

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРНОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Носков А.С.¹, Батыгина М.В., Добрынкин Н.М.

¹*Руководитель проекта*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН),
Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru*

Введение

В настоящее время фундаментальные исследования в области интенсификации добычи нефти из глубинных горизонтов приобретают все большее значение. Текущее состояние разработки многих эксплуатируемых в мире нефтяных месторождений характеризуется прогрессирующим снижением отбора нефти и увеличением удельных затрат на тонну добываемой нефти. В подавляющем большинстве стран нефтеотдача пластов не превышает 25-40%. С учетом роста доли нетрадиционного нефтяного сырья (высоковязкие, тяжелые и сверхтяжелые нефти) коэффициент нефтеотдачи пластов имеет тенденцию к снижению. В ходе эксплуатации нефтяных месторождений выделяют три основных этапа. На первом этапе для добычи нефти используется естественная энергия пласта (избыточное давление, энергия растворенного газа и др.). На втором этапе извлечение нефти обеспечивается путем закачки в пласт воды или газа. На третьем этапе для повышения эффективности нефтедобычи используют уже целый спектр методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов: тепловые, газовые, гидродинамические, физические и химические. Наиболее эффективными методами для увеличения нефтеотдачи пластов с традиционной средневязкой нефтью признаны тепловые (прирост коэффициента извлечения нефти на 15-30%) и химические (прирост коэффициента извлечения нефти на 25-35%) методы. Применение же указанных, разработанных к настоящему времени МУН для извлечения высоковязких, тяжелых и сверхтяжелых нефтей оказывается неэффективным. Прежде всего, это касается применения химических МУН (вытеснение нефти растворами полимеров, поверхностно активных веществ и др.). Огромное внимание в развитых странах уделяется совершенствованию существующих и разработке новых методов управления нефтеотдачей пластов. В настоящее время в мире разрабатывается более 300 различных проектов, связанных с методами увеличения нефтеотдачи [1].

Возможным направлением существенного роста величины нефтеотдачи является проведение процессов превращения тяжелой нефти и нетрадиционного углеводородного сырья с использованием катализаторов непосредственно в нефтяных пластах [2 - 4], и/или проведение реакций с большим газовыделением также непосредственно в нефтяных пластах [5, 6]. В этой связи исследования возможности создания высоких технологий на основе таких каталитических с использованием в качестве катализаторов природных материалов - нефтесодержащих пород, базирующиеся на фундаментальных знаниях о физических и химических процессах, протекающих в нефтяных пластах при одновременном тепловом и процессов химическом воздействии, представляется весьма актуальной задачей, особенно необходимой для интенсификации добычи нетрадиционного углеводородного сырья (битуминозных пород) Арктического региона России.

Экспериментальная часть

Элементный состав кернов нефтесодержащих пород различной природы (песчаники, глины, базальты) определен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 фирмы Bruker в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении и методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе VRA-30 с Cr -анодом рентгеновской трубки, площадь их удельной поверхности и объем пор определен по методу БЭТ по однотоочечной адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020).

Измерения каталитической активности образцов в реакциях окисления метана и монооксида углерода выполнены в проточном реакторе при температурах 623-873К, концентрациях компонентов в исходных смесях: метана – 1,0 % об., кислорода -10 % об., монооксида углерода - 0,88 % об., кислорода 1,32 % об., остальное – азот, навеске катализатора – 1 г, объемном расходе смеси 2,4 л/ч, анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции проведен на хроматографе «Кристалл 5000».

Эксперименты по разложению нитрата аммония проведены при температуре 313-363 К в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с обратным холодильником. Рабочий раствор готовили непосредственно перед экспериментом смешением расчетных количеств NH_4NO_3 , HCOOH и HNO_3 в воде. Общий объем раствора составлял 50 мл. Реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки. В ходе экспериментов производили отбор проб рабочего раствора для определения содержания NH_4NO_3 . Текущую концентрацию ионов аммония в рабочих растворах определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 с использованием ионоселективного электрода ЭЛИС – 121 NH_4 . В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ – 1МЗ. Время реакции составляло 5 ч. В качестве катализаторов использовали известный промышленный алюмоплатиновый катализатор риформинга АП-56 (0.56% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также три вида кернов нефтесодержащих пород (песчаник, базальт и глина). Навеска катализатора составляла 0.5 г.

Исследование каталитической активности образцов в отношении реакции гидрокрекинга углеводородных компонентов нефти проведено с использованием в качестве исходного вещества асфальтена (использовали продукт экстракции гудрона АВТ производства ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» с содержанием нерастворимых в н-пентане, но растворимых в толуоле асфальтенов 96% масс.). Опыты проведены в микрореакторной системе Autoclave Engineering (объем реактора – 50 мл, число оборотов магнитного смесителя – регулируемое до 5000 об/мин, материал реактора – химически стойкий сплав Hastelloy® C-276) при давлении водорода 1.0 МПа и температурах 473, 523 и 573 К. Анализ проведен весовым методом, при этом определяли массу фракций: растворимых в толуоле (асфальтены) и н-гептане (мальтены). В качестве катализаторов использовали как собственно образцы кернов природных материалов, так и созданные на их основе образцы нанесенных катализаторов $\text{Fe}/\text{кern-базальт}$, и $\text{Ni}/\text{кern-базальт}$ и $\text{Fe}/\text{кern-глина}$ с содержанием активного компонента 6.0 % масс., приготовленные путем осаждения из неводных растворов соответствующих нитратов с последующей прокалкой и активацией при температуре 773 К.

Результаты и обсуждение

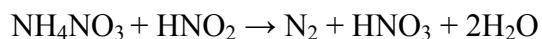
В таблице 1 представлен элементный состав кернов, полученный с использованием рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа, площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и объем пор кернов. Анализ экспериментальных данных по элементному составу позволяет заключить, что образцы кернов представляют собой природные алюмосиликаты с широким набором различных примесей. Так, образцы кернов из базальтов и глин,

характеризуются наличием в их составе значительных количеств оксидов переходных и щелочноземельных элементов: Fe (2,75- 3,3 % масс.), Ti (0,3-0,4 % масс.), Mg (7,2- 1,4 % масс.), и обладают развитой удельной поверхностью (25-15 м²/г), достаточной для осуществления так каталитических реакций на поверхности твердых тел. Образцы кернов-песчаников, напротив, имеют малую удельную поверхность и характеризуются пониженным содержанием таких элементов, как магний, железо, полным отсутствием марганца и церия, соединения которых известны в качестве промоторов каталитической активности для различных каталитических систем. Как оказалось в дальнейшем, эти различия в химическом составе и текстурных характеристиках образцов приводят к существенным различиям каталитической активности кернов как в реакциях превращения углеводородных компонентов нефти, так и в реакции жидкофазного разложения нитрата аммония.

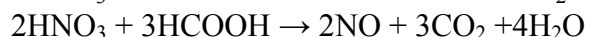
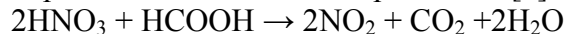
На рис. 1 представлена температурная зависимость конверсии NH₄NO₃ в отсутствие катализатора. При T = 463 К степень разложения нитрата аммония достаточно высока и составляет 92.4%. При низких температурах (313-324 К) конверсия NH₄NO₃ не превышает 13%. Введение катализатора в реакционную смесь позволяет повысить степень разложения NH₄NO₃ в 3-4 раза (рис. 2). Так, конверсия нитрата аммония при T=324 К с использованием Pt/γ-Al₂O₃ составляет 39.7%, керна-песчаника – 52.2%, керна-базальта – 47.5% и керна-глины – 46.3%.

Для керна-песчаника исследована зависимость конверсии нитрата аммония от соотношения используемых реагентов при T=324 К. Полученные данные, представленные на рис. 3,4, демонстрируют линейный рост конверсии NH₄NO₃ с увеличением содержания азотной кислоты в растворе при соотношении HNO₃ : HCOOH = 1. Зависимость степени разложения NH₄NO₃ от соотношения азотной и муравьиной кислот в растворе представляет собой кривую с максимумом в точке, соответствующей соотношению HNO₃ : HCOOH = 2.7. Найденное значение максимума является общим для различных соотношений азотной кислоты и нитрата аммония. Так при HNO₃: NH₄NO₃ = 12, 7 и 4, конверсия нитрата аммония в точке максимума составляет соответственно 88, 59.1 и 19%.

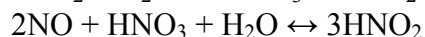
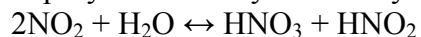
Исходя из литературных [7] и полученных нами экспериментальных данных, можно предположить, что разложение нитрата аммония в воде происходит вследствие его окисления азотистой кислотой:



Генератором азотистой кислоты является система HNO₃ – HCOOH, в которой происходит образование NO и NO₂ по реакциям [8]:



Выделившийся оксид азота (IV) и оксид азота (II) при взаимодействии с водой как раз и образуют азотистую кислоту согласно реакциям [9]:



Исследования каталитической активности образцов в реакциях окисления наиболее трудноокисляемого среди алифатических углеводородов вещества – метана (Табл.2.) и монооксида углерода проведенные в проточном реакторе показали, что наибольшей каталитической активностью во всех случаях являются образцы базальта, а наименьшей – песчаники. При этом величины степеней превращения по сравнению со специально

разрабатываемыми катализаторами окисления углеводородов и монооксида углерода оказались относительно невелики: так, в исследованном диапазоне температур, степень превращения монооксида углерода в присутствии наиболее активного образца керна (базальт) составляла 18 % (рис. 5), а в реакции окисления метана – 21 %.

Особый интерес представляют исследования каталитических свойств образцов кернов в отношении гидрокрекинга тяжелых компонентов нефти – асфальтенов в мальтены. В табл.3 представлены экспериментальные данные по собственной активности образцов кернов, а также активности приготовленных на их основе нанесенных Fe- и Ni-содержащих катализаторов. Анализ полученных данных указывает на крайне незначительную активность образцов на основе песчаника, тогда как образцы кернов на основе глины и, особенно, базальта в изученных условиях обладают существенной каталитической активностью в отношении гидрокрекинга асфальтенов. Величины селективности образования мальтенов также оказались наибольшими для базальтовых образцов кернов и для нанесенных на базальт железо-никелевых катализаторов. При этом ряды активности и селективности изменяются симбатным образом: $6\%Fe/\text{кern-глина} < 6\%Ni/\text{кern-базальт} < 6\%Fe/\text{кern-базальт}$. Абсолютные величины конверсии для приведенных условий эксперимента (температурный диапазон 473-573 К, давление водорода 1.0 МПа) составляют, согласно нашей оценке, с использованием термодинамических данных работы [10], до 25- 30% от теоретически возможных величин. При этом, практически, верхние значения величины конверсии асфальтенов (>95%) при одностадийном проведении процесса достигаются при давлении 30 МПа [11].

Заключение

В результате выполненных исследований определены физико-химические и структурные характеристики образцов кернов (химический состав, удельная поверхность, объем пор), получены экспериментальные данные о каталитической активности кернов коллекторов в отношении реакций окисления и гидрокрекинга углеводородных компонентов нефти. При этом впервые обнаружена каталитическая активность кернов нефтеносных пород различной природы (базальты, глины, песчаники) в реакциях разложения нитрата аммония, окисления углеводородов и монооксида углерода. Впервые обнаружено, что каталитическая активность исследованных природных образцов нефтесодержащих пород в отношении реакции разложения нитрата аммония превышает активность промышленного алюмоплатинового катализатора. При этом, образцы кернов из базальтов и глин, характеризуются как наличием в их составе значительных количеств оксидов переходных и щелочно-земельных элементов: Fe (2,75- 3,3 % масс.), Ti (0,3-0,4 % масс.), Mg (7,2- 1,4 % масс.), так и развитой удельной поверхностью (25-15 м²/г), достаточной для осуществления каталитических реакций на поверхности твердых тел. Образцы кернов-песчаников, напротив, обладают малой удельной поверхностью и характеризуются пониженным содержанием таких элементов, как магний, железо, полным отсутствием марганца и церия, соединения которых известны в качестве мощных промоторов каталитической активности для различных каталитических систем. Различия в химическом составе и текстурных характеристиках образцов является причиной различной каталитической активности кернов как в реакциях превращения углеводородных компонентов нефти (окисление метана и бутана, гидрокрекинг тяжелых компонентов – асфальтенов), где определяющую роль в катализе имеет образование поверхностных соединений – активных комплексов. В жидкофазных реакциях велика роль гомогенных катализаторов, и, видимо, наблюдаемый эффект значительной каталитической активности исследованных образцов нефтесодержащих пород в отношении реакции разложения

нитрата аммония (активность кернов оказалась выше активности промышленного алюмоплатинового катализатора АП-56) может быть обусловлен наличием растворимых соединений, катализирующих разложение нитрата аммония. Использование кернов природных материалов в качестве носителей нанесенных катализаторов на примере создания каталитических систем Fe/кern-базальт, и Ni/кern-базальт и Fe/кern-глина для превращения углеводородных компонентов нефти, показало перспективность данного направления исследований.

Таким образом, экспериментально подтверждена гипотеза о возможности проведения каталитических реакций в нефтяных пластах с использованием в качестве катализаторов природных материалов - нефтесодержащих пород (песчаники, глины, базальты) с целью создания передовых технологий увеличения нефтеотдачи.

Полученные результаты являются основой для развития дальнейших исследований закономерностей каталитических превращений тяжелых углеводородов в нефтенасыщенных керновых материалах горных пород и создания катализаторов их превращений.

Литература

1. Lake L.W., Johns R.T., Rossen B., Pope G. *Fundamentals of Enhanced Oil Recovery*, Society of Petroleum Engineers, pp. 496, ISBN:978-1-61399-328-6, Richardson, TX, 2014.
2. Weissman J.G. *Fuel Processing Technology*, 1997, **50**, 199-213.
3. Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. *Energy & Fuels*, 2014, **28**, 1811-1819.
4. Pereira A.P. *The Canadian J. Chem. Eng.* 2012, **90**, 320-329.
5. Александров Е.Н., Варфоломеев С.Д., Лиджи-Горяев В.Ю., Петров А.Л. *Точка опоры*, 2012, **158**, 14.
6. Александров Е. Н., Александров П. Е., Кузнецов Н. М., Лунин В. В., Леменовский Д. А., Рафиков Р. С., Чертенков М. В., Ширяев П. А., Петров А. Л., Лиджи-Горяев В. Ю. *Нефтехимия*, 2013, **53**, 312-320.
7. Aditya Savara, Mei-Jun Li, Wolfgang M.H. Sachtler, Eric Weitz. *Appl. Catal. B*, 2008, **81**, 251-257.
8. George F. Vandegrift. *Technical Report ANL-00/25*, 2000, [Electronic resource] URL: <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2000/12/38162.pdf>
9. Мороз Н.А., Кобзев А.В., Лобойко А.Я., Багдасарян В.С., Ворожбян М.И. *Интегрированные технологии и энергосбережение*, 2004, **1**, 82-84.
10. Almao P. P. *Can. J. Chem. Eng.*, 2012, **90**, 320-329.
11. Graeser U., Niemann K. *Oil & Gas Journal*, 1982, **80**, 121.

Благодарность

Авторы благодарны Президиуму РАН за финансовую поддержку работы по Программе «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

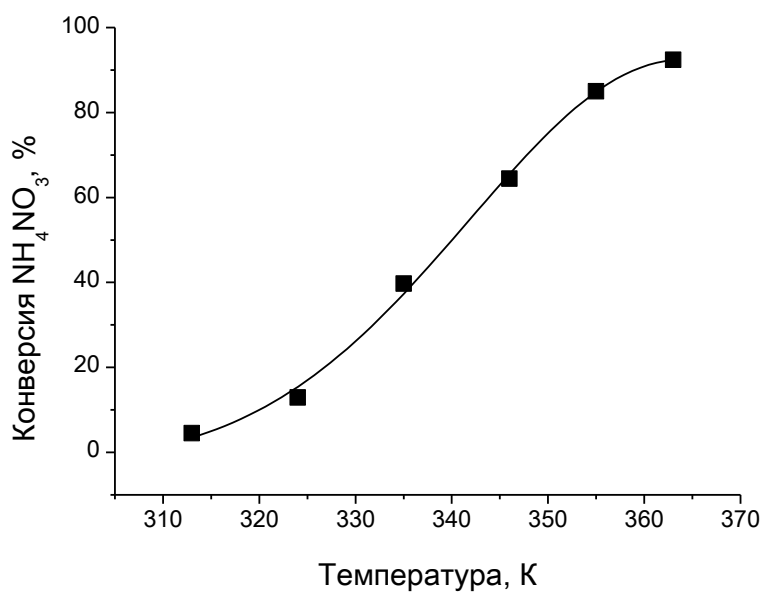


Рис. 1. Зависимость конверсии NH_4NO_3 от температуры без катализатора.

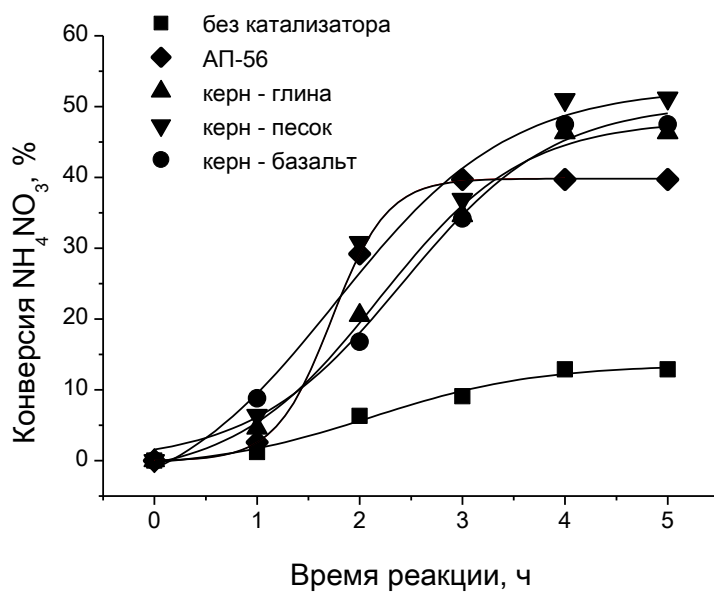


Рис. 2. Разложение нитрата аммония при $T=324$ К на различных катализаторах (мольное соотношение $\text{HNO}_3 : \text{HCOOH} : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 7,8 : 3,4 : 1$, $\text{HNO}_3 : \text{HCOOH} = 2,3$).

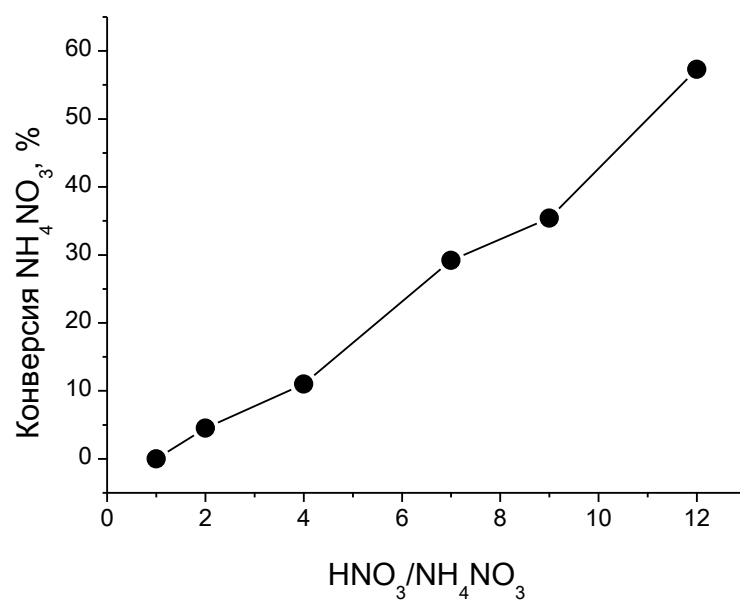


Рис. 3. Зависимость конверсии нитрата аммония от мольного соотношения реагентов при одинаковом содержании азотной и муравьиной кислот ($T = 324 \text{ K}$, $\text{HNO}_3 : \text{HCOOH} = 1$).

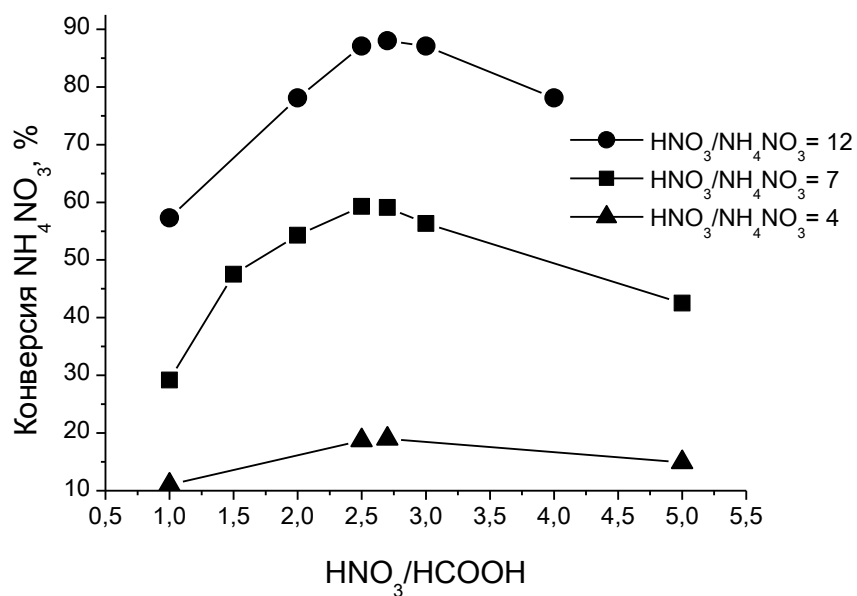


Рис. 4. Зависимость конверсии нитрата аммония от мольного соотношения азотной кислоты и нитрата аммония.

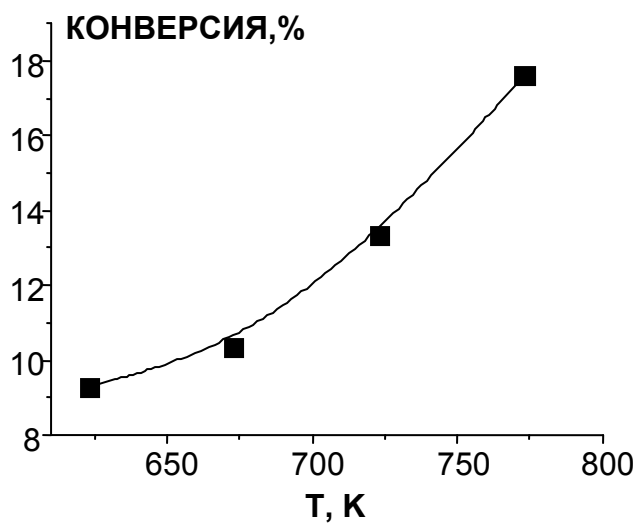


Рис.5. Температурная зависимость величины конверсии монооксида углерода при окислении в проточном реакторе в присутствии керн-базальт (C_{CO} - 0,88 % об., C_{O_2} -1,32 % об., C_{N_2} - 97,8% об., $m_{кат}$ - 1 г, объем. расход смеси -2,4 л/ч).

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов кернов

| №№ п\п | Вид образца | Содержание элементов; % масс. | | | | Удельная поверхность, S _{ВЕТ} , м ² /г | Объем пор, мл/г |
|-----------|---------------|-------------------------------|-------|------|------|--|-----------------------|
| | | Легкие (<F) | Si | Mg | Al | | |
| 1 | Керн- базальт | 65,01 | 13,53 | 7,20 | 6,35 | 19 | 0,0431 |
| 2 | Керн-глина | 56,76 | 23,76 | 1,74 | 8,87 | 25 | 0,0634 |
| 3 | Керн-песчаник | 65,06 | 23,73 | 0,54 | 6,33 | 15 | 0,0141 |
| | | K | Fe | Na | Ti | | |
| 1 | Керн- базальт | 0,20 | 2,74 | 0,73 | 0,33 | 19 | 0,0431 |
| 2 | Керн-глина | 2,35 | 3,30 | 1,07 | 0,41 | 25 | 0,0634 |
| 3 | Керн-песчаник | 1,44 | 0,90 | 1,44 | 0,22 | 15 | 0,0141 |
| | | Ca | S | P | Mn | | |
| 1 | Керн- базальт | 3,52 | - | 0,09 | 0,08 | 19 | 0,0431 |
| 2 | Керн-глина | 0,61 | 0,79 | 0,07 | 0,03 | 25 | 0,0634 |
| 3 | Керн-песчаник | 0,14 | 0,08 | 0,02 | - | 15 | 0,0141 |
| | | Ba | Ce | Sr | Cl | | |
| 1 | Керн- базальт | - | - | 0,15 | - | 19 | 0,0431 |
| 2 | Керн-глина | 0,12 | 0,02 | 0,02 | - | 25 | 0,0634 |
| 3 | Керн-песчаник | 0,04 | - | - | 0,06 | 15 | 0,0141 |

Таблица 2. Каталитическая активность кернов в реакции глубокого окисления метана.

| №№ п\п | Т,К | Степень превращения CH ₄ , % | | |
|-----------|-----|---|-------|----------|
| | | Образцы кернов | | |
| | | базальт | глина | песчаник |
| 1 | 623 | 5,3 | 6,0 | 4,8 |
| 2 | 673 | 4,7 | 5,9 | 4,9 |
| 3 | 723 | 6,1 | 5,6 | 4,2 |
| 4 | 773 | 6,7 | 5,0 | 4,5 |
| 5 | 823 | 11,3 | 4,8 | 4,6 |
| 6 | 873 | 21,1 | 11,1 | 5,1 |

Табл.3. Каталитическая активность образцов в отношении реакции гидрокрекинга (Конверсия асфальтенов /селективность образования мальтенов, %, в реакторе-автоклаве при температурах 473, 523, 573 К, навеске катализатора 1.0 г, загрузке асфальтена 10 г, давлении водорода 1.0 МПа, времени реакции 1ч).

| №№ | Катализатор | Температура, К | | |
|----|--------------------|----------------|---------|--------|
| | | 473 | 523 | 573 |
| 1 | Без катализатора | - | <1/нд | 3/нд |
| 2 | Керн-базальт | 3.0/нд | 5.1/8.3 | 7.1/11 |
| 3 | Керн-глина | - | <3/ нд | 5./8.0 |
| 4 | Керн-песчаник | - | - | <3/нд |
| 5 | 6%Fe/керн-базальт | 4.2/4.0 | 7.1/9.3 | 9.7/15 |
| 6 | 6%Fe /керн-глина | 3.3/3.2 | 4.5/7.3 | 7.4/12 |
| 7 | 6% Ni/керн-базальт | 3.8/3.8 | 6.4/11 | 7.5/14 |

нд-нет данных