



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

10 -11 October, 2024
Kazan Federal University



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

(с международным участием) при поддержке РНФ

10 -11 октября 2024 г.,
Казанский федеральный университет,
г. Казань

CONTENT

EXHAUSTIVE KINETIC STUDY FOR THE HEAVY CRUDE OIL UPGRADING USING SUPERCRITICAL WATER <i>Guillermo Félix, Richard Djimasbe, Alexis Tirado, Mikhail A. Varfolomeev, and Jorge Ancheyta</i>	5
ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ОБВОДНЁННОГО МОДЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ <i>Мустакимова Е.А., Вутолкина А.В.</i>	7
НОВЫЙ ПОДХОД К СВЕРХБЫСТРОМУ ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ ОБЕССЕРИВАНИЮ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <i>Мустакимов Р.Э., Арзяева Н.В., Акопян А.В.</i>	9
KINETIC MODELING OF HEAVY OIL AQUATHERMOLYSIS FOR DIVERSE CATALYTIC AND HYDROGEN DONOR SYSTEMS <i>Alexis Tirado, Guillermo Félix, Mikhail A. Varfolomeev, Jorge Ancheyta</i>	10
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ АКВАТЕРМОЛИЗА НА СРЕЛОВОМСКОМ И АКСЕНОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Али Мохаммед Омар Нассер, Мухаматдинов И.И., Маланий С.Я., Волков Д.А.</i>	11
INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PERFORMANCE OF A HIERARCHICAL PT/ZSM-23 CATALYST IN N-HEXADECANE HYDROISOMERIZATION <i>Aljajan Y., Zatsopina L., Rubtsova M., Stytsenko V., Glotov A.</i>	12
A COMPREHENSIVE EVALUATION DEUTERIUM TRACING STUDY FOR A DEEP INSIGHTS INTO CATALYTIC UPGRADING OF HEAVY CRUDE OIL <i>Ameen A. Al-Muntasera, Muneer A. Suwaid, Anastasia N. Mikhailova, Aliia N. Khamieva, Xiaodong Zhou, Ali B. Al-Farttusi, Ismail khelil, Elina B. Isaeva, Bulat I. Gareev, Ismail khelil, Shadi A. Saeed, Mohammed Hail Hakimi, Mikhail A. Varfolomeev</i>	13
ОБРАБОТКА ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ <i>Козырев Н.А., Милютин В.А.</i>	14
HYDROTHERMAL CONVERSION OF HEAVY OIL: STUDY OF SULFUR-CONTAINING MODEL COMPOUNDS <i>Zhou Xiaodong, Ameen A. Al-Muntasera, Mikhail A. Varfolomeev, Shadi A. Saeed, Muneer A. Suwaid, Richard Djimasbe</i>	15

ПОВЫШЕНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ НЕФТИ ВЫСОКОЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТ С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА	16
<i>Араш Таджик, Вахин А.В.</i>	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОЛГО- УРАЛЬСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	17
<i>Онищенко Я.В., Вахин А.В.</i>	
CATALYZING THE SEARCH FOR CATALYSTS IN THE ERA OF AI	18
<i>Hadi Mohammadi, Sadegh Kaviani</i>	



EXHAUSTIVE KINETIC STUDY FOR THE HEAVY CRUDE OIL UPGRADING USING SUPERCRITICAL WATER

Guillermo Félix^{1,2,*}, Richard Djimasbe¹, Alexis Tirado^{1,2}, Mikhail A. Varfolomeev¹, and Jorge Ancheyta^{1,3,4}

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

⁴*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Zacatenco, Mexico City, 07738, Mexico.*

E-mail: memo_felix12@hotmail.com

The large reserves of heavy crude oils led to these unconventional hydrocarbons as an excellent option as a source of high-value fuels to supply the future energy demand [1,2]. Nonetheless, these compounds are difficult to transform into lighter fractions, and reduce the effectiveness of the catalysts commonly employed, so that not all available technologies for crude oil recovery and upgrading can be applied [3,4]. The SCW technology is novel, thus a deep understanding of the performed phenomena under these conditions is required. A suitable option to carry out this assignment is kinetic modeling, which is usually used to accurately represent the reactions between the involved compounds [5,6].

The lack of proper kinetic models for the supercritical water application to heavy crude oil upgrading is the driving force of this work, which focuses on the detailed kinetic study for Ashalcha heavy crude oil upgrading at SCW conditions, employing three reaction schemes based on the reactions of SARA, gas, and coke fractions. Additionally, new reaction pathways between the involved lumps are proposed. Therefore, experiments for heavy oil conversion were conducted in a batch reactor at supercritical water conditions (380–420 °C and 15–120 min).

The first-order reaction appropriately illustrates the transformation of asphaltenes at SCW conditions. According to sensitivity and statistical analyses, the obtained kinetic parameters are optimal and were properly estimated. It is corroborated that although hydrolysis reactions (ion mechanism) are carried out at SCW conditions, the main reaction mechanism is the production of free radicals, enhancing the decomposition and condensation reactions. The principal precursors of light fractions are resin molecules throughout the in-series reactions (resins → aromatics → saturates) due to the low composition of asphaltenes within Ashalcha heavy crude oil. Nonetheless, the opposite (agglomeration) in-series reactions are also improved, displaying large rates at higher temperatures. The conversion of heavy fractions into lighter compounds is preferably carried out by ring-opening reactions rather than dealkylation according to the estimated kinetic parameters. The higher yield of light fractions is achieved at 380 °C since over 400 °C the coke and gas formation is promoted due to condensation, dehydrogenation, and secondary cracking reactions.

References

- [1]Gomaa S, Salem KG, El-hoshoudy AN. Enhanced heavy and extra heavy oil recovery: Current status and new trends. *Petroleum* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2023.10.001>.
- [2]Félix G, Trejo F, Ancheyta J. Modeling the Kinetics of Hydrocracking of Heavy Oil with Mineral Catalyst. *Mathematical Modeling of Complex Reaction Systems in the Oil and Gas Industry*. 1st ed, New Jersey: John Wiley & Sons; 2024, p. 1–55.
- [3]Dong X, Liu H, Chen Z, Wu K, Lu N, Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection. *Appl Energy* 2019;239:1190–211. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>.



- [4] Tirado A, Félix G, Trejo F, Varfolomeev MA, Yuan C, Nurgaliev DK, et al. Properties of heavy and extra-heavy crude oils. *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. 1st ed, New Jersey: John Wiley & Sons; 2023, p. 1–38. <https://doi.org/10.1002/9781119871507.ch1>.
- [5] Tirado A, Félix G, Varfolomeev MA, Yuan C, Ancheyta J. Definition of reaction pathways for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy crude oil. *Fuel* 2023;333:126345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126345>.
- [6] Félix G, Tirado A, Al-Muntaser A, Varfolomeev MA, Yuan C, Ancheyta J. Catalytic mechanism and kinetics. *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. 1st ed, New Jersey: John Wiley & Sons; 2023, p. 309–81. <https://doi.org/10.1002/9781119871507.ch7>.



ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ОБВОДНЁННОГО МОДЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Мустакимова Е.А., Вутолкина А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия*

E-mail: rosmari21@mail.ru

В настоящее время наблюдается устойчивый тренд на повышение глубины добычи нефти, связанный с ростом спроса на ископаемые источники, топливо и продукты вторичной нефтепереработки. Качество добываемой нефти ухудшается, -- повышается его вязкость и количество ароматических и гетероатомных полициклических соединений, а вместе с тем происходит ужесточение экологических стандартов, поэтому требуется разработка более эффективных катализаторов и технологий для переработки сырья. Гидроочистка – один из ключевых процессов нефтепереработки, направленный на снижение содержания сернистых и ароматических соединений. Однако для переработки тяжелого, высоковязкого сырья с большим количеством полиароматических и гетероатомных пространственно затрудненных соединений необходимо ужесточать условия процесса переработки. Это, в свою очередь, сокращает срок службы катализаторов и приводит к преждевременному износу технологического оборудования.

Одним из подходов для снижения вязкости и облагораживания нефти при ее добыче является каталитический акватермолиз. В процессе акватермолиза происходит разрыв С-С, С-S и других типов связей, что позволяет снизить концентрацию полиароматических соединений, тем самым понизить вязкость сырья и не прибегать к ужесточению условий процессов при дальнейшей переработке. Однако, акватермолиз неразрывно связан с проблемой удаления воды из сырья. Удаление воды из нефти как отдельная стадия переработки сырья – трудоемкий процесс, поэтому интерес представляют подходы, которые основаны на химических реакциях превращения воды – например, реакция водяного газа. Совмещение подхода акватермолиза и реакции водяного газа (WSGR) позволит использовать воду в переработке не только как источник пара, но и в качестве реагента для получения водорода *in situ* и дальнейшего гидрооблагораживания нефтяного сырья.

В последние несколько десятилетий в качестве альтернативы классическим нанесенным системам рассматриваются дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов: Ni, Co, Mo, W [1]. Катализаторы на основе молибдена также проявляют активность в реакции водяного газа, что позволяет их рассматривать в предложенной системе с водяным паром и CO [2]. Среди преимуществ ненанесенных катализаторов – высокая дисперсность активного компонента, большая удельная поверхность, способность переносить «активный» водород и устойчивость к дезактивации.

В работе исследованы каталитические свойства дисперсных Ni-Mo сульфидных систем, образующихся *in situ* при разложении-сульфидировании маслорастворимых предшественников, в облагораживании обводненного модельного сырья, содержащего химические структурные элементы компонентов нефтей, и тяжелых нефтяных фракций в условиях реакции водяного газа. Модельное сырье представляет собой смесь трудноудаляемых ароматических (2-метилнафталин) и сероорганических (бензо- и дибензотиофены) соединений. Исследованы особенности гидрогенизационного превращения отдельных компонентов, их взаимное влияние при совместном присутствии в составе модельного сырья в зависимости от источника водорода, массового содержания воды и давления монооксида углерода в интервале температур 340-420 °С. Установлено, что при



температуре 400 °С, давлении 5 МПа, исходном соотношении компонентов в составе модельного сырья 1:1 за 6 часов метилнафталин достигает максимальной конверсии 34%, а конверсия дибензотиофена достигает 12 % и сохраняется в интервале 380-400 °С. Изучено влияние реакционной среды и состава сырья на эффективность удаления серы. Измерено содержание серы, получен структурно-групповой и фракционный состав для вакуумного газойля в зависимости от условий проведения процесса очистки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022, <https://rscf.ru/project/24-79-10022/>

Список литературы:

1. Baigildin I.G., Izergina E.A., Talanova M.Yu., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Vutolkina A.V. Hydrogen separation from gas mixtures by its chemical storage via hydrogenation of aromatic compounds over dispersed Ni-Mo-sulfide catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63. P. 674-682.
2. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., et al. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via *in situ* produced H₂ under Water gas shift conditions // *Applied Catalysis B: Env.* 2021. V.282. A. 119616.



НОВЫЙ ПОДХОД К СВЕРХБЫСТРОМУ ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ ОБЕССЕРИВАНИЮ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мустакимов Р.Э., Арзяева Н.В., Акопян А.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail robert.mustakimov.ch@gmail.com*

Удаление сернистых соединений из тяжелых нефтей – одно из ключевых направлений современной нефтепереработки. Увеличение доли запасов трудноизвлекаемых нефтей вынуждает нефтехимические компании переходить к разработке месторождений «тяжелой нефти» с высоким содержанием сераорганических соединений. Учитывая, что соединения серы образуют наиболее токсичные продукты при сгорании моторных топлив, особое внимание уделяется снижению содержания серы до минимума во всех видах топлив для двигателей внутреннего сгорания, что приводит к совершенствованию методов обессеривания, включая традиционные водородные и альтернативные безводородные подходы, такие как окислительное обессеривание. Процесс вызывает интерес из-за своих преимуществ: низкие температуры и давление, невысокие капитальные затраты и высокая селективность. Это открывает возможности для применения на малых нефтеперерабатывающих заводах. Процесс позволяет переводить сераорганические соединения в легкоизвлекаемые сульфоксиды и сульфоны.

В работе [1] представлены простые и высокоэффективные катализаторы, полученные путем модификации оксида алюминия серной кислотой и оксидом молибдена. Каталитические системы были использованы в процессе окислительного обессеривания модельных и реальных дизельных топлив. Последовательность модификации носителя существенно влияет как на химический состав, так и на кислотность катализатора. При установлении корреляции между кислотными свойствами и содержанием активных частиц оксида молибдена показано, что решающим фактором, влияющим на активность катализатора, является количество кислотных центров, ответственных за координацию серосодержащих субстратов. Катализаторы были охарактеризованы методами РФА, адсорбции-десорбции азота, СЭМ, ПЭМ, температурно-программируемой десорбции аммиака и рентгенофлуоресцентного анализа. В оптимальных условиях 1,0 мас. % катализатора, молярном соотношении $H_2O_2/S = 4:1$ и $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ полное окисление дибензотиофена (500 ppm S) в модельной смеси происходило всего за 5 мин. Продемонстрирована 99,9% эффективность синтезированного катализатора S/Mo/Al₂O₃ в двухстадийном процессе окислительного обессеривания реального дизельного топлива (5 мас. % катализатора, молярное соотношение $H_2O_2/S = 2:1$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$).

Простота синтеза катализатора, использование промышленно доступных компонентов в сочетании с высокой эффективностью при окислении как модельных, так и реальных топлив, а также высокая стабильность и возможность многократного использования катализатора вносят существенный вклад в развитие метода окислительного обессеривания и позволят перейти к масштабированию и практической реализации данного метода.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья» № 121031300092-6

Список литературы:

1. Akopyan A. V., Arzyaeva N. V., Mustakimov R.E., and Vutolkina A. V. New Approach to Ultrafast Oxidative Desulfurization in the Presence of Sulfated Alumina-Based Catalysts // Energy and Fuels. 2024.



KINETIC MODELING OF HEAVY OIL AQUATHERMOLYSIS FOR DIVERSE CATALYTIC AND HYDROGEN DONOR SYSTEMS

Alexis Tirado^{1,2}, Guillermo Félix^{1,2}, Mikhail A. Varfolomeev¹, Jorge Ancheyta^{1,3}

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

E-mail: ATirado.Kota@kpfu.ru

Enhanced oil recovery technologies, especially steam injection, are the most applied methods for the recovery and upgrading of heavy crude oil resources, where the application of some catalysts and solvents has allowed for increasing significantly the recovery factor. The development of kinetic studies provides essential insights to analyze the behavior of reaction systems of these processes, being indispensable for further numerical reservoir simulations capable of predicting the upgrading degree of the heavy crude oil properties at reservoir conditions. In this study, the influence of diverse catalysts and a hydrogen donor on the aquathermolysis of heavy crude oil was studied by developing compressive kinetic models.

A series of aquathermolysis experiments were conducted using a heavy crude oil sample from the Ashal'cha oil field under the temperature range of 250-300 °C and periods of up to 72 hours. Two oil-soluble catalyst precursors based on Copper oleate and Nickel stearate were evaluated. Furthermore, decalin was used as a hydrogen donor. Diverse kinetic models were developed to perform a comprehensive analysis of the influence of the catalysts and hydrogen donor on the aquathermolysis of heavy crude oil, considering each possible reaction pathway among the five pseudocomponents with 13 kinetic coefficients. The mass balance for the reaction scheme is represented by a system of ordinary differential equations concerning the reaction time and yield of each pseudocomponent.

For the experiments performed, similar behaviors with decalin in the absence and presence of Ni- and Cu- based catalysts were observed. This indicates that the catalyst precursor and decalin improve the hydrogenation of aromatic molecules and increase the production of low-molecular weight compounds.

The kinetic coefficients obtained for the diverse reaction systems indicate an adequate agreement of the calculated yields concerning the experimental data, providing average absolute error values lower than 5% for each system.

The developed kinetic model adequately predicts the experimental behavior of the SARA fractions and the reaction gas with average absolute error values lower than 5% for the different operating conditions studied.

The calculated kinetic parameters provide the minimum difference between the experimental and the predicted data with adequate trends concerning the reaction scheme used.

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



РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ АКВАТЕРМОЛИЗА НА СТРЕЛОВСКОМ И АКСЕНОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

Али Мохаммед Омар Нассер¹, Мухаматдинов И.И.², Маланий С.Я.³, Волков Д.А.³

¹Аспирант 2 года, ²Старший научный сотрудник, к.т.н, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Российская Федерация

³ООО «Лукойл-Инжиниринг», г. Москва, Российская Федерация

В работе приведены результаты исследования по применению катализаторов внутрипластового акватермолиза совместно с закачкой теплоносителя на Стреловском месторождении. Технология основана на использовании специальной каталитической композиции, которая взаимодействует с пластовой нефтью и способствует конверсии смолисто-асфальтеновых веществ.

Для оценки эффективности применения катализаторов акватермолиза, совмещенной с закачкой теплоносителя была проведена серия исследований. В ходе этих исследований изучались физико-химические свойства нефти до и после обработки, включая: вязкостно-температурные характеристики, содержание различных углеводородных фракций (насыщенных УВ, ароматических УВ, смол и асфальтенов) в нефти и температура застывания.

Исследования подтверждают, что технология внутрипластового акватермолиза с применением катализаторов обладает значительным потенциалом для повышения эффективности добычи нефти, особенно на месторождениях с высоковязкими парафинистыми нефтями, таких как Стреловское.

Ключевым фактором успеха является способность катализаторов преобразовывать тяжелые фракции нефти (смолы и асфальтены) в более легкие компоненты, что приводит к ряду позитивных изменений:

- Снижение вязкости: Вязкость нефти существенно снижается в 10 раз, измеренного при 10 °С. Это связано с разрушением парафиновых структур, которые увеличивают вязкость при низких температурах.
- Изменение группового состава: наблюдается увеличение содержания насыщенных и ароматических углеводородов, а также значительное снижение содержания асфальтенов и смол.
- Снижение температуры застывания: Температура застывания нефти понижается, что указывает на разрушение парафиновых структур под действием катализатора.

Эти изменения свидетельствуют о том, что термокаталитическое воздействие способствует крекингу тяжелых молекул с образованием более легких фракций, улучшая текучесть нефти и повышая ее качество. Полученные результаты открывают новые возможности для оптимизации разработки месторождений с высоковязкой нефтью, способствуя увеличению добычи и повышению рентабельности.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Список литературы:

1. Mukhamatdinov I.I., Ali M.O.N., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin A.V., Tsvetkov S.V., Malaniy S.Ya., Protsenko A.N. Optimization of thermal steam treatment technology applied to Strelovskoye field using aquathermolysis catalysts // Fuel. – 2024. – V.359. – 130389.
2. Маланий С.Я., Славкина О.В., Рязанов А.А., Сенников Н.Ю., Ахметов А.А., Цветков С.В., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В., Иванова А.А. Применение технологии каталитического



акватермолиза на Стреловском месторождении Самарской области // Нефтяное Хозяйство. - 2022. - №12. - С. 118-121.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PERFORMANCE OF A HIERARCHICAL PT/ZSM-23 CATALYST IN N-HEXADECANE HYDROISOMERIZATION

Aljajan Y.^{1,2}, Zatsepina L.¹, Rubtsova M.¹, Stytsenko V.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.*

Hydroisomerization of n-alkanes presents a valuable approach for increasing the technical and economic viability of hydrocarbon fuels and energy resources. By controlling the branching of n-alkane chains present in petroleum fractions, it is possible to enhance the quality of middle distillates and heavy fractions which results in notable improvement of such low-temperature properties as pour point, cold filter plugging point and viscosity index. A crucial challenge in improving hydroisomerization technology is the design of highly efficient and selective bifunctional catalysts that can significantly reduce the formation of unwanted byproducts from hydrocracking [1].

The goal of this research is to investigate the performance of Pt/ZSM-23 catalysts in hydroisomerization of n-hexadecane. The effect of reaction conditions (temperature and H₂/n-C₁₆ ratio) were examined, along with observing the stability of the catalyst activity. The ZSM-23 zeolite with Si/Al = 50 mol. was prepared by seed-assisted approach. The catalyst was prepared by wet impregnation to get 0.5% wt. Pt content. The catalyst performance in n-hexadecane hydroisomerization reaction was studied a fixed-bed flow-type reactor at T = 270–340 °C, WHSV = 2–6 h⁻¹ and H₂/n-C₁₆ = 540 nL/L. The obtained hydrocarbon product was analyzed with a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID).

The results show that the reaction temperature significantly influences conversion and selectivity. At temperature above 320 °C the conversion achieved 98%, while the selectivity favored the middle range of temperature T=290–310 °C. Also, low WHSV values led to an improved activity at lower temperatures, along with a higher Mono- /Multi-isomers ratios (~56). The prepared bifunctional catalyst reveals an excellent stability, with conservation of more than 85% of its activity after more than 80 h time-on-stream.

References

1. Aljajan, Yamen, et al. "Hydroisomerization catalysts for high-quality diesel fuel production." *Catalysts* 13.10 (2023): 1363.



A COMPREHENSIVE EVALUATION DEUTERIUM TRACING STUDY FOR A DEEP INSIGHTS INTO CATALYTIC UPGRADING OF HEAVY CRUDE OIL
Ameen A. Al-Muntaser^{a,*}, Muneer A. Suwaid^a, Anastasia N. Mikhailova^a, Aliia N. Khamieva^a, Xiaodong Zhou^a, Ali B. Al-Farttusi^a, Ismail khelil^a, Elina B. Isaeva^a, Bulat I. Gareev^a, Ismail khelil^a, Shadi A. Saeed^a, Mohammed Hail Hakimi^a, Mikhail A. Varfolomeev^a

^a*Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia*
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, evaluated the effectiveness of a mixture of nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent as additives for steam injection. The study used crushed rock from a Cuban oilfield and analyzed the catalytic performance and recovery performance of the mixture using a steam-tube. The distribution of composition in the oil-saturated core was estimated using a 4D computed tomography technique.

The presence of a proposed catalytic composition improved the upgrading and recovery of high-sulfur extra-heavy crude oil in steam tube experiments. The addition of a nickel-based oil-soluble catalyst and multicomponent hydrogen-donor solvent resulted in a 28% higher oil recovery compared to steam injection without additive. Production started earlier and was faster, while also reducing oil viscosity. The presence of the catalyst and solvent improved in-situ upgrading and oil quality. 4D computed tomography showed a high distribution of the catalytic solution in the porous medium of carbonate rock.

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 results of the experimental and systematic studies provided in-depth the main 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.



ОБРАБОТКА ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Козырев Н. А., Милютина В. А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Тяжелая нефть представляет углеводородную смесь с высокой вязкостью и плотностью, что делает добычу весьма сложным. Доля тяжелой нефти в мире составляет около 70% от остаточных запасов.[1] Поэтому добыче и повышению нефтеотдачи тяжелой нефти уделяют особое внимание. Одним из видов осложнений, выделяющееся при выработке нефти залежи является асфалисто-смолистые парафинистые отложения. Для предотвращения АСПО необходимо держать температуру нефти выше температуры образования отложений, а для их удаления – повысить температуру. Поэтому термический способ удаления АСПО является одним из популярных методов.

Термогазохимическое воздействие способно решить две вышеперечисленные проблемы – повышение нефтеотдачи тяжелой нефти и удаление АСПО. Метод основан на взаимодействии двух неорганических эквимоллярных солей, в результате которого повышается температура и давление. Метод является относительно дешевым ввиду низкой стоимости реагентов.

Помимо термического метода воздействия на АСПО существует несколько видов воздействия, одно из которых – добавление поверхностно-активных веществ. ПАВ выступает в роли ингибитора выпадения отложений. В этом случае кольматант не будет прилипать к стенкам породы и/или оборудования, а будет образовывать эмульсионную жидкость. [2] Комбинирование термогазохимического раствора с ПАВ даст дополнительный эффект удаления отложений,

В данной работе представлена оценка применения термогазохимического воздействия с ПАВ по удалению АСПО в тяжелой нефти Ашальчинского месторождения.

Список литературы:

1. Qi Li, Lingfei Liu, Dejun Sun, Zhenghe Xu. Recent advances in switchable surfactants for heavy oil production: A review – Energy Geoscience, Vol 5, Issue 4.
2. Tamer Al-Shboul, Farad Sagala, Nashaat N. Nassar. Role of surfactants, polymers, nanoparticles, and its combination in inhibition of wax deposition and precipitation: A review – Advances in Colloid and Interface Science 2023, Vol 315



HYDROTHERMAL CONVERSION OF HEAVY OIL: STUDY OF SULFUR-CONTAINING MODEL COMPOUNDS

Zhou Xiaodong, Ameen A. Al-Muntaser^a, Mikhail A. Varfolomeev, Shadi A. Saeed, Muneer A. Suwaid, Richard Djimasbe

Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia

With the continuous development of the global economy, the demand for oil around the world is increasing, and the continuous reduction of conventional oil resources has forced people to focus on heavy oil. Heavy oil is widely distributed in the world, but the high viscosity (Viscosity more than 50mPa·s) makes it difficult to develop heavy oil reservoirs using conventional methods. The main development method at present is steam stimulation. Clark, Hyne, et al. found that a series of hydrothermal reactions will occur when heavy oil comes into contact with steam at a temperature of 250-300°C, including polymerization, organic sulfur cracking, water gas conversion, etc. It can permanently reduce the viscosity of heavy oil, which is beneficial to the development, this hydrothermal cracking process of heavy oil is also called aquathermolysis or hydrothermal decomposition (HTD).

In this study, based on previous studies on heavy oil, different sulfur-containing model compounds were selected (Dibenzyl sulfide (DBS), dibenzothiophene (DBT), Benzothiophene (BT), diphenyl sulfide (DphS), Benzyl phenyl sulfide (BphS),) to study the hydrothermal conversion characteristics of the model compounds, and the role of water in the hydrothermal conversion of the model compounds was studied by isotope technology.

The following conclusions can be obtained from the results:

- 1) Sulfur is more active in the aliphatic part (DBS, BphS).
- 2) With an increase in temperature and reaction time, the conversion of sulfur-containing compounds into DBS increases.
- 3) The conversion of DBS during catalytic hydrothermal conversion at 300 °C and 24 hours is 97.775%.
- 4) The catalyst enhances the deuteration process.
- 5) The introduction of Ni-stearate into the hydrothermal conversion system led to an increase in the degree of conversion as a whole.
- 6) The presence of hydrogen sulfide (H₂S) in the released gases and its increase under catalytic hydrothermal conditions confirmed the degree of hydrodesulfurization.
- 7) The results of isotope analysis confirmed that water as the main agent in hydrothermal conversion acts as an environmentally friendly and environmentally friendly source of hydrogen (hydrogen donor).
- 8) The results of isotope analysis of liquid and gas products indicate that deuterium (²H or D) in D₂O enters the reflected product, replacing protium (¹H), and the addition of a catalyst can cause more deuterium substitutions.

Overall, the important observations and conclusions about the role of oil-soluble catalyst in the processes of catalytic and non-catalytic hydrothermal conversion of model sulfur compounds not only enrich the theoretical basis in this area, but also provide a convincing justification for the use of catalytic systems for upgrading heavy oil (in-situ) and the extraction of unconventional resources, including heavy, extra-heavy oil and natural bitumen, as well as shale oil containing such 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



ПОВЫШЕНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ НЕФТИ ВЫСОКОЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТ С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА

Араш Таджик, Вахин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Проведен анализ современного уровня развития и новых технологий применения методов микроволнового воздействия на углеводородное сырье с использованием наночастиц магнетита. Влияние различных микроволновых частот на состав нефти также было подробно проанализировано отдельно. Данные этого исследования показывают, что фракции тяжелой нефти SARA и их химический состав существенно изменяются под воздействием микроволнового излучения в присутствии наночастиц оксида железа. Этот эффект был подробно изучен в настоящем исследовании. Полученные данные не только показали, что использование наноразмерного магнетита улучшает применение микроволнового излучения в результате его поглощения и высвобождения тепловой энергии, но и то, что эти наночастицы обладают каталитической способностью разрывать связи углерод-гетероатом в составе молекул смол и асфальтенов. Настоящее исследование показало, что общее снижение асфальтенов или смол не всегда адекватно описывает критические изменения в составе асфальтенов. Также было обнаружено, что подвижность асфальтенов сильно зависит от разрыва связей углерод-гетероатом, где даже небольшая фракция может привести к ее значительному увеличению. Кроме того, это исследование предоставило дополнительные доказательства превращения асфальтенов в легкие ароматические соединения, такие как алкилбензолы, нафталины и фенантрены, которые были зафиксированы в составе ароматической фракции. Результаты анализа SARA показали, что количество асфальтенов резко уменьшается с уменьшением частоты излучения. Так, для образца 1,6 ГГц по сравнению с исходной нефтью количество асфальтенов было получено с 12,01 мас.% до 6,36 мас.%. Примечательным было увеличение значения смолы для всех трех обработанных образцов, и максимальный рост был достигнут для частоты 2,5 ГГц. Это увеличение может указывать на преобразование высокомолекулярных соединений в низкомолекулярные соединения. Вязкость также показала тенденцию к снижению с уменьшением частоты, так что наибольшее снижение было связано с 1,6 ГГц с 39,85%. Согласно мицеллярной теории физической структуры сырой нефти, смолы подобны ремням, которые подвешивают мицеллы асфальтенов и образуют коллоидную фазу. Наиболее эффективная частота для создания стабильного коллоида между асфальтенами и смолами на основе соотношения Res/As была для 2 ГГц. Кроме того, при исследовании насыщенных соединений методом ГХ–МС изоалканы преобладали над n-алканами, что, вероятно, связано с отделением алифатических заместителей от асфальтеновых цепей.

Список литературы:

1. Vakhin, A.V.; Khelkhal, M.A.; Mukhamatdinov, I.I.; Mukhamatdinova, R.E.; Tajik, A.; Slavkina, O.V.; Malaniy, S.Y.; Gafurov, M.R.; Nasybullin, A.R.; Morozov, O.G. Changes in Heavy Oil Saturates and Aromatics in the Presence of Microwave Radiation and Iron-Based Nanoparticles. *Catalysts* 2022, 12, 514. <https://doi.org/10.3390/catal12050514>
2. Tajik, Arash, et al. "Investigating the effect of microwave radiation at different frequencies on improving the quality of heavy oil." *Fuel* 375 (2024): 132547.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Онищенко Я.В., Вахин А.В.

*Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет,
Казань 420008, Россия.*

E-mail: yaroslav.onishchenko.1991@mail.ru

В отечественной и в большей степени зарубежной информации в числе наиболее перспективных технологий освоения горючих сланцев рассматривается внутрислоевогорение, основанное на интенсивном окислении части органического вещества.

Лабораторное моделирование термического преобразования органического вещества проводилось в реакторе-автоклаве высокого давления. Температурный диапазон эксперимента составлял 200-500 °С с шагом 50 °С, давление 100 атм, продолжительность воздействия 24 ч. В систему была добавлена вода 10% (масс.) от массы породы.

Общее количество газов увеличивается с ростом температуры от 0,37 г при 200 °С до 8,142 г при 500 °С. Образование сероводорода при температурах выше 300 °С свидетельствует о деструкции сульфидных и дисульфидных связей керогена и гетероатомных соединений, входящих в битумоид.

После проведения экспериментов в автоклаве изменяется содержание битумоидов и их групповой состав. Массовая доля исходного битумоида 2,0398 %масс. При увеличении температуры эксперимента содержание битумоида увеличивается, и достигает своего максимального значения 4,4444 %масс. при 300 °С.

При температуре 250-300 из керогена выделяются преимущественно высокомолекулярные гетероатомные (N, S, O) – соединения, представленные в составе битумоидов фракциями смол и асфальтенов. При увеличении температуры до 500 °С происходит кардинальное изменение группового состава битумоидов. Содержание насыщенных УВ резко увеличивается после эксперимента 400 °С, количество смол и асфальтенов, напротив, снижается: в дальнейшем с повышением температуры асфальтены отсутствуют.

После проведения экспериментов в автоклаве на спектрах ЯМР постепенно снижается интенсивность сигналов в области алифатического углерода и при температуре 450 °С в данной области сигнал отсутствует.

Добавление в систему (керна, вода) катализаторов способствует увеличению выхода нефти и газа. 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.

Литература

- [1] Vandenbroucke, M. Kerogen origin, evolution and structure / M. Vandenbroucke, C. Largeau // Organic geochemistry. – 2007. – V. 38. – P.719-833.
- [2] Burdelnaya, N. Experimental study of kerogen maturation by solid-state ¹³C NMR spectroscopy / N. Burdelnaya, D. Bushnev, M. Mokeev, A. Dobrodumov // Fuel. – 2014 (118). – PP. 308-315.



CATALYZING THE SEARCH FOR CATALYSTS IN THE ERA OF AI

Hadi Mohammadi*, Sadegh Kaviani

Lead Research Associate of the Laboratory of Computer Design of New Materials and Machine Learning (LCDNMML), Institute of Physics, Kazan Federal University

Hadimohammadi13@gmail.com

This work investigates the transition in catalyst design from traditional trial-and-error methods to a more predictive, systematic, data-driven approach. Previously, catalyst development relied heavily on extensive trial and error, which was both labor-intensive and inefficient. The field of physical chemistry has experienced a transformative shift with the advent of Density Functional Theory (DFT), a branch of computational chemistry. DFT enables the prediction of catalytic performance based on factors such as surface interactions and electronic structures. This presentation emphasizes the significance of DFT in simulating complex chemical systems and understanding molecular behavior at the atomic level. Additionally, it explores the increasing role of Machine Learning (ML) in accelerating catalyst discovery. ML can streamline the design process by optimizing catalyst selection and predicting material properties through the analysis of large datasets. By integrating the precision of DFT with the speed of ML, researchers can effectively design and evaluate new catalysts. This approach not only reduces resource consumption but also enhances time efficiency. The publication outlines practical applications across various industries, including the oil and gas sector. In conclusion, our study highlights how the combination of DFT and ML has the potential to revolutionize the design of sustainable catalysts. This integration positions the field as essential for advancements in materials science and catalysis, as it promotes environmentally friendly processes while expediting discovery.