

Исследование процесса аквагермолиза тяжелой нефти Ярегского месторождения в присутствии таллата железа

Ситдикова Г.Х., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В.
Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
mc-gross@mail.ru

Аннотация

В статье представлены результаты исследований паротеплового воздействия на образцы битуминозной породы Ярегского месторождения в присутствии и отсутствии прекурсора катализатора на основе железа. После каждого эксперимента, проведенного в реакторе высокого давления, был экстрагирован битумоид из породы, а также проведен полный анализ состава и свойств полученных нефти, газа и породы. На основе проведенных исследований показано, что применение катализатора аквагермолиза позволит улучшить компонентный состав нефти и провести ее облагораживание в пластовых условиях.

Материалы и методы

Нефтедержащая порода Ярегского месторождения, таллат железа, анализ газовой фазы, экстракция битумоида, анализ группового состава нефти (SARA-анализ), сканирующая электронная микроскопия.

Ключевые слова

прекурсор катализатора, аквагермолиз, нефтедержащая порода, паротепловое воздействие (ПТВ), битумоид, облагораживание нефти

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2022-299 о предоставлении гранта в форме субсидий из федерального бюджета на осуществление государственной поддержки создания и развития научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Для цитирования

Ситдикова Г.Х., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В. Исследование процесса аквагермолиза тяжелой нефти Ярегского месторождения в присутствии таллата железа // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 2. С. 53–56. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-2-53-56

Поступила в редакцию: 04.04.2024

OIL PRODUCTION

UDC 622.276.652 | Original Paper

Investigating the aquathermolysis process of heavy oil from the Yarega field in the presence of iron tallate

Sitdikova G.Kh., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V.
Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia
mc-gross@mail.ru

Abstract

The article presents the results of studies on the thermal steam treatment on samples of bituminous rock from the Yarega field with and without the presence of an iron-based catalyst precursor. After each experiment conducted in a high-pressure reactor, bitumenoid was extracted from the rock, and a complete analysis of the composition and properties of the obtained oil, gas, and rock was carried out. Based on the conducted research, it is shown that the application of an aquathermolysis catalyst will improve the component composition and refine it under reservoir conditions.

Materials and methods

Oil-bearing rock from the Yarega field, iron tallate, gas phase analysis, bitumenoid extraction, analysis of the oil's group composition (SARA analysis), scanning electron microscopy.

Keywords

catalyst precursor, aquathermolysis, oil-bearing rock, thermal steam treatment (TST), bitumenoid, oil upgrading

For citation

Sitdikova G.K., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V. Investigating the aquathermolysis process of heavy oil from the Yarega field in the presence of iron tallate. Exposition Oil Gas, 2024, issue 2, P. 53–56. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2024-2-53-56

Received: 04.04.2024

Запасы трудноизвлекаемых (нетрадиционных) нефтей в несколько раз превышают запасы легких и средних нефтей. Растущее энергопотребление и большие запасы нетрадиционной труднодоступной нефти заставляют вовлекать в разработку и такие месторождения, наиболее перспективными из которых можно считать залежи тяжелой высоковязкой нефти и природные битумы [1, 2].

Основными методами повышения нефтеотдачи в работе с высоковязкими

нефтями является группа тепловых методов. Как известно, при увеличении температуры жидкости ее вязкость уменьшается. Однако постоянная поддержка высокой температуры невозможна, поэтому высокая вязкость нефтей осложняет не только их добычу, но и переработку, транспортировку. Помимо этого, к основным недостаткам тепловых методов можно отнести высокую стоимость парогенерации, образование стойких эмульсий под высоким давлением

и температурой и ухудшение качества сырой добытой нефти [3, 4].

Использование катализаторов вместе с закачкой пара при внутрислоевого облагораживании нефти дает много преимуществ, одним из них является увеличение степени нефтеизвлечения [5–7].

Проведено исследование [8] облагораживания нефти месторождения Джобо с использованием пара, тетралина или декалина и катализатора на основе железа при

температурах 250, 275 и 300 °С в течение 24, 48 и 72 часов с использованием автоклава. Были исследованы изменения вязкости и плотности. Применение пара может снизить вязкость нефти на 10 % после эксперимента продолжительностью 48 часов при температуре 300 °С. Используя тетралин или декалин в качестве растворителя, вязкость нефти, измеренная при 50 °С, снижается на 44 и 39 % соответственно. Комбинация донора водорода тетралина или декалина и катализатора в наибольшей степени снизила вязкость нефти — на 56 и 72 % соответственно по сравнению с контрольным опытом. Это означало, что доноры водорода и катализатор оказывали сильное синергетическое воздействие на обогащение тяжелой нефти. Исследование показало, что обогащение тяжелой нефти имеет большой потенциал для добычи тяжелой и сверхтяжелой нефти.

В работе [9] проведен акватермолиз тяжелой сырой нефти Ляхэ в автоклаве объемом 300 мл с нефтерастворимым катализатором и муравьиной кислотой в качестве донора водорода при температуре 280 °С в течение 24 часов при начальном

давлении 8,1 МПа. Катализатор изготовлен из нафтенной кислоты и сульфата никеля. Каталитический акватермолиз исходной нефти приводит к процентному снижению вязкости на 64,7 %. В сравнении с контрольным опытом растет содержание насыщенных и ароматических соединений: с 24,3 и 36,9 % до 26,1 и 38,1 % соответственно. Также уменьшается количество смол, асфальтенов и серы с 30,3, 8,5 % и 0,565 до 28,3, 7,5 % и 0,3365 % соответственно.

В работе [10] был изучен акватермолиз тяжелой нефти Шенли при паровой стимуляции с использованием нового нефтерастворимого катализатора, синтезированного на основе соли железа $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, гидроксида натрия и олеиновой кислоты. Лабораторный эксперимент показывает, что коэффициент снижения вязкости тяжелой нефти составляет более 75 % при температуре 200 °С, 24 ч, 0,3 % раствора катализатора. Вязкость тяжелой нефти изменяется с 25 306 МПа·с до 6 175 МПа·с при температуре 50 °С. Процентное содержание количества насыщенных и ароматических УВ и Н/С увеличилось, а количество смол, асфальтенов и элементов S, O и N уменьшилось

после акватермолиза. Изменения состава и структуры тяжелой нефти могут привести к снижению вязкости и улучшению качества тяжелой нефти.

Объектом исследования выступила высоковязкая нефть Ярегского месторождения. Целью работы являлось проведение исследования процесса акватермолиза нефтесодержащей породы Ярегского месторождения в присутствии таллата железа. Прекурсор катализатора на основе таллата железа является новым соединением, на который был получен патент [11].

Для достижения данной цели потребовалось решить следующие задачи:

- исследование исходного битумоида породы Ярегского месторождения;
- лабораторное моделирование процесса акватермолиза с использованием нефтесодержащей породы Ярегского месторождения в реакторе высокого давления;
- исследование газового и компонентного состава продуктов акватермолиза нефтесодержащей породы Ярегского месторождения.

Лабораторное моделирование процесса некаталитического и каталитического акватермолиза проводилось в реакторе высокого давления R-201 Series Control System фирмы Reaction engineering (Республика Корея) с загрузкой образца битуминозного песка и воды при соотношении 10:1. Растворы катализатора на основе железа с растворителем (нефрасом C4-155/205) загружались в количестве 4 % по нефти. Эмульсия подвергалась температурному воздействию при температуре 300 °С в течение 24, 48, 72 и 96 часов. Начальное давление азотом зафиксировано 10 атм. Рабочее давление составило 85 атм.

Состав газовой фазы после автоклава был исследован и изучен методом газовой хроматографии. Использовался прибор «Хроматэк-Кристалл 5000.2» фирмы «Хроматэк» с применением компьютерной обработки данных с регистрацией сигнала детектора теплопроводности. Для анализа газовую фазу отбирали через специальный выход в крышке автоклава для шланга, ведущего к газовому хроматографу. Колонку хроматографа продували газами акватермолиза до насыщения.

Определение компонентного состава проводили по методу SARA-анализа. Хроматографическая стеклянная колонка (20×500 мм) заполняется адсорбентом — оксидом алюминия, предварительно прокаленным при температуре 450 °С в течение 3 часов. Колонку закрепляют в штативе, и заливают в нее гексан (около 50 мл) для предварительного смачивания адсорбента. Далее в колонку заливают раствор мальтенов и последовательно элюируют фракции различными растворителями: насыщенную фракцию — 200 мл гексана, ароматическую фракцию — 200 мл толуола, смолы — смесью толуола и изопропанола в соотношении 3:1 соответственно.

На рисунке 1 представлен газовый состав продуктов акватермолиза после паротеплового воздействия при температуре 300 °С. На рисунке 2 представлен газовый состав продуктов акватермолиза после паротеплового воздействия с добавлением катализатора на основе железа при температуре 300 °С.

При 300 °С ПТВ наблюдается рост количества углеводородов с увеличением продолжительности проведения эксперимента как в контрольных опытах, так и в опытах с применением катализатора на основе железа.

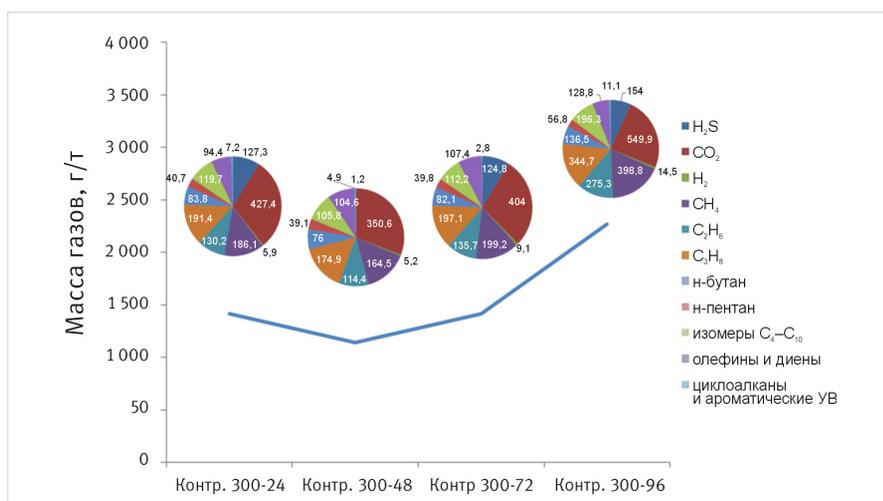


Рис. 1. Газовый состав продуктов акватермолиза при температуре 300 °С
Fig. 1. Gas content and composition of aquathermolysis products at a temperature of 300 °C

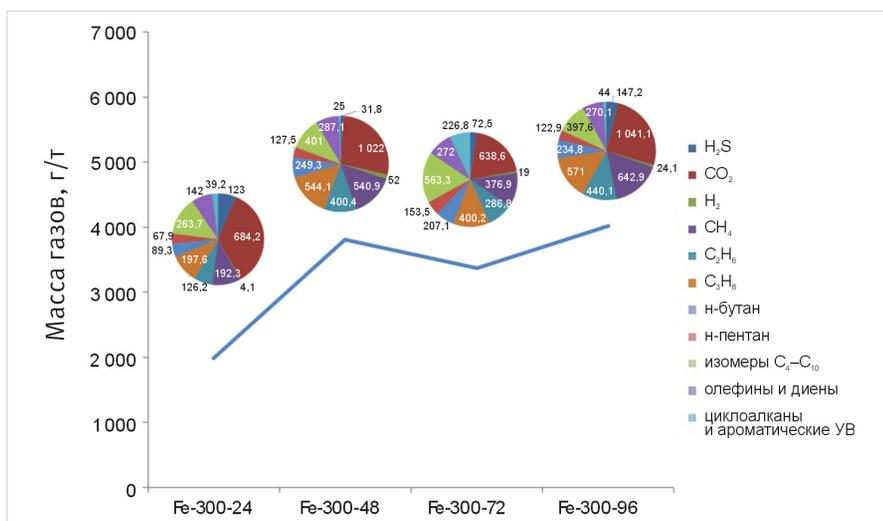


Рис. 2. Газовый состав продуктов после паротеплового воздействия с добавлением катализатора на основе железа при температуре 300 °С
Fig. 2. Gas content and composition of aquathermolysis products with iron tallow catalyst at a temperature of 300 °C

Увеличение содержания газовой фазы после ПТВ при 300 °С является результатом разрыва более длинных углеводородных цепей до углеводородов с более низким числом атомов углерода. Наличие катализатора способствует реакциям декарбокислирования, что можно наблюдать по значительно большему количеству выделяющегося углекислого газа при увеличении продолжительности воздействия. Увеличение содержания $n\text{-C}_1\text{-C}_5$, а также изомеров $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ подтверждают протекание отщепления алкильных радикалов в боковых цепочках циклических структур смол и асфальтенов, особенно их содержание растёт при акватермолизе длительностью 48 и 96 часов (в 1,5–3 раза в сравнении с контрольными опытами).

На рисунках 3 и 4 представлены результаты SARA-анализа образцов нефти, полученных после контрольных опытов и с таллатом железа при 300 °С соответственно.

Как видно из рисунка 4, с увеличением времени воздействия в присутствии прекурсора катализатора увеличивается содержание насыщенных УВ, а содержание смол уменьшается. К примеру, для опыта продолжительностью 96 часов: при каталитическом акватермолизе доля насыщенных углеводородов увеличивается на 21 % по сравнению с контрольным опытом и на 27 % по сравнению с исходным битумоидом. Доля смол также уменьшается на 25 % по сравнению с контрольным опытом и на 50 % по сравнению с исходной нефтью. Наличие таллата железа способствует протеканию реакций с переносом водорода от нафтено-ароматических компонентов нфераса к свободным радикалам, и, тем самым, обеспечивает их насыщение и предотвращает рекомбинацию. Также в присутствии катализатора и донора водорода интенсифицируется протекание реакций гидрогенолиза связей углерод–гетероатом, гидрирования ароматических колец и частичной деградации связей С–С в молекулах смол, как компонентов, наиболее подвергающихся преобразованию. Эти результаты говорят о значительном преобразовании состава нефти при каталитическом воздействии.

По мере функционирования катализатора активная форма из нефтерастворимого комплекса трансформируется в сложносоставные сульфиды железа, содержание

которых увеличивается в результате снижения доли неразложившейся части прекурсора. Изображения частиц катализатора на породе, полученные в режиме сканирующего электронного микроскопа, приведены на рисунке 5.

Согласно СЭМ, после паротеплового воздействия при 300 °С размер частиц катализатора соответствует $\approx 60\text{--}90$ нм. Таким образом, основной процесс, обеспечивающий преобразование нефти, подобен процессу гидроочистки, в котором высокоэффективные сульфидные катализаторы на носителе. В случае внутрипластового акватермолиза носителем является минеральные зерна породы-коллектора. Основная часть металлов при реализации технологии каталитического акватермолиза адсорбируется на минеральной поверхности породы и не влияет на качество добытой нефти.

Итоги

Таким образом, исследования показали, что образец исходной нефти характерен высоким содержанием смол (27 %) и асфальтенов (~4 %). По суммарному содержанию тяжелых УВ нефть относится к высокосмолистой. Анализ газовой фазы показал, что при каталитическом акватермолизе наблюдается увеличение содержания углекислого газа, связанное с тем, что идут активные процессы декарбокислирования кислородсодержащих соединений. Кроме того, наблюдается рост содержания $n\text{-C}_1\text{-C}_5$ и изомеров $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ (до 3,5–4 раз в сравнении с контрольными опытами). Данные газового анализа указывают на значительное преобразование состава нефти.

Результаты группового состава говорят о значительном преобразовании состава нефти при каталитическом воздействии: после ПТВ при 300 °С в присутствии таллата железа доля насыщенных углеводородов увеличивается на 21 % по сравнению с контрольным опытом и на 27 % по сравнению с исходным битумоидом. Доля смол также уменьшается на 25 % по сравнению с контрольным опытом и на 50 % по сравнению с исходной нефтью.

Выводы

На основе проведенных исследований показано, что применение катализатора

акватермолиза позволит улучшить компонентный состав нефти, тем самым провести ее облагораживание в пластовых условиях.

Литература

1. Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем запасе // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. № 2. С. 1–11.
2. Хисамов Р.С., Гатиятуллин Н.С., Шаргородский И.Е. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан. Казань: Фэн, 2007. 295 с.
3. Зарипова Р.Д., Хайдарова А.Р., Мухаматдинов И.И., Ситнов С.А., Вахин А.В. Влияние температуры на трансформацию смешанных оксидов железа (II, III) в гидротермально-каталитических процессах // Экспозиция. Нефть. Газ. 2019. №4. С. 56–59.
4. Салих И.Ш.С., Ишимбаев А.К., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В. Исследование облагораживания сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения с применением растворителей при паротепловом воздействии // Экспозиция. Нефть. Газ. 2020. № 2. С. 21–24.
5. Мухаматдинов И.И., Вахин А.В., Ситнов С.А., Хайдарова А.Р., Зарипова Р.Д., Гарифуллина Э.И.,



Рис. 5. Снимок СЭМ частиц катализатора на породе после ПТВ при 300 °С
Fig. 5. SEM image of catalyst particles on rock after thermal steam treatment 300 °С

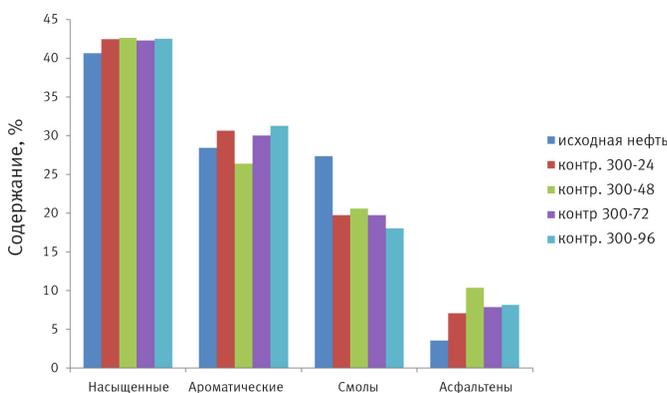


Рис. 3. Результаты SARA-анализа исходной нефти и образцов нефти, полученных после контрольных опытов при 300 °С
Fig. 3. Group chemical composition of the initial oil and oil samples after thermal steam treatment at a temperature of 300 °С

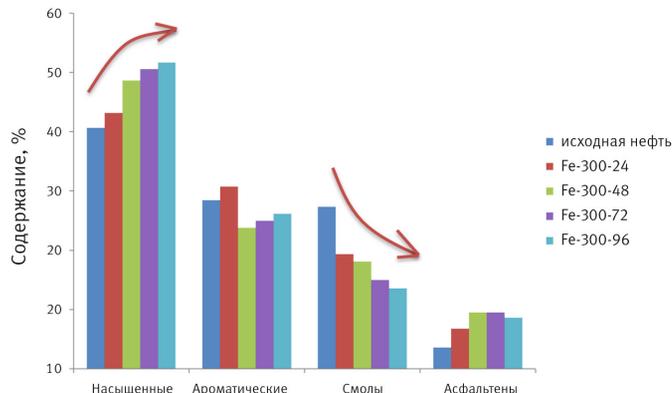


Рис. 4. Результаты SARA-анализа исходной нефти и образцов нефти, полученных после опытов с добавлением катализатора на основе железа при 300 °С
Fig. 4. Group chemical composition of the initial oil and oil samples after thermal steam treatment in the presence of iron tallow catalyst at a temperature of 300 °С

- Катнов В.Е., Степин С.Н. Внутрипластовое преобразование тяжелой нефти под влиянием смешанных оксидов железа (II, III) // Химия и технология топлив и масел. 2018. №5. С. 33–37.
6. Хайдарова А.Р., Пятаев А.В., Мухаматдинов И.И., Зарипова Р.Д., Вахин А.В. Изучение структурно-фазовых превращений железосодержащего катализатора методом мёссбауэровской спектроскопии (часть 1) // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. №4. С. 623–627.
7. Абдрахимова З.Т., Мухаматдинова Р.Э., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В., Амерханов М.И. Влияние прекурсора катализатора на внутрипластовое облагораживание высоковязкой нефти Туйметкинского месторождения // Neftegaz.RU. 2021. №8. С. 116–119.
8. Zhang Z., Barrufet M., Lane R., Mamora D. Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition. SPE Heavy Oil Conference Canada. 2012. Vol. 2. P. 1610–1616. (In Eng).
9. Zhao J., Liu Y., Chen Q. Upgrading Heavy Oil by Catalytic Aquathermolysis Using Formic Acid as Hydrogen Donor // Advanced Materials Research. 2011. V. 236-238. P. 844-849. (In Eng).
10. Wenlong Q., Zengli X. Researches on Upgrading of Heavy Crude Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Oil-Soluble Catalyst // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 608–609. PP. 1428–1432. (In Eng).
11. Вахин А.В., Ситнов С.А., Мухаматдинов И.И., Онищенко Я.В., Феоктистов Д.А., Нургалиев Д.К. Катализатор для интенсификации добычи трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Патент № 2782670 РФ. Заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». - № 2022105156; заявл. 26.02.2022; опублик. 31.10.2022; бюлл. изобр. № 31.

ENGLISH

Results

Thus, the analysis of the gas phase demonstrates that during catalytic aquathermolysis, there is an increase in carbon dioxide content. This increase is linked to the active decarboxylation processes of oxygen-containing compounds. Furthermore, there is an observed rise in the content of n-C₁-C₅ and C₄-C₁₀ isomers (up to 3,5–4 times higher compared to control experiments). Consequently, these gas analysis findings indicate a substantial transformation in the composition of the oil. Additionally, the results of the group composition analysis reveal significant changes in the oil composition under catalytic conditions. After undergoing steam-thermal treatment at 300 °C in the presence

of iron sulfide, there is a 21% increase in the proportion of saturated hydrocarbons compared to the control experiment, and a 27 % increase compared to the initial bitumenoid. Furthermore, the fraction of resins decreases by 25 % compared to the control experiment and by 50 % compared to the initial oil.

Conclusions

According to the research findings, the utilization of an aquathermolysis catalyst will lead to a reduction in oil viscosity and enhancement of its compositional characteristics, enabling its purification in reservoir conditions.

References

1. Yakutseni V.P., Petrova Yu.E., Sukhanov A.A. Dynamics of the share of the relative content of hard-to-recover oil reserves in the total reserve. Petroleum geology – theoretical and applied studies, 2007, issue 2, P. 1–11. (In Russ).
2. Khisamov R.S., Gatiyatullin N. S., Shargorodsky I. E. Geology and development of natural bitumen deposits in the Republic of Tatarstan. Kazan: Fen, 2007, 295 p. (In Russ).
3. Zariyova R.D., Khaidarova A.R., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Vakhin A.V. The temperature influence on transformation of mixed iron (II, III) oxides in hydrothermal-catalytic processes. Exposition Oil Gas, 2019, issue 4, P. 56–59. (In Russ).
4. Salih I.Sh.S., Ishimbaev A.K., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V. Upgrading of Ashal'cha heavy oil in the presence of solvents under steam treatment. Exposition Oil Gas, 2020, issue 2, P. 21–24. (In Russ).
5. Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Sitnov S.A., Khaidarova A.R., Zariyova R.D., Garifullina E.I., Katnov V.E., Stepin S.N. Intraformation transformation of heavy oil by mixed Fe(II, III) oxides. Chemistry and technology of fuels and oils, 2018, issue 5, P. 33–37. (In Russ).
6. Khaidarova A.R., Pyataev A.V., Mukhamatdinov I.I., Zariyova R.D., Vakhin A.V. Investigation of structural phase conversions of an iron-containing catalyst by mossbauer spectroscopy (Part 1). Journal of applied spectroscopy, 2020, Vol. 87, issue 4, P. 623–627. (In Russ).
7. Abdrakhimova Z.T., Mukhamatdinova R.E., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Amerkhanov M.I. Influence of catalyst precursor on in-situ upgrading of high-viscosity oil from the Tuimetkinskoye field. Neftegaz.RU, 2021, issue 8, P. 116–119. (In Russ).
8. Zhang Z., Barrufet M., Lane R., Mamora D. Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition. SPE Heavy Oil Conference Canada, 2012, issue 2, P. 1610–1616. (In Eng).
9. Zhao J., Liu Y., Chen Q. Upgrading Heavy Oil by Catalytic Aquathermolysis Using Formic Acid as Hydrogen Donor. Advanced Materials Research, 2011, issue 236–238, P. 844–849. (In Eng).
10. Wenlong Q., Zengli X. Researches on Upgrading of Heavy Crude Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Oil-Soluble. Advanced Materials Research, 2013, issue 608–609, P. 1428–1432. (In Eng).
11. Patent RF, № 2782670. Vakhin A.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Onishenko Y.V., Feoktistov D.A., Nurgaliev D.K., Kazan (Volga region) Federal University. A catalyst for the intensification of production of hard-to-recover hydrocarbon reserves. (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ситдикова Гузель Халиловна, аспирант 1 года обучения, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

Мухаматдинов Ирек Изайлович, к.т.н., старший научный сотрудник НИЛ «Внутрипластовое горение», Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
Для контактов: mc-gross@mail.ru

Вахин Алексей Владимирович, к.т.н., руководитель НИЛ «Внутрипластовое горение», Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

Sitdikova Guzel Khalilovna, 1st year postgraduate student, Institute of Geology and Petroleum technologies, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia

Mukhamatdinov Irek Izailovich, ph.d. of engineering sciences, senior researcher of «In-situ combustion» laboratory, Institute of Geology and Petroleum technologies, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia
Corresponding author: mc-gross@mail.ru

Vakhin Alexey Vladimirovich, ph.d. of engineering sciences, supervisor of «In-situ combustion» laboratory, Institute of Geology and Petroleum technologies, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia