

КАТАЛИЗАТОРЫ АКВАТЕРМОЛИЗА ДЛЯ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тимакова Елена Олеговна

студент, Уфимский государственный нефтяной университет (УГНТУ), РФ, г. Уфа

В последние десятилетия темпы разработки традиционных запасов легкой нефти не способны удовлетворить стремительно растущий спрос на ископаемое топливо. Тяжелая нефть, как один из нетрадиционных источников, на долю которого приходится 70% мировых запасов нефти, привлекает интенсивное научное и промышленное внимание. Добыча тяжелой нефти, безусловно, сыграет решающую роль для обеспечения мирового энергоснабжения в ближайшем будущем [8].

Проведение паротепловых обработок скважин с использованием катализаторов акватермолиза эффективный подход к добыче тяжелой нефти, поскольку позволяет не только уменьшить вязкость пластового флюида, но и снизить затраты на транспортировку и переработку сырья.

В процессе внутрипластового облагораживания гетероатомные и высокомолекулярные компоненты нефти распадаются на более легкие. Подбор оптимального катализатора – один из наиболее важных этапов, определяющих результат воздействия.

С целью практического применения этого метода было разработано много типов катализаторов [7], где соединения на основе переходных металлов представляют особый интерес в последние десятилетия. В частности, гомогенные катализаторы, включая водорастворимые неорганические соли, органические комплексные соединения и ионные растворы, каждая частица которых является активным центром катализа, тем самым достигая повышенной эффективности снижения вязкости. Однако отделение данных агентов от добытой нефти довольно затруднительно, что не только невыгодно с точки зрения денежных затрат, но и может препятствовать дальнейшей переработке сырья.

И напротив, гетерогенные катализаторы, содержащие переходные металлы и их оксиды, сульфиды, карбиды, фосфиды, а также твердые кислоты, могут быть легко отделены от продуктов реакции и, даже, повторно использованы. Для достижения желаемой эффективности извлечения было разработано множество способов улучшения каталитической реакционной способности активных центров переходных металлов и обеспечения лучшей дисперсности катализаторов в нефтяной фазе.

Для каталитической системы контакт реагентов с катализаторами имеет существенное значение для максимизации каталитической эффективности. С этой целью используют гомогенные катализаторы, с большим количеством активных центров

Многие типы неорганических солей переходных металлов, такие как $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_2$, FeSO_4 , VOSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_4 , MnCl_2 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и др. [3], которые растворимы в воде, служат катализаторами акватермолиза. При этом каталитические взаимодействия всегда происходят на границе вода-нефть. Кларк и др. [1,2] показали, что ионы данных переходных металлов способны эффективно разрушать серосодержащие соединения. Процесс всегда сопровождается образованием небольших объемов газа (H_2S , H_2 , CO_2 , CH_4 и т.д.). В лабораторном эксперименте с тяжелой нефтью месторождения Liaohe количество высокомолекулярных компонентов уменьшилось, а количество легких увеличилось одновременно с исчезновением соединений, содержащих гетероатомы (S, N, O), что привело к снижению

вязкости на 15-75% [3].

Кроме того, Чжун и соавт. [11], экспериментируя с нефтью того же месторождения, сравнили эффективность снижения вязкости в случае применения соли Fe(II), тетралина и их комбинации. На лабораторном уровне включение солей Fe (II) и тетралина может обеспечить снижение вязкости до 90%. При этом тетралин служит донором водорода, в то время как Fe(II) соли являются основным фактором, способствующим каталитическому акватермолизу.

Примечательно, что, хотя использование водорастворимых неорганических катализаторов переходных металлов экономически и технологически обосновано, их каталитическая эффективность сильно ограничена количеством воды, а также неконтролируемыми контактами поверхностей водной и нефтяной фазами.

По сравнению с водорастворимыми неорганическими солями, нефтерастворимые карбоксилаты переходных металлов могут обеспечивать более эффективный контакт с нефтяной фазой, обеспечивая превосходную каталитическую эффективность для снижения вязкости тяжелой нефти при акватермолизе [10]. В целом, нефтерастворимые органические лиганды способны улучшать липофильность катализаторов для переноса ионов переходных металлов на поверхность и даже внутрь нефтяной фазы, тем самым многократно повышая их каталитическую эффективность. Было разработано несколько типов нефтерастворимых органических соединений, включая карбоксилаты, сульфонаты и ионные жидкости.

В нескольких литературных источниках упоминается, что гомогенные катализаторы могут быть преобразованы в нано / микрочастицы оксида или сульфида переходных металлов, которые известны как основной активный компонент в реакции каталитического акватермолиза [4-5]. Действительно, частицы на основе нано / микро с большим количеством активных центров реакции на их поверхности, конечно, могли бы служить эффективными гетерогенными катализаторами для множества органических реакций, таких как разложение, изомеризация, замещение и реакции соединения. Кроме того, гетерогенные нано/микрочастицы катализаторов могут быть отделены от реакционной системы центрифугированием или дистилляцией, что дает возможность повторного использования катализатора. Используются гетерогенные катализаторы на основе оксидов, сульфидов, карбидов, фосфидов переходных металлов, а также твердых кислот.

В качестве примера рассмотрим следующий случай. Частицы металлического никеля с размерами 50 нм и 5 мкм были использованы в качестве катализаторов для извлечения и облагораживания тяжелой нефти путем закачки пара, что позволило снизить вязкость на 83% [9]. При этом могут ускоряться реакции разложения тяжелых компонентов с образованием более легких или ароматических соединений, что приводит внутрипластовому облагораживанию нефти [6].

Добыча тяжелой нефти представляет собой интересный и важный процесс в рамках стремительно растущего спроса на энергоносители. Как один из способов снижения высокой вязкости тяжелой нефти используется каталитический акватермолиз. Вещества или соединения на основе переходных металлов являются наиболее популярными и широко изученными катализаторами, свойства которых определяют эффективность акватермолиза. В настоящей работе был проведен анализ существующих видов катализаторов акватермолиза на основе переходных металлов

На сегодняшний день не существует определенных правил подбора катализаторов для акватермолиза. Причина в разнице составов нефти для каждого месторождения. Существенную роль также играет состав породы-коллектора. Для создания универсальной методики необходимо детальное понимание механизмов преобразования нефти.

Список литературы:

1. Clark PD, Hyne JB, Tyrer JD. Some chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 2. Influence of pH on the high temperature hydrolysis of tetrahydrothiophene and

thiophene // Fuel 1984;63(1):125-8.

2. Clark PD, Hyne JB. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 3. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with vanadyl and nickel salts // Fuel 1984;63(12):1649-54.

3. Fan H, Liu Y, Zhao X, Zhong L. Studies on effect of metal ions on aquathermolysis reaction of Liaohe heavy oils under steam treatment // J Fuel Chem Technol 2001;29(5):430-3.

4. Foss L, Petrukhina N, Kayukova G, Amerkhanov M, Romanov G, Ganeeva Y. Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates // J Petrol Sci Eng 2018;169:269-76.

5. Foss LE, Kayukova GP, Tumanyan BP, Petrukhina N, Nikolaev V, Romanov GV. Change in the hydrocarbon and component compositions of heavy crude Ashalchinsk oil upon catalytic aquathermolysis // Chem Technol Fuels Oils 2017;53(5):1-8

6. Greff JH, Babadagli T. Catalytic effects of nano-size metal ions in breaking asphaltene molecules during thermal recovery of heavy-oil // Denver, Colorado, USA: Society of Petroleum Engineers; 2011.

7. Maity SK, Ancheyta J, Marroquín G. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review // Energy Fuels 2010;24(5):2809-16.

8. Saniere A. Conventional and non conventional oil supply to 2030: a world-wide economic analysis based on a modelling approach. // IFP 2006:228-32.

9. Shokrlu YH, Babadagli T. Transportation and interaction of nano and micro size metal particles injected to improve thermal recovery of heavy-oil // SPE annual technical conference and exhibition. Colorado, USA: Denver; 2011.

10. Wang J, Fan Z, Ren S, Wang L, Yan F. An experimental study on catalytic aquathermolysis of Shanjiassi heavy oil // Oilfield Chem 2006;23(3):205-8.

11. Zhong L, Liu Y, Fan H, Jiang S. Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions // SPE international improved oil recovery conference in Asia Pacific. Kuala Lumpur, Malaysia: Society of Petroleum engineers; 2003.