

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. Часть 2

И. И. Мухаматдинов^{1*}, А. В. Пятаев², Р. Д. Зарипова³,
А. Р. Хайдарова¹, А. В. Вахин¹

УДК 543.429.3

¹ Институт геологии и нефтегазовых технологий
Казанского (Приволжского) федерального университета,
420111, Казань, Россия; e-mail: IIMuhamatdinov@gmail.com

² Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия

³ Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального
университета, Казань, Россия

(Поступила 23 июля 2020)

С целью установления механизма формирования катализатора для облагораживания высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения методом мёссбауэровской спектроскопии исследована активная форма железосодержащего катализатора — смешанного оксида железа(II,III). В процессе формирования фаза оксида железа участвует в разрыве связей углерод–гетероатом в высокомолекулярных компонентах (смолах и асфальтенах) в составе тяжелой нефти и снижает их молекулярную массу. Таким образом дисперсные оксиды железа обогащаются серосодержащей фазой. По результатам математической обработки мёссбауэровских спектров, полученных в ходе эксперимента, изучен количественный состав продуктов термокаталитического воздействия при 300 °С. В извлеченных катализаторах в основном имеются такие фазы, как магнетит (Fe_3O_4), грейгит (Fe_3S_4), пирит (FeS_2) и пирротин ($Fe_{1-x}S$). Содержание магнетита уменьшается в сторону образования сульфидов железа (пирита и пирротина). В результате реакций крекинга, гидролиза, гидрогенолиза при температуре 300 °С образуются сероводород и углеводороды.

Ключевые слова: катализатор, оксиды железа, аквагермолиз, высоковязкая нефть, мёссбауэровская спектроскопия.

The active form of iron-containing catalysts – a mixture of iron(II, III) oxides – was studied by Mössbauer spectroscopy in order to identify the mechanism of formation of catalysts used in the upgrading of heavy oil. During the formation process, the iron oxide phase participates in breaking carbon-heteroatom bonds in high-molecular components (resins and asphaltenes) of heavy oil and reduces their molecular mass. Thus, the dispersed iron oxides are enriched with a sulfur-containing phase. Based on the results of mathematical processing of the Mössbauer spectra obtained during the experiment, the quantitative composition of the products of thermocatalytic action at 300°C was studied. Magnetite (Fe_3O_4), greigite (Fe_3S_4), pyrite (FeS_2) and pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) were mainly detected in the isolated catalysts. The content of magnetite decreases towards the formation of iron sulfides (pyrite and pyrrhotite). Hydrogen sulfide and hydrocarbons are formed because of cracking, hydrolysis and hydrogenolysis reactions at 300°C.

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

Введение. В настоящее время исследования внутрипластового облагораживания проводятся не только в рамках лабораторных экспериментов, но и в ходе промышленных испытаний. Например, китайские ученые при проведении полевых испытаний по внутрипластовому каталитическому обла-

INVESTIGATION OF STRUCTURAL-PHASE CONVERSION OF THE IRON-CONTAINING CATALYST BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY (Part 2)

I. I. Mukhamatdinov^{1*}, A. V. Pyataev², R. D. Zaripova³, A. R. Khaidarova¹, A. V. Vakhin¹ (¹ Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420111, Russia; e-mail: IIMuhamatdinov@gmail.com; ² Institute Physics of Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; ³ Alexander Butlerov Institute of Chemistry of Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia)

гораживанию на основе паротеплового воздействия высоковязких нефтей месторождений Ляохэ и Шенли зафиксировали увеличение нефтеотдачи за счет снижения вязкости добываемой нефти, содержания в ней серы и смолисто-асфальтеновых веществ [1—3]. Промышленные испытания предварительно лабораторные исследования, в результате которых показано, что использование водорастворимых или нефтерастворимых катализаторов приводит к снижению вязкости на ~70—90 % в сравнении с первоначальной вязкостью тяжелой нефти. Тестовые испытания для анализа эффективности процесса катализа в реальных полевых условиях проводились на различных площадях нефтяного месторождения Ляохэ. Исследования осуществляли по различным вариантам введения катализаторов в продуктивный пласт. Первый вариант — путем предварительного нагнетания пара, который используется при нагреве пласта, после чего нагнетается водорастворимый катализатор Fe(II). Катализатор (0.2 кмоль на 1 т пара) вводили с донором водорода — тетралина (0.1 м³ на 1 т пара), и отдельно. Через две недели зафиксированы максимальное (на 80 %) уменьшение вязкости и значительное повышение нефтеотдачи. Свойства и состав сырой нефти также улучшены. Во втором случае применяли катализатор, растворимый в нефти, с использованием молибдена в качестве активного металла. После введения в резервуар катализатора с паром скважину закрывали на 7—10 дней. Выявлены уменьшение вязкости (на 79 %), снижение количества кислорода, серы и азота. Результаты лабораторных опытов несколько отличаются от полученных в полевых условиях на месторождении нефти [1—3].

Таким образом, использование катализатора не зависит от формы введения в нефть (нефте-, водорастворимый катализатор либо наночастицы) и влечет за собой уменьшение вязкости тяжелых нефтей. Соответственно, акватермолиз с применением катализаторов может быть эффективно использован для нефтедобычи [4—8].

Наночастицы оксида железа (магнетита и маггемита) исследованы с помощью мёсбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением [9]. В [10] рассмотрено изменение структуры пирита. Результаты показывают, что α -Fe₂O₃ (гематит), полученный из природного пирита (FeS₂), оказывает положительное влияние на конверсию NO в присутствии NH₃ при температурах 200—450 °С. В случае FeS₂ повышение температуры оказывает большее влияние на окисление пирротина (Fe_{1-x}S) [11]. Как железо, так и бактерии действуют в качестве катализаторов в реакциях окисления и играют значительную роль в кинетике окисления. Каталитическая активность нескольких оксидов и гидроксидов железа проверена при восстановлении замещенных нитроаренов с использованием гидразингидрата в качестве восстановителя [12]. В ходе экспериментов в отсутствие нитросоединения наблюдалось полное превращение ферригидрита в магнетит.

Цель настоящей работы — изучение фазовых изменений ультрадисперсного катализатора — смеси оксидов железа(II, III) при гидротермально-каталитических процессах при температуре 300 °С, в продолжение работы [13].

Эксперимент. Для лабораторного моделирования процесса акватермолиза использован реактор высокого давления (Parr Instruments, США). В автоклав загружали модельную систему из нефти и воды при массовом соотношении 70:30. Эмульсия подвергалась воздействию температуры 300 °С при продолжительности экспериментов 6, 12, 24 ч в условиях некаталитического и каталитического процессов, а также с добавлением донора водорода. Катализатор из оксида железа Fe₃O₄ (магнетит, Fe₂O₃·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 (Республика Татарстан, Россия).

Изменения в составе нефти описаны в работах [14, 15]. Опишем структурно-фазовые изменения в составе катализатора, извлеченного после паротеплового воздействия при 300 °С. Извлечение частиц катализатора осуществлялось по следующей методике: после завершения каталитического акватермолиза нефть разливалась в пробирки, отделялась от воды и катализатора центрифугированием, затем отбиралась для анализа. Нижняя часть нефти в пробирке использована для анализа частиц катализатора. Она 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 (мёсбауэровского) спектрометра MS-1104 Em №40-12 в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве источника использован ⁵⁷Co в матрице Rh. Детектором служил сцинтилляцион-

ный счетчик с тонким кристаллом NaI. Из катализаторов изготавливались поглотители в кюветах из алюминиевой фольги с навеской 10—12 мг железа на 1 см² поглотителя [16, 17]. Калибровка скоростной шкалы спектрометра проводилась относительно α -Fe при комнатной температуре. Изомерные сдвиги приведены относительно этого стандартного поглотителя. Математическая обработка спектров пропускания осуществлялась средствами стандартной мёссбауэровской программы Univem MS. Из образцов порошкового вида изготовлены бюксы, и эти поглотители установлены в мёссбауэровский спектрометр. Перед началом эксперимента подобраны оптимальная толщина образца и масса навески [13, 16, 17].

Результаты и их обсуждение. Для изучения изменений фазового состава получены и обработаны мёссбауэровские спектры пропускания для отделенных от нефти частиц катализатора (рис. 1). Исходный спектр представлен в [13]. Определены параметры сверхтонких взаимодействий, на основании полученных данных установлен состав железосодержащих компонентов катализаторов (табл. 1).

В извлеченных катализаторах в основном имеются такие фазы, как магнетит (Fe_3O_4), грейгит (Fe_3S_4), пирит (FeS_2) и пирротин (Fe_{1-x}S). В образце, извлеченном после эксперимента в течение 6 ч при 300 °C секстеты 1, 5 и 2, 6, как и в [13], соответствуют А и В позициям Fe в узлах Fe_3O_4 со структурной и химической нестехиометрией. В образце, извлеченном после эксперимента в течение 12 ч при 300 °C, появляется соединение Fe_3S_3 со структурой шпинели, но содержащее вакансии. Введем его как аналог соединения оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$. Исходя из данных, можно утверждать, что вакансии на кристаллах распределяются случайным образом, так как в этих образцах не обнаружены дополнительные рефлексы. Соединения типа Fe_2S_3 синтезированы и проанализированы в [18].

В результате исследований методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружено, что наличие катализатора положительно влияет на групповой химический состав и реологические свойства тяжелой нефти, что объясняется изменением содержания серы в реакциях деструкции органических соединений. Сероводород можно получить при разложении сульфидов, меркаптанов при тепловом

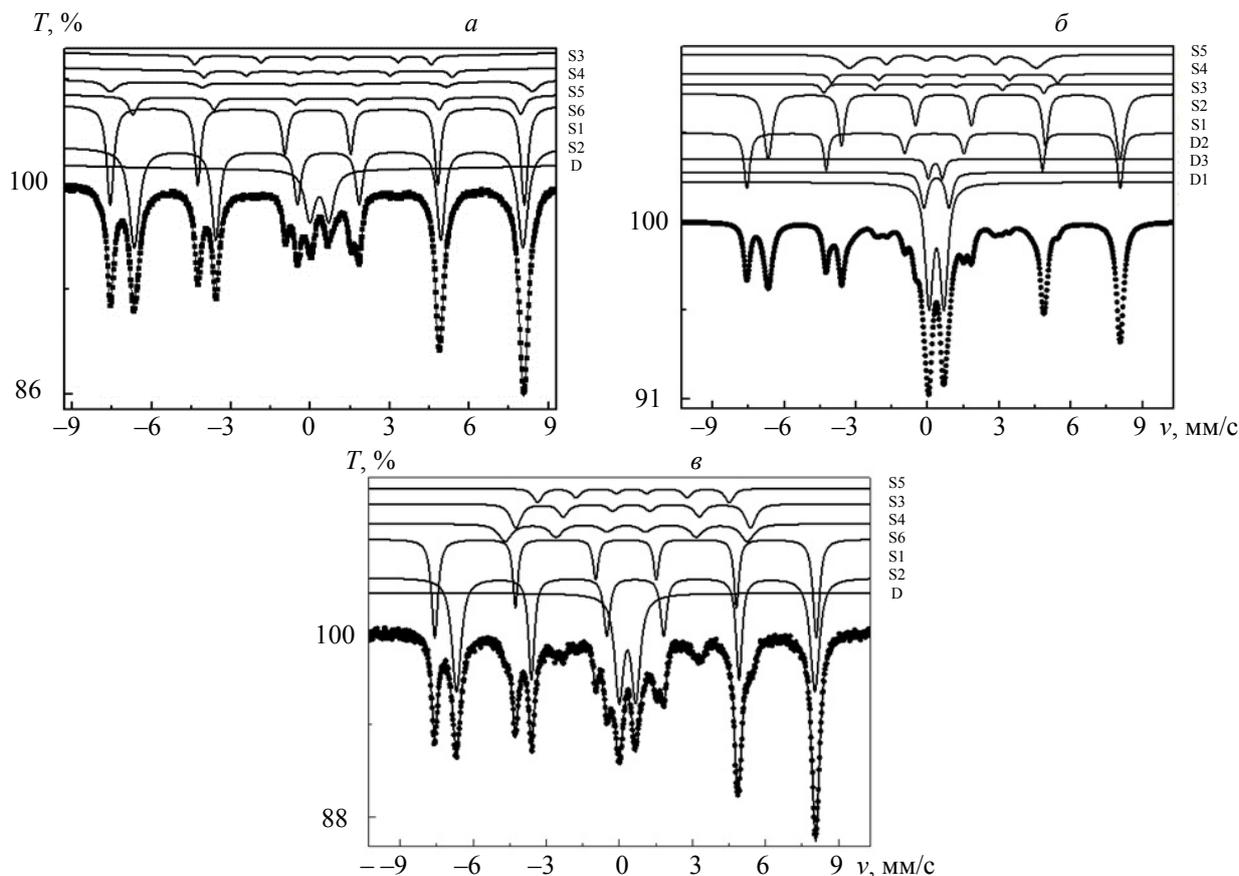


Рис. 1. Спектр пропускания катализатора, извлеченного после эксперимента при 300 °C в течение 6 (а), 12 (б) и 24 ч (в)

Т а б л и ц а 1. Параметры сверхтонких взаимодействий и парциальный вклад составляющих в мёссбауэровский спектр катализатора после каталитического акватермолиза при температуре 300 °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	Соединение
6 ч				
Секстет 1	0.27	-0.02	486.2	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 2	0.68	0.01	456.2	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 3	0.48	0.37	291.5	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 4	0.41	-0.62	277.5	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 5	0.47	-0.11	495.1	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 6	0.61	0.01	455.2	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ O ₄
Дублет 1	0.34	0.72	—	FeS ₂
12 ч				
Секстет 1	0.27	-0.03	485.6	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 2	0.67	0.02	457.6	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 3	0.35	-0.19	285.9	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 4	0.71	0.02	293.8	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 5	0.59	0.08	242.9	Fe _{1-x} S
Дублет 1	0.36	0.59	—	FeS ₂
Дублет 2	0.37	0.62	—	Fe ³⁺ в А-узлах γ -Fe ₂ S ₃
Дублет 3	0.37	1.05	—	Fe ³⁺ в В-узлах γ -Fe ₂ S ₃
24 ч				
Секстет 1	0.27	-0.02	486.4	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 2	0.67	0.01	456.9	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ O ₄
Секстет 3	0.28	0.00	308.9	Fe ³⁺ в А-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 4	0.53	-0.08	299.2	Fe ^{2.5+} в В-узлах Fe ₃ S ₄
Секстет 5	0.54	0.07	290	Fe _{1-x} S
Дублет 1	0.34	0.68	—	FeS ₂

воздействии и в процессе высокотемпературного гидролиза серосодержащих высокомолекулярных соединений, который интенсифицируется в присутствии магнетита. Содержание магнетита уменьшается в сторону образования сульфидов железа (пирита и пирротина). В результате реакций крекинга, гидролиза, гидрогенолиза при температуре 300 °С также образуются сероводород и углеводороды.

По результатам математической обработки мёссбауэровских спектров определен фазовый состав железосодержащих компонентов частиц катализатора после каталитического акватермолиза при температуре 300 °С в течение 6 ч, %: магнетит 84.16, грейгит 5.53, пирит 10.31; в течение 12 ч, %: магнетит 47.83, грейгит 5.64, пирротин 9.94, пирит 27.02, γ -Fe₂S₃ 9.57; в течение 24 ч, %: магнетит 60.45, грейгит 17.51, пирротин 4.69, пирит 17.35. Кинетика процесса восстановления в катализаторах, извлеченных после воздействия в течение 6, 12 и 24 ч, существенно отличается.

Закключение. С использованием мёссбауэровской 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 его высокая каталитическая эффективность в процессах деструктивного гидрирования смолисто-асфальтеновых соединений. Обнаружено, что наличие катализатора положительно влияет на групповой химический состав и реологические свойства тяжелой нефти. Это подтверждается реакциями деструкции сераорганических соединений. Основными путями генерации сероводорода считаются термическое разложение сульфидов, меркаптанов, а также протекание реакций высокотемпературного гидролиза серосодержащих соединений, которые интенсифицируются в присутствии магнетита. Содержание магнетита уменьшается в сторону образования сульфидов железа (пирита и пирротина). Также при температуре 300 °С протекают реакции термического крекинга серосодержащих соединений с образованием сероводорода и углеводородов.

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

- [1] **W. Qin, Z. Xiao.** *Adv. Mater. Res.*, **608** (2013) 1428—1432
- [2] **Y. Chen, Y. Wang, C. Wu, F. Xia.** *Energy Fuels*, **22** (2008) 1502—1508
- [3] **K. Chao, Y. Chen, H. Liu, X. Zhang, J. Li.** *Energy Fuels*, **26** (2012) 1152—1159
- [4] **Н. Н. Рокосова, Ю. В. Рокосов, С. И. Усков, Н. В. Бодоев.** *Нефтехимия*, **41**, № 4 (2001) 243—257
- [5] **Г. П. Каюкова, Л. З. Нигмедзянова, А. Г. Романов, С. Н. Лазарев, М. В. Дахнова, Е. В. Храмова, Е. С. Назарова.** *Нефтехимия*, **45**, № 5 (2005) 252—261
- [6] **A. V. Vakhin, F. A. Aliev, I. I. Mukhamatdinov, S. A. Sitnov, A. V. Sharifullin, S. I. Kudryashov, I. S. Afanasiev, O. V. Petrashov, D. K. Nurgaliev.** *Processes*, **8**, N 5 (2020), doi: 10.3390/pr8050532
- [7] **I. I. Mukhamatdinov, A. R. Khaidarova, R. D. Zaripova, R. E. Mukhamatdinova, S. A. Sitnov, A. V. Vakhin.** *Catalysts*, **10**, N 1 (2020), doi: 10.3390/catal10010114
- [8] **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** (2020), doi: 10.1016/j.petrol.2019.106721
- [9] **M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, V. Šepelák, V. A. Semionkin, P. C. Morais.** *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **152** (2016) 666—679
- [10] **D. Shu, T. Chen, X. Zou, M. Li, C. Wang, H. Wang, H. Liu.** *Sci. Total Environ.*, **731**, N 12 (2020) 138951
- [11] **N. Belzile, Y.-W. Chen, M.-F. Cai, Y. Li.** *J. Geochem. Explor.*, **84**, N 2 (2004) 65—76
- [12] **M. Benz, A. van der Kraan, R. Prins.** *Appl. Catalys. A: General*, **172**, N 1 (1998) 149—157
- [13] **А. Р. Хайдарова, А. В. Пятаев, И. И. Мухаматдинов, Р. Д. Зарипова, А. В. Вахин.** *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 4 (2020) 622—626 [А. Р. Khaidarova, А. В. Pyataev, I. I. Mukhamatdinov, R. D. Zaripova, А. V. Vakhin. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 680—684]
- [14] **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. Fuels Oils*, **54**, N 5 (2018) 574—580
- [15] **А. Р. Хайдарова, Т. В. Гоголюк, И. И. Мухаматдинов, А. В. Вахин, О. В. Славкина, К. А. Щеколдин, В. И. Дарищев.** *Нефть. Газ. Новации*, **225**, № 4 (2020) 60—64
- [16] **В. С. Русаков.** *Основы мессбауэровской спектроскопии*, Москва, МГУ (2011)
- [17] **А. Г. Иванова, А. В. Вахин, Е. В. Воронина, А. В. Пятаев, Д. К. Нурғалиев, С. А. Ситнов.** *Изв. РАН. Сер. физ.*, **81**, № 7 (2017) 904—908
- [18] **J. A. Morice, V. C. Rees, D. T. Rickard.** *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, N 12 (1969) 3797—3802