

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Нажису, Фу Цзушэнь, В.И. Ерофеев**

Научный руководитель - профессор В.И. Ерофеев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Большинство добывавшие месторождения уже входит в поздней стадии разработки в мире. Запасы трудноизвлекаемых нефти, по оценкам экспертов, превышает 1 трлн тони в мире [1,2]. Развитие методов увеличения нефтеотдачи пластов является актуальной для освоения нефтегазового запасы на поздней стадии разработки [3]. Среди них одним из самых эффективных и перспективных методов является совместное применение щелочи, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и полимера (технология ASP заводнение), который был разработан на основе щелочного заводнения, вытеснения нефти водными растворами ПАВ и полимерного заводнения [4]. С постепенным увеличением коэффициента вытеснения нефти за счет снижения межфазного натяжения нефти вследствие применения ПАВ и дополнительных получаемых ПАВ в результате внутрислоевого реакции щелочи и кислотных компонентов нефти. Кроме того, применение полимера уменьшает отношение подвижностей воды и нефти, и увеличивает коэффициент охвата пласта [5]. Чтобы успешно принимать ASP заводнение прежде всего нужно отбирать ПАВ и щелочь которые смогут эффективно уменьшить межфазное натяжение нефти и водного раствора. В данной работе, в условиях пластовой воды и нефти участки «В» месторождения Туха (КНР), путем измерения межфазного натяжения между раствором щелочи + поверхностно-активного вещества и нефти, исследованы влияние концентрации щелочи и ПАВ на межфазного натяжения нефти и водного раствора, и адсорбционного характеристики раствора щелочи и поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активные вещества включают нефтяный сульфонат (эффективное содержание 50%) , произведен Daqing Refining & Chemical Co., Ltd. и тяжелый алкилбензолсульфонат (эффективное содержание 50%), произведен Daqing Oilfield Dongyu Company. Щелочи включают слабая щелочь карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , эффективное содержание 98%), и сильная щелочь гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , эффективное содержание 96%). Экспериментальная вода является нагнетательной водой нефтяного месторождения Туха, массовые концентрации ( $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  составляют 4342, 7935, 437, 20561, 1152, 1026 мг/л соответственно. Общая степень минерализации составляет 35453 мг/л. В нагнетательной воде содержит большое количество ионов кальция и магнии, чтобы удалить ионов кальция и магнии, определенное количество  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавляются к нагнетательной воде с образованием осадок  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , и после фильтрования осадок получает смягченную воду. Нефть, использованная в эксперименте, представляет собой нефть участки «В» месторождения Туха. Нефтеносный песок получается путем измельчения и просивания естественных кернов нефтяного месторождения Туха, а размер частиц составляет от 40 до 80 меш. Межфазное натяжение между вытесняющим агентом и нефтью испытывали с использованием измерителя межфазного натяжения Spinning Drop Interfacial Tensiometer Model 500. Эксперименты проводили при пластовой температуре 76 °C.

Раствор сильной щелочи и тяжелого алкилбензолсульфоната (1,2%  $\text{NaOH}$ +0,3% тяжелый алкилбензолсульфонат) и раствор слабой щелочи и нефтяного сульфоната (1,2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0,3%нефтяный сульфонат) были приготовлены с использованием 100 мл нагнетательной воды и смягченной воды. Результаты измерения межфазного натяжения представляются в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что растворы, приготовленные из смягченной воды, имеют низкое межфазное натяжение с нефтью, поэтому рекомендуется использовать смягченную воду в качестве последующей экспериментальной воды.

**Таблица 1**

**Результаты измерения межфазного натяжения (мН/м)**

Щелочь + ПАВ	1,2% $\text{NaOH}$ +0,3% тяжелый алкилбензолсульфонат	1,2% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0,3%нефтяный сульфонат
Нагнетательная вода	$2,54 \times 10^{-1}$	$1,85 \times 10^{-1}$
Смягченная вода	$7,72 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$

Раствор сильной щелочи + тяжелого алкилбензолсульфоната и раствор слабой щелочи + нефтяного сульфоната с разной концентрации щелочи и ПАВ были приготовлены с использованием 100 мл смягченной воды. Результаты измерения межфазного натяжения представляются в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что концентрация щелочи и ПАВ влияет на межфазное натяжение. В пределах экспериментального диапазона, с увеличением концентрации щелочи и ПАВ межфазное натяжение между раствором и нефтью уменьшается. Для растворов сильной щелочи +тяжелого алкилбензолсульфоната, когда концентрация щелочи превышает 0,9% и концентрация ПАВ превышает 0,2%, межфазное натяжение между раствором и нефтью может достигать уровня  $10^{-2}$  мН/м. Для растворов слабой щелочи + нефтяного сульфоната, во всех диапазоне межфазное натяжение между раствором и нефтью может достигать уровня  $10^{-2}$  мН/м. Из таблицы 2 узнаем, что межфазное натяжение между раствором слабой щелочи+нефтяного сульфоната и нефтью ниже, чем раствор сильной щелочи + тяжелого алкилбензолсульфоната.

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1 – УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ**

**Таблица 2**

**Результаты измерения межфазного натяжения (мН/м)**

Тяжелый алкилбензолсульфонат (%)	Сильная щелочь гидроксид натрия (%)				
	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
0,025	$2,199 \times 10^{-1}$	$1,896 \times 10^{-1}$	$1,624 \times 10^{-1}$	$1,368 \times 10^{-1}$	$1,187 \times 10^{-1}$
0,05	$1,969 \times 10^{-1}$	$1,711 \times 10^{-1}$	$1,468 \times 10^{-1}$	$1,259 \times 10^{-1}$	$1,135 \times 10^{-1}$
0,1	$1,634 \times 10^{-1}$	$1,426 \times 10^{-1}$	$1,329 \times 10^{-1}$	$1,175 \times 10^{-1}$	$1,069 \times 10^{-1}$
0,2	$1,263 \times 10^{-1}$	$1,159 \times 10^{-1}$	$1,095 \times 10^{-1}$	$1,069 \times 10^{-1}$	$8,68 \times 10^{-2}$
0,3	$9,63 \times 10^{-2}$	$9,35 \times 10^{-2}$	$8,79 \times 10^{-2}$	$8,39 \times 10^{-2}$	$7,72 \times 10^{-2}$
Нефтяной сульфонат (%)	Слабая щелочь карбонат натрия (%)				
	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
0,025	$9,86 \times 10^{-2}$	$8,56 \times 10^{-2}$	$7,45 \times 10^{-2}$	$6,34 \times 10^{-2}$	$5,64 \times 10^{-2}$
0,05	$7,89 \times 10^{-2}$	$6,49 \times 10^{-2}$	$6,23 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-2}$	$5,24 \times 10^{-2}$
0,1	$6,21 \times 10^{-2}$	$5,85 \times 10^{-2}$	$5,22 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-2}$	$4,21 \times 10^{-2}$
0,2	$5,87 \times 10^{-2}$	$5,26 \times 10^{-2}$	$4,83 \times 10^{-2}$	$4,16 \times 10^{-2}$	$3,53 \times 10^{-2}$
0,3	$5,35 \times 10^{-2}$	$4,86 \times 10^{-2}$	$4,12 \times 10^{-2}$	$3,64 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$

Раствор сильной щелочи + тяжелого алкилбензолсульфоната (1,2% NaOH+0,3% тяжелый алкилбензолсульфонат) и раствор слабой щелочи + нефтяного сульфоната (1,2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0,3% нефтяной сульфонат) были приготовлены с использованием 100 мл смягченной воды. Нефтеносный песок (40-80 меш) были добавлены в приготовленный раствор по соотношению жидкости и твердого вещества 20:1, затем были перемешены и положены в инкубаторе при 76 ° С. Через 24 часа взять непосадочную жидкость, чтобы измерить межфазного натяжения между раствором и нефти. Надосадочная жидкость раствора смешены со свежим нефтяным песком, и вышеуказанный эксперименты повторены два раза. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

**Таблица 3**

**Результаты измерения межфазного натяжения (мН/м)**

Щелочь + ПАВ	Параметры	Количество адсорбции			
		Исходный	1	2	3
1,2% NaOH+0,3% тяжелый алкилбензолсульфонат		$7,67 \times 10^{-2}$	$8,02 \times 10^{-2}$	$9,43 \times 10^{-2}$	$1,573 \times 10^{-1}$
1,2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0,3% нефтяной сульфонат		$3,16 \times 10^{-2}$	$3,82 \times 10^{-2}$	$7,16 \times 10^{-2}$	$1,015 \times 10^{-1}$

Из таблицы 3 видно, что адсорбция природного нефтяного песка оказывает влияние на межфазное натяжение между раствором и нефтью. Межфазное натяжение между раствором и нефтью повышается с увеличением количества адсорбций. После адсорбций межфазное натяжение между раствором и нефтью возрастает до уровня  $10^{-1}$  мН/м.

Таким образом, по сравнению с раствором приготовленного из нагнетательной водой, межфазное натяжение между раствором щелочи + ПАВ приготовленного из смягченной водой и нефтью ниже. Межфазное натяжение между раствором слабой щелочи + нефтяного сульфоната и нефтью ниже, чем раствор сильной щелочи + тяжелого алкилбензолсульфоната. С увеличением количества адсорбции межфазное натяжение между раствором и нефтью увеличивается, но скорость увеличения не высокая. Межфазное натяжение после трехразовых адсорбций также близко к уровню  $10^{-2}$  мН/м, которое указывает на то, что раствора ПАВ и щелочи обладает сильной антиадсорбционной способностью.

#### Литература

1. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // Petroleum exploration and development. – 2015. – V. 42. – № 4. – P. 481–487.
2. Нажису, Ерофеев В.И., Исследование и применение комплексной технологии заводнения для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 10 – С. 96–100.
3. Нажису, Ерофеев В.И., Лу Сянго, Лу Цзиньлун, Ван Сяоянь, Чжан Лидонг. Влияние минерализации пластовых вод на физико-химические и фильтрационные характеристики полимерных растворов и гелей для повышения нефтеотдачи пластов// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 136-145.
4. Нажису, Ерофеев В.И., Лу Цзиньлун, Ван Вэй. Исследование фильтрационных и реологических свойств полимерного геля для повышения нефтеотдачи пластов// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 4. – С. 147-157.
5. Sheng J. J., Leonhardt B., Nasser A. Status of polymer-flooding technology // Journal of Canadian petroleum technology. - vol.54. - №.2. - P. 116-125.
6. Abass A. Olajire Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges // Energy. - 2014. - vol. 77. - P. 963-982.

7. Zhu Y., Hou Q., Jian G., Ma D., Wang Z. Current development and application of chemical combination flooding technique // Petroleum exploration and development. - 2013. - vol. 40. - №.1. - P. 90-97.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МОЛИБДЕНА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Х.В. Нальгиева<sup>1,2</sup>, М.А. Морозов<sup>2</sup>, А.В. Восмериков<sup>2</sup>

Научный руководитель - научный сотрудник А.С. Акимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Мировая нефтепереработка в настоящее время характеризуется сокращением запасов легких и средних нефтей, увеличением доли добычи и переработки тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей (содержание общей серы порядка 0,6-3,5% масс.), ужесточаются требования природоохранного законодательства к качеству нефтепродуктов. Эти факторы вызывают необходимость перестройки и модернизации нефтеперерабатывающей промышленности, строительства новых мощностей с увеличением глубины переработки и сокращением потребления мазута, а также интенсификация производства высококачественных моторных топлив. Повышение спроса на моторные топлива улучшенного качества решается разработкой и внедрением технологий, направленных на глубокое превращение нефтяных остатков и максимальное удаление серосодержащих соединений. Ведущие мировые компании делают ставку на комплексную технологию переработки тяжелого углеводородного сырья с использованием как термических (термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование) и каталитических (каталитический крекинг, гидрокрекинг) процессов. Использование такого подхода позволяет ввести процесс с высокой гибкостью и получать продукты требуемого качества [1]. Вместе с тем имеются и недостатки: необходимость довольно высоких инвестиций, наличие водородного хозяйства, жесткие технологические условия (высокие значения температуры и давления, высокое соотношение водорода к сырью). Таким образом разработка процессов переработки тяжелого углеводородного сырья в моторные топлива на существующем оборудовании или с минимальными затратами на реконструкцию является актуальной задачей.

Полиоксометаллаты молибдена (полиоксомолибдаты) относятся к весьма перспективному классу материалов. Они весьма интересны и с теоретической и с практической точек зрения. К важным свойствам полиоксометаллатов можно отнести: возможность синтеза разнообразных гигантских кластеров (благодаря наличию связи Mo-O-Mo и возможности изменения координационных чисел от 4 до 7), высокая реакционная способность (из-за наличия металлоцентров разной электронной формы), хорошая растворимость (из-за наличия большого числа лигандов H<sub>2</sub>O). Вышеперечисленные свойства присущи и молибденовым синям, которые представляют собой смесь различных оксосоединений молибдена, степень окисления (Mo) которого находится между +5 и +6. Наряду с свойствами характерными для полиоксометаллатных соединений, молибденовые сини обладают рядом отличительных черт: монодисперность, чрезвычайно малый размер частиц, структурная аналогия фрагментов с каталитически активными оксидами металлов. Несмотря на то, что молибденовые сини известны уже почти 200 лет, практически не рассматривается возможность создания нанесенных материалов (например катализаторов/каталитических систем) на их основе [2]. В этой связи создание научных основ синтеза стабильных молибденовых синей и каталитических композитов на их основе представляется весьма актуальной.

Носители катализаторов и каталитических систем являются важнейшей составляющей эффективности его работы. Роль носителя состоит в создании дисперсности активной фазы, механической прочности, термической стабильности кроме того сам носитель может катализировать некоторые реакции соединений нефтяных фракций. Абсолютным лидером среди носителей катализаторов гидропроцессов является  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; другие носители, такие как углеродные материалы, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, не нашли промышленного применения. Поэтому улучшение свойств именно  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в центре внимания ученых и промышленников. В этой связи весьма перспективным видится использование продуктов взаимодействия с водой алюмонитридной композиции (коммерческий продукт), полученных методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в атмосфере азота. Благодаря развитой системе пор, положительному заряду поверхности и высоким адсорбционным характеристикам продуктов – оксигидроксидов алюминия (псевдобемиты) – они широко применяются: при получении керамических изделий, абразивов, медикаментов, адсорбентов, катализаторов, а также при изготовлении микробиологически высокоэффективных адсорбентов по отношению к микроорганизмам и фильтров тонкой очистки воды от ионов мышьяка, железа, свинца, кадмия [3]. Несмотря на широкое применение псевдобемитов (продукт гидролиза электровзрывной алюмонитридной композиции) в различных отраслях, их использование в конструировании каталитических систем весьма ограничено.

Целью настоящей работы является синтез и исследование активности каталитических алюмооксидных систем модифицированных полиоксомолибдатными соединениями в процессе переработки тяжелого углеводородного сырья.

Синтез полиоксомолибдатных соединений (молибденовых синей) осуществляли посредством восстановления органическим спиртом механокомпозита, полученного механоактивацией природного молибденита в планетарной шаровой мельнице. В качестве носителей каталитических систем использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученный посредством термообработки коммерческого псевдобемита (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») и псевдобемита - продукта гидролиза алюмонитридной композиции (ООО "Передовые порошковые технологии"). Модифицирование носителей молибденовой синью осуществляли с привлечением