

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (часть 1)

**А. Р. Хайдарова, А. В. Пятаев, И. И. Мухаматдинов*,
Р. Д. Зарипова, А. В. Вахин**

УДК 543.42:541.128

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт геологии и нефтегазовых технологий,
420111, Казань, Россия; e-mail: ИИМухаматдинов@gmail.com

(Поступила 6 марта 2020)

С целью установления механизма формирования катализатора для облагораживания высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения методом мёссбауэровской спектроскопии исследована активная форма железосодержащего катализатора — смешанных оксидов железа(II,III). В процессе формирования фаза оксида железа участвует в разрыве связей углерод-гетероатом в асфальто-смолистых веществах в составе высоковязкой нефти и снижении их молекулярной массы. Дисперсные оксиды железа обогащаются серосодержащей фазой. По мере увеличения продолжительности эксперимента глубина конверсии асфальто-смолистых соединений повышается, что свидетельствует о многократном участии дисперсных соединений железа в актах разрыва химических связей. Результаты мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют о восстановлении маггемита в магнетит при взаимодействии оксида железа с водяным паром в процессе каталитического аква-термолиза нефти при 250 °С.

Ключевые слова: катализатор, оксиды железа, аква-термолиз, высоковязкая нефть, мёссбауэровская спектроскопия.

In order to establish a catalyst formation for refining Ashalcha heavy oil, the active form of the iron-containing catalyst, mixed iron (II, III) oxides, was investigated using Mössbauer spectroscopy. During the formation process, the iron oxide phase is involved in the cleavage of carbon-heteroatom bonds and provides a decrease in molecular mass of resins and asphaltene fractions of heavy oil. Thus, dispersed iron oxides are enriched in a sulfur-containing phase. As the duration of the experiment increases, the conversion degree of resins and asphaltenes increases, which indicates the multiple participation of dispersed iron compounds in the cleavage of chemical bonds. The results of Mössbauer spectroscopy indicate the reduction of maghemite to magnetite when iron oxides interact with water vapor during the catalytic aquathermolysis of crude oil at 250 °C.

Keywords: catalyst, iron oxide, aquathermolysis, heavy crude oil, Mössbauer spectroscopy.

Введение. В настоящее время особое внимание уделяется разработке неконвенциональных запасов углеводородов, для промышленной разработки которых необходимы новые технологии. К таким запасам относятся сланцевая нефть и газ, высоковязкие нефти и природные битумы. Стабильная добыча углеводородов в ближайшее время в значительной мере будет обеспечиваться за счет таких ресурсов [1—4]. Добыче указанного сырья сопутствует ряд проблем, связанных с высоким содержанием высокомолекулярных углеводородных и гетеросодержащих соединений в ней, отсутствием легких фракций, что обеспечивает ее малую подвижность в пластовых условиях. Проводятся исследования, направленные на совершенствование технологий добычи, в числе которых паротепловые методы [5—10]. Ведутся работы по синтезу катализаторов для внутрпластового использования и изучению

INVESTIGATION OF STRUCTURAL-PHASE CONVERSION OF THE IRON-CONTAINING CATALYST BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY (Part 1)

A. R. Khaidarova, A. V. Pyataev, I. I. Mukhamatdinov*, R. D. Zaripova, A. V. Vakhin (Kazan (Volga Region) Federal University, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan, 420111, Russia; e-mail: ИИМухаматдинов@gmail.com)

их эффективности в аспекте интенсификации добычи тяжелой нефти совместно с закачкой пара. Лучший эффект достигается при введении наноразмерного катализатора или нефтерастворимых прекурсоров, которые способны разлагаться *in situ* и образовывать активную форму катализатора. Активная форма представляет собой в основном оксиды или сульфиды соответствующего металла. В отличие от традиционных катализаторов наноразмерные не дают диффузных ограничений и их активная форма стабильна [11—14].

Магнетитоподобные фазы Fe_3O_4 изучены в работе [15]. Сульфаты и карбоксилаты железа или никеля при термическом воздействии 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 [16—18], а из карбоксилатов [19] образуется суперпарамагнитная тонкодисперсная фаза оксидов железа и никеля. Из токсичного соединения $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, стабилизированного олеиновой кислотой, сформированы наноразмерные частицы магнетита. В процессах отжига при 300, 700 и 900 °С в инертной атмосфере по мёссбауэровским спектрам обнаружена фаза чистого железа [20]. С применением мёссбауэровской спектроскопии установлена структура частиц магнетита с оболочками из различных металлов [21]. Соотношение между магнетитом, маггемитом и гематитом в железосодержащих частицах и влияние на магнитные свойства исследовано в [22]. Практически не изучено формирование магнетитовых фаз в присутствии насыщенного водяного пара и углеводородной фазы с высоким содержанием серы, что характерно для многих высоковязких нефтей российских месторождений.

Цель настоящей работы — изучение фазовых изменений ультрадисперсного катализатора — смеси оксидов железа(II, III) при различных условиях гидротермально-каталитических процессов. Для этого синтезирован катализатор — смешанные оксиды железа(II,III) Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$); проведены автоклавные эксперименты для моделирования процесса паротепловой обработки совместно с катализатором; методом мёссбауэровской спектроскопии исследован исходный катализатор, а также структурно-фазовые превращения катализаторов под действием температуры и давления.

Эксперимент. Синтез катализатора осуществлен согласно [23, 24]. Для лабораторного моделирования процесса акватермолиза использован реактор высокого давления (Parr Instruments, США). В автоклав загружали модельную систему из нефти и воды с массовым соотношением 70:30. Эмульсия подвергалась воздействию температуры 250 °С при продолжительности экспериментов 6, 12 и 24 ч в условиях некаталитического и каталитического процессов, а также с добавлением донора водорода. Катализатор из оксида железа Fe_3O_4 (магнетит, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$) ультрадисперсного размера загружали в количестве 0.3 мас.% на нефть; донор водорода, представляющий собой полициклические нафтеново-ароматические и нафтеновые соединения, 1 мас.% на нефть. Объект исследования — высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения Республики Татарстан.

Происходящие изменения в составе нефти описаны в [24, 25]. Уделим внимание структурно-фазовым изменениям в составе катализатора. Извлечение частиц катализатора происходит по следующей методике: после завершения процесса каталитического акватермолиза нефть разливается в пробирки для центрифугирования, отделяется от воды и катализатора центрифугированием и отбрасывается для анализа. Нижняя часть нефти в пробирке использована для анализа частиц катализатора, для чего промывалась толуолом и центрифугировалась до образования прозрачного раствора толуола с частицами катализатора на дне пробирки. Затем катализатор высушивали в сушильном шкафу.

Фазовый состав железосодержащих компонентов исходного образца катализатора и отделенных от нефти после экспериментов частиц катализатора определен с помощью гамма-резонансного (мёссбауэровского) спектрометра MS-1104 Em № 40-12 в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве источника использован ^{57}Co в матрице Rh. Детектором служил сцинтилляционный счетчик с тонким кристаллом NaI. Из катализаторов изготавливались поглотители в кюветах из алюминиевой фольги с навеской 10—12 мг железа (Fe)/ cm^2 поглотителя [26, 27]. Калибровка скоростной шкалы спектрометра проведена относительно α -Fe при комнатной температуре. Все изомерные сдвиги приведены относительно этого стандартного поглотителя. Математическая обработка спектров пропускания проведена средствами стандартной мёссбауэровской программы UnivemMS. Из образцов порошкового вида готовили бюксы, и эти поглотители устанавливались в мёссбауэровский спектрометр. Перед экспериментом подбирались оптимальная толщина образца и масса навески [26, 27].

Результаты и их обсуждение. С помощью ПО UnivemMS и Origin получены и обработаны мёссбауэровские спектры пропускания для исходного образца катализатора (рис. 1) и отделенных после экспериментов от нефти частиц катализатора (рис. 2). Получены параметры сверхтонких взаимодействий (табл. 1) и установлен состав железосодержащих компонент катализаторов после каталитиче-

ского акватермолиза при температуре 250 °С в течение 6 ч — магнетит 67.9, гематит 24.6, пирит 4.1, пирротин 3.4; в течение 12 ч — магнетит 91.0, пирит 6.2, гематит 2.8; в течение 24 ч — магнетит 86.8, гематит 9.3, пирит 3.9.

По мёссбауэровским данным исходный образец катализатора представляет собой сложный структурно-химически и магнитно-неоднородный высокоспиновый оксид с примесью сульфидов железа(II,III). Зеемановские секстеты с уширенными линиями в спектре характерны для суперпарамагнитных частиц. Дублет с близкими параметрами сверхтонких взаимодействий найден в [28], и, по-видимому, он описывает фазу, представляющую собой смешанные сульфиды железа(II,III).

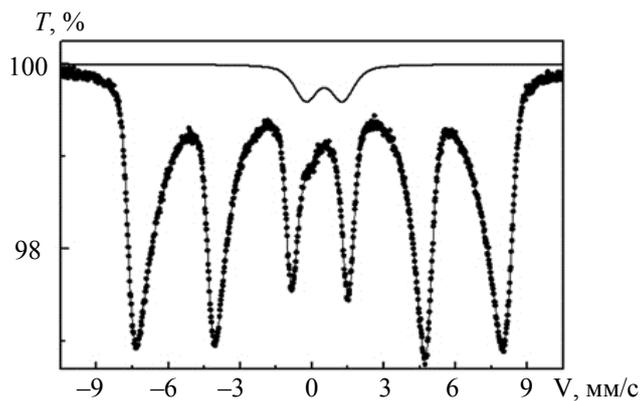


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр пропускания исходного катализатора

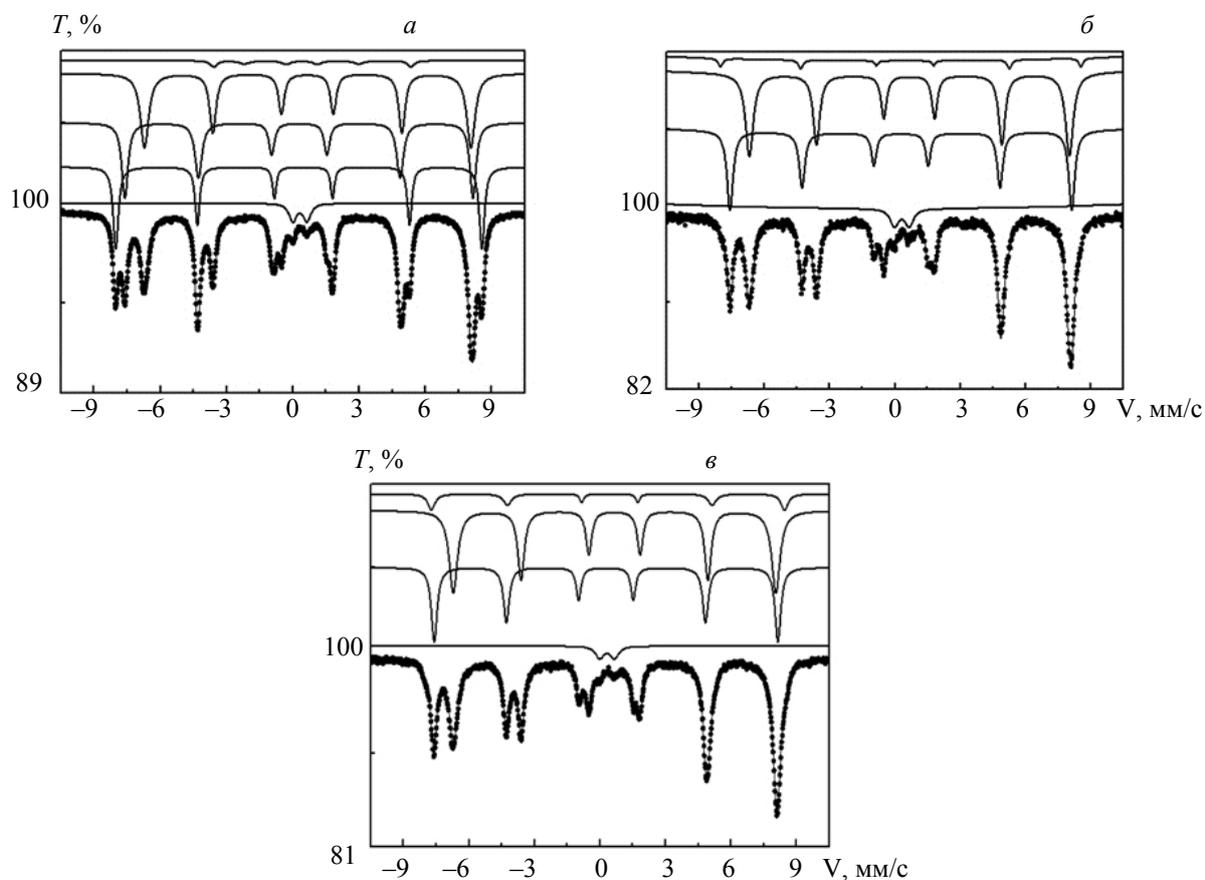


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры пропускания катализаторов после гидротермально-каталитического воздействия при $T = 250$ °С в течение 6 (а), 12, (б) и 24 ч (в)

Т а б л и ц а 1. Параметры сверхтонких взаимодействий и частичный вклад составляющих в мёсбауэровский спектр ($S_{\text{отн}}$) исходного катализатора и катализатора после каталитического акватермолиза при температуре 250 °С в течение 6, 12 и 24 ч

Компонента	$I_s \pm 0.01$, мм/с	$Q_s \pm 0.01$, мм/с	$H \pm 0.1$, кЭ	$S_{\text{отн}}$, %	Соединение
<i>Исходный катализатор</i>					
Дублет 1	0.51	1.53	—	4.5	Смесь сульфидов железа (II,III)
<i>Катализатор после каталитического акватермолиза при температуре 250 °С в течение 6 ч</i>					
Секстет 1	0.37	-0.21	514.8	24.6	α -Fe ₂ O ₃ (гематит)
Секстет 2	0.28	-0.02	489.5	30.9	Fe ₃ O ₄ (магнетит, октаэдр или В-позиция)
Секстет 3	0.66	0.01	459.0	37.0	Fe ₃ O ₄ (магнетит, тетраэдр или А-позиция)
Секстет 4	0.64	0.48	277.2	3.4	Fe _{1-x} S (пирротин)
Дублет 1	0.32	0.64	—	4.1	FeS ₂ (пирит)
<i>Катализатор после каталитического акватермолиза при температуре 250 °С в течение 12 ч</i>					
Секстет 1	0.28	-0.01	487.4	37.9	Fe ₃ O ₄ (магнетит, В-позиция)
Секстет 2	0.66	0.01	456.4	53.1	Fe ₃ O ₄ (магнетит, А-позиция)
Секстет 3	0.37	-0.20	514.0	2.8	α -Fe ₂ O ₃ (гематит)
Дублет 1	0.32	0.68	-	6.2	FeS ₂ (пирит)
<i>Катализатор после каталитического акватермолиза при температуре 250 °С в течение 24 ч</i>					
Секстет 1	0.27	0.01	488.9	34.1	Fe ₃ O ₄ (магнетит, В-позиция)
Секстет 2	0.66	0.01	458.9	52.7	Fe ₃ O ₄ (магнетит, А-позиция)
Секстет 3	0.36	-0.20	514.8	9.3	α -Fe ₂ O ₃ (гематит)
Дублет 1	0.32	0.68	—	3.9	FeS ₂ (пирит)

П р и м е ч а н и е. H — эффективное локальное магнитное поле на ядрах ⁵⁷Fe, I_s — изомерный сдвиг, Q_s — квадрупольное расщепление.

Образование магнетита в реакционной системе при взаимодействии оксида железа с водяным паром играет важную роль [29] и приводит к выделению свободного водорода, который способствует протеканию гидрирования фрагментных осколочных ионов, возникающих в процессе каталитического акватермолиза высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти.

Гематит (Fe₂O₃) способствует удалению из нефти серы за счет ее взаимодействия с оксидами железа с образованием пирротина [29]. Сульфиды способствуют повышению конверсии по сравнению с оксидными катализаторами. Оксид железа Fe₂O₃ в процессе гидрогенизации восстанавливается до Fe₃O₄ или до металлического железа. Поэтому в наших экспериментах при увеличении продолжительности эксперимента наблюдается возрастание доли магнетита.

Установленные в результате проведенных исследований изменения в составе железосодержащего катализатора коррелируют с результатами определения состава нефти. По мере увеличения продолжительности эксперимента уменьшается содержание асфальтенов и смол, которые подвергаются деструкции с участием катализатора. В составе нефти снижается содержание серы в результате протекания реакций обессеривания вследствие разрыва связей C–S в высокомолекулярных компонентах. Изменения в составе нефти обеспечивают снижение вязкости.

Заключение. С использованием мёсбауэровской спектроскопии изучен состав дисперсных смешанных оксидов железа(II,III) в условиях гидротермальной обработки высоковязкой нефти. По результатам физического моделирования процесса конверсии нефти без железосодержащего катализатора и в его присутствии установлена высокая каталитическая эффективность последнего в процессах деструктивного гидрирования асфальто-смолистых соединений.

В процессе каталитического акватермолиза нефти наблюдаются фазовые изменения в составе дисперсного катализатора, в частности восстановление гематита в магнетит в результате взаимодействия оксида железа с водяным паром. Взаимодействие частиц катализатора с углеводородной фазой, обеспечивающее разрыв относительно слабых связей C–S–C в высокомолекулярных компонентах, приводит к усложнению фазового состава. При увеличении продолжительности эксперимента с 6 до 12 ч возрастает содержание сульфидной фазы с 7.5 до 9 мас. %.

Работа выполнена в рамках государственной программы повышения конкурентоспособности Казанского (Приволжского) федерального университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

- [1] **В. П. Якуцени, Э. Ю. Петров, А. А. Суханов.** Нефтегазовая геология. Теория и практика, № 2 (2007) 1—11
- [2] **Р. С. Хисамов, Н. С. Гатиятуллин, И. Е. Шаргородский.** Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан, Казань, ФЭН (2007)
- [3] **А. А. Липаев.** Разработка месторождений тяжелых нефтей и природных битумов, Ижевск, Институт компьютерных исследований (2013)
- [4] **Г. П. Каюкова, С. М. Петров, Б. В. Успенский.** Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах, Москва, ГЭОС (2014)
- [5] **S. Maity, J. Ancheyta, G. Marroquin.** Energy & Fuels, **24** (2010) 2809—2816
- [6] **O. Muraza, A. Galadima.** Fuel, **157** (2015) 219—231
- [7] **А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов.** Технологии нефти и газа, **1** (2007) 40—47
- [8] **J. G. Weissman.** Fuel Proc. Technol., **50** (1997) 199—213
- [9] **A. N. Cavallaro, G. R. Galliano, R. G. Moore.** J. Canad. Petroleum Technol., **47** (2008) 23—31
- [10] **A. Pereira.** Canad. J. Chem. Eng., **90** (2012) 320—329
- [11] **S. A. Sitnov, I. I. Mukhamatdinov, E. I. Shmeleva, F. A. Aliev, A. V. Vakhin.** Petroleum Sci. Technol., **37**, N 8 (2019) 971—976
- [12] **S. A. Sitnov, A. V. Vakhin, I. I. Mukhamatdinov, Yu. V. Onishchenko, D. A. Feoktistov.** Petroleum Sci. Technol., **37**, N 6 (2019) 687—693
- [13] **I. I. Mukhamatdinov, I. Sh. S. Salih, I. Z. Rakhmatullin, S. A. Sitnov, A. V. Laikov, V. V. Klochkov, A. V. Vakhin.** J. Petroleum Sci. Eng., **181**, N 9 (2019)
- [14] **I. I. Mukhamatdinov, I. Sh. S. Salih, A. V. Vakhin.** Petroleum Sci. Technol., **37**, N 13 (2019) 1589—1595
- [15] **J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, Z. Li.** Mossbauer Mineral Handbook, North Carolina, The University of North Carolina at Asheville (1998)
- [16] **M. D. F. F. Lelis, J. D. Fabris, W. D. N. Mussel, A. Y. Takeuchi.** Mater. Res., **6**, N 2 (2003) 145—150
- [17] **R. Valenzuela, J. A. Garcia, S. Aburto, M. L. Marquina, M. Jiménez.** J. Phys. Colloq., **38**, N C1 (1977) 139—140
- [18] **M. A. F. Ramalho, L. Gama, S. G. Antonio.** J. Mater. Sci., **42**, N 10 (2007) 3603—3606
- [19] **B. Randhawa, R. Kaur, K. Sweety.** J. Radioanal. Nucl. Chem., **220**, N 2 (1997) 271—273
- [20] **D. Amara, I. Felner, I. Nowik, S. Margel.** Coll. Surface A: Physicochem. Eng. Aspect., **339** (2009) 106—110
- [21] **U. Klekotka, D. Satula, P. Nordblad, B. Kalska-Szostko.** Arab. J. Chem., **13**, N 1 (2020) 1323—1334
- [22] **B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, D. Satula, P. Nordblad.** Beilstein J. Nanotechnol., **6**, N 1 (2015) 1385—1396
- [23] **С. А. Ситнов, И. И. Мухаматдинов, А. В. Вахин, В. Е. Катнов, Д. К. Нургалиев, М. Р. Лябинов, М. И. Амерханов.** Способ получения наноразмерного катализатора на основе смешанного оксида железа для интенсификации добычи тяжелого углеводородного сырья и катализатор, полученный этим способом, патент 2655391 РФ, МПК-2017.01 (2018)
- [24] **I. I. Mukhamatdinov, A. V. Vakhin, S. A. Sitnov, A. R. Khaidarova, R. D. Zaripova, E. I. Garifullina, V. E. Katnov, S. N. Stepin.** Chem. Technol. Fuel. Oil., **54**, N 5 (2018) 574—580
- [25] **I. I. Mukhamatdinov, A. R. Khaidarova, R. D. Zaripova, R. E. Mukhamatdinova, S. A. Sitnov, A. V. Vakhin.** Catalysts, **10**, N 1 (2020)
- [26] **В. С. Русаков.** Основы мессбауэровской спектроскопии, Москва, МГУ (2011)
- [27] **А. Г. Иванова, А. В. Вахин, Е. В. Воронина, А. В. Пятаев, Д. К. Нургалиев, С. А. Ситнов.** Изв. РАН. Сер. физ., **81**, № 7 (2017) 904—908
- [28] **M. R. Spender, J. M. D. Coey, A. H. Morrish.** Can. J. Phys., **50**, N 19 (1972) 2313—2326
- [29] **Б. Н. Кузнецов.** Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов, Новосибирск, Гео (2012)