

УДК 537.622, 543.429.3

**МЁССБАУРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА
КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩУЮ ПОРОДУ**

© 2017 г. А. Г. Иванова¹, А. В. Вахин², Е. В. Воронина¹, А. В. Пятаев¹,
Д. К. Нургалиев², С.А. Ситнов²

¹Кафедра Физики твердого тела, Институт физики, Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

²Институт геологии и нефтегазовых технологий, Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

E-mail: 19ivanova91@gmail.com

С целью получения и установления механизма формирования высокоэффективного катализатора из прекурсоров в условиях пласта методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована активная форма железосодержащего катализатора и образцы керогенсодержащих пород Баженовской формации. Установлено, что в результате фазовых превращений многокомпонентные прекурсоры претерпевают превращение в смешанные оксиды переходных металлов. Обнаружено, что термокаталитическое воздействие на пирит-содержащий кероген приводит к образованию пирротина FeS_{1-x} и смешанных оксидов железа.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения постоянно возрастающих потребностей общества в энергии и вследствие изменения структуры запасов нефти с преобладанием доли тяжелого углеводородного сырья, нефтяная индустрия сосредоточивает внимание на нетрадиционных и труднодоступных углеводородах. В условиях истощения традиционных энергетических запасов новое значение приобретают высоковязкие битуминозные и сланцевые нефти [1]. С целью повышения нефтеотдачи представляет интерес изучение гидротермальных процессов воздействия на пласт [2, 3]. Например, использование паротеплового воздействия позволяет изменять реологические свойства и улучшать характеристики извлекаемой нефти [4]. В связи с этим, актуальным является создание высокоактивных катализаторов, как нефте- и водорастворимых, так и гетерогенных наноразмерных оксидных систем, повышающих эффективность паротеплового воздействия [5]. Ресурсы нефтеносных горючих сланцев – «незрелой» нефти или керогена могут рассматриваться в качестве источника рентабельной добычи углеводородов при условии применения современных технологий. Среди технологий освоения керогенсодержащих месторождений внимание исследователей обращено на реализацию термической деструкции керогена непосредственно в пласте – по технологии внутрипластового ретортинга, которая приводит к образованию так называемой синтетической нефти [6]. Один из способов интенсификации внутрипластовых преобразований керогена – применение наноразмерных катализаторов на основе переходных элементов. Металлы группы железа исследуются для использования при

внутрипластовом облагораживании тяжелой нефти. Кроме того, железо присутствует в пласте в составе различных соединений.

Для формулирования технологических решений и создания различных агентов, закачиваемых в разрабатываемый пласт, необходимо изучение структурно-фазовых превращений железосодержащих компонент нефти и керогена в присутствии катализаторов и их прекурсоров при относительно невысоких температурах, поддерживаемых в продуктивных пластах при использовании тепловых технологий. С целью получения и установления механизма формирования высокоэффективного катализатора из прекурсоров непосредственно в пласте исследована активная форма железосодержащего катализатора и образцы керогенсодержащих пород Баженовской формации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Лабораторное моделирование термокаталитического воздействия проводилось в реакторе высокого давления (объем 300 см³) Parr Instruments (США) при различных условиях в зависимости от выбранных объектов исследования.

Объектами исследования служили продукты термобарического воздействия на модельную систему (300°С и давлении 8.6 МПа), содержащую смесь воды и высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения Республики Татарстан и прекурсор катализатора в среде инертного газа – азота в течение 6 часов. В качестве прекурсоров катализаторов использовались резинат железа (для образца 1) и механическая смесь резината железа и резината никеля в

массовом соотношении 1:1 (для образца 2). Последние были получены на основе таллового масла и сульфатов соответствующих металлов. Образцы 1 и 2 получены из прекурсоров в результате термобарического воздействия.

Также в качестве объекта (образец 3) применялся продукт термokatалитического воздействия (в роли каталитического агента был выбран молекулярный прекурсор – карбоксилат кобальта) на образец керогена Баженовской формации в условиях: рабочее давление 5.0 МПа, температура 300°C, продолжительность эксперимента в рабочем режиме – 6 часов.

Кероген выделяли последовательно обработкой дебитумизированной измельченной породы растворами соляной и плавиковой кислот. Комплексносвязанный с керогеном пирит не отделялся с целью сохранения естественной структуры и состава органического вещества.

(В работе под термином «кероген» подразумевается часть органического вещества пород, которая нерастворима как в водных растворах щелочи, так и в обычных органических растворителях.)

Для исследования структурно-фазовых превращений прекурсоров катализаторов и керогена под действием температуры и давления использовались рентгеноструктурный анализ и мёссбауэровская спектроскопия.

Мёссбауэровское исследование было проведено на спектрометре MS-1104Em № 40-12 (пр-во НИИ Физики ЮФУ) в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре. В качестве детектора использовался сцинтилляционный счетчик с тонким (0.1 мм) кристаллом NaI(Tl). Спектр получен с источником ^{57}Co (Rh). Калибровка скоростной шкалы производилась

по спектру α -Fe, изомерные сдвиги отсчитывались от центра тяжести спектра этого стандартного поглотителя при комнатной температуре. Математическая обработка спектров пропускания была выполнена с помощью стандартной мёсбауэровской программы UnivemMS.

Рентгеноструктурный анализ керогена проводился на автоматическом порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, с использованием никелевого монохроматора с шагом 0.008 нм и экспозицией в точке – 3 сек; и D2 PHaser Bruker на Cu-K α излучении с длиной волны $\lambda=1.54060$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап исследований заключался в изучении формирования активной формы катализатора из прекурсора. Моделировались физико-химические условия, в которых частицы катализатора образуются из прекурсора в условиях пласта.

Мёсбауэровский спектр (МС) образца 1 (Рисунок 1, а) описывается двумя секстетамми, параметры которых соответствуют магнетито-подобной фазе Fe₃O₄ (Таблица 1) [7]. Наличие двух компонент в спектре обусловлено разным типом кристаллографического окружения атомов железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) в структуре шпинели магнетита, где ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ находятся в разных кристаллографических позициях: октаэдрической и тетраэдрической. Ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрической позиции связаны быстрым, по сравнению со временем жизни ядер ⁵⁷Fe в возбужденном состоянии, электронным обменом, что

обуславливает усредненное значение изомерного сдвига $\delta_{\text{Fe}} = 0.61 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Соотношение площадей компонент магнетита ≈ 1.05 соответствует структуре обращенной шпинели. Анализ МС образца 1 показал, что $\sim 98\%$ парциальной площади спектра принадлежит магнетито-подобной фазе Fe_3O_4 заселенность окта- и тетра узлов. Кроме этого наблюдается дублет ($D1$) с парциальной площадью $\sim 2\%$. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ) $D1$ не соответствуют мессбауэровским параметрам карбоксилатов железа [8]. Это позволяет предположить, что его происхождение связано с появлением тонкодисперсных частиц оксидов железа, демонстрирующих при температуре измерений суперпарамагнитное поведение.

МС образца 2, приведенный на Рис.1 б, состоит из 5 парциальных составляющих (Табл.1). Найденные значения параметров (СТВ) компонент спектра свидетельствуют о структурно- и магнитно-неоднородном многофазном состоянии образца. Образец 2 состоит из трех фаз подобных: магнетиту, никель-замещенному ферриту и, предположительно, оксиду железа в тонкодисперсной форме. Прекурсоры в виде сульфатов и карбоксилатов железа (никеля) в процессе термовоздействия в условиях нефтяного пласта в автоклаве разлагаются и переходят в оксид железа $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит) и комплексный оксид железа и никеля NiFe_2O_4 [9-11], а из карбоксилатов [8] образуется суперпарамагнитная тонкодисперсная фаза оксидов железа, и вероятно, никеля.

Таким образом, мессбауэровские измерения зафиксировали фазовые превращения многокомпонентных прекурсоров в смешанные оксиды железа, являющиеся катализаторами гидрокрекинга, эффективность которых для внутрислоевого облагораживания уже установлена [12].

Вторая часть работы связана с исследованием продуктов лабораторного моделирования термokatалитического воздействия на образец керогена Баженовской формации. Баженовская формация отличается высоким содержанием пирита, сопутствующего органическому веществу. При этом часть пирита, тесно связанная с керогеном – глобулярный пирит, который не экстрагируется из керогена без изменения структуры последнего. Для исследования трансформации керогена в процессе термokatалитического воздействия комплексносвязанный с керогеном пирит не отделялся.

Результаты мессбауэровских измерений образцов 3 и 4 представлены на рисунке 2 а, в. Спектр пропускания образца исходного керогена (образец 3) описывается одним дублетом, параметры которого приведены в таблице 2 и соответствуют мономинеральному пириту. В спектре образца 4, который подвергался термообработке в присутствии катализатора, парциальная площадь пирита ($D1$) значительно меньше и составляет 45.7%. Магнитные составляющие $S1$ и $S2$ соответствуют неэквивалентным позициям A и B атомов железа в структуре шпинели Fe_3O_4 с суммарной парциальной площадью около 17.3%. Параметры СТВ парциальных составляющих приведены в таблице 2. Большая по площади магнитная компонента $S3$ с площадью $\sim 37\%$ по параметрам сверхтонких взаимодействий соответствуют пирротину FeS_{1-x} [13].

Данные мессбауэровских измерений отчасти поддерживаются результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 2 б, г). На дифрактограмме образца 4 (керогена после термовоздействия) кроме отражений, принадлежащих пириту, отчетливо обнаруживается появление рефлексов, соответствующих магнетиту. Однако, несмотря на большую парциальную площадь компоненты S3 на рентгеновских дифрактограммах рефлексy этой фазы не наблюдаются. Известно, что минеральный каркас бажена состоит в основном из глинистых, кремнистых и карбонатных пород. Состав глинистой компоненты представлен гидрослюдами и смешаннослойными образованиями гидрослюда–монтмориллонит/каолинит. Структура гидрослюды позволяет размещение в пространстве между слоями кремнекислородных тетраэдров небольшого количества железа и его соединений в наноразмерном состоянии. Кроме того, органическое вещество керогена является производным смеси остатков планктонов и микроорганизмов, накапливавшимся в восстановительной среде, также содержит железо в составе органических комплексов. В обоих случаях атомы железа находятся в состояниях с низкими значениями фактора Дебая-Валлера и Мессбауэра-Лэмба и, возможно, в суперпарамагнитном состоянии. По этой причине в мессбауэровском спектре исходного образца 3 не наблюдаются компоненты других железосодержащих соединений. Термокаталитическое воздействие в автоклаве приводит к разложению органокомплексов и выходу из них и из межслойных пространств остаточного минерального компонента железа в виде смешанных оксидов, в данном случае

в виде магнетито-подобной системы. На этом этапе фаза магнетита обнаруживается и в мессбауэровском спектре, и на дифрактограммах.

Мы предполагаем, что присутствие большой доли пирротина в мессбауэровском спектре образца 4 и отсутствие этой фазы на дифрактограмме можно объяснить нанодисперсным рентгеноаморфным состоянием этой фазы, которое дает вклад в диффузное гало в области углов $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$.

Таким образом, согласно данным мессбауэровских исследований можно утверждать, что в результате термокаталитического воздействия на кероген при его разложении образуются пирротины FeS_{1-x} и смешанные оксиды железа, в данном случае – магнетит, которые являются эффективными катализаторами деструкции и гидрирования углеводородов. В работе [14] показано, что с повышением температуры обработки в автоклаве степень преобразования железосодержащих составляющих керогена в магнитные формы повышается.

Однако, следует отметить, что для установления механизма разложения пирита и других железосодержащих составляющих керогена при относительно невысоких температурах, необходимы систематические комплексные исследования при низких температурах и во внешних магнитных полях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы активная форма катализатора, сформировавшаяся из двухфазного материала прекурсора (неорганической соли и комплексного соединения переходного металла) во

внутрипластовых условиях. Обнаружено, что в результате фазовых превращений многокомпонентные прекурсоры переходят в смешанные оксиды железа $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит) и комплексный оксид железа и никеля NiFe_2O_4 , а из карбоксилатов образуется суперпарамагнитная тонкодисперсная фаза оксидов переходных металлов.

Анализ образцов керогенсодержащих пород Баженовской формации, выполненный методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции показал, что в результате термokatалитического воздействия на пирит-содержащий кероген при его разложении образуются пирротины FeS_{1-x} и смешанные оксиды железа, в данном случае магнетит, которые также являются катализаторами крекинга, что увеличивает выход синтетической нефти.

Благодарности

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L. et al.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. No 7. P. 3986–4003.
2. *Maity S.K., Ancheyta J., Marroquín G.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. No 5. P. 2809–2816.
3. *Petrov S., Zakiyeva R., Ibrahim A., Baybekova L., Gussamov I., Sitnov S., Vakhin A.* // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10, No 24. P. 44656–44661.
4. *Petrov S.M., Abdelsalam Ya.I.I., Vakhin A.V., Baibekova L.R., Kayukova G.P., Karalin E.A.* // Chem. Technol. Fuels Oils. 2015. V. 51. No 1. P. 133–139.
5. *Qin W.L., Xiao Z.L.* // Advanced Materials Research. 2013. V 608. P. 1428–1432.
6. *Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Mikhailova A.N., Kosachev I.P. et al.* // Chem. Technol. Fuels Oils. 2016. V. 52. No 2. P. 149–161.
7. *Stevens J.G., Center A.M.E.D.* // North Carolina: Mossbauer Effect Data Center, 1998.
8. *Randhawa B., Kaur R., Sweetey K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 220. No 2. P. 271–273.
9. *Lelis M.D.F.F., Fabris J.D., Mussel W.D.N., Takeuchi A.Y.* // Materials Research. 2003. V. 6. No 2. P. 145–150.
10. *Valenzuela R., Garcia J.A., Aburto S., Marquina M. L., Jiménez M.* // J. Phys. Colloq. 1977. V. 38. No C1. P. C1-139–C1-140.
11. *Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G. et al.* // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. No 10. P. 3603–3606.

12. Galukhin A.V., Erokhin A.A., Osin Y.N., Nurgaliev D.K. // Energy Fuels. 2015. V. 29. No 8. P. 4768–4773.

13. Lin C.R., Lu S.Z., Lyubutin I.S. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. No 9. P. 09A335.

14. Onishchenko Y.V., Vakhin A.V., Voronina E.V., Nurgaliev D.K. // SPE - 181915-MS Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. 2016. 24-26 October. Moscow.

Иванова А.Г. _____

Вахин А.В. _____

Воронина Е.В. _____

Пятаев А.В. _____

Нургалиев Д.К. _____

Ситнов С.А. _____

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ В СТАТЬЕ

А.Г. Иванова, А.В. Вахин, Е.В. Воронина, А.В. Пятаев, Д.К. Нургалиев,
С.А. Ситнов

МЁССБАУРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩУЮ ПОРОДУ

Рис. 1. Мёссбауэровские спектры пропускания образца 1 ($S1$, $S2$ – соответствуют магнетиту Fe_3O_4 ; $D1$ – говорит о тонкодисперсных частиц оксидов железа) и образца 2 ($S1$, $S2$ – соответствуют магнетиту Fe_3O_4 ; $S3$, $S4$ – $NiFe_2O_4$; $D1$ – оксиду железа в тонкодисперсной форме) при комнатной температуре.

Рис. 2. а, в) Мёссбауэровские спектры пропускания образца 3 ($D1$ – соответствует пириту) и образца 4 ($S1$, $S2$ – соответствуют магнетиту Fe_3O_4 ; $S3$ – пирротину FeS_{1-x} ; $D1$ – пириту) при комнатной температуре; б, г) Рентгеновские дифрактограммы образцов 3 и 4.

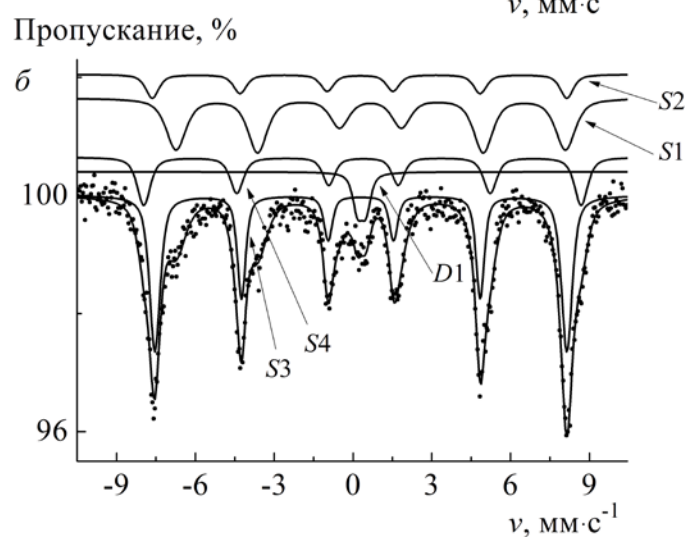
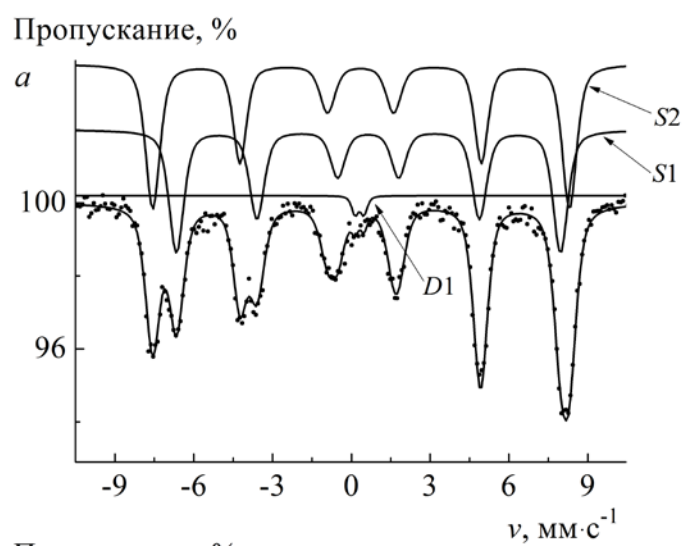


Рисунок 1

Иванова А.Г., Вахин А.В., Воронина Е.В., Пятаев А.В., Нургалиев Д.К.,

Ситнов С.А.

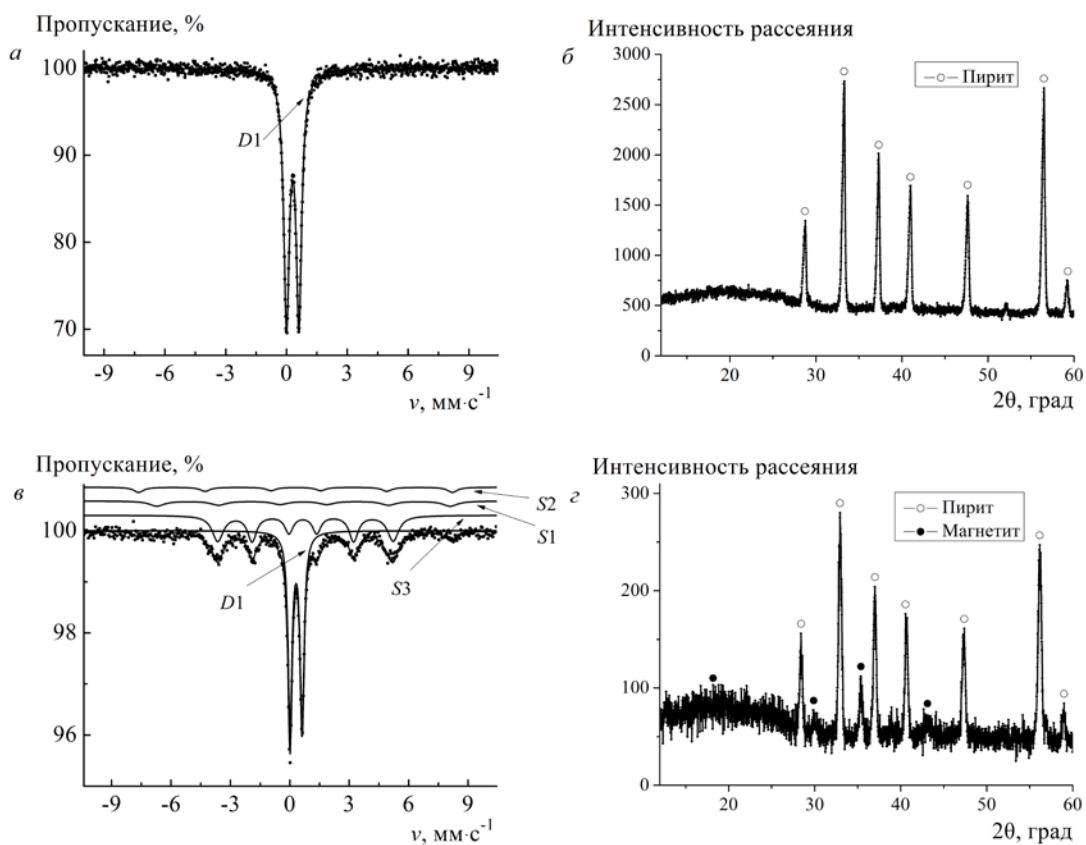


Рисунок 2

Иванова А.Г., Вахин А.В., Воронина Е.В., Пятаев А.В., Нургалиев Д.К.,

Ситнов С.А.

А.Г. Иванова, А.В. Вахин, Е.В. Воронина, А.В. Пятаев, Д.К. Нургалиев,

С.А. Ситнов

МЁССБАУРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА

КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩУЮ ПОРОДУ

Табл. 1. Параметры сверхтонких взаимодействий (эффективное локальное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe – H_{eff} , изомерный сдвиг δ_{Fe} , квадрупольное расщепление – Δ) и частичный вклад составляющих мёссбауровских спектров образцов 1 и 2.

	$H_{\text{eff}}, \pm 1 \text{ кЭ}$	$\delta_{\text{Fe}}, \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$	$\Delta, \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$	$S, \pm 0.5\%$
Образец 1 (рис. 1а)				
<i>S1</i>	454	0.61	0.01	47.8
<i>S2</i>	492	0.32	0.01	50.3
<i>D1</i>	-	0.31	0.31	1.9
Образец 2 (рис. 1б)				
<i>S1</i>	460	0.66	0.01	31.7
<i>S2</i>	490	0.26	-0.02	9.7
<i>S3</i>	487	0.3	0	36.2
<i>S4</i>	517	0.38	-0.04	17.9
<i>D1</i>	-	0.33	0.32	4.5

Табл. 2. Параметры сверхтонких взаимодействий (эффективное локальное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe – H_{eff} , изомерный сдвиг δ_{Fe} , квадрупольное расщепление – Δ) и парциальный вклад составляющих мёссбауэровских спектров образцов 3 и 4

	$H_{\text{eff}}, \pm 1 \text{ кЭ}$	$\delta_{\text{Fe}}, \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$	$\Delta, \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$	$S, \pm 0.5\%$
Образец 3 (рис. 2а)				
<i>D1</i>	-	0.3	0.61	100
Образец 4 (рис. 2в)				
<i>S1</i>	460	0.69	0	10.3
<i>S2</i>	492	0.3	-0.02	7
<i>S3</i>	275	0.72	0.13	37
<i>D1</i>	-	0.31	0.61	45.7

ДАННАЕ ОБ АВТОРАХ СТАТЬИ:

А.Г. Иванова, А.В. Вахин, Е.В. Воронина, А.В. Пятаев, Д.К. Нургалиев,

С.А. Ситнов

МЁССБАУРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩУЮ ПОРОДУ

Иванова Анна Геннадьевна

Аспирант, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Тел. (927)032-12-96, e-mail: 19ivanova91@gmail.com

Вахин Алексей Владимирович

Старший научный сотрудник, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.4/5

Тел. (987)001-07-81, e-mail: vahin-a_v@mail.ru

Воронина Елена Валентиновна

Доцент, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Тел. (919)691-54-25, e-mail: evoronina2005@yandex.ru

Пятаев Андрей Васильевич

Ассистент, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Тел. (909)369-09-97, e-mail: 151Eu@mail.ru

Нургалиев Данис Карлович

Проректор по научной деятельности, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.4/5

Тел. (843) 292-81-35 e-mail: Danis.Nourgaliev@kpfu.ru

Ситнов Сергей Андреевич

Старший научный сотрудник, Казанский федеральный университет

420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.4/5

Тел. (900)329-21-89, e-mail: sers11@mail.ru

MÖSSBAUER STUDY OF PRODUCTS OF THE THERMOCATALYTIC EXPOSURE TO KEROGEN-CONTAINING ROCKS

© 2017 A.G. Ivanova¹, A.V. Vakhin², E.V. Voronina¹, A.V. Pyataev¹,

D.K. Nurgaliev², S.A. Sitnov²

Kazan Federal University

420008, Kazan, Kremlevskaya St, 18.

E-mail: 19ivanova91@gmail.com

To understand the mechanism of a highly efficient catalyst formation from precursors the active form of iron-containing catalyst and kerogen samples from Bazhenov formation were investigated by Mossbauer spectroscopy and X-ray analysis. It is found that as a result of phase changes the multi-component precursors undergo transformation into the mixed iron oxides of transition metals. It has been found that the thermocatalytic influence on the pyrite-containing kerogen leads to the formation of pyrrhotite FeS_{1-x} and mixed iron oxides.