Fe и 47,24 % S, а также примеси Ca – 0,79 % и Ni – 0,09 %. По данным элементного анализа в образце присутствуют примеси углерода (1,55 %), водорода (3,59 %) и азота (0,63 %). Удельная площадь поверхности измельченного пирита составляла 4,83 м<sup>2</sup>/г, при этом более половины данной поверхности было образовано частицами размером от 135 до 155 нм. Остальная часть представлена агломератами, состоящими из частиц меньших размеров. Разделение нефти и продуктов ее превращений проводили методом SARA-анализа [9].

### Обсуждение результатов

Результаты исследований показали, что в контрольном гидротермальном опыте в инертной паровой среде при температуре 300 °С (табл. 1) по сравнению с исходной нефтью несколько увеличивается содержание насыщенных углеводородов при небольшом снижении доли ароматических соединений и смол. Количество асфальтенов увеличивается от 5,37 до 6,22 %. Значительное

увеличение содержания асфальтенов наблюдается при данной температуре в углекислотной среде, наличие которой предполагает образование в реакционной системе слабых кислот, приводящих к формированию кислородсодержащих соединений с продуктами деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, способных к конденсации и уплотнению [10, 11].

Проведение опытов в углекислотной среде в присутствии катализатора (пирита) приводит к более заметным изменениям в составе тяжелой нефти, увеличению содержания насыщенных углеводородов при снижении доли ароматических соединений, смол и асфальтенов, но в различной степени в зависимости от температуры опытов. Наиболее глубокие преобразования в групповом составе нефти происходят при температуре 350 °С. При всех температурах опытов содержание смол снижается. Изменения в групповом составе нефти Ашальчинского месторождения отражаются и в изменении ее вязкостно-температурных характеристик (см. рисунок).



Изменение вязкостно-температурных характеристик продуктов преобразования нефти Ашальчинского месторождения в углекислотной среде:

1 – контрольный опыт ( $T = 300$  °С, без катализатора); гидротермально-каталитические опыты при температурах: 2 – 250 °С; 3 – 300 °С; 4 – 350 °С

Для характеристики структурно-группового состава продуктов превращений тяжелой нефти Ашальчинского месторождения по данным ИК-спектроскопии (табл. 2) использовали спектральные коэффициенты, определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения харак-

Таблица 1

Объект	Массовая доля, %			
	НУ	АС	смола	асфальтенов
Исходная нефть	26,83	39,02	28,78	5,37
Продукты контрольных гидротермальных опытов при: $T = 300$ °С, инертная среда	30,89	37,71	25,18	6,22
$T = 300$ °С, углекислотная среда	32,66	34,08	22,56	10,70
Продукты гидротермально-каталитических опытов, полученные в углекислотной среде, при: $T = 250$ °С	41,93	33,68	18,60	5,79
$T = 300$ °С	49,81	28,79	16,93	4,47
$T = 350$ °С	52,70	24,54	19,87	2,89

Примечание. НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения.

Таблица 2

Объект	Спектральные показатели				
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
Исходная нефть	0,98	0,02	0,53	6,35	0,08
Продукты контрольных гидротермальных опытов при: $T = 300$ °С, инертная среда	1,20	0,02	0,54	5,40	0,09
$T = 300$ °С, углекислотная среда	1,26	0,03	0,55	5,40	0,08
Продукты опытов, полученные в углекислотной среде, при: $T = 250$ °С	1,27	0,03	0,56	5,28	0,08
$T = 300$ °С	1,32	0,04	0,59	4,70	0,12
$T = 350$ °С	1,21	0,04	0,63	4,90	0,11
Асфальтены из продуктов опытов, полученных в углекислотной среде, при: $T = 250$ °С	2,42	0,08	0,70	1,94	0,10
$T = 300$ °С	2,79	0,02	0,65	1,86	0,11
$T = 350$ °С	3,38	0,14	0,53	1,39	0,16

терных структурных групп:  $C_1 = D_{1600}/D_{720}$  (ароматичности);  $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$  (окисленности);  $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$  (разветвленности);  $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  (парафинистости);  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$  (осерненности).

Продукты как гидротермальных, так и гидротермально-каталитических опытов характеризуются по сравнению с исходной нефтью в основном более ароматичной структурой ( $C_1$ ) и меньшими показателями парафинистости ( $C_4$ ). Степень окисленности продуктов опытов с увеличением температуры практически не изменяется, при этом показатель осерненности ( $C_5$ ), характеризующий содержание сульфоксидных групп, повышается. Это дает основание полагать, что процессы окисления в парогазовой углекислотной среде протекают с участием соединений серы. В изменении структурно-группового состава асфальтенов, выделенных из продуктов опытов, прослеживаются аналогичные закономерности, как и при изменении состава самих продуктов опытов.

Изменения в структурно-групповом составе продуктов некаталитических опытов проявляются наиболее заметно по увеличению показателя  $C_1$ . На ИК-спектрах продуктов гидротермально-каталитических опытов, полученных при температурах 300 и 350 °С: полосы поглощения, характерные для ароматических структур, более интенсивные, особенно в области ароматического триплета 900–730 см<sup>-1</sup>, которую относят к колебаниям C<sub>Ar</sub>-H связей, что, по-видимому, свидетельствует о деструкции поликонденсированных ароматических структур. В процессе преобразования нефти деструкция смол происходит в основном по кислородсодержащим связям. Это подтверждается отсутствием полос поглощения в области 1742 см<sup>-1</sup> (карбонильные группы в эфирах) и области 1200–1100 см<sup>-1</sup> (C–O связи в эфирах, кислотах и спиртах). По данным элементного анализа содержание серы в асфальтенах продуктов гидротермально-каталитических опытов заметно снижается по сравнению с контрольным опытом: с 5,55 до 3,55 % ( $T = 300$  °С) и до 3,7 % ( $T = 350$  °С). Содержание азота при этих температурах увеличивается с 1,13 % соответственно до 1,34 и 1,53 %.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показали направленность изменений состава тяжелой нефти и ее качественных характеристик в гидротермально-каталитических процессах с использованием в качестве катализатора природного минерала пирита при температурах 250, 300 и 350 °С. В присутствии катализатора по сравнению с исходной нефтью и продуктами контрольных опытов с увеличением температуры наблюдается более интенсивное образование насыщенных углеводородов при заметном уменьшении содержания ароматических соединений и асфальтенов. Это отражается в снижении вязкости тяжелой нефти, а также в изменении ее структурно-групповых характеристик, в том числе в содержании асфальтенов. Применение гидротермально-каталитических процессов перспективно для облагораживания состава тяжелой нефти.

## Список литературы

1. Хисамов Р.С. Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. – М.: Недра, 2004. – 638 с.
2. Роль фазовой и кинетической моделей при моделировании внутрипластового горения/Д.Р. Исаков, Д.К. Нургалиев, Д.А. Шапошников (и др.)// Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 1 (587). – С. 59–62.
3. Upgrading Of High-Viscosity Naphtha In The Super-Critical Water Environment / S.M. Petrov, R.R. Zakiyeva, Ya. Ibrahim Abdelsalam (et al.)// International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10 (24) – P. 44656–44661.
4. Интенсификации паротепловых методов добычи высоковязких нефтей с использованием катализатора на основе кобальта / С.А. Ситнов, М.С. Петровнина, Д.А. Феоктистов (и др.)// Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 11. – С. 106–108.
5. Chemical evaluation and kinetics of Siberian, north regions of Russia and Republic of Tatarstan crude oils / M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov (et al.)// Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects – 2016. – V 38 (8). – P. 1031–1038.
6. Акватермализация нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова (и др.) // Успехи химии. – 2015. – Т. 84 (11). – С. 1145–1175.
7. Конверсия сверхтяжелой нефти в гидротермально-каталитической системе /И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, С.М. Петров (и др.) // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 2. – С. 110–118.
8. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 41–52.
9. ASTM D 4124–09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.
10. Трухина О.С., Синцов И.А. Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 3. – С. 205–209.
11. Термокаталитическая деструкция керогена в присутствии наноразмерного катализатора на основе кобальта и минерального пирита / Я.В. Онищенко, А.В. Вахин, Е.В. Воронина, Д.К. Нургалиев // SPE 181915-MS. – 2016.

## References

1. Khisamov R.S., *Vysokoeffektivnye tekhnologii osvoeniya neftyanykh mestorozhdeniy* (Highly efficient technology of development of oil field), Moscow: Nedra Publ., 2004, 638 p.
2. Isakov D.R., Nurgaliev D.K., Shaposhnikov D.A. et al., *Role of phase and kinetics models in simulation modeling of in situ combustion* (In Russ.), *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* = Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2015, no. 1(587), pp. 59–62.
3. Petrov S.M., Zakiyeva R.R., Ibrahim Abdelsalam Ya. et al., *Upgrading of high-viscosity naphtha in the super-critical water environment*, *International Journal of Applied Engineering Research*, 2015, V. 10(24), pp. 44656–44661.
4. Sitnov S.A., Petrovchina M.S., Feoktistov D.A. et al., *Intensification of thermal steam methods of production of heavy oil using a catalyst based on cobalt* (In Russ.), *Neftyanoe khozyaystvo* = Oil Industry, 2016, no. 11, pp. 106–108.
5. Varfolomeev M.A., Nagrimanov R.N., Samatov A.A. et al., *Chemical evaluation and kinetics of Siberian, north regions of Russia and Republic of Tatarstan crude oils*, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2016, V 38 (8), pp. 1031–1038.
6. Tumanyan B.P., Petrukina N.N., Kayukova G.P. et al., *Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation* (In Russ.), *Uspekhi khimii* = Russian Chemical Reviews, 2015, V. 84(11), pp. 1145–1175.
7. Abdrafikova I.M., Kayukova G.P., Petrov S.M. et al., *Conversion of extra-heavy Ashal'chinskoe oil in hydrothermal catalytic system* (In Russ.), *Neftekhimiya* = Petroleum Chemistry, 2015, V. 55, no. 2, pp. 110–118.
8. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K., *Sulfide hydrotreating catalysts of petroleum feedstocks* (In Russ.), *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* = Russian Journal of General Chemistry, 2008, V. LII, no. 4, pp. 41–52.
9. ASTM D 4124–09, *Standard test method for separation of asphalt into four fractions*.
10. Trukhina O.S., Sintsov I.A., *Experience of carbone dioxide usage for enhanced oil recovery* (In Russ.), *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2016, no. 3, pp. 205–209.
11. Onishchenko Y.V., Vakhin A.V., Voronina E.V., Nurgaliev D.K., *Thermo-catalytic destruction of kerogen in the presence of cobalt oxide nanoparticles and mineral pyrite*, SPE 181915-MS, 2016.