

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ДЕСТРУКЦИИ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. В. Вахин^{а, *}, И. И. Мухаматдинов^а, С. А. Ситнов^а, Р. Э. Мухаматдинова^а,
Я. О. Симаков^б, Е. А. Никитина^б, А. В. Соловьев^с, Г. В. Сансиев^с, К. А. Дубровин^с,
А. В. Шарифуллин^а, Д. К. Нурғалиев^а

^аФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

^бАО “ВНИИнефть”, Дмитровский проезд, 10, Москва, 127422 Россия

^сАО “Зарубежнефть”, Армянский пер., 9/1/1, Москва, 101990 Россия

*e-mail: vahin-a_y@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Исследованы закономерности преобразования состава высоковязкой нефти в гидротермальных условиях в пористой среде карбонатной породы в присутствии сульфидов переходных металлов, сформированных *in situ* из органорастворимого прекурсора. Установлено, что катализаторы обеспечивают значительную степень деструкции асфальтенов. При применении катализатора, содержащего никель и железо в равных соотношениях, вязкость относительно исходной нефти понижается на порядок и достигает минимального значения – 1360 мПа·с. Использование двух различных металлов в составе смесового катализатора позволяет вовлечь в процессы преобразования более широкий спектр связей углерод–гетероатом в составе смол и асфальтенов высоковязкой нефти. Уменьшение вязкости нефти в условиях пласта дает возможность увеличить степень нефтеизвлечения и снизить углеродный след для добываемого сырья вследствие повышения атомного отношения Н/С.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, смолисто-асфальтеновые вещества, деструкция, катализаторы, сульфиды переходных металлов, каталитическая активность, гидротермальные условия

DOI: 10.31857/S0453881122050148

ВВЕДЕНИЕ

Перспективный подход для повышения рентабельности используемых паротепловых методов нефтедобычи – применение катализаторов, интенсифицирующих протекание реакций гидрирования, гидрогенолиза, гидролиза и крекинга смол и асфальтенов непосредственно в пористой среде породы-коллектора. Частичная конверсия наиболее высокомолекулярных компонентов нефти в пласте обеспечивает резкое увеличение подвижности в пористой минеральной среде и необратимое снижение вязкости [1, 2]. Самым проработанным является способ доставки каталитической системы в пласт путем закачки неф-

терастворимых прекурсоров на основе переходных металлов (железо, медь, кобальт, никель и др.), из которых *in situ* формируется активная форма катализатора деструктивных процессов [3]. Природа металла обуславливает различную направленность и интенсивность каталитических превращений высокомолекулярных компонентов нефти [4–9]. Учитывая разную стоимость и доступность каталитически активных металлов, необходима разработка композиционных каталитических систем и создание научных подходов к подбору их состава применительно к конкретному месторождению, характеризующемуся определенным составом нефти и параметрами породы-коллектора. Для катализатора на основе никеля получен значительный объем данных, подтверждающих его высокую каталитическую активность в процессах деструктивного гидрирования смол и асфальтенов в пористой минеральной среде [6,

Сокращения и обозначения: а. е. м. – атомная единица массы; ДТМ – дистиллированное талловое масло; ЧО – число омыления; ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия; SARA-анализ – групповой анализ нефти; УВ – углеводород; ТИС – общий ионный ток.

10]. Каталитическая композиция прошла успешное промысловое испытание [11]. В преобразованной нефти фиксируются новообразованные легкие алканы, ди- и триароматические соединения. На начальном этапе после закачки каталитической композиции достигается существенное снижение средней молекулярной массы асфальтенов до 1300 а. е. м. В этот период завершается формирование активной формы катализатора в сульфидную форму, и начинается его активное участие в процессах химического преобразования нефти. В результате каталитической интенсификации химической конверсии смолисто-асфальтеновых веществ нефти и внутрипластовой генерации легких углеводородов вязкость нефти необратимо снижается, что повышает ее подвижность. Это способствует вытеснению дополнительной нефти из порового пространства, что увеличивает накопленную добычу нефти и уменьшает паронефтяной фактор. Для образцов нефти, добытой до закачки каталитической композиции, величины средней молекулярной массы асфальтенов варьируются в пределах 1500–1600 а. е. м. После закачки каталитической композиции молекулярная масса снижается до 1072 а. е. м. [11].

При паротепловом воздействии на коллектор высоковязкой нефти соединения переходных металлов интенсифицируют в основном процессы деструкции наименее устойчивых связей углерод–гетероатом, в первую очередь, связей углерод–сера. Некоторая часть серы в составе нефти вовлекается в сульфидирование образующихся в результате распада прекурсоров оксидов переходных металлов с появлением сульфидов различного состава [12–15]. Кроме того, периферийные фрагменты отрываются от смол и асфальтенов с формированием алифатических и ароматических углеводородов, гетероатомных соединений, бензольных смол, что приводит к изменениям элементного, группового и фракционного составов нефти. Происходит деструкция смол и асфальтенов с образованием широкого спектра низкомолекулярных серосодержащих соединений, например, гомологов бензо- и дибензотиофена [9]. Экспериментальное изучение влияния гидротермальных процессов на асфальтены высоковязкой нефти подтвердило протекание различных процессов облагораживания состава нефти. Именно изменение содержания смол и асфальтенов может свидетельствовать о каталитической роли дисперсных сульфидов переходных металлов. Закачка вместе с катализатором водород-донорного растворителя может привести на первоначальном этапе к разбавлению нефти и краткосрочному эффекту по увеличению добычи нефти. Частицы же катализатора, удерживаемые на поверхности минеральных частиц, обеспечивают химический процесс разрыва связей углерод–гетероатом в смолах и асфальтенах высоковязкой нефти. При

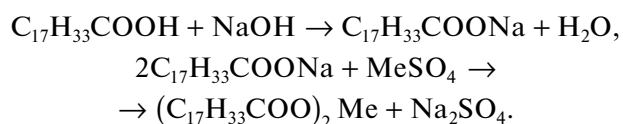
гидротермальном воздействии деструкция асфальтенов идет в первую очередь по слабой алифатической дисульфидной связи, дестабилизированной электроакцепторными функциональными группами. Такой процесс протекает уже при 120°C [16]. Катализаторы на основе оксидов и сульфидов переходных металлов интенсифицируют процесс химической конверсии смол и асфальтенов и внутрипластовую генерацию легких углеводородов [17, 18]. Низкомолекулярные продукты деструкции смол и асфальтенов переходят в другие фракции, что определяет снижение вязкости нефти и повышение нефтеотдачи.

Как ранее было показано для каталитической композиции на основе никеля, в пластовых условиях достигается уменьшение содержания смол и асфальтенов. Лабораторные данные были подтверждены результатами промыслового эксперимента. Важная задача – оптимизация стоимости каталитической композиции за счет замены дорогостоящего никеля на железо в ее составе. Необходимо изучение эффективности каталитических композиций с различным содержанием никеля. Целью настоящей работы является исследование влияния нанодисперсных сульфидов железа и никеля на процесс преобразования состава высоковязкой нефти в присутствии порообразующих минералов в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление прекурсоров катализаторов

Для синтеза прекурсора катализатора в качестве лигандообразователя использовано дистиллированное талловое масло (ДТМ), сорт 1, кислотное число – 182 мг КОН/г. В состав ДТМ входят одноосновные ненасыщенные жирные кислоты (олеиновая, линолевая, линолиновая) в количестве 50–65 мас. %, а также смоляные кислоты (абиетиновая, пимаровая, палюстровая и т.д.) – до 30–40 мас. %. Синтез карбоксилатов (таллатов) соответствующих металлов проводили при 80–85°C в две стадии, предусматривающие взаимодействие (омыление) ДТМ с водным раствором щелочи (5.0 мас. %) до достижения pH омыляемого раствора 7–8 на первом этапе и реакцию обмена в присутствии водорастворимой соли переходного металла в течение 1 ч на втором. Ниже в качестве примера приведена реакция олеиновой кислоты и сульфата переходного металла (Me):



Расчет количества щелочи производили по числу омыления (ЧО), которое характеризует ко-

личество миллиграммов щелочи (гидроксида калия (KOH) или натрия (NaOH), необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г ДТМ. После завершения реакции водную фазу отделяли от полученного продукта и несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов. В результате синтеза образуется карбоксилат (таллат) соответствующего металла (Fe и Ni). В настоящей работе получены карбоксилаты Fe и Ni (25, 50 и 75%) для нахождения оптимального состава катализатора деструкции смолисто-асфальтеновых веществ в составе нефти.

Каталитические испытания

Эксперименты проведены с использованием реактора-автоклава объемом 300 мл (“Parr Instruments”, США). В реактор загружали 70 г нефти, 30 г воды и 10 г измельченной породы. Каталитическую композицию, состоящую из таллата соответствующего металла и сольвента, загружали в количестве 0.4 мас. % в расчете на металл и 4.0 мас. % общей композиции в расчете на нефть соответственно. В качестве водородонорного растворителя выбран Нефрас С4-105/205, представляющий собой смесь алифатических, ациклических и ароматических соединений (нафта) [19]. Эксперимент проводили в течение 48 ч при температуре 300°C и давлении 90 бар. Такие условия имитируют пластовые условия при закачке перегретого пара температурой 350°C.

Исследования выполнены для образцов нефти и нефтесодержащей карбонатной породы месторождения Бока де Харуко (Республика Куба), осваиваемом АО “Зарубежнефть” [11]. Образцы породы были измельчены на механической мельнице. Использована фракция 0.1–1.0 мм.

Физико-химические методы исследования активной формы катализаторов

Порошковую рентгеновскую дифракцию (XRPD) проводили на дифрактометре MiniFlex 600 (“Rigaku”, Япония), оснащенный детектором D/teX Ultra, с применением излучения $\text{CuK}\alpha 1$ (40 кВ, 15 мА) и собирали данные при 25°C в диапазоне 2θ от 2° до 100° шагом 0.02° и временем экспозиции в каждой точке 0.24 с без вращения образца.

Исследование свойств и состава нефти

Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ определяли по ГОСТ 11858-66. Фракции насыщенных и ароматических углеводородов получали с помощью метода SARA-анализа. Анализ проводили в соответствии с ASTM D 4124-09 и ГОСТ 32269-2013. На первой стадии асфальтены

Таблица 1. Физико-химические свойства нефти

Параметры	Значение
Плотность в пластовых условиях, кг/м ³	1029
Динамическая вязкость при 20°C, мПа с	271000
Элементный состав, мас. %	78.7
– углерод	
– водород	10.3
– кислород	6.4
– сера	5.6
– азот	0.4
H/C _{ат}	1.61
Содержание металлов, ч./млн	
– ванадий	76
– никель	26
– железо	24

выделяли 40-кратным избытком *n*-гексана. Масса навески мальтенов для анализа составляла 1.0 г [20]. Для разделения мальтенов на 3 фракции (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и смолы) использовали хроматографическую стеклянную колонку (20 × 400 мм), заполненную нейтральным оксидом алюминия (ТУ 6-09-3916, фракция 0.04–0.16 мм), предварительно прокаленным при температуре 450°C в течение 3 ч. Фракции десорбировали с оксида алюминия последовательно с применением соответствующих растворителей – насыщенные углеводороды элюировали гексаном, ароматические углеводороды – толуолом, смолы – смесью толуола и метанола в соотношении 1 : 1 [21, 22].

ГХ-МС-исследования полученных в ходе группового анализа насыщенных и ароматических фракций изучаемых проб нефти выполняли на хромато-масс-спектрометре (“ThermoScientific”, США) с масс-селективным детектором Хроматэк-Кристалл 5000-ICQ (“Хроматэк”, Россия) с использованием компьютерной обработки данных по общему ионному току (ГИС) и в режиме SIM с записью ионов $m/z = 57$ для алканов нормального и изостроения, $m/z = 91, 133$ для алкилбензолов, $m/z = 128, 142, 156$ для нафталиновых углеводородов (УВ), $m/z = 178, 192, 206, 220$ для фенантроновых УВ, $m/z = 161, 175$ и $184, 198$ для бензотиофенов и дибензотиофенов.

Фракционный состав нефти определен по ГОСТ 2177-99.

Исходная нефть характеризуется аномально высокой вязкостью. В табл. 1 приведены ее физико-химические свойства, на основании которых ее можно отнести к тяжелой битуминозной высокосернистой и высоковязкой нефти.

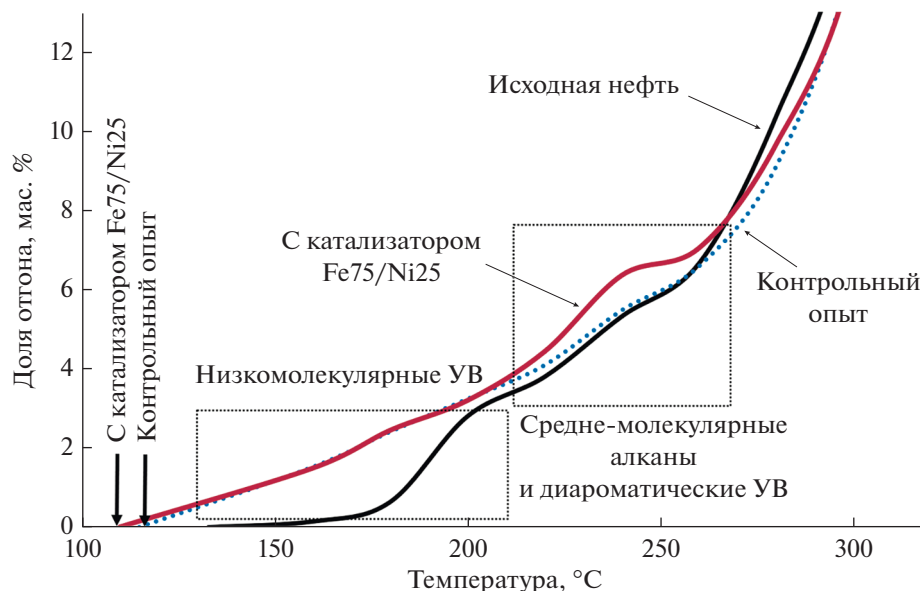


Рис. 1. Кривые фракционной разгонки исходной нефти (черная кривая) и после экспериментов: контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем (синяя кривая) и в присутствии катализатора Fe75/Ni25 (красная кривая).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведена серия экспериментов для катализаторов с соотношением Fe/Ni равным 25/75, 50/50 и 75/25. После окончания экспериментов и отделения от породы определены фракционный состав нефти, вязкость при 50°C, содержание смолисто-асфальтеновых веществ.

Для сравнения действия катализаторов с традиционным паротепловым воздействием на пласт выполнены два контрольных эксперимента: один — в аналогичных условиях в отсутствие каталитической композиции, второй — с добавлением водорододонорного растворителя также в отсутствие катализатора.

Во всех экспериментах наблюдается снижение температуры кипения нефти, что свидетельствует об ее облагораживании (рис. 1). При использовании катализатора, содержащего 75% железа, дости-

гается минимальная температура начала кипения ($T_{кип}$). В области $T_{кип}$, характерной для легких углеводородов, предполагается каталитическое влияние минералов породы. В области $T_{кип}$, соответствующей среднемолекулярным алканам и диароматическим углеводородам — продуктам деструкции смол и асфальтенов, наблюдается выраженный эффект для катализатора, в состав которого входит 75% Fe.

В табл. 2 приведено общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ, которое снижается в присутствии катализатора относительно исходной нефти. Существенное значение имеет состав катализатора. Максимальная степень снижения содержания смолисто-асфальтеновых веществ достигается при использовании катализатора Fe25/Ni75.

Сокращение доли смолисто-асфальтеновых веществ обуславливает снижение вязкости нефти. В присутствии катализаторов вязкость нефти уменьшается как относительно исходной нефти, так и относительно контрольных экспериментов, моделирующих традиционное паротепловое воздействие. Максимальный эффект достигается при равном соотношении Fe/Ni. Вязкость нефти (при 50°C) после контрольного эксперимента понижается более чем в два раза. Процессы преобразования нефти в пористой минеральной среде при гидротермальном воздействии протекают в незначительной степени и в отсутствие катализатора. В присутствии сульфидов переходных металлов интенсифицируются деструктивные реакции для высокомолекулярных компонентов высоковязкой нефти по наиболее слабым связям

Таблица 2. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ

Образец	Содержание, мас. %	
Исходная нефть	54.5	
Контрольный эксперимент	51.5	
Контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем	49.8	
В присутствии катализаторов	Fe25/Ni75	46.5
	Fe50/Ni50	47.9
	Fe75/Ni25	52.0

Таблица 3. Вязкость исходной нефти и после экспериментов, измеренная при 50°C

Образец		Вязкость, мПа с
Исходная нефть		11430
Контрольный эксперимент		4400
Контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем		3450
В присутствии катализаторов	Fe25/Ni75	1520
	Fe50/Ni50	1360
	Fe75/Ni25	1600

углерод–сера. При использовании катализатора, в состав которого входит 75% железа, содержание смолисто-асфальтеновых веществ оказалось выше относительно контрольного эксперимента с донором водорода, при этом вязкость, как и для других каталитических систем, была практически в два раза ниже (табл. 3). Это объясняется тем, что при деструктивном гидрировании смолисто-асфальтеновых веществ по наиболее слабым связям углерод–сера помимо низкомолекулярных продуктов деструкции образуются смолы и асфальтены меньшей молекулярной массы. Таким образом, общая доля смолисто-асфальтеновых веществ

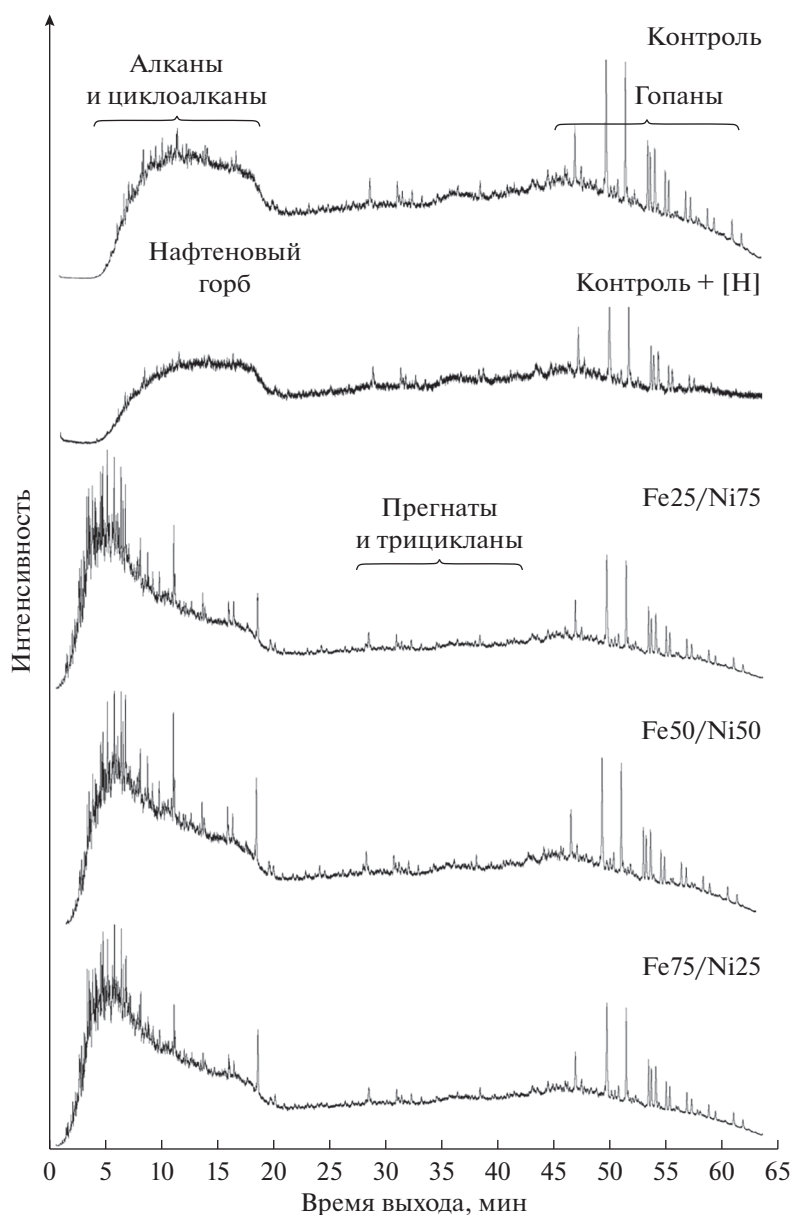


Рис. 2. Хроматограммы с записью ионов $m/z = 57$ насыщенной фракции исследованных образцов нефти после опытов: контрольный эксперимент (Контроль); контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем (Контроль + [H]); в присутствии различных катализаторов.

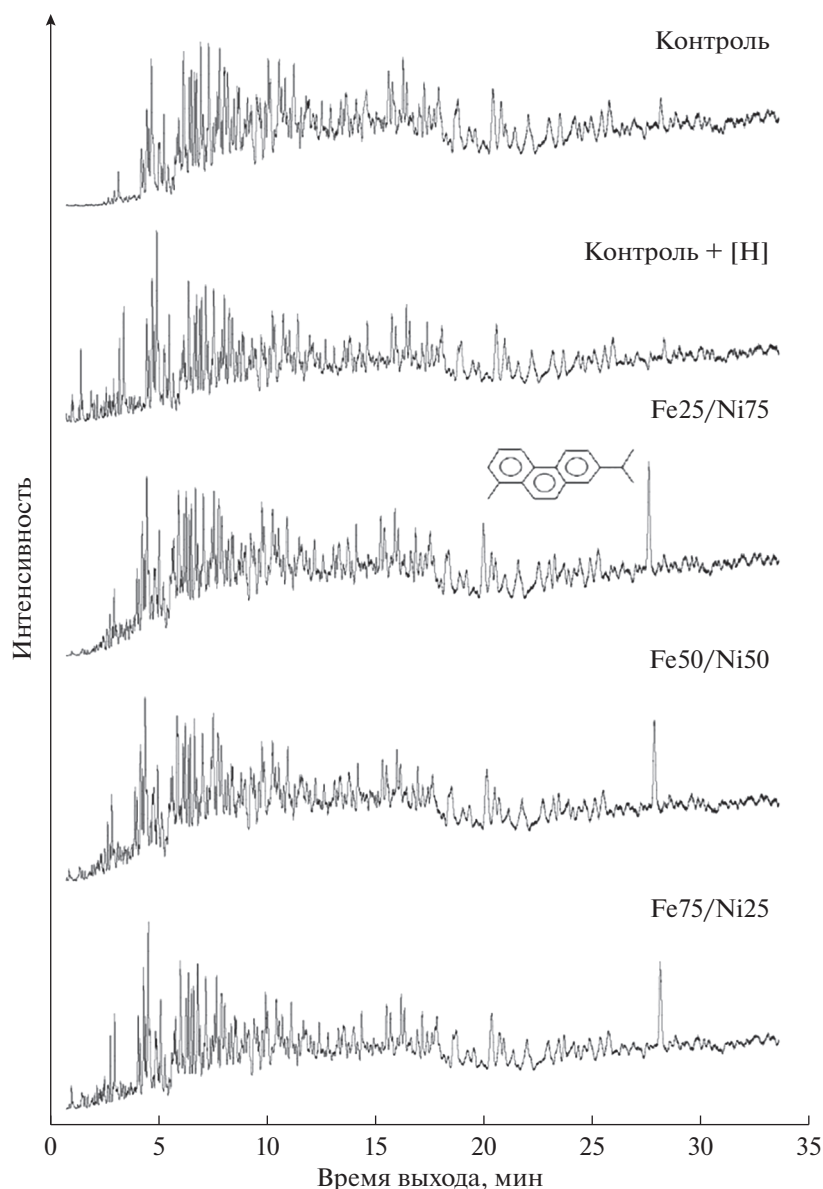


Рис. 3. Хроматограммы по общему ионному току (ТИС) ароматической фракции исследованных образцов нефти после опытов: контрольный эксперимент (Контроль); контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем (Контроль + [H]); в присутствии различных катализаторов.

может уменьшаться незначительно, но снижение их молекулярной массы существенно влияет на вязкость нефти [20]. Для катализатора, включающего никель и железо в равных соотношениях, вязкость достигает минимального значения.

Исходная нефть характеризуется низким содержанием алканов нормального строения (рис. 2). На хроматограмме явно выражен нефтяной горб, относящийся к неразделяемым насыщенным углеводородам *изо*-строения. В присутствии катализаторов образуются низкомолекулярные алканы — продукты отрыва алифатических заместителей при термическом

преобразовании асфальтенов [23, 24]. Кроме того, существенно меняется конфигурация нефтяного горба — максимум смещается влево, что обусловлено появлением насыщенных углеводородов *изо*-строения меньшей молекулярной массы. Такие изменения влияют на вязкость нефти и повышают ее фильтруемость в пористой минеральной среде породы-коллектора [25, 26].

Образующиеся низкомолекулярные ароматические соединения — фрагменты разрушенных асфальтенов — идентифицируются во фракции ароматических углеводородов (рис. 3). После проведения процесса в присутствии катали-

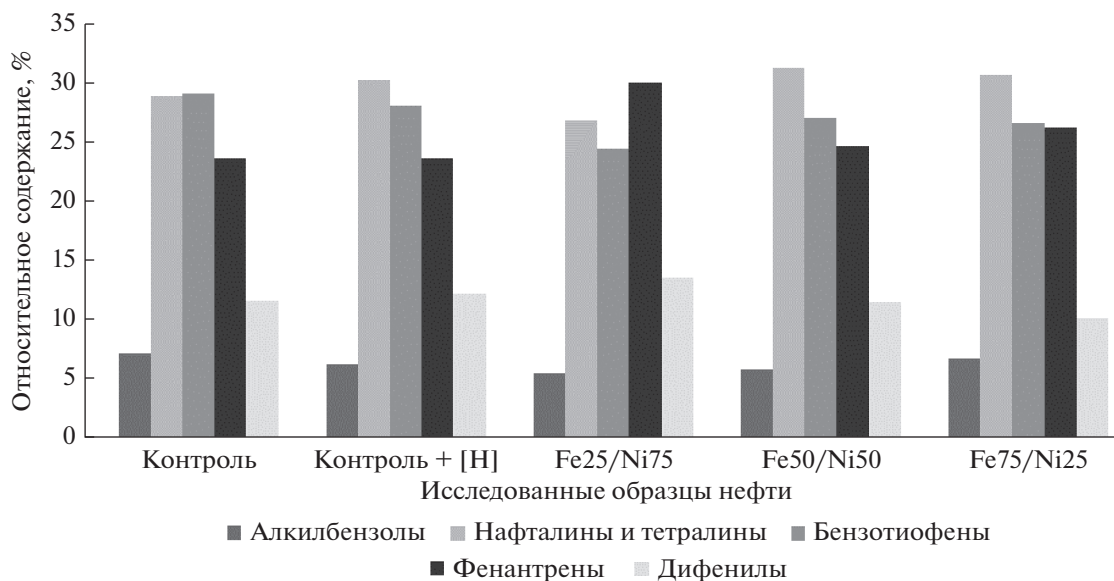


Рис. 4. Относительное содержание различных групп ароматических углеводородов в исследованных образцах нефти: контрольный эксперимент (Контроль); контрольный эксперимент с водорододонорным растворителем (Контроль + [H]); в присутствии различных катализаторов.

заторов на хроматограммах появляется интенсивный пик, соответствующий 4b,5,6,7,8,8a,9,10-октагидро-4b,8-диметил-2-изопропилфенантрону (согласно данным библиотеки NIST) – продукту термической деструкции асфальтенов нефти.

Перераспределение различных групп ароматических соединений показано на рис. 4. В присутствии катализатора, в состав которого входит 25% железа, содержание фенантронов заметно повышается, а бензотиофенов – снижается. Для катализатора, включающего 75% железа, наблюдается самое низкое содержание дифенилов. Образование ароматических соединений различно-

го состава подтверждает протекание деструкции смолисто-асфальтеновых веществ.

Дифрактограммы частиц катализаторов, выделенных из нефти после проведения экспериментов, приведены на рис. 5. На рентгенограммах идентифицируются четыре фазы: NiO, NiS₂, FeS и Fe₂O₃. По мере увеличения содержания железа повышается интенсивность сигнала от сульфида железа.

Функционирование катализатора начинается после разложения нефтерастворимого прекурсора с образованием активной формы, состоящей из различных сульфидов и оксидов соответствующих переходных металлов. Согласно предыду-

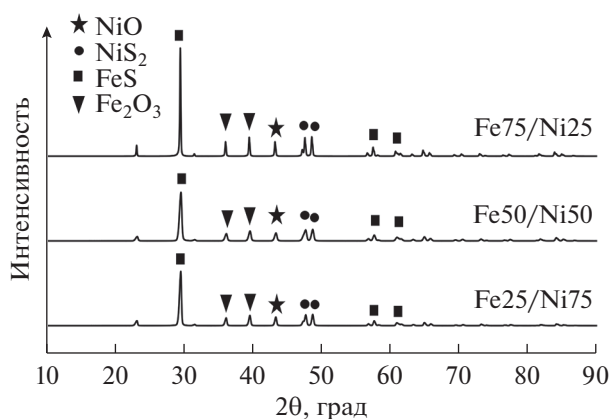


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы выделенных частиц активной формы катализаторов с различным соотношением Fe/Ni.

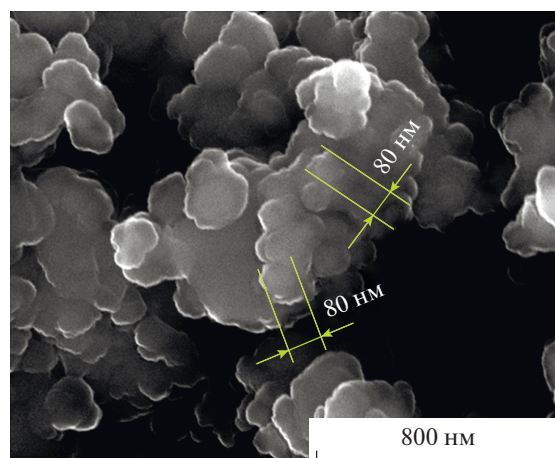


Рис. 6. Изображение СЭМ активной формы катализатора [19].

щим исследованиям [5, 11, 19] по данным СЭМ катализатор представляет собой нанодисперсные частицы различной морфологии с размером около 80–100 нм, адсорбирующиеся на минеральной поверхности породы-коллектора (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования обосновывают возможность широкого применения каталитических композиций на основе сульфидов и оксидов переходных металлов в пористых минеральных средах пород-коллекторов для уменьшения вязкости нефти. Основой процесса облагораживания нефти является интенсификация деструкции связей углерод–гетероатом в структуре смолисто-асфальтовых веществ, что приводит к снижению их молекулярной массы и общего содержания. Для катализатора, включающего никель и железо в равных соотношениях, вязкость относительно исходной нефти уменьшается на порядок и достигает минимального значения – 1360 мПа с. Использование двух различных металлов в составе смесового катализатора позволяет вовлечь в процессы преобразования более широкий спектр связей углерод–гетероатом в составе смол и асфальтенов высоковязкой нефти. Снижение вязкости нефти в условиях пласта позволяет увеличить степень нефтеизвлечения и сократить углеродный след для добываемого сырья вследствие возрастания атомного отношения Н/С. Это предполагает универсальность применения разработанной каталитической композиции и ее аналогов для обработки высоковязких нефтей различного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-73-30023).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2809. <https://doi.org/10.1021/ef100230k>
2. *Strelets L.A., Ilyin S.O.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 203. P. 108641. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>
3. *Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Khelkhal M.A., Vakhin A.V.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 374. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03090>
4. *Topolyuk Y.A., Maksimov A.L., Kolyagin Y.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 205. <https://doi.org/10.1134/S0036024417020327>
5. *Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin, A.V.* // Fuel. 2022. V. 312. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123005>
6. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
7. *Tirado A., Yuan C., Varfolomeev M.A., Ancheyta J.* // Fuel. 2022. V. 310. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122286>
8. *Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Yu.V., Borisova L.S.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. V. 5. P. 1195. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>
9. *Кривцов Е.В., Свириденко Н.Н.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. С. 1319. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110049>
10. *Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D.* // Fuel. 2021. V. 283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
11. *Вахин А.В., Мухаматдинов И.И., Алиев Ф.А., Феоктистов Д.А., Ситнов С.А., Гафуров М.Р., Минханов И.Ф., Варфоломеев М.А., Нургалиев Д.К., Симанков Я.О., Латыпов А.А., Петрашов О.В., Соловьев А.В., Сансиев Г.В.* / Результаты промышленных испытаний катализатора на основе таллата никеля на месторождении Бока де Харуко при пароциклической обработке. Российская нефтегазовая техническая конференция SPE. 12–14 октября 2021 г. Технопарк “Сколково”, Москва, Россия. SPE – 206419. <https://doi.org/10.2118/206419-MS>
12. *Пермяков Е.А., Солкан В.Н., Коган В.М.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 147. <https://doi.org/10.1134/S0023158415020081>
13. *Ебрахими А.А., Тарики С., Ани А.Б.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 610. <https://doi.org/10.1134/S0023158416050098>
14. *Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A.A., Abdaljalil N.I., Djimasbe R., Rodionov N.O., Zinnatullin A., Vagizov F.G.* // Fuel. 2022. V. 31215. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122914>
15. *Kadiev K.M., Maximov A.L., Kadieva M.Kh.* // Catalysts. 2021. V. 11. <https://doi.org/10.3390/catal11060676>
16. *Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K.* // J. of Siberian Federal University: Chem. 2019. V. 12. P. 101. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110>
17. *Шенелова Е.В., Ведягин А.А.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 51. <https://doi.org/10.31857/S0453881122010075>
18. *Бу Р., Янг Х., Лианг К.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. С. 494. <https://doi.org/10.31857/S0453881121040146>
19. *Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Ivanova A.G., Voronina E.V.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 169. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.050>
20. *Kharrat A.M., Zacharia J., Cherian V.J., Anyatonwu A.* // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 3618.

21. *Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Sharifullin A.V.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 390. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760>
22. *Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Zaripova R.D., Mukhamatdinova R.E., Sitnov S.A., Vakhin A.V.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 114. <https://doi.org/10.3390/catal10010114>
23. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Sharifullin A.V., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashev O.V., Nurgaliev D.K.* // *Processes.* 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3390/PR8050532>
24. *Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 993. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
25. *Милешина А.Г., Калинин М.К., Сафонова Г.И.* Изменение нефтей при фильтрации через породы. Москва: Недра, 1983.
26. *Хавкин А.Я.* // *Нефтяное хозяйство.* 1991. Т. 5. С. 23.

Catalytic Activity of Nickel and Iron Sulfides in the Destruction of Resinous-Asphaltene Substances in High-Viscosity Oil in the Presence of Carbonate Rock under Hydrothermal Conditions

A. V. Vakhin^{1, *}, I. I. Mukhamatdinov¹, S. A. Sitnov¹, R. E. Mukhamatdinova¹, I. O. Simakov², E. A. Nikitina², A. V. Solovlev³, G. V. Sansiev³, K. A. Dubrovin³, A. V. Sharifullin¹, and D. K. Nurgaliev¹

¹*Kazan Federal University, Kremlyovskaya st. 18, Kazan, 420008 Russia*

²*JSC VNIIneft, Dmitrovsky pr. 10, Moscow, 127422 Russia*

³*JSC Zarubezhneft, Armiyansky per. 9/1/1, bld. 1, Moscow, 101990 Russia*

**e-mail: vahin-a_y@mail.ru*

The present work has studied the regularities of heavy oil composition transformation under hydrothermal conditions in a porous medium of carbonate rock in the presence of transition metal sulfides formed in situ from an organically soluble precursor. It has been established that the opted catalysts provide a significant degree of destruction of asphaltenes. It has been shown as well that using a catalyst containing nickel and iron in equivalent proportions leads to decrease the oil viscosity relatively to the original oil by an order of magnitude where it reaches a minimum value of 1360 mPa s. Moreover, the use of two different metals in the composition of a mixed catalyst allows involving a wider range of carbon–heteroatom bonds in the composition of resins and asphaltenes of heavy oil in the conversion processes. In addition, it has been concluded that reducing the viscosity of oil in reservoir leads to enhance oil recovery and reduce the carbon footprint for the extracted raw materials due to an increase in the H/C atomic ratio.

Keywords: heavy oil, asphaltenes, catalysts, transition metal sulfides, catalytic activity, hydrothermal conditions