



**Российский
научный фонд**

BOOK OF ABSTRACTS
III INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
«CATALYTIC UPGRADING OF HEAVY OIL»
by the support of the Russian Science Foundation

16 -17 October, 2023
Kazan Federal University



Российский
научный фонд

СБОРНИК ТЕЗИСОВ
НАУЧНОЙ ШКОЛЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ
ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ III»

(с международным участием) при поддержке РНФ

16 -17 октября 2023 г.,
Казанский федеральный университет,
г. Казань

CONTENT

Catalytic kinetic modeling of oil shale upgrading at sub- and supercritical water conditions <i>Félix G., Djimasbe R., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A., Tirado A., Suwaid M., Prochukhan K.Y., Bochkov A.S., Frolov K.N., Zhdaneev O.V., Galiullin E. A., Shamanov I.N., Morozova E.V., Gareev B.I., Ancheyta J.</i>	5
Влияние in-situ катализаторов на облагораживание тяжелых нефтей <i>Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко, Н.С. Сергеев</i>	6
Каталитические превращения углеводородных ресурсов в гидротермальных флюидах <i>Зайцева Е.Г., Онищенко Я.В., Петров С.М., Баширцева Н.Ю.</i>	8
Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы для гидродеоксигинации компонентов лигноцеллюлозной бионефти <i>Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Глотов А.П.</i>	9
Разработка эвристической интеллектуальной модели компьютерного зрения для автоматизированной интерпретации результатов масс-спектрометрии тяжелой нефти <i>Пылов П.А., Майтак Р.В., Протоdjяконов А.В.</i>	10
Оптимизация технологии паротеплового воздействия применительно к Стреловскому месторождению с использованием катализаторов акватермолиза <i>Али Мохаммед Омар Нассер, Мухаматдинов И.Р.</i>	11
Термолиз нерастворимого органического вещества керогенсодержащего сырья в присутствии таллатов переходных металлов <i>Онищенко Я.В., Вахин А.В.</i>	12
Kinetic modeling for heavy crude oil upgrading in supercritical water conditions <i>Tirado A., Félix G., Varfolomeev M.A., Ancheyta J.</i>	14
Моделирование динамической адсорбции водорастворимых катализаторов при многофазных течениях в цифровых ядрах <i>Закиров Т.Р., Михайлова А.Н., Варфоломеев М.А.</i>	15
Deep Insights into Catalytic Upgrading of Heavy Crude Oil: A Comprehensive Evaluation through Case Study, Deuterium Tracing, and Hydrothermal Conversion of Sulfur Model Compounds <i>Al-Muntaser A.A., Suwaid M.A., Xiaodong Zhou, Mikhailova A.N., Khamieva A.N., Richard Djimasbea, Varfolomeeva M.A.</i>	16

Synthesis of MTT type zeolite as a component for diesel fuels upgrading catalysts	
<i>Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M. , Glotov A.</i>	18
In-situ carbon dioxide hydrogenation using aquathermolysis catalysts and sodium nanoparticles	
<i>Aliev F., Mirzaev O., Temurali Kholmurodov, Trubitsina S., Vakhin A.</i>	19
Переработка сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения <u>Узву Чинеду Кингсли</u> , <i>Петров С.М., Зайцева Е.Г.</i>	20



CATALYTIC KINETIC MODELING OF OIL SHALE UPGRADING AT SUB- AND SUPERCRITICAL WATER CONDITIONS

Guillermo Félix^{1,2}, Richard Djimasbe¹, Mikhail A. Varfolomeev^{1,+}, Ameen Al-Muntaser¹, Alexis Tirado¹, Muneer Suwaid¹, Konstantin Y. Prochukhan³, Andrey S. Bochkov³, Konstantin N. Frolov⁴, Oleg V. Zhdaneev⁴, Eduard A. Galiullin¹, Insaf N. Shamanov¹, Evgeniya V. Morozova⁵, Bulat I. Gareev⁵, and Jorge Ancheyta^{1,6,*}.

¹*Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia.*

²*Tecnológico Nacional de México/IT de Los Mochis, Los Mochis, Sinaloa, 81259, México.*

³*Independent consultant, St. Petersburg 190000, Russia.*

⁴*Technology Development Center for Fuel and Energy Complex of the Ministry of Energy of the Russian Federation, Moscow, Russia.*

⁵*Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia.*

⁶*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, Mexico City, 07730, Mexico.*

Oil shale has been recognized as a great potential alternative energy resource. The oil shale reserves around the world cover between 650 and 930 trillion tons, which are mainly located in the United States, Brazil, Russia and Estonia. The good results reported with the use of catalyst and sub- or supercritical water during the oil shale upgrading makes it a promising technology to be applied to produce valuable products. Nonetheless, the optimal conditions and best catalyst should be extensively studied. The generated experimental information can be further used to develop kinetic models. Therefore, in this work four different oil-soluble catalysts (Ni-tall oil, Ni-vegetable oil, Fe-tall oil, and Fe-vegetable oil) are employed in the Bazhenov oil shale catalytic conversion at sub- and supercritical water conditions (300-400 °C of temperature, 1-48 h of reaction time, and 1:1 water-to-oil mass ratio) in a 300 mL batch reactor.

4- and 7-lump kinetic models for oil shale catalytic upgrading were developed. The 4-lump reaction scheme considers that the initial oil shale (heavy complex hydrocarbons and minerals) produces synthetic oil (liquid hydrocarbon molecules), gases (H₂, H₂S, CO₂, and hydrocarbons gases) and coke by thermal cracking reactions: the synthetic oil yields gases and coke (highly-condensed aromatic compounds) by secondary cracking and condensation reactions, this latter then generates gases by cracking reactions. The 7-lump model takes into account the same pseudocomponent that the 4-lump model, but it separates the evolved gases into hydrogen (H₂), hydrogen sulfide (H₂S), carbon dioxide (CO₂), and hydrocarbon gases (HG). HG includes methane, ethane, propane, n-butane, and iso-butane.

The use of catalysts with tall oil diminished the secondary cracking reactions to a greater degree than metal-vegetable oil catalysts, producing higher synthetic oil yield and lower gas yield. Temperatures higher than the critical point of water (>400 °C) cause the secondary cracking of synthetic oil molecules, reducing its yield. The best results were obtained using Ni-tall oil catalysts since it improves oil shale conversion and suppresses the over-cracking of synthetic oil. The generation of CO₂ from the different reagents was the easier reaction among all gases, thus this gas is produced in higher amount. The estimated kinetic parameters of the kinetic models accurately match the experimental data. The statistical and sensitivity analyses indicate that the obtained reaction rate coefficients were properly optimized and correspond to the optimal values.



ВЛИЯНИЕ *IN-SITU* КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко, Н.С. Сергеев

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск, e-mail: urazovhh@gmail.com

Нефть является важнейшим сырьем для получения большого количества товаров химической промышленности, а также остается доминирующим источником первичной, несмотря на активное развитие возобновляемых источников энергии. Согласно прогнозам ОПЕК, к 2045 году, средние показатели плотности и вязкости потребляемой нефти увеличатся, главным образом, за счет роста добычи тяжелого углеводородного сырья. Однако, переработка тяжелой нефти по классическим схемам термического и каталитического крекинга экономически невыгодна из-за большого количества смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Наличие в структуре данных компонентов, в первую очередь – асфальтенов, гетеротомов S, N, O и др. обуславливает их склонность к конденсации на активных центрах катализаторов, что препятствует их превращению в жидкие продукты, и, соответственно, приводит к снижению выхода ценных фракций. В связи с этим существует острая необходимость в разработке новых каталитических систем, способных к селективной трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелого сырья с низким выходом побочных продуктов. Природа металла в таких процессах влияет на направленность каталитических превращений углеводородного сырья. Перспективными в данном процессе являются катализаторы, образующиеся непосредственно в среде углеводородного сырья. В качестве прекурсоров выступают соединения переходных металлов (Ni, Co) в виде наноразмерных порошков. Однако, использование Ni- и Co-содержащих катализаторов при крекинге тяжелой нефти способно не только увеличить выход светлых фракций, но и побочных продуктов. Вышесказанное указывает на важность исследования влияния условий крекинга и количества катализаторов на основе соединений кобальта и никеля [1].

Таким образом, целью данной работы является установление влияния количества катализатора на основе соединений кобальта и никеля на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей.

В качестве объектов исследования были выбраны тяжелые нефти Зюзеевского (ЗН) и Ашальчинского (АН) месторождений республики Татарстан, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1. Предшественниками катализаторов выступали гексагидраты нитратов никеля (II) и кобальта (II), количество которых варьировали от 0,1 % до 0,5 % мас. в перерасчете на оксиды металлов. Температура и продолжительность процесса составили 450 °С и 80 минут, соответственно.

Согласно данным анализа вещественного и фракционного составов было установлено, что Ni-содержащие катализаторы при крекинге ЗН и АН характеризуется высокой деструкцией САВ - 47 % и 75 % отн. соответственно (таблица 1). Однако при этом наблюдается образование большого количества побочных продуктов крекинга более 12 % мас. Облагораживание ЗН и АН в присутствии Co-содержащие катализаторы сопровождается меньшим выходом побочных продуктов (от 6 до 8 % мас.) при сопоставимом выходе фракций НК-360 °С, что обусловлено низкой конверсией САВ. При совместном использовании Ni- и Co-содержащих катализаторов при крекинге ЗН и АН наблюдается сохранение тенденций по вещественному составу, свойственных для индивидуальных катализаторов. Отличие фракционного состава АН и ЗН после облагораживания в присутствии смеси Ni- и Co-содержащих катализаторов связано с

различным влиянием Co и Ni на протекающие реакции и повышенным газообразованием для ЗН, что обусловлено составом данной нефти.

Табл. 1. Влияние каталитических добавок на состав продуктов крекинга тяжелой нефти Зюлеевского месторождения

Параметр	Исходная нефть		Крекинг		Крекинг + Ni		Крекинг + Co		Крекинг + Ni и Co	
	ЗН	АН	ЗН	АН	ЗН	АН	ЗН	АН	ЗН	АН
Выход, % мас.										
Газ	-	-	5,0	0,4	7,8	8,0	4,5	5,9	10,7	6,2
Масла	68,1	63,3	74,7	70,4	75,8	78,6	73,4	75,1	66,8	75,6
Смолы	21,5	30,8	11,0	20,7	9,4	7,2	12,2	12,0	13,4	10,7
Асфальтены	10,4	5,9	5,9	7,4	1,3	1,9	8,4	4,3	5,1	3,5
ПУ	-	-	3,4	1,1	5,7	4,3	1,4	2,6	4,0	4,0
Фракционный состав, %мас.										
НК-200 °С	13,5	4,6	22,0	7,7	24,0	17,1	17,1	20,4	17,2	20,9
200-360 °С	17,3	27,9	28,6	30,1	34,9	37,9	40,1	35,1	37,6	37,9
>360 °С	69,2	67,5	41,0	59,4	27,6	32,7	36,9	36,0	30,5	31,0

Таким образом, установлено, крекинг тяжелых нефтей в присутствии смеси Ni- и Co-содержащих катализаторов сопровождается увеличением выхода светлых фракций и деструкцией САВ с сохранением тенденцией для индивидуальных каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Используемая литература:

1. Urazov, K.K.; Sviridenko, N.N.; Iovik, Y.A.; Kolobova, E.N.; Grabchenko, M.V.; Kurzina, I.A.; Mukhamatdinov, I.I. Effect of Hydrogen-Donor of Heavy Crude Oil Catalytic Aquathermolysis in the Presence of a Nickel-Based Catalyst. *Catalysts* 2022, 12, 1154. <https://doi.org/10.3390/catal12101154>

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ

Зайцева Е.Г.¹, Онищенко Я.В.², Петров С.М.¹, Башкирцева Н.Ю.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань,
ул. Карла Маркса, 68

²Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18

Интенсивное потребление кондиционной нефти как основного углеводородного сырья привело к значительному сокращению её запасов на планете. Сегодня наблюдается увеличение доли тяжелой нефти. Фактор, усложняющий транспортировку и переработку тяжелой нефти в ценное углеводородное сырье обусловлено большим содержанием в её составе высокомолекулярных и гетероатомных соединения, смол и асфальтенов, которые образуют кокс при высоких температурах и снижают активность катализаторов. Большие запасы тяжелых нефтей, а также стремление повысить степень переработки на нефтеперерабатывающих заводах привело к необходимости создания новых, более эффективных технологий их первичной переработки.

Конверсия тяжелой нефти в присутствии сверхкритического водного флюида приводит к увеличению выхода светлых фракций нефти. Использование активного угля позволяет снизить температуру процесса переработки тяжелой нефти от 420 до 375°C с увеличением содержания углеводородов до 75,2 мас. % и уменьшение количества асфальтенов с 7,7 до 1,6 мас. % (табл. 1).

Таблица 1

Эксперимент	Выход - 200 °С, фракции, мас.,%	Компонентный состав, мас.,%			Элементный состав, мас.,%		Вязкость, мПа·с	
		A	R	As	S	H	20 °С	40 °С
Исходная нефть	6,5	54,5	37,8	7,7	2,8	0,5	2771	355
1	15,9	73,7	20,8	5,5	1,0	0,4	798	260
2	14,4	75,2	23,2	1,6	1,1	0,4	682	196

В результате исследований установлено, что каталитические превращения тяжелой нефти в закрытой системе при давлении 24 МПа и температуре 375-420 °С в гидротермальных флюидах приводит к увеличению выхода бензиновой фракции. Наличие активного угля в исходной реакционной смеси гидротермального каталитического превращения тяжелой нефти позволило снизить температуру процесса с 420 до 375°C и получить углеводородное сырье с меньшей вязкостью. Технология сверхкритического флюида — эффективный процесс первичной переработки тяжелых нефтей.

Полученные данные указывают на перспективность использования активного угля в гидротермальных процессах для первичной очистки тяжелой нефти и могут быть использованы для подбора оптимальных параметров или адаптации существующих технологий их очистки.

Список литературы:

1. Moiseeva, E. G., Lakhova, A. I., Petrov, S. M., & Bashkirtseva, N. Y. (2021). Conversion of High-Viscosity Oil of Ashalchinsk Deposit in the Presence of Activated Carbon and Supercritical Aqueous Fluid. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 57, 746-752.



НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ RU-СОДЕРЖАЩИЕ НА КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОНЕФТИ

Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: egorabramow28@gmail.com

Промышленная переработка нефти с каждым годом вносит все больший вклад в ухудшение экологии. Возможным решением данной проблемы является переработка бионефти путем каталитической гидродеоксигенации (ГДО). Основным недостатком данного процесса является отсутствие эффективных и стабильных катализаторов.

Анализ данных показал, что преимущественно для ГДО компонентов бионефти используют нанесенные катализаторы. Перспективным является использование в качестве носителя алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, модифицированных путем кислотного травления. В данной работе было проведено сравнение Ru-катализаторов на основе исходного и dealюминированного галлуазита в ГДО модельного соединения бионефти – гваякола.

Рисунок 1 – Кинетика/распределение продуктов гидродеоксигенации гваякола на катализаторе Ru/HNT (A, C) и Ru/HNT-t (3) (B, D).

Установлено, что катализатор Ru/HNT-t (3) проявил большую активность в ГДО гваякола, чем Ru/HNT во всем диапазоне температур (120-180 °C). Использование каталитической системы на основе модифицированного галлуазита позволяет осуществить превращение гваякола с высокой избирательностью по продуктам полной ГДО (циклогексану), селективность по которому составила 14%. Кроме того, максимальный выход побочных продуктов трансалкилирования (4-метилциклогексанола) составила 25 %.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (Проект № 19-79-10016 П), <https://rscf.ru/project/22-79-41047/>.

Литература:

[1] Glotov, A.; Vutolkina, A.; Pimerzin, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses. *Chemical Society Reviews* 2021, 50, 9240–9277.



РАЗРАБОТКА ЭВРИСТИЧЕСКОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЗРЕНИЯ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

П.А. Пылов¹, Р.В. Майтак¹, А.В. Протодяконов^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

²Научный руководитель.

Каталитическое облагораживание тяжелой нефти – это процесс, направленный на улучшение качества и уменьшение плотности тяжелых нефтей и битумов, делая их более пригодными для дальнейшей переработки и транспортировки. Одной из ключевой особенностью каталитического облагораживания тяжелой нефти является следствие снижения загрязняющих примесей, например, таких как сера [1].

Определить входящие в состав сложнокomпонентной смеси тяжелой нефти примеси можно на основе масс-спектрометрии, результаты которой, однако, необходимо верно интерпретировать [2]. Выполнить интерпретацию результатов можно как ручным, так и автоматизированным способом, основанном на реализации интеллектуального решения.

В качестве архитектуры программного решения наиболее рационально будет применить модель трансформера [3], принимающей в качестве входных данных снимки масс-спектрометрии исследуемого экземпляра тяжелой нефти, а на выходе получать текстовую интерпретацию результатов, содержащую анализ входящих в лабораторный образец посторонних примесей и общую характеристику углеводородов в исследуемом образце.

Процесс обучения интеллектуальной модели основывается по заранее сформированной исследователями химической и нефтегазовой технологии выборке данных, при этом химики могут дополнять снимки масс-спектрометрии своими текстовыми комментариями – модель трансформера имеет особенность анализировать разные типы информации (в данном случае текстовой и графической). Обобщая информацию в снимках и текстовых комментариях, модель в качестве выходных обучающих данных получает соответствующую информацию о наличии и количестве примесей в рассматриваемом образце тяжелой нефти, соответствующей снимку масс-спектрометрии. Решение задачи компьютерного зрения позволяет во время обучения модели трансформера сформировать внутреннюю обобщающую способность к решению творческой задачи, поэтому в дальнейшем (после этапа валидации точности разработанного решения) открывается возможность получения текстовой интерпретации [3] от модели прикладного искусственного интеллекта о наличии примесей и их составе в тяжелой нефти по снимкам масс-спектрометра новых образцов без дополнительного вмешательства специалиста предметной области нефтепереработки.

Список используемых источников:

1. Метод определения содержания сероводорода и легких меркаптанов в нефти, нефтепродуктах и углеводородном газовом конденсате / Р. М. Гарифуллин, Р. З. Сахабутдинов, А. З. Мингазова [и др.] // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. Том Выпуск LXXXVI. – Москва: ЗАО "Издательство "Нефтяное хозяйство", 2018. – С. 282-288.

2. Гладилович, В. Д. Возможности применения метода ГХ-МС (обзор) / В. Д. Гладилович, Е. П. Подольская // Научное приборостроение. – 2010. – Т. 20, № 4. – С. 36-49.



3. Математические и программные методы построения моделей глубокого обучения: Учебное пособие / А. В. Протодьяконов, А. В. Дягилева, П. А. Пылов, Р. В. Майтак. – Вологда: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Инфра-Инженерия", 2023. – 176 с. – ISBN 978-5-9729-1484-5.



ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПАРОТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СТРЕЛОВСКОМУ МЕСТОРОЖДЕНИЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ АКВАТЕРМОЛИЗА

¹Али Мохаммед Омар Нассер, ²Мухаматдинов И.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
¹Аспирант 1 года, ²Старший научный сотрудник, к.т.н.

В работе проведено физическое моделирование паротепловой обработки высоковязкой нефти Стреловского месторождения без и с добавлением в систему катализатора на основе таллат железа в реакторе высокого давления. Также, был подобран растворитель асфальто-смолисто-парафиновых отложений и его оптимальная концентрация для парафинистой нефти одной из скважин Стреловского месторождения, который также был использован при каталитическом акватермолизе. Эксперименты проводились при различной продолжительности воздействия.

В ходе выполнения работы были проведены эксперименты по лабораторному моделированию в реакторе высокого давления Parr Instruments. Затем для продуктов каталитического и некаталитического акватермолиза были определены количество выделяемых газов, вязкостно-температурные свойства, измерение размеров образовавшихся частиц методом сканирующей микроскопии, компонентный состав методом SARA-анализа, анализ распределения n-алканов насыщенных фракций исходной нефти и продуктов акватермолиза методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Целью данного исследования является оценка влияния катализатора акватермолиза, а также растворителя АСПО для химического преобразования высоковязкой нефти Стреловского месторождения.

Полученные результаты показывают, что вязкость исходной нефти, а также образцов некаталитического акватермолиза не фиксировались при температуре 10 °С по сравнению с образцами каталитического акватермолиза. Это объясняется тем, что при низких температурах происходит структурирования парафина.

Динамическая вязкость высоковязкой нефти уменьшается с повышением продолжительности воздействия, наибольшая эффективность наблюдается при применении таллат железа и растворителя АСПО при температуре 300 °С и 96 часов. Динамическая вязкость при температуре 10 °С уменьшилась в 4 раза по сравнению с исходным образцом.

Следует отметить, что по результатам SARA анализа наблюдалось увлечение насыщенные углеводородов с уважением продолжительности воздействия, а также уменьшение содержания асфальтенов при продолжительности воздействия 96 часов в присутствие катализатора и растворителя АСПО по сравнению с исходным образцом. Насыщенные углеводородов увеличились на 12 %, асфальтены снизились на 2%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мухаматдинов И.И., Хайдарова А.Р., Зарипова Р.Д., Мухаматдинова Р.Е., Ситнов С.А., Вахин А.В., Состав и структура ультрадисперсных частиц смешанного оксида (II, III) и их влияние на in-situ конверсию тяжелой нефти // Катализаторы, 2020, Т. 10, выпуск 1, 114.



ТЕРМОЛИЗ НЕРАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ТАЛЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Онищенко Я.В., Вахин А.В.

Казанский федеральный университет

В числе наиболее перспективных технологий освоения керогенсодержащих отложений рассматривается внутрипластовое горение, основанное на интенсивном окислении части органического вещества, обеспечивающем генерацию тепла в пласте и термодеструкцию керогена.

Пиролиз органического вещества (ОВ) доманиковых отложений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции осуществлен в реакторе-автоклаве при давлении 90 атм, температурах 300 °С и продолжительности 24 ч. Дозировка прекурсоров катализаторов составляла 0,5 мас.% на массу дезинтегрированной керогенсодержащей породы.

Таллаты переходных металлов, полученных с использованием ДТМ, характеризуются высокой растворимостью в нефти и углеводородных растворителях. Установлено, что температура разложения карбоксилатов варьируется в пределах 150-250 град, что позволяет обеспечить их разложение при обработке паром. Дисперсность образующихся частиц находится в пределах 80-100 нм.

Добавление в систему (кern, вода) катализаторов способствует увеличению выхода нефти и газа. При добавлении Ni катализатора увеличивается доля экстракта на 10 %. Однако, увеличение содержания газовой фазы фиксируется при добавлении Fe катализатора. В присутствии каталитически активных соединений на основе никеля и железа снижается содержание смол и асфальтенов в составе синтетической нефти при значительном увеличении количества насыщенных углеводородов.

Применение катализаторов также влияет и на состав фракций насыщенных и ароматических УВ. Наблюдается противоположный эффект при добавлении Ni и Fe катализаторов. Действие Fe катализатора ограничивает состав насыщенных УВ до C₁₅. В случае применения Ni катализатора состав фракции расширен и в нем преобладают среднемолекулярные соединения, в частности C₂₀.

В присутствии соединений переходных металлов интенсифицируются процессы деструктивного гидрирования по относительно слабым связям углерод-сера в структуре керогена. После гидротермального воздействия значительно возрастает относительное содержание дибензотиофена в составе ароматической фракции синтетической нефти. В продуктах деструкции керогена влияние катализаторов на основе никеля или железа иллюстрируется повышением доли метилзамещенных гомологов дибензотиофена и метилбензотиофена. Это является результатом вовлечения в процессы деструктивного гидрирования структурных фрагментов керогена с более сильными связями углерод-сера в своей структуре.

На установке VCT (visual combustion tube), разработанной в КФУ, проведены работы по моделированию процессов, протекающих при использовании технологии внутрипластового горения для доманиковых пород. В качестве катализаторов протестированы помимо нефтерастворимых соединений никеля и железа наноразмерный магнетит.

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии катализатор на основе никеля обладает большей селективностью к образованию легких алканов состава C₁₀-C₂₀, чем катализаторы на основе железа. Для контрольного эксперимента соотношение n-C₁₀-n-C₂₀/n-C₂₁-n-C₃₁



составляет 1,63, с добавлением никеля 3,11 мас.%, с добавлением магнетита (2,0 мас.%) 1,79.

В составе ароматической фракции экстрактов наблюдается различное соотношение фенантрена и его метил-, диметил- и триметилзамещенных. Применение каталитических систем преимущественно приводит к разрыву связи $C_{ар}-C_{алиф}$, $C_{ар}-C_{ар}$, что находит отражение в снижении ароматичности.



KINETIC MODELING FOR HEAVY CRUDE OIL UPGRADING IN SUPERCRITICAL WATER CONDITIONS

Alexis Tirado^a, Guillermo Félix^a, Mikhail A. Varfolomeev^a, and Jorge Ancheyta^{b*}

^aDepartment of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia

^bInstituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, Mexico City, 07730, Mexico

* Corresponding author: jancheyt@imp.mx

Keywords: Kinetic modeling; supercritical water; heavy oil upgrading

INTRODUCTION

Heavy crude oil upgrading in supercritical water is promising technology owing to diverse advantages. In order to increase the performance of this process, some challenges need to be overcome by research of reaction mechanisms and appropriate numerical simulations.

Kinetic studies are essential tools to understand reaction mechanisms as well as to predict the behavior and selectivities of reaction products and reactant compounds in processes.

1. KINETIC MODELING

The performance of reaction pathways performed among diverse heavy crude oil fractions, as well as gas and coke compounds, were analyzed by estimating the optimal kinetic parameters using a modified reaction scheme and experimental data reported at different conditions: thermal cracking (Th), catalytic thermal cracking (Th + cat), and supercritical water in the presence of a catalyst (SCW + cat).¹

2. RESULTS AND DISCUSSION

Based on the reaction rate coefficients of each pathway, it is observed that oil production from asphaltene conversion is improved up to two magnitude orders, while the coke production is inhibited compared with non-catalytic and catalytic cracking conditions. Additionally, reaction pathways of $Re \rightarrow Gas$ and $Oil \rightarrow Gas$ are improved by SCW.

Evaluation of the kinetic parameters through statistical techniques and sensitivity analysis confirmed that the values of the parameters obtained present the best fit concerning the experimental data and the reaction scheme used.

CONCLUSIONS

The sensitivity analysis shows that the kinetic coefficients obtained at each operating condition reach the global minimum of the objective function, thus presenting a good fit concerning experimental data. In addition, average absolute error values less than 3.2% were obtained. The values of the kinetic parameters present coherence according to experimental data reported for the experimental distribution of heavy fractions, gas, and coke yields. The predicted reaction rates indicate that the conversion of asphaltene to produce oil compounds is the predominantly improved under supercritical water conditions.

REFERENCE

- (1) Sviridenko, N. N. Cracking of Heavy Oil in Supercritical Water in the Presence of Iron Oxide Nanopowder: Asphaltene Transformations and Process Kinetics. *Pet. Chem.* **2023**, No. September. <https://doi.org/10.1134/S0965544123050018>.

This work was carried out under the support of the Russian Science Foundation related to the Project № 21-73-30023 dated 17.03.2021.



МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ МНОГОФАЗНЫХ ТЕЧЕНИЯХ В ЦИФРОВЫХ КЕРНАХ

Закиров Т.Р., Михайлова А.Н., Варфоломеев М.А.

Kazan Federal University, Kazan

В данной работе представлено первое систематическое исследование динамической адсорбции водорастворимого катализатора при двухфазных потоках несмешивающихся жидкостей (воды и нефти) в пористых средах. Результаты данной работы основаны на математическом моделировании в двухмерных синтетических пористых структурах с использованием решеточного уравнений Больцмана для двухфазного течения и конвективно-диффузионного транспорта катализатора, растворенного в воде, которая не смешивается с нефтью. Результаты показали, что увеличение вязкости нефти способствует уменьшению максимального адсорбированного количества катализатора, измеренного в квазистационарном состоянии. Увеличение числа капиллярности, наоборот, способствует увеличению адсорбированного количества. В данной работе впервые охарактеризованы динамические режимы адсорбции в зависимости от константы скорости адсорбции и капиллярного числа. При низкой скорости адсорбции адсорбированное количество определяется длительностью реакции между катализатором и частицами адсорбента, тогда как при высокой скорости адсорбции адсорбированное количество контролируется максимальной величиной адсорбции. Кроме того, установлено, что точность прогнозирования количества адсорбированного вещества существенно ухудшается с уменьшением капиллярного числа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по проекту № 21-73-30023 от 17.03.2021.



DEEP INSIGHTS INTO CATALYTIC UPGRADING OF HEAVY CRUDE OIL: A COMPREHENSIVE EVALUATION THROUGH CASE STUDY, DEUTERIUM TRACING, AND HYDROTHERMAL CONVERSION OF SULFUR MODEL COMPOUNDS

**Ameen A. Al-Muntaser^{a,*}, Muneer A. Suwaid^a, Xiaodong Zhou, Anastasia N. Mikhailova^a,
Aliia N. Khamieva^a, Richard Djimasbe^a, Mikhail A. Varfolomeev^a**

^a *Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia*

Keywords: heavy crude oil, in-situ catalytic upgrading, steam injection, deuterium tracing, Sulfur model compound.

Corresponding Author: Ameen A. Al-Muntaser. E-mail: almuntaser.ameen@gmail.com

Steam injection is the most widely used technique for heavy, extra heavy crude oil as well as natural bitumen recovery. However, there are no precise and systematic studies to provide in-depth understanding of catalytic and non-catalytic upgrading of heavy crudes as well as a comprehensive evaluation through case study, deuterium tracing, and hydrothermal conversion of sulfur model compounds.

In this work, for a case study, the mixture of nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent is proposed as additives for intensifying steam injection process. Its effectiveness in accelerating in-situ upgrading and oil recovery was evaluated for a carbonate, high-sulfur extra-heavy oil reservoir in Cuba. In addition, the initial oil-saturated rock (from Boca de Jaruco Oilfield, Cuba) as an object of this study was crushed and packed in a self-designed steam-tube). In addition, using a steam-tube, the catalytic performance of the proposed catalytic composition of nickel-based oil-soluble catalyst and a cheap and available multicomponent hydrogen-donor solvent (heavy naphtha as a petroleum cut) by analyzing the recovery performance as well as the changes of produced oil including physical properties and chemical composition. Furthermore, a 4D computed tomography technique was used to estimate the distribution of composition in oil-saturated core by analyzing high resolution microtomography images.

According to the results of the steam tube experiments, the presence of the proposed catalytic composition is favourable for improving both upgrading and recovery of high-sulfur extra-heavy crude oil. Compared with steam injection without additive, in the presence of nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent, a higher oil recovery of 28% was yielded (only 15.14% for steam injection without additive), also production started earlier, and production rate was faster. The co-injection of catalyst and solvent saves about 30 % steam amount. Steam injection reduced oil viscosity from 11347 mPa·s to 8711 mPa·s at 50 °C. The presence of catalyst and solvent can further reduce the oil viscosity to 7348 mPa·s with a higher content of light fractions (saturates and aromatics) and lower content of high-molecular weight fractions (resins and asphaltenes), which means that the degree of in-situ upgrading, and oil quality was improved. All these improved performances make the developed additive (mixture of nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent) a great potential in the field application for improving the efficiency of steam injection. The results of the 4D computed tomography (visualizations) showed a high distribution of the catalytic solution in the porous medium of carbonate rock.



This work presents an effective method for improving the efficiency of steam injection by co-injection of nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent, which not only helps to ease the economy and environmental problems due to excessive cost and huge consumption of fresh water and energy, but also obtain a higher quality produced oil. This has profound significance for heavy oil production as well as subsequent transportation and refinery process.

Regarding the deuterium tracing for both heavy crude oil and its sulfur model compound, the results prove the role of water as hydrogen donor during under catalytic and non-catalytic hydrothermal treatments. The important observations and conclusions about the role of water during catalytic and non-catalytic hydrothermal upgrading and conversion of heavy crude oil and its sulfur model compounds not only enriches the theoretical basis in this area, but also provides a strong support for the use of catalysts for improving in-situ heavy oil upgrading and recovery of unconventional resources including heavy, extra-heavy oil and natural bitumen.

Generally, the presentation will present in detail, the results of the experimental and systematic studies to provide in-depth understanding of catalytic and non-catalytic upgrading of heavy crudes as well as a comprehensive evaluation through case study, deuterium tracing, and hydrothermal conversion of sulfur model compounds.

This work was carried out under the support of the Russian Science Foundation related to the Project № 21-73-30023 dated 17.03.2021.



SYNTHESIS OF MTT TYPE ZEOLITE AS A COMPONENT OF DIESEL FUEL UPGRADING CATALYSTS

Aljajan Y.^{1,2}, Stytsenko V.¹, Rubtsova M.¹, Glotov A.¹

¹⁾ *Russian State University of Oil and Gas (National Research University)- Gubkin University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Moscow, Russia.*

²⁾ *Alfurat University, Department of Petro-processes engineering, Deir Ezzor, Syria.*

Upgrading diesel fuel properties is considered one of crucial tasks in petrochemical industry, and to address this issue, hydroisomerization technology is used to improve the chemical composition of the fuel to meet high quality requirements [1].

Hydroisomerization catalysts are generally categorized as bifunctional catalysts, composed of a metal (performs a dehydrogenation/hydrogenation function) and an acidic support (performs an isomerization function). One of the primary challenges in advancing the hydroisomerization technology is the need for highly effective and selective bifunctional catalysts that can minimize formation of byproducts resulting from hydrocracking [2].

The aim of this work is to prepare ZSM-23 (MTT) zeolite type as a component for diesel fuels upgrading catalyst by seed-assisted method. The effect of synthesis conditions (gel composition, time of crystallization) on crystallinity, textural properties, and acidity of the obtained samples was studied.

It was observed that increasing the crystallization time contributes to formation of the ZSM-23 with higher of crystallinity and BET surface area. The Si/Al ratio was detected to be a vital parameter directing the crystallization process. Thus, at Si/Al < 50 ZSM-5 zeolite was formed. Also, it was noted that increasing the amount of the seeds in the synthesizing gel leads to decrease in acidity.

References

1. Kazakov M. O. et al. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties //Fuel. – 2023. – Т. 344. – С. 128085.
2. Chen Y. et al. Seed-assisted synthesis of ZSM-23 zeolites in the absence of alkali metal ions //Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Т. 252. – С. 146-153.



IN-SITU CARBON DIOXIDE HYDROGENATION USING AQUATHERMOLYSIS CATALYSTS AND SODIUM NANOPARTICLES

**Firdavs Aliev, Oybek Mirzaev, Temurali Kholmurodov,
Sofiya Trubitsina, Alexey Vakhin**
Kazan Federal University

In this study, the experimental results obtained on the utilization of carbon dioxide into the value-added products in reservoir conditions through hydrogenation of CO₂ in the presence of the catalyst nanoparticles - oxides and sulfides of transition metals promoted by sodium nanoparticles are presented. The conversion products of carbon dioxide contribute to the generation of low-molecular n-alkanes that provides upgrading of a heavy oil sample and reduction of its viscosity. The experiments were carried out in a high-pressure and high-temperature reactor with stirrer at a temperature of 300°C and pressure of 95 bar to simulate the carbon dioxide-assisted steam-based enhanced oil recovery techniques. The influence of reaction duration for 24, 48, 72, and 96 hours on the catalytic upgrading of heavy oil sample and utilization of CO₂ was discussed based on the obtained data from the wide analytic methods such as Gas Chromatography-Mass spectroscopy (GC-MS), SARA-analysis, viscosity measurements, FT-IR spectroscopy, EPR and elemental analysis were used to evaluate the upgrading products. Additionally, SEM microscopy and XRD analysis were employed to describe the active form of the catalyst. The results showed an irreversible decrease in oil viscosity from 3931 mPa.s to 1062 mPa.s measured at a temperature of 20°C and a shear rate of 1.55 s⁻¹. The content of light fractions composed of saturated and aromatic hydrocarbons in upgraded crude oil increased up to 33 wt.%. The IR spectra showed the changes in the functional groups of upgraded crude oil. The elemental composition of oil shows a decrease in the mass content of sulfur and an increase in the content of hydrogen. Moreover, the H/C ratio of crude oil was increased from 1.32 to 1.96 after the catalytic hydrogenation of carbon dioxide and upgrading process. The content of the saturates and the relative content of C₂₁-C₃₄ n-alkanes after the catalytic hydrogenation of carbon dioxide for 72 hours was increased two times compared to the non-catalytic upgrading process. Thus, the obtained modified catalysts in-situ can significantly increase the carbon dioxide utilization degree and upgrade the heavy oil in the reservoir formations.

ПЕРЕРАБОТКА СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Угву Чинеду Кингсли, Петров С.М., Зайцева Е.Г.

*ФГАОУ ВО Казанский Федеральный Университет,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*

По оценкам Международного энергетического агентства, геологические запасы традиционных нефтяных углеводородов на планете составляют почти 10 трлн баррелей, такое же количество нетрадиционных углеводородов. Мировые запасы сверхвязких нефтей оцениваются более чем в 5,5 трлн баррелей.

Целью работы является исследование влияния комплексной добавки и термобарических параметров водного флюида на состав и свойства продуктов облагораживания сверхвязкой нефти (СВН) Ашальчинского месторождения.

Объектом исследования служила сверхвязкая нефть Ашальчинского месторождения, ее запасы составляют 10,2 млн т и являются рентабельными для промышленной разработки. Суточная добыча СВН на месторождении составляет более 500 т.

Эксперименты по облагораживанию сверхвязкой нефти проводили в закрытом реакторе периодического действия. Лабораторная установка представляла собой реакторный блок, который состоял непосредственно из самого реактора R-101 (автоклав) объемом 200 мл, три термопары, манометр с вентилем тонкой регулировки для отбора газа.

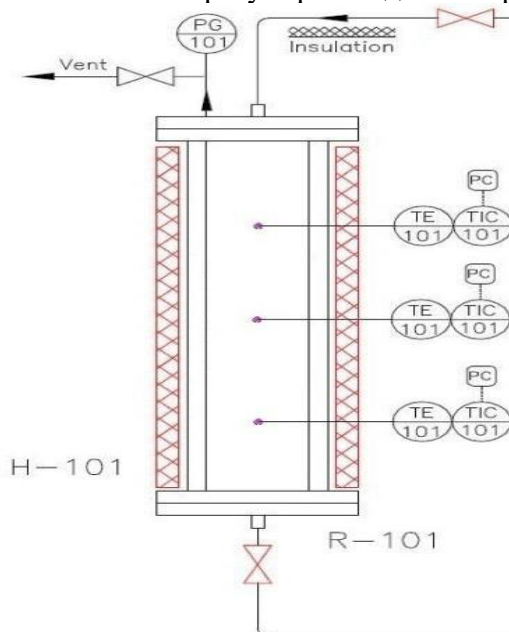


Рисунок 1 – Схема реакторного блока.

Состав СВН и продуктов ее облагораживания изучался методами жидкостно-адсорбционной и газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектроскопии, термического анализа. Их реологические свойства исследовались на ротационном вискозиметре. Твердые продукты облагораживания изучались с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализа, а также электронной сканирующей микроскопии.

Таблица 1 - Состав исходной СВН и продуктов переработки

Эксперимент, №	Фракционный состав, % мас.			Групповой состав, % мас.				Содержание серы и азота, % мас.	
	н.к. – 200 °С	200– 350 °С	выше 350 °С	УВ (масел)	ПА. УВ	С	А	S	N
Исх. СВН	6,5	18,8	74,7	40,8	13,7	37,8	7,7	2,8	0,4
1. 360 °С, 4 МПа	9,5	17,6	72,9	53,7	13,3	25,9	7,1	1,4	0,4
2. 360 °С, 21 МПа	11,3	18,8	69,9	61,2	12,9	22,3	3,6	1,8	0,5
3. 420°С, 24 МПа	15,9	19,4	64,7	68,2	5,5	20,8	5,5	1,0	0,5
4. 400 °С, 24 МПа (без воды)	8,1	18,1	73,8	67,9	7,9	13,9	10,3	1,9	0,5

Снижение вязкости продуктов облагораживания обусловлено уменьшением содержания в них смолистых веществ и увеличением количества УВ (масел) согласно данным анализа группового состава (таблица 1). С увеличением напряжения сдвига вязкость СВН и продуктов ее облагораживания закономерно снижается.

На основании данных, полученных в рамках экспериментальных исследований, предложена принципиальная схема сверхкритической флюидной технологии облагораживания СВН Ашальчинского месторождения.

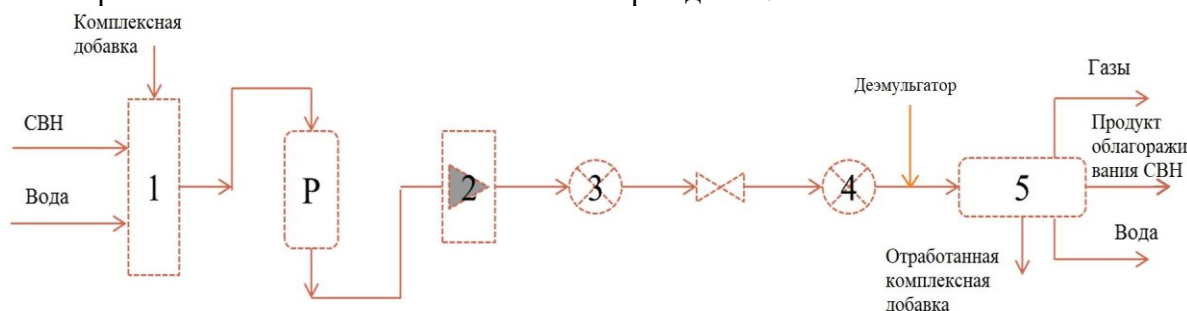


Рисунок 2 – Блок-схема установки облагораживания СВН: 1 – блок смешения, Р – реакторный блок, 2 – блок стабилизации, 3, 4 – теплообменники, 5 – блок разделения

В результате выполненной работы исследовано влияние комплексной добавки и термобарических параметров водного флюида на состав и свойства продуктов облагораживания сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения, установлено, что облагораживание СВН Ашальчинского месторождения в присутствии водного флюида при температуре 360 °С и давлении 21 МПа снижает содержание асфальтенов в продукте на 53 % отн. по сравнению с исходной СВН. Повышение температуры и давления процесса до 420 °С и 24 МПа приводит к деструкции смолисто-асфальтеновых и полиароматических компонентов с увеличением выхода светлых фракций до 35,3 % мас., десульфуризации и снижению вязкости.

Научный руководитель: к.н., доц. КФУ/Институт Геологии и нефтегазовых технологий. Болотов А.В.