

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2021.1.141-149>

УДК 665.622.7

Облагораживание сверхвязкой нефти в суб- и сверхкритическом водном флюиде

Закиева Р.Р., Башкирцева Н.Ю.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Upgrading of ultra-viscous oil in sub- and supercritical aqueous fluid

R.R. Zakieva, N.Yu. Bashkirtseva

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E-mail: zakieva.r.r@yandex.ru

Аннотация. В данной работе был осуществлен ряд экспериментов по акватермолизу тяжелой нефти в сверхкритической воде, которому были подвергнуты реакционные смеси, включающие в себя тяжелую нефть, углистые вещества и каталитически активные породообразующие минералы.

Основной характеристикой продуктов сверхкритического акватермолиза является увеличение содержания парафинафтеновых углеводородов: до 76,2% масс. и 68,2% масс. для продуктов акватермолиза 4 и 5 соответственно, против 40,8% масс. у исходной нефти; замечается пониженное содержание смолистых и ароматических веществ. Продукт акватермолиза 4 характеризуется снижением содержания Ар. УВ – с 13,7 до 4,1% масс. и содержания смол – с 37,8 до 13,1% масс. Отмечается равнонаправленное изменение содержания асфальтенов в продуктах акватермолиза: для экспериментов с участием каменного угля (эксп. 1 и эксп. 3) возрастает до 9,9 и 9,2% масс. соответственно, что превышает значение для исходной нефти (7,7% масс.).

Было показано, что процессы акватермолиза характеризуются протеканием деградации высокомолекулярных компонентов с новообразованием алканов нормального и разветвленного строения, которых не было отмечено в исходной нефти.

На основе экспериментально полученных данных для решения практической задачи предложена принципиальная технологическая схема сверхкритической флюидной технологии.

Ключевые слова: *сверхвязкая нефть, асфальтены, акватермолиз, облагораживание нефти, сверхкритический водный флюид*

Для цитирования: Закиева Р.Р., Башкирцева Н.Ю. Облагораживание сверхвязкой нефти в суб- и сверхкритическом водном флюиде//Нефтяная провинция.-2021.-№1(25).-С.141-149. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2021.1.141-149>

Abstract. This paper considers heavy oil aquathermolysis experiments in supercritical water conducted on reaction mixtures containing heavy oil, carbonaceous materials, and catalytically active rock-forming minerals.

The main characteristic feature of supercritical aquathermolysis products is increased content of paraffinic/naphthenic hydrocarbons: up to 76.2 wt% and 68.2 wt% for aquathermolysis products 4 and 5, respectively, compared to the original 40.8 wt%; whereas resin and aromatic fractions reduce. Aquathermolysis product 4 exhibits reduction of the aromatic and resin content from 13.7 to 4.1 wt% and from 37.8 to 13.1 wt%, respectively. Equidirectional change in the asphaltene content is also observed in aquathermolysis products: in experiments with hard coal (experiments 1 and 3) it has increased up to 9.9 and 9.2 wt%, respectively, compared to the original 7.7 wt%.

It has been demonstrated that aquathermolysis processes involve destruction of high-molecular-weight components and formation of normal and branched alkanes that have been absent in the original oil sample.

Resultant experimental data has been used to develop a process flow diagram of supercritical fluid technology for practical applications.

Key words: *ultra-viscous oil, asphaltene, aquathermolysis, oil upgrading, supercritical aqueous fluid*

For citation: R.R. Zakieva, N.Yu. Bashkirtseva Oblagorazhivanie sverhvjazkoj nefti v sub- i sverhkriticheskom vodnom fljuide [Upgrading of ultra-viscous oil in sub- and supercritical aqueous fluid]. Neftyanaya Provintsiya, No. 1(25), 2021. pp. 141-149. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2021.1.141-149> (in Russian)

Обширные запасы сверхвязкой нефти и нетрадиционных углеводородных ресурсов ставят перед научно-техническим сообществом задачи использования их как сырья для топливно-энергетического комплекса. Особую актуальность обретают исследования, направленные на создание новых и адаптацию существующих технологий подготовки и переработки тяжелого углеводородного сырья, а также исполнение технологий в блочно-мобильном варианте с возможностью работы непосредственно вблизи добычи перед транспортировкой на НПЗ.

Сверхвязкая нефть представляет собой концентрат из высокомолекулярных структур. Они склонны образовывать сложные ассоциаты. Это

приводит к высокой вязкости нефти и коксообразованию, в ней также много гетероатомов и металлов, которые отравляют катализаторы. Поэтому переработка сверхвязкой нефти связана с огромными трудностями. Сверхвязкая нефть требует новых технологий её добычи и переработки, и понимания всех факторов, которые влияют на состав и свойства нефти.

Интерес к высокотемпературным гидротермальным процессам объясняется аномальным изменением свойств воды вблизи критической точки, где происходит разрушение водородных связей между молекулами воды, она меняет структуру и переходит в кластерную систему. В результате вода обретает другие свойства: вязкость, плотность, диффузионную способность. И её влияние на превращения углеводородов будет отличным от влияния жидкофазной воды и перегретого пара.

Целью данной работы было изучение состава и свойств продуктов акватермолиза сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения в суб- и сверхкритическом водном флюиде.

И для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести цикл автоклавных экспериментов вблизи критической точки воды,
2. Проанализировать продукты эксперимента, выявить закономерности трансформации высокомолекулярных компонентов сверхвязкой нефти при акватермолизе, а именно в присутствии воды в сверхкритическом состоянии.

Для достижения цели был проведен цикл экспериментальных работ по акватермолизу сверхвязкой нефти в субкритическом и сверхкритическом водном флюиде вблизи критической точки в температурном интервале 360 – 420 °С и давлениях до 24 МПа. Акватермолизу подвергались реакционные смеси, представляющие собой эмульсии.

По завершению акватермолиза для жидкого углеводородного продукта каждого эксперимента проводился комплекс анализов, который поз-

волил выявить изменения в составе и свойствах нефти, обусловленных различными термобарическими условиями акватермолиза в присутствии воды в субкритическом или сверхкритическом состояниях.

Общая тенденция всех экспериментов – малое газообразование. При этом в газах присутствует водород и оксиды углерода. В условиях акватермолиза наряду с реакциями термической деструкцией, идут реакции гидролиза S-, O-, N-содержащих соединений.

С учетом того, что при акватермолизе образуются оксиды углерода, эти оксиды углерода за счет реакций «водяного газа» образуют дополнительное количество водорода. Таким образом, в результате ряда реакций гидрогенолиза и гидрирования происходит образование парафинонафтеновых углеводородов. Вовлечение молекул воды в реакции превращения углеводородов нефти подтверждается ИК-спектрами продуктов акватермолиза: на них зафиксировано присутствие интенсивных п.п. в области $1200 - 1100 \text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям кислородсодержащих групп C–O–C, C–OH (спирты, эфиры), а также п.п. (1740 см^{-1}), отражающая присутствие несопряженной карбонильной группы, которая в исходной нефти отсутствовала (Рис. 1).

Установлено, что в сверхкритическом водном флюиде интенсивность пиков смещается в область легкокипящих углеводородов. Установлены закономерности изменения компонентного, структурно-группового, фракционного и элементного составов тяжелой нефти в процессе переработки в указанных условиях, а также изучены реологические характеристики исходной нефти и переработанной нефти. В результате проведения акватермолиза в сверхкритической водной среде и в присутствии углеродсодержащих веществ высокомолекулярные компоненты исходной сырой нефти разложились с образованием фракций легких дистиллятов, которых в исходной сырой нефти почти не было.

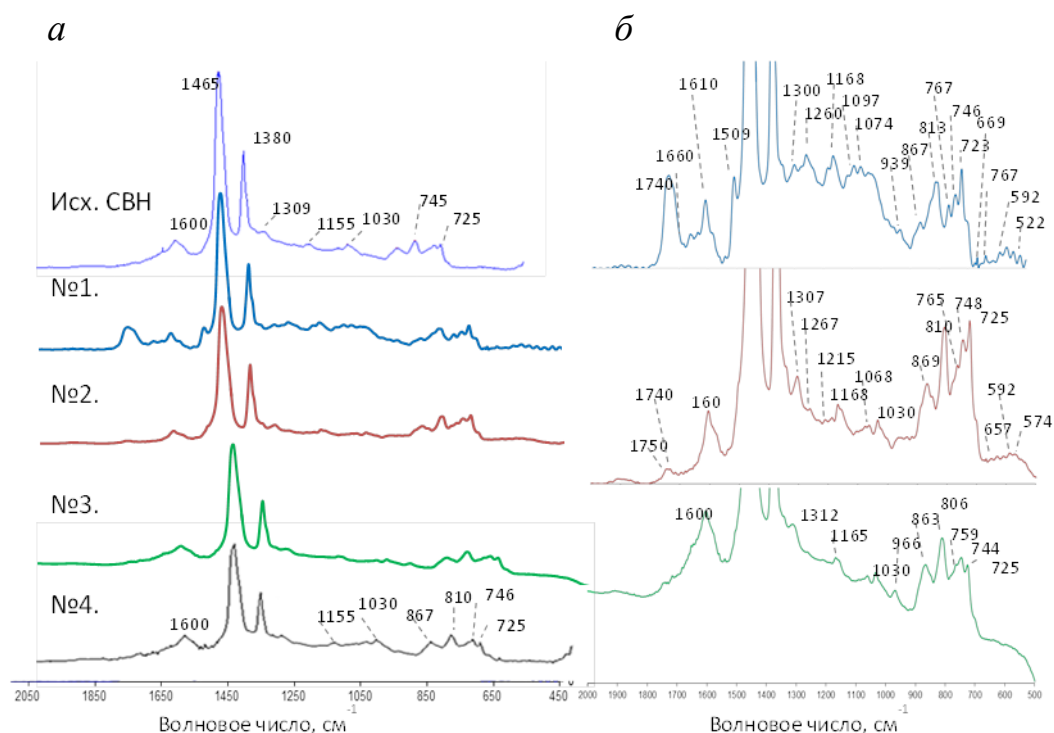


Рис. 1. ИК-спектры:

- а) СВН и продуктов её акватермолиза в интервале волновых чисел 450-2050 см⁻¹;*
б) увеличенный масштаб спектров продуктов экспериментов № 1 (перегретый пар), №2 (субкритическая вода), №3 (сверхкритическая вода), №4 (термолиз).

По молекулярно-массовому распределению мы видим, что увеличивается содержание алканов C12-C15. В зависимости от условий проведения эксперимента протекают реакции деалкилирования и происходит различная комбинация оторванных радикалов. Что подтверждается уменьшением показателя термического анализа Р, характеризующего долю периферийных алкильных заместителей.

Увеличение давления акватермолиза до 21 МПа при температуре 360 °С, что соответствует субкритическому состоянию воды, приводит к снижению в продукте содержания смол с 37,8 до 22,3 % мас., содержания асфальтенов с 7,7 до 3,6 % мас. и серы, при этом наблюдается увеличение содержания углеводов (масел) с 40,8 до 61,2 % мас. Термодинамические условия эксперимента приводят к снижению в продукте акватермолиза сераорганических соединений, деструкции подвергаются наименее

устойчивые C–S связи. С ростом температуры эксперимента выше 400 °С и давления до 23 МПа, акватермолиз СВН происходит так же вблизи критической точки воды, но уже в сверхкритическом водном флюиде, наблюдаются аналогичные тенденции в изменении состава конечного продукта: происходит снижение количества смол и асфальтенов и увеличения содержания углеводородов (масел) до 68,2 % мас. В результате акватермолиза СВН при высокой температуре 420 °С происходит увеличение содержания в продуктах легкокипящей фракции углеводородов до 15,9 % мас.

С увеличением температуры эксперимента до 420 °С и давления до 24 МПа до достижения состояния сверхкритического водного флюида, наблюдается наибольшее увеличение содержания фракции н.к. – 200 °С, а также увеличение содержания углеводородов масел с 40,8 до 68,2 % мас. по сравнению с исходной нефтью, что происходит на фоне снижения содержания полиароматических углеводородов с 13,7 до 5,5 % мас., а так же смол с 37,8 до 20,8 % мас. и асфальтенов с 7,7 до 5,5 % мас. Это свидетельствует о разрушении высокомолекулярных поликонденсированных компонентов СВН с образованием низкомолекулярных легкокипящих соединений.

Это отражается и в реологии (Рис. 2). В зависимости от термодинамических условий в эксперименте, и формируются различные нефтяные дисперсные системы, обладающие различной вязкостью. Установлено, что наибольший выход светлых фракций и наиболее сильное снижение вязкости происходит при акватермолизе в условиях сверхкритической воды.

На основе экспериментально полученных данных для решения практической задачи предложена принципиальная технологическая схема сверхкритической флюидной технологии (Рис. 3).

Сверхвязкая нефть и вода подогреваются в рекуперационном теплообменнике и поступают в смеситель. Реакционная смесь акватермолиза из

смесителя поступает в реактор, который работает в сверхкритическом режиме при $T > 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P > 22,1\text{ МПа}$.

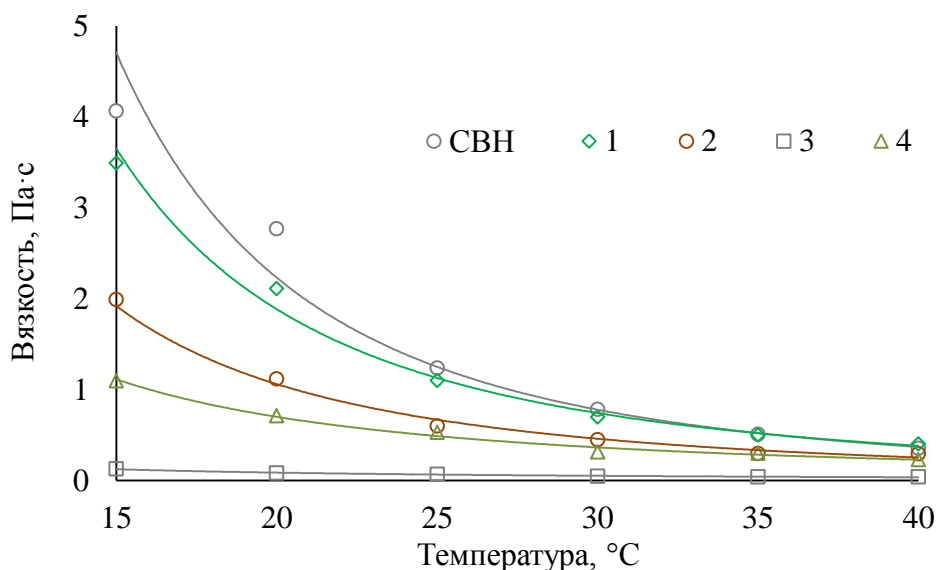


Рис. 2. Зависимости вязкости от температуры при напряжении сдвига 900 с^{-1} : СВН и продуктов ее акватермолиза, №1 (перегретый пар), №2 (субкритическая вода), №3 (сверхкритическая вода), №4 (термолиз)

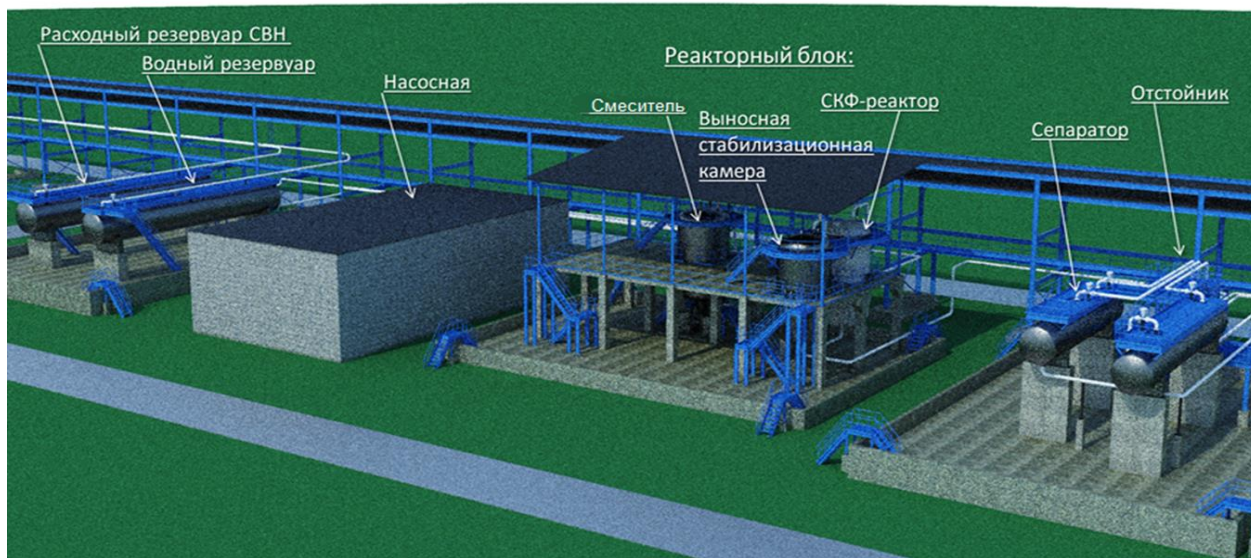


Рис. 3. Принципиальная схема установки сверхкритического облагораживания сверхвязкой нефти

Пары и газы выводятся с верха реактора. Для увеличения выхода дистиллятных фракций процесс рекомендуется проводить с комплексной каталитической добавкой. Для этого на стадии подготовки сырья в смеситель

вносят порошкообразную диспергированную добавку. По завершении цикла сверхкритического акватермолиза реактор охлаждается, за счёт остаточного давления в реакторе реакционная масса самотёком поступает в сепаратор и затем в отстойник, откуда выводятся продукт акватермолиза.

Работа поддержана Грантом РФФИ №19-35-90120.

Список литературы

1. Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации / Туманян Б. П. [и др.] // Успехи химии. – 2015. – №84 (11). – С. 1145 – 1175.
2. Desulfurization of hexyl sulfide and hexanethiol using supercritical water / Jimoon Kang [et al] // Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – № 158. – P. 104734.
3. Visbreaking of Heavy Oil under Supercritical Water Environment / Jun Liu [et al] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. - №57 (3).
4. Maity, S. K. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review / S. K. Maity, J. Ancheyta, G. Marroquin // Energy & Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 2809–2816.
5. H. Machida. Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy / H. Machida, M. Takesue, R. L. Smith // Journal of Supercritical Fluids/ – 2012. – Vol. 43. – P. 2–1

References

1. Tumanyan B.P et al. *Akvatermoliz neftey i prirodnikh bitumov: khimizm protsessa, katalizatory, perspektivy promyshlennoy realizatsii* [Aquathermolyses of oil and natural bitumen: underlying chemistry, catalysts, potential for commercialization]. *Uspekhi khimii*, 2015, No. 84 (11), 1145 – 1175 pp. (in Russian)
2. Desulfurization of hexyl sulfide and hexanethiol using supercritical water / Jimoon Kang [et al] // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – № 158. – P. 104734. (in English)
3. Visbreaking of Heavy Oil under Supercritical Water Environment / Jun Liu [et al] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. - №57 (3). (in English)
4. Maity, S.K. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review / S.K. Maity, J. Ancheyta, G. Marroquin // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – P. 2809–2816. (in English)
5. H. Machida. Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy / H. Machida, M. Takesue, R.L. Smith // *Journal of Supercritical Fluids/* – 2012. – Vol. 43. – P. 2–1 (in English)

Сведения об авторах

Закиева Райхан Ринатовна, Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: zakieva.r.r@yandex.ru

Башкирцева Наталья Юрьевна, д.т.н., профессор, декан факультета нефти и нефтехимии, Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: bashkircevan@bk.ru

Authors

R.R. Zakieva, Kazan National Research Technological University
68, K. Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation
E-mail: zakieva.r.r@yandex.ru

N.Ju. Bashkirceva, Dr.Sc., Professor, Dean of Petroleum and Petrochemistry Faculty, Kazan National Research Technological University
68, K. Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation
E-mail: bashkircevan@bk.ru

Статья поступила в редакцию 04.11.2020
Принята к публикации 13.03.2021
Опубликована 30.03.2021