

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.62-67>

УДК 622.276

Акватермолиз высоковязкой нефти с использованием биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта, образованных *in situ* из смеси нефтерастворимых прекурсоров

Э.Р. Байгильдин^{1*}, С.А. Ситнов¹, А.В. Вахин¹, А.В. Шарифуллин²,
М.И. Амерханов³, Э.И. Гарифуллина¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ПАО «Татнефть», Альметьевск, Россия

Разработка высокоэффективных катализаторов реакций крекинга для интенсификации паротепловых технологий добычи тяжелых нефтей является актуальной задачей. Вместе с тем не менее важным является снижение затрат на синтез таких катализаторов. В данной работе исследована эффективность биметаллического катализатора, образованного *in situ* из смеси нефтерастворимых прекурсоров железа и кобальта, в процессах внутрислоевого облагораживания тяжелой нефти месторождения Республики Татарстан (Россия). Моделирование акватермолиза осуществляли в реакторе-автоклаве при 150-250°C и времени воздействия 6-24 ч, навеска катализатора и донора водорода составляла 2% мас. на навеску нефти. С использованием рентгеновской дифракции XRD определен фазовый состав активной формы бинарного катализатора. Он характеризуется наличием индивидуальных (Fe_3O_4 и Fe_2O_3) и смешанных оксидов с идеальной стехиометрией ($CoFe_2O_4$). Вследствие разрыва связей C-S в высокомолекулярных компонентах нефти образуется сульфид кобальта (CoS_2). По результатам определения группового состава (SARA-анализ) и вязкостно-температурных характеристик установлено, что катализатор интенсифицирует деструктивные процессы смолистых соединений (доля их снижается более чем на 45%). Это приводит к увеличению содержания насыщенных углеводородов на 16% и перераспределению ароматических фрагментов в углеводородах гибридного строения, что обеспечивает снижение динамической вязкости (около 32%).

Ключевые слова: высоковязкая нефть, би-металлические катализаторы, нефтерастворимые прекурсоры, паротепловое воздействие, внутрислоевое облагораживание, активная форма

Для цитирования: Байгильдин Э.Р., Ситнов С.А., Вахин А.В., Шарифуллин А.В., Амерханов М.И., Гарифуллина Э.И. (2019). Акватермолиз высоковязкой нефти с использованием биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта, образованных *in situ* из смеси нефтерастворимых прекурсоров. *Георесурсы*, 21(3), с. 62-67. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.62-67>

Введение

С каждым годом освоение месторождений нетрадиционных ресурсов, таких как высоковязкие нефти и природные битумы, привлекает все больший интерес. Непрерывно растущий спрос на нефть на мировом рынке в скором времени будет удовлетворяться в значительной мере за счет таких ресурсов.

Одним из наиболее популярных методов добычи высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ) является паротепловая обработка (Weissman, Kessler, 1996). Однако было доказано, что после восстановления температуры до поверхностной вязкость тяжелой нефти имеет тенденцию регрессировать, что приводит к уменьшению ее подвижности. Это происходит как результат генерации свободных радикалов, которые без источника водорода и присутствия гетероатомов (S, N и O) полимеризуются с образованием более крупных молекул (Desouky et al., 2013; Zhang et al., 2012; Panariti et al., 2000).

Поэтому с целью интенсификации технологий добычи ВВН и ПБ разрабатываются катализаторы процессов

крекинга, гидрогенолиза, гидролиза и др. (Kayukova et al., 2017; Kondoh et al., 2016; Kadiev et al., 2015; Алтунина, Кувшинов, 2007). Неосуществимость технологии доставки в пласт катализаторов в виде диспергированного порошка, ввиду риска адсорбции их на стенках ствола нагнетательной скважины, привела к разработке катализаторов для внутрислоевого использования в наноразмерном состоянии, а также в виде нефтерастворимых прекурсоров. При разложении нефтерастворимых прекурсоров катализатора непосредственно в пласте, образуется активная форма катализатора, которая представляет собой в основном оксиды или сульфиды соответствующего металла (Ivanova et al., 2017; Maity et al., 2010; Panariti et al., 2000; Randhawa et al., 1997).

Уже давно ведутся работы, посвященные изучению эффективности катализаторов в виде прекурсоров на основе, например, только кобальта или только железа и т.д. (Feoktistov et al., 2018; Vakhin et al., 2017; Wang et al., 2010;).

Однако каждый металл в его активной форме относительно преобразования нефти воздействует на различные ее фракции (Salih et al., 2018; Chen et al., 2010). Установлено (Ситнов и др., 2016), что при температуре каталитического акватермолиза 180°C в присутствии нефтерастворимого прекурсора кобальта наблюдается

* Ответственный автор: Эмиль Ринатович Байгильдин
E-mail: emil.bajgildin@gmail.com

снижение в основном доли смол. Вместе с тем эксперимент на нефтенасыщенном песчанике с использованием катализатора на основе железа, образованного из таллата соответствующего металла, при температуре 200°C показал, что происходит интенсификация разрыва связей С-С в основном в молекулах асфальтенов. Это привело к снижению вязкости исходной нефти на 25%, что является достаточно высоким показателем преобразованности в данных условиях (Ситнов и др., 2016).

Однако при этом стоимость прекурсора катализатора на основе кобальта, рассчитанная в соответствии со стоимостью соответствующего сырья для синтеза таких соединений, практически в 8 раз превышает таковую для железного катализатора.

Для разнонаправленности каталитического воздействия на высоковязкие нефти, некоторые исследователи предлагают использовать би- и триметаллические прекурсоры катализаторов (Sitnov et al., 2018; Shuwa et al., 2016; Yusuf et al., 2016a; Yusuf et al., 2016b).

Так в работе (Shuwa et al., 2016) был получен новый субмикроннодисперсный триметаллический катализатор на основе Ni-Co-Mo, и проведены исследования по его применению в процессе акватермолиза оманской высоковязкой нефти в присутствии песчаного слоя в качестве пористой среды. Результаты испытаний показали более высокую степень извлечения нефти (15%) в присутствии катализатора, по сравнению с некаталитическим процессом, и значительное улучшение качества добываемой нефти: снижение вязкости нефти (около 25%) при значительном снижении содержания серы (26%).

В работе (Yusuf et al., 2016b) в качестве катализатора акватермолиза применялся биметаллический нефтерасворимый олеат NiMo, донор водорода – глицерин. Эксперименты проводили в реакторе высокого давления в атмосфере азота при различной температуре процесса (200-304°C), времени воздействия (24-72 ч), концентрации глицерина (0-10 мас.%), катализатора (0-1 мас.%), воды (0-42 мас.%). Максимальное снижение вязкости 69% (1490-490 сП при 70°C) произошло при температуре 277°C и времени воздействия 30 ч. Результаты ИК-спектроскопии до и после каталитического акватермолиза показали увеличение насыщенных связей алкильных групп и уменьшение ненасыщенных связей трансалкеновых групп углеводородов, свидетельствующих о гидрирующей активности катализатора и глицерина. Кроме того, газовая хроматография подтвердила увеличение компонентов с более низкой температурой кипения после каталитического акватермолиза, при уменьшении содержания асфальтенов.

В работе (Sitnov et al., 2018) выявлена высокая эффективность биметаллических катализаторов на основе смеси прекурсоров железа, меди и никеля в аспекте улучшения группового состава высоковязкой нефти и снижения ее вязкости. Поэтому биметаллические катализаторы при использовании оптимальной комбинации двух переходных металлов целесообразно использовать главным образом с точки зрения повышения каталитического эффекта за счет синергизма, а также экономической составляющей для снижения стоимости катализатора.

В данной работе проведено физическое моделирование процесса акватермолиза в условиях близких к пластовым

на образце высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии биметаллического катализатора на основе железа и кобальта, сформированного из смеси прекурсоров, в качестве которых применялись синтезированные таллаты соответствующих металлов.

Экспериментальная часть

Выполнено лабораторное моделирование процесса паротеплового воздействия на нефть Ашальчинского месторождения Республики Татарстан с использованием реактора высокого давления в присутствии биметаллического катализатора (рис. 1). Процесс проводился в различных временных интервалах от 6 до 24 часов при температурах от 150 до 250°C и давлении 3,0 МПа. В качестве прекурсора катализатора использовалась смесь таллатов железа и кобальта в массовом соотношении 1:1, которая вводилась в среде донора водорода из расчета 2,0 мас.% на навеску нефти.

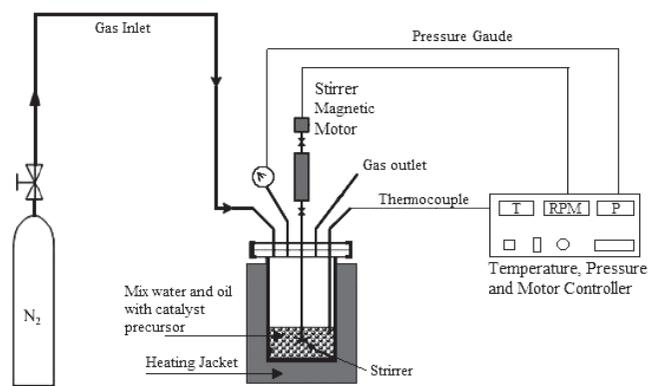


Рис. 1. Условная схема экспериментальной установки физического моделирования акватермолиза (Sitnov et al., 2018)

После завершения процесса все продукты акватермолиза первоначально отделяли от воды отстаиванием в течение 16 часов, затем центрифугированием на лабораторной центрифуге Eppendorf 5804R при 5000 об/мин. в течение 2 часов.

Критериями оценки эффективности введения катализатора служили результаты измерений вязкостно-температурных характеристик с помощью ротационного вискозиметра FUNGILAB Alpha L, а также определение группового состава исходной нефти и продуктов опытов жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия по методу SARA.

Частицы катализатора исследованы с применением X-ray анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S (Япония), с использованием никелевого монохроматора с шагом 0,008 нм и экспозицией в точке 3 с, и D2 PHaser Bruker на CuK α -излучении с длиной волны $\lambda = 1,54060$ нм.

Результаты экспериментов и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты определения группового состава исходной нефти и продуктов опытов в зависимости от температуры процесса по методу SARA при продолжительности эксперимента 6 ч.

По результатам SARA-анализа видно, что ввиду низкой температуры воздействия (150°C) перераспределение фракций практически не происходит.

Объекты	Групповой состав (SARA), мас.%			
	Насыщенные углеводороды	Ароматические соединения	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	29,35	29,4	35,61	5,64
Продукты каталитического акватермолиза Ашальчинской нефти				
Опыт при 150°C	29,39	29,15	35,80	5,66
Опыт при 200°C	27,92	32,94	34,50	4,64
Опыт при 250°C	32,24	37,73	24,76	5,27

Табл. 1. Групповой состав исходной нефти и продуктов опытов в зависимости от температуры процесса при продолжительности 6 ч

Это связано с тем, что данной температуры недостаточно для образования активной формы катализатора. При 200°C в основном обеспечивается снижение асфальтенов, однако в данном случае температуры недостаточно для протекания процесса каталитического акватермолиза в полной мере. Наиболее эффективным является опыт при 250°C, при котором наблюдается значительное снижение доли смол и увеличение содержания ароматических углеводородов. Это происходит в результате разрушения связей C-S-C, разуплотнения и гидрирования ароматических колец.

На рисунке 2 представлены результаты измерения вязкостно-температурных характеристик исходной нефти и продуктов каталитического акватермолиза при различной температуре. В результате обеспечения катализатором процесса деструкции в молекулах тяжелых компонентов происходит снижение вязкости более чем на 22%.

Несмотря на улучшение группового состава нефти, степень снижения вязкости остается на низком уровне. Это может быть связано с тем, что используемая для исследований нефть уже была подвергнута преобразованию в результате паротеплового воздействия при добыче технологией SAGD.

На следующем этапе проведены эксперименты с увеличением продолжительности паротеплового воздействия в присутствии катализатора. В таблице 2 представлены результаты определения группового состава.

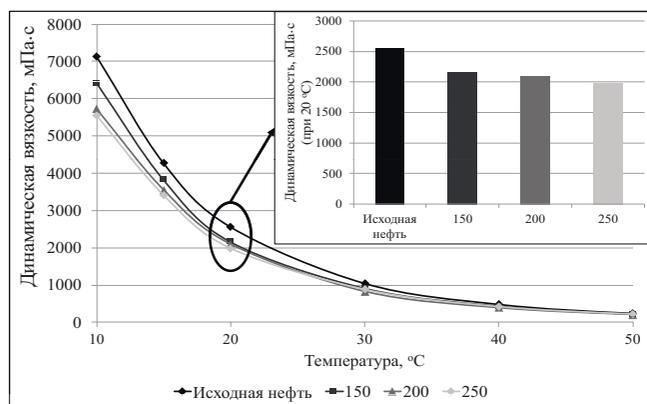


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости исходной нефти и продуктов опытов от температуры эксперимента при продолжительности 6 ч

Из таблицы видно, что основное деструктивное воздействие происходит на молекулы смолистых соединений, содержание которых снижается практически в 2 раза в результате интенсификации катализатором реакции крекинга и гидрогенолиза. Перераспределение фракций происходит в сторону увеличения легкой углеводородной части преобразованной нефти, а именно насыщенных – на 19,5%, ароматических соединений – более чем на 45%. С увеличением продолжительности воздействия закономерно снижается вязкость (рис. 3).

По завершению 12-ти часового эксперимента при 250°C были выделены частицы активной формы катализатора, образовавшиеся в результате акватермолиза. Для установления состава частицы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Результаты представлены на рисунке 4. Как видно из рисунка, исследуемый образец характеризуется различным составом, в частности, под воздействием гидротермальных факторов формируются индивидуальные оксиды железа, такие как магнетит (Fe₃O₄) и гематит (Fe₂O₃). Важно отметить, что в составе активной формы присутствует также сульфид кобальта (Co₉S₈), который образуется вследствие разрыва связей C-S в высокомолекулярных компонентах и, наряду с оксидами железа, катализирует реакции крекинга тяжелой нефти (Каюкова и др., 2017).

Интерес вызывает наличие в составе катализатора соединения Co₈FeS₈, формирование которого происходит,

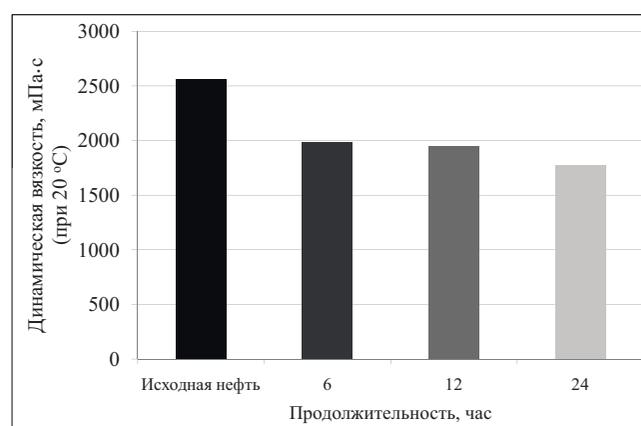


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости исходной нефти и продуктов опытов от продолжительности эксперимента

Объекты	Групповой состав (SARA), % масс.			
	Насыщенные углеводороды	Ароматические соединения	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	29,35	29,4	35,61	5,64
Продукты каталитического акватермолиза Ашальчинской нефти				
Опыт при 6 ч	32,24	37,73	24,76	5,27
Опыт при 12 ч	33,11	37,52	23,97	5,40
Опыт при 24 ч	35,08	40,33	19,42	5,17

Табл. 2. Групповой состав исходной нефти и продуктов опытов в зависимости от продолжительности акватермолиза (при 250°C)

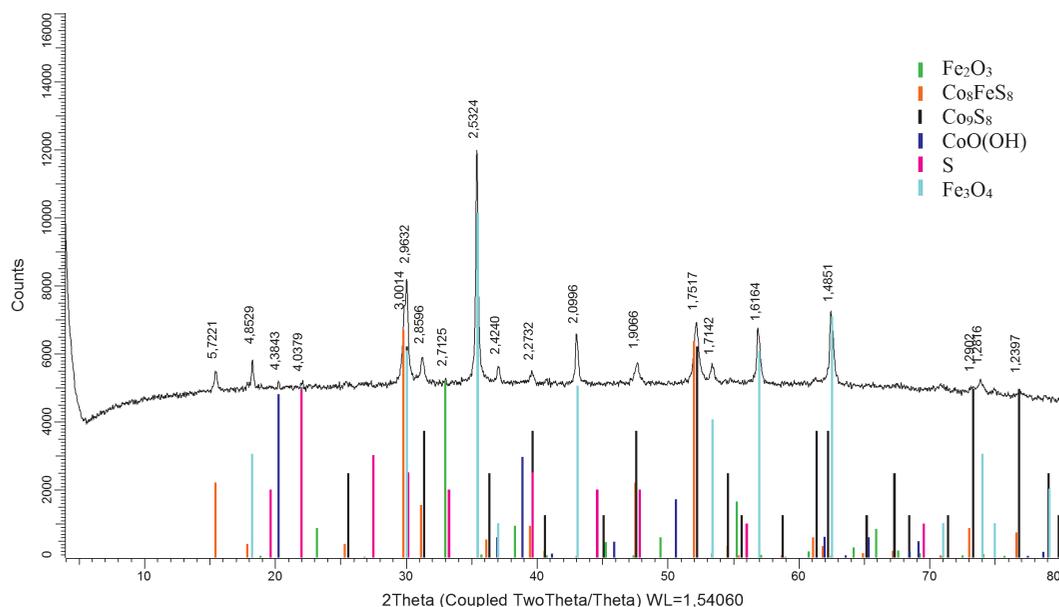


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа полученных частиц после термобарического воздействия на механическую смесь таллата железа и таллата кобальта

возможно, вследствие того, что ионы Co замещают ионы Fe в FeS_2 (Zhao et al., 2018). В связи с этим идентификация последнего не наблюдается. За счет этого повышается степень обессеривания, подвижность нефти и улучшается ее качество, что подтверждается результатами проведенных исследований.

Таким образом, применение *in situ* катализатора, активная форма которого представляет собой смесь индивидуальных оксидов и смешанных сульфидов железа и кобальта, в сочетании с донором водорода позволяет достигнуть уменьшения содержания асфальто-смолистых соединений. В свою очередь, это обеспечивает необратимое снижение вязкости добываемой нефти, степень снижения которой зафиксировано на уровне 32%.

Заключение

Проведено физическое моделирование каталитического акватермолиза высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии донора водорода смеси нефтерастворимых таллатов железа и кобальта при различной температуре и времени воздействия.

Установлено, что наиболее эффективными условиями термокаталитического преобразования исследуемой нефти являются температура 250°C при 24 часах воздействия, при которых происходит существенное снижение доли высокомолекулярных компонентов, в основном смол (на 45%), и, как следствие, вязкости (на 32%) из-за протекания деструктивных процессов.

По завершению процесса паротеплового воздействия из нефти выделены и исследованы с помощью рентгенофазового анализа частицы активной формы катализатора.

Установлено, что катализатор характеризуется различным составом, в частности, наряду с индивидуальными оксидами железа, такими как магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3), а также сульфидом кобальта (Co_9S_8), образуется смешанный сульфид обоих металлов. Данные компоненты являются основными при интенсифицировании деструктивных процессов в высокомолекулярных компонентах тяжелой нефти.

Благодарности/Финансирование

Авторы благодарят рецензента за замечания, способствующие улучшению работы.

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.

Литература

- Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. (2007). Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений. *Успехи химии*, 76(10), с. 1034-1052.
- Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Косачев И.П., Романов Г.В., Михайлова А.Н., Хисамов Р.С. (2017). Преобразования тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием природного катализатора – дисульфида железа. *Нефтяное хозяйство*, 4, с. 100-102. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-4-100-102
- Ситнов С.А., Петровнина М.С., Феоктистов Д.А., Исаков Д.Р., Нургалиев Д.К., Амерханов М.И. (2016). Повышение эффективности паротепловых методов добычи высоковязких нефтей с использованием катализатора на основе кобальта. *Нефтяное хозяйство*, 11, с. 106-108.
- Chen Y., Yang C., Wang Y. (2010). Gemini Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, pp. 159-165. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.07.005
- Desouky S., Alsabagh A., Betiha M., Badawi A., Ghanem A., Khalil S. (2013). Catalytic Aquathermolysis of Egyptian Heavy Crude Oil. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 7(8), pp. 286-291.
- Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A. (2018). Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt, and copper tallates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 53(6), pp. 905-912. DOI: 10.1007/s10553-018-0880-4
- Ivanova A.G., Vakhin A.V., Voronina E.V., Pyataev A.V., Nurgaliev D.K., Sitnov S.A. (2017). Mössbauer study of products of the thermocatalytic treatment of kerogen-containing rocks. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 81(7), pp. 817-821. DOI: 10.3103/S1062873817070139
- Kadiev, Kh.M., Oknina, N.V., Gyl' Maliev, A.M., Gagarin, S.G., Kadieva, M.Kh., Batov, A.E., Khadzhiev, S.N. (2015). On the mechanism and main features of hydroconversion of the organic matter of oil sludge in the presence of nanosized catalysts. *Petroleum Chemistry*, 55(7), pp. 563-570. DOI: 10.1134/S0965544115070051
- Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukina N.N., Romanov G.V. (2017). Transformations of Hydrocarbons of Ashalhinskoe Heavy Oil under Catalytic Aquathermolysis Conditions. *Petroleum Chemistry*, 57(8), pp. 657-665. DOI: 10.1134/S0965544117050061

Kondoh H., Tanaka K., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T., (2016). Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions. *Fuel*, 167, pp. 288-294. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.075.

Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G., (2010). Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels*, 24(5), pp. 2809-2816. DOI: 10.1021/ef100230k

Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G. Marchionna M. (2000). Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts. Part 1. Catalysts Activity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 204(2), pp. 203-213. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00531-7

Randhawa B., Kaur R., Sweetey K. (1997). Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxy iron (III) carboxylates. *Journal. Radioanal. Nucl. Chem.*, 220(2), pp. 271-273.

Salih I.Sh.S., Mukhamatdinov I.I., Garifullina E.I., Vakhin A.V. (2018). Study of Fractional Composition of Asphaltenes in Hydrocarbon Material. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 54(1), pp. 44-50. DOI: 10.1007/s10553-018-0896-9

Sharifullin A.V., Baibekova L.B., Farrakhova L.I., Suleimanov A.T., Sharifullin V.N., Khamidullin R.F. (2007). Heat of solution of asphaltene-resin-wax deposits in straight-run petroleum fractions. *Petroleum Chemistry*, 47(2), pp. 120-124. DOI: 10.1134/S0965544107020077

Shuwa S.M., Al-Hajri R.S., Mohsenzadeh A., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. (2016). Heavy crude oil recovery enhancement and in-situ upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst. *Society of Petroleum Engineers – SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, OGWA*

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

Vakhin A.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A. (2017). Aquathermolysis of High-Viscosity Oil in the Presence of an Oil-Soluble Iron-Based Catalyst. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 53(5), pp. 666-674. DOI: 10.1007/s10553-017-0848-9

Wang Y.Q., Chen Y.L., He J., Li P., Yang C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy Fuels*, 24(3), pp. 1502-1510. DOI: 10.1021/ef901339k

Weissman J.G., Kessler R.V. (1996). Downhole heavy crude oil hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 140 (1), pp. 1-16. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00003-8

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

Yusuf A., Al-Hajri R.S., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. (2016b). In-situ upgrading of Omani heavy oil with catalyst and hydrogen donor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, pp. 102-112. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.010

Zhang Z., Barrufet M.A., Lane R.H., Mamora D.D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. *SPE Heavy Oil Conference Canada*, 2, pp. 1610-1616.

Zhao Y., Liu J., Ding C., Wang C., Zhai X., Li J., Jin H. (2018). The synthesis of FeCo₂ and an insight into its physicochemical performance. *CrystEngComm*, 20(15), pp. 2175-2182.

Сведения об авторах

Эмиль Ринатович Байгильдин – бакалавр, кафедра разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

E-mail: emil.bajgildin@gmail.com

Сергей Андреевич Ситнов – канд. хим. наук, старший научный сотрудник НИЛ Внутрипластовое горение Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Алексей Владимирович Вахин – канд. тех. наук, руководитель НИЛ Внутрипластовое горение

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Андрей Виленович Шарифуллин – доктор тех. наук, профессор кафедры химических технологий переработки нефти и газа

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

Марат Инкилапович Амерханов – канд. тех. наук, начальник управления по добыче СВН, ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Марджани, д. 82

Эльвира Ильгизовна Гарифуллина – аспирант, кафедра разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Статья поступила в редакцию 09.10.2018;

Принята к публикации 01.04.2019;

Опубликована 01.09.2019

IN ENGLISH

Aquathermolysis of heavy oil in the presence of bimetallic catalyst that form in-situ from the mixture of oil-soluble iron and cobalt precursors

E.R. Baygildin¹, S.A. Sitnov¹, A.V. Vakhin¹, A.V. Sharifullin², M.I. Amerkhanov³, E.I. Garifullina¹*

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

³Tatneft PJSC, Almetьевsk, Russian Federation

*Corresponding author: Emil R. Baygildin, e-mail: emil.bajgildin@gmail.com

Abstract. The design of highly efficient catalysts of cracking reactions for intensification of thermal enhanced oil recovery technologies is a relevant task. Moreover, the cost-effective industrial synthesis of such catalysts is very important. In this paper, we discuss the efficiency of bimetallic catalyst, which forms in-situ from the mixture of oil-soluble iron and cobalt precursors, on the processes of upgrading heavy oil in the reservoir of Tatarstan Republic (Russia). A simulation of aquathermolysis was carried out in a high-pressure reactor – autoclave at 150-250°C. The treatment time varied from 6

to 24 hours and the share of catalyst and hydrogen donor was 2 %wt. each. The phase composition of the active form of binary catalyst was estimated from the result of X-ray diffraction measurement. It is characterized by the presence of individual (Fe₃O₄ and Fe₂O₃) and mixed oxides with ideal stoichiometry – CoFe₂O₄. The formation of cobalt sulfide (CoS₂) was observed, which indicates the destruction of C-S bonds in high-molecular components of oil. According to the results of SARA-analysis and rheology behavior, the catalyst intensifies destructive processes of resinous compounds (their content

reduces more than 45%). This provides an increase in the content of saturated hydrocarbons by 16% and redistribution of aromatic fragments in hydrocarbons with hybrid structure. Thus, the reduction of dynamic viscosity by 32% was succeeded.

Keywords: heavy oil, bimetallic catalysts, oil soluble precursors, steam injection, in-situ upgrading, active form

Acknowledgments/Funding

The authors are grateful to the reviewer for the valuable recommendations and comments, which have been very helpful in improving the manuscript.

The work is performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

Recommended citation: Baygildin E.R., Sitnov S.A., Vakhin A.V., Sharifullin A.V., Amerkhanov M.I., Garifullina E.I. (2019). Aquathermolysis of heavy oil in the presence of bimetallic catalyst that form in-situ from the mixture of oil-soluble iron and cobalt precursors. *Georesursy = Georesources*, 21(3), pp. 62-67. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.62-67>

References

- Altunina L.K., Kuvshinov V.A. (2007). Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields. *Russian Chemical Reviews*, 76(10), pp. 1034-1052.
- Chen Y., Yang C., Wang Y. (2010). Gemini Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, pp. 159-165. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.07.005
- Desouky S., Alsabagh A., Betiha M., Badawi A., Ghanem A., Khalil S. (2013). Catalytic Aquathermolysis of Egyptian Heavy Crude Oil. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 7(8), pp. 286-291.
- Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A. (2018). Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt, and copper tallates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 53(6), pp. 905-912. DOI: 10.1007/s10553-018-0880-4
- Ivanova A.G., Vakhin A.V., Voronina E.V., Pyataev A.V., Nurgaliev D.K., Sitnov S.A. (2017). Mössbauer study of products of the thermocatalytic treatment of kerogen-containing rocks. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 81(7), pp. 817-821. DOI: 10.3103/S1062873817070139
- Kadiev, Kh.M., Oknina, N.V., Gyl'Maliev, A.M., Gagarin, S.G., Kadieva, M.Kh., Batov, A.E., Khadzhiiev, S.N. (2015). On the mechanism and main features of hydroconversion of the organic matter of oil sludge in the presence of nanosized catalysts. *Petroleum Chemistry*, 55(7), pp. 563-570. DOI: 10.1134/S0965544115070051
- Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhnina N.N., Romanov G.V. (2017). Transformations of Hydrocarbons of Ashal'hinskoe Heavy Oil under Catalytic Aquathermolysis Conditions. *Petroleum Chemistry*, 57(8), pp. 657-665. DOI: 10.1134/S0965544117050061
- Kayukova, G.P., Feoktistov, D.A., Vakhin, A.V., Kosachev, I.P., Romanov, G.V., Mikhailova, A.N., Khisamov, R.S. (2017). Conversion of heavy oil in carbonic natural environment using catalyst – Iron disulfide. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil Industry*, 4, pp. 100-102. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-4-100-102
- Kondoh H., Tanaka K., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T., (2016). Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions. *Fuel*, 167, pp. 288-294. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.075
- Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G., (2010). Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels*, 24(5), pp. 2809-2816. DOI: 10.1021/ef100230k
- Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G. Marchionna M. (2000). Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts. Part 1. Catalysts Activity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 204(2), pp. 203-213. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00531-7
- Randhawa B., Kaur R., Sweetey K. (1997). Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxy iron (III) carboxylates. *Journal. Radioanal. Nucl. Chem.*, 220(2), pp. 271-273.
- Salih I.Sh.S., Mukhamatdinov I.I., Garifullina E.I., Vakhin A.V. (2018). Study of Fractional Composition of Asphaltenes in Hydrocarbon Material. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 54(1), pp. 44-50. DOI: 10.1007/s10553-018-0896-9
- Sharifullin A.V., Baibekova L.B., Farrakhova L.I., Suleimanov A.T., Sharifullin V.N., Khamidullin R.F. (2007). Heat of solution of

asphaltene-resin-wax deposits in straight-run petroleum fractions. *Petroleum Chemistry*, 47(2), pp. 120-124. DOI: 10.1134/S0965544107020077

Shuwa S.M., Al-Hajri R.S., Mohsenzadeh A., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. (2016). Heavy crude oil recovery enhancement and in-situ upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst. *Society of Petroleum Engineers – SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, OGWA*

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

Sitnov S.A., Petrovina M.S., Feoktistov D.A., Isakov D.R., Nurgaliev D.K., Amerkhanov M.I. (2016). Intensification of thermal steam methods of production of heavy oil using a catalyst based on cobalt. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil Industry*, 11, pp. 106-108

Vakhin A.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A. (2017). Aquathermolysis of High-Viscosity Oil in the Presence of an Oil-Soluble Iron-Based Catalyst. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 53(5), pp. 666-674. DOI: 10.1007/s10553-017-0848-9

Wang Y.Q., Chen Y.L., He J., Li P., Yang C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy Fuels*, 24(3), pp. 1502-1510. DOI: 10.1021/ef901339k

Weissman J.G., Kessler R.V. (1996). Downhole heavy crude oil hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 140 (1), pp. 1-16. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00003-8

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

Yusuf A., Al-Hajri R.S., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. (2016b). In-situ upgrading of Omani heavy oil with catalyst and hydrogen donor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, pp. 102-112. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.010

Zhang Z., Barrufet M.A., Lane R.H., Mamora D.D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. *SPE Heavy Oil Conference Canada*, 2, pp. 1610-1616.

Zhao Y., Liu J., Ding C., Wang C., Zhai X., Li, J., Jin H. (2018). The synthesis of FeCo₂ and an insight into its physicochemical performance. *CryStEngComm*, 20(15), pp. 2175-2182.

About the Authors

Emil R. Baygildin – Bachelor, Department of Development and Operation of Hard-to-Recover Hydrocarbon Deposits, Kazan (Volga Region) Federal University
4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation
E-mail: emil.bajgildin@gmail.com

Sergey A. Sitnov – PhD (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of In-situ Combustion, Kazan (Volga Region) Federal University
4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Alexey V. Vakhin – PhD (Engineering), Head of the Laboratory of In-situ Combustion, Kazan (Volga Region) Federal University
4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Andrey V. Sharifullin – DSc (Engineering), Professor, Department of Chemical Technologies for Oil and Gas Refining, Kazan National Research Technological University
68 Karl Marks st., Kazan, 420015, Russian Federation

Marat I. Amerkhanov – PhD (Engineering), Head of the Department of Ultra-Viscous Oil Production, Tatneft PJSC
82 Marjani st., Almet'yevsk, 423450, Russian Federation

Elvira I. Garifullina – PhD Student, Department of Development and Operation of Hard-to-Recover Hydrocarbon Deposits, Kazan (Volga Region) Federal University
4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 9 October 2018;

Accepted 1 April 2019;

Published 1 September 2019