

УДК 665.62

АКВАТЕРМОЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОСТОГО КОМПЛЕКСА Co(II) В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

© 2017 г. Г. Чен¹, *, У. Ян¹, Я. Бай¹, В. Жао¹, К. Гу¹, Д. Джанг¹, А. Жеже², **

¹Колледж химии и химической технологии, Сианьский нефтяной университет, Сиань, Китай

²Факультет химии и нефтяных технологий, Университет Калгари, Калгари, Канада

*E-mail: gangchen@xsyu.edu.cn

**E-mail: jeje@ucalgary.ca

Поступила в редакцию 05.11.2015 г.

Показано, что акватермолиз тяжелых нефтей протекает при относительно низкой температуре (180°C) под влиянием синтезированного и охарактеризованного катализатора — координационного комплекса Co(II) в присутствии этанола. Исследовано влияние количества воды, концентрации катализатора и количества этанола на процесс акватермолиза. Сырая нефть до и после акватермолиза была полностью охарактеризована, на основании этих данных рассмотрен механизм снижения вязкости. Обнаружено, что этанол ускоряет каталитический акватермолиз, который приводит не только к снижению вязкости тяжелой нефти, но также позволяет удалить некоторые гетероатомы, в итоге улучшая свойства и качество продукта. Результаты показывают, что сочетание катализатора и этанола приводит к синергетическому эффекту.

Ключевые слова: тяжелая нефть, каталитический акватермолиз, снижение вязкости, координационный комплекс, этанол.

DOI: 10.7868/S0028242117030030

В последние годы вместе с ростом требований к топливу и источникам энергии, а также с серьезным сокращением традиционных источников углеводородов (УВ) значительно выросла доля тяжелой нефти, достигающая 70% от общего количества добываемой в мире нефти [1]. В различных отраслях нефтяной промышленности используются такие методы, как термическая обработка (отжиг, паровая обработка, электронагрев), холодная, микробная и химическая обработка и т.д. Отжиг нефти представляет собой один из эффективных методов, применяемых при работе с нефтью и нефтяными остатками [2], однако образующийся кокс может блокировать резервуар, а процесс крекинга плохо поддается контролю. Паровая обработка хорошо работает с тяжелыми нефтями, но ограниченно применима к сверхтяжелым нефтям [3]. Микробная обработка тяжело поддается массовому распространению из-за ее большой стоимости, высоких требований к сырью и ограниченности воздействия, а также по причине длинного производственного цикла [4]. Метод химической обработки может являться причиной серьезного загрязнения окружающей среды, а обеспечиваемое им снижение вязкости не слишком велико.

С учетом сказанного, химическое взаимодействие пара и тяжелой нефти, носящее название каталитический “акватермолиз”, представляет собой одну из самых многообещающих технологий обработки тяжелой нефти [5]. В 1982 г. Гине (Нупе) с сотр. установил, что металлы могут ускорять процесс, и изучил несколько катализаторов этой реакции [6]. При акватермолизе можно не только снизить вязкость тяжелой нефти, но также и несколько улучшить ее качество [6]. Во время процесса перегретый пар обеспечивает поступление энергии для пиролиза некоторых крупных молекул с образованием более низкомолекулярных соединений, а использование катализатора улучшает процесс пиролиза тяжелой нефти и позволяет удалить некоторые гетероатомы [7, 8].

В настоящее время катализаторы процесса можно разделить на масло- и водорастворимые. Маслорастворимые катализаторы легко растворяются в нефти, поэтому они могут полностью с ней взаимодействовать. Однако схема процесса весьма непроста, в целом такой акватермолиз эффективен при высокой температуре, 250–300°C. Использование маслорастворимых катализаторов вызывает рост концентрации металлов в сырой нефти, что, в конце концов, отрицательно

Таблица 1. Физические свойства тяжелой нефти месторождения Тажонг

η^{50} , мПа с	Температура помутнения, °С	ρ^{20} , г см ⁻³	Насыщенные УВ, %	Ароматические УВ, %	Смолы, %	Асфальтены, %
4080	14.8	0.9570	42.13	19.70	21.83	13.44

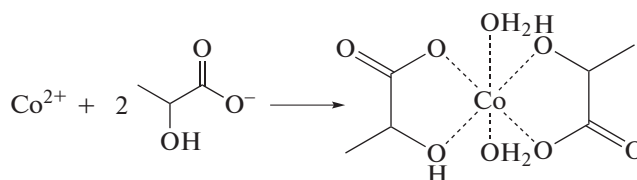
сказывается на ее качестве, а также увеличивает стоимость эксплуатации оборудования. Водорастворимые катализаторы легко растворяются в воде и могут вводиться в процесс вместе с ней; такая технология не является сложной и может значительно упростить разработку месторождений сырой нефти. Они также плохо растворяются в сырой нефти и поэтому не вызывают увеличения в ней концентрации металлов, следовательно, не приводят к ухудшению качества сырья, сохраняя его чистоту [9].

В нашей предыдущей работе мы изучили ряд координационных комплексов металлов с использованием ионов переходных металлов и органических лигандов в качестве катализаторов при акватермолизе тяжелой нефти при относительно низкой температуре [10]. В настоящей работе описан новый катализатор для акватермолиза тяжелой нефти с новым донором водорода [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Этанол, петролейный эфир, цитрат натрия и CoCl_2 были приобретены в Tianjin Kermel Chemical Reagent Co., Ltd (категории х. ч.) и были использованы без дополнительной очистки. Тяжелая нефть для работы была взята из месторождения Тажонг (Tazhong, без песка). Свойства тяжелой нефти представлены в табл. 1.

Синтез комплексов. Комплекс Co(II) был синтезирован по следующей схеме: CoCl_2 и цитрат натрия растворяли в воде в колбе в мольном соотношении 1 : 2, раствор тщательно перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, а образовавшийся осадок отфильтровывали и удаляли. Маточный раствор хранили при комнатной температуре в течение 7 дней в открытом виде в вытяжном шкафу, чтобы обеспечить испарение. Полученный в итоге кристаллический катализатор применяли в дальнейших исследованиях.

**Схема.** Приготовление комплекса Co(II) .

Характеристика комплекса. Электронный спектр был записан в диапазоне 200–600 нм с использованием стандарта Spectralon на спектрофотометре UV-2600.

Условия катализа [10–12]. При исследовании влияния количества катализатора, воды и этанола пробы тяжелой нефти массой 30 г и определенных количеств воды, катализатора и этанола помещали в реактор высокого давления. После этого смесь нагревали и проводили опыт в течение 24 ч. Затем смесь охлаждали до 50°C на водяной бане и декантацией отделяли нефть для дальнейшего анализа.

Оценка и анализ тяжелой нефти. Вязкость обработанной тяжелой нефти определяли с помощью программируемого вискозиметра BROOKFIELD DV-II + при различных температурах. Относи-

тельное снижение вязкости рассчитывали в соответствии со следующим выражением:

$$\Delta\eta\% = ((\eta_0 - \eta)/\eta_0) \times 100,$$

где η_0 (мПа с) – вязкость нефти до проведения реакции, η (мПа с) – вязкость нефти после проведения реакции [12].

Затем проводили анализ структурно-группового состава нефти, для чего с использованием колоночной хроматографии выделяли 4 группы соединений: насыщенные УВ, ароматические УВ, смолы и асфальтены (т.н. анализ SARA). Анализ проводили в соответствии с китайским промышленным нефтяным стандартом SY/T 5119 [13]. Каждый анализ повторяли три раза, погрешность составляла 2.0%. Здесь и далее приводятся усредненные значения.

Элементный анализ тяжелой нефти до и после проведения реакции проводили с использованием анализатора EL-2. Термогравиметрический анализ проводили с применением прибора TGA/DSC 2 в диапазоне температур 35–600°C при скорости нагрева 20°C/мин. Измерения проводили в атмосфере азота (скорость потока 20.00 см³/мин) с использованием тиглей из оксида алюминия. Газохроматографический анализ насыщенных УВ до и после реакции проводили на хроматографе HP-GC6890. Кристаллы парафина до и после акватермолиза исследовали с помощью поляризующего микроскопа BX41-POLYMPUS при 15 ± 0.2°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализатора. Электронные спектры комплекса Co(II) и CoCl₂ в водном растворе показаны на рис. 1. В спектре комплекса имеются две полосы внутрелигандного переноса заряда при 230 нм (высокая энергия) и переноса заряда металл-лиганд при 285 нм (низкая энергия), соответствующие координации между лигандом и Co²⁺, что подтверждает успешный синтез комплекса Co(II).

Скрининг условий реакции акватермолиза. Влияние массового отношения вода/нефть на вязкость при 180°C и 24 ч показано на рис. 2. Из рисунка видна тенденция к снижению вязкости с ростом содержания воды до ее доли в смеси, равной 10%. При содержании воды от 10 до 50% снижение вязкости остается практически на том же уровне. На основании этих данных массовое отношение воды к нефти в последующих экспериментах было принято равным 10%.

Влияние концентрации катализатора на реакцию акватермолиза. На рис. 3 показано, что эффективность снижения вязкости зависит от концентрации катализатора. Вязкость снижается с 6120 до 4520 мПа с при 40°C с ростом концентрации катализатора от 0.1% до 0.5% и практически не меняется при концентрации катализатора больше 0.5%. Таким образом, оптимальная концентрация равна 0.5%.

Влияние этанола. Как показано выше, акватермолиз без каких бы то ни было дополнительных добавок приводит к некоторому снижению вязкости. В литературе имеются данные, что добавление донора водорода является эффективным способом снижения вязкости; в качестве донора водорода был выбран тетралин. В этой реакции тетралин отщепляет атом водорода, способный реагировать с образующимися активными углеводородными цепями, предотвращая, таким образом, полимеризацию [14]. Однако поскольку тетралин имеет высокую стоимость и образующийся нафталин токсичен, важно было найти альтернативные варианты.

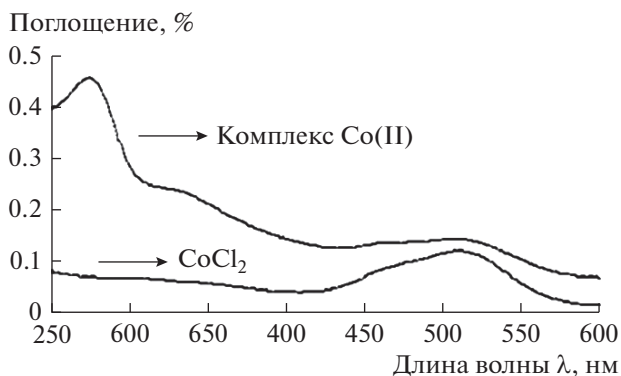


Рис. 1. УФ-спектр комплекса Co(II) и соли CoCl₂.

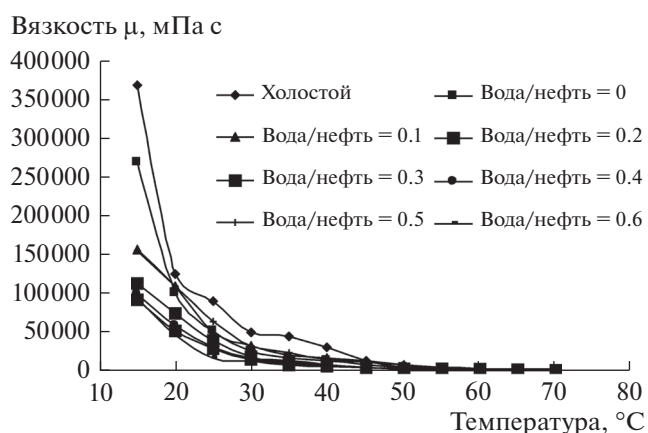


Рис. 2. Влияние воды на вязкость при акватермолизе тяжелой нефти.

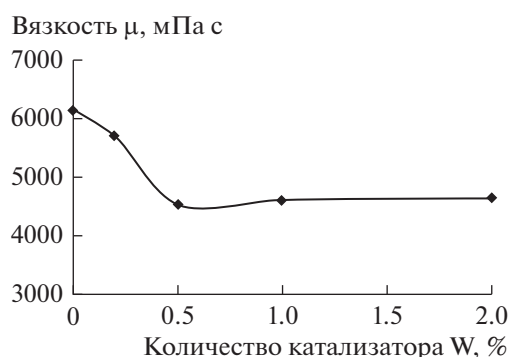


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на вязкость при акватермолизе тяжелой нефти.

В литературе было показано, что этанол парового риформинга (CH₃CH₂OH + H₂O) может давать H₂ [15]. Поэтому мы изучили влияние EtOH на процесс акватермолиза. В реакционную систему было добавлено 10% этанола. Полученные результаты показаны на рис. 4, из которого следует,

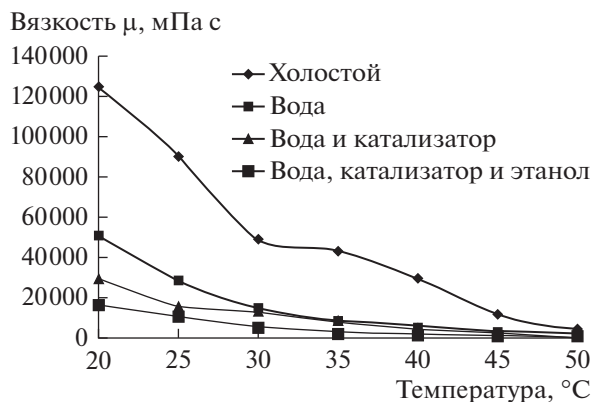


Рис. 4. Влияние этанола на вязкость нефти при аква-термолизе.

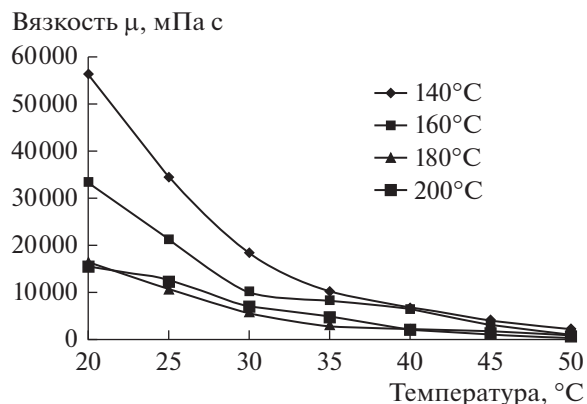
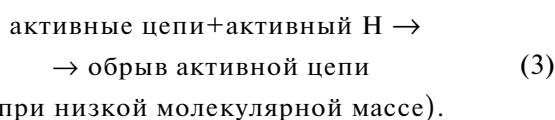
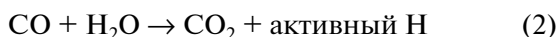
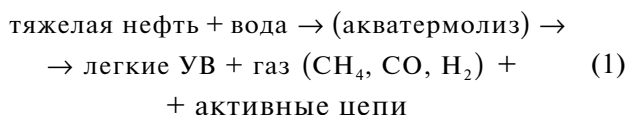


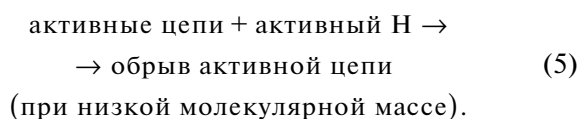
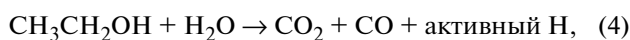
Рис. 5. Влияние температуры реакции на аква-термолиз тяжелой нефти.

что донор водорода (этанол) оказывает существенное влияние на вязкость тяжелых нефтей, которая снизилась до 2020 мПа·с при 40°C при относительном снижении 93.1%.

Реакции аква-термолиза могут быть проиллюстрированы следующими схемами:



В соответствии с механизмом реакции аква-термолиз может приводить к разрыву связей С—S и С—О, которые обычно присутствуют в тяжелых компонентах нефти, таких как смолы и асфальтены. Хотя активный водород и образуется в процессе аква-термолиза, его количество недостаточно для обрыва всех активных цепей, формирующихся при аква-термолизе тяжелой нефти. Если отсутствует добавка — донор водорода, активные цепи могут взаимодействовать друг с другом с образованием высокомолекулярных компонентов. При наличии донора водорода, в частности, этанола, он может взаимодействовать с водой и отдавать свободный радикал водорода, который может реагировать с активными цепями, образующимися при аква-термолизе, и ограничивать полимеризацию, как показано на схемах (4) и (5):



Влияние температуры реакции. Влияние температуры реакции (140, 160, 180 и 200°C) изучено с использованием сырой нефти и добавлением 10% воды, 0.5% катализатора и 10% этанола. Время реакции оставалось постоянным и было равно 24 ч [16]. На рис. 5 показано изменение вязкости образцов тяжелой нефти после аква-термолиза при различных температурах. Скорость снижения вязкости растет с повышением температуры аква-термолиза и достигает максимума при температуре 180°C, а затем лишь немного изменяется. Поэтому, учитывая производственные затраты, температура 180°C была выбрана в качестве оптимальной. В то же время предыдущие исследования показали, что оптимальный диапазон температур для аква-термолиза тяжелой нефти составляет 220–280°C [17], поскольку такая температура необходима для разрушения связей С—S и испарения сульфидов; более же низкая температура препятствует этому процессу. Кроме того, растворимость сульфидов в этаноле с ростом температуры реакции снижается, и чем выше температура, тем больше время охлаждения, что может приводить к тому, что часть испарившихся сульфидов будет поглощена верхним слоем нефти. Поэтому скорость снижения вязкости тяжелой нефти падает, если температура превышает 180°C [18].

Групповой состав. Был проведен SARA-анализ сырой нефти до и после проведения аква-термолиза в присутствии катализатора и этанола (табл. 2). Теоретически, в результате химической реакции, протекающей в ходе процесса, состав нефти в некоторой степени должен измениться. Очевидно, что доля насыщенных и ароматических УВ увеличится, в то время как количество смол и асфальтенов уменьшится. Исходный состав сырья по методу SARA равен 42.31, 19.70, 13.70 и 24.47%. При одновременном использовании катализатора, этанола и воды при 180°C доля насыщенных УВ растет до 47.93%, ароматических — до 28.10%, до-

Таблица 2. Влияние температуры реакции на групповой состав тяжелой нефти

Образец нефти	Температура, °С	Насыщенные УВ, %	Ароматические УВ, %	Смолы, %	Асфальтены %
До реакции	—	42.13	19.70	13.70	24.47
После реакции	140	45.22	20.38	13.35	21.05
	160	45.14	23.35	12.77	18.74
	180	47.93	28.10	12.65	11.32
	200	48.37	29.41	11.70	10.52

Таблица 3. Результаты элементного анализа тяжелой нефти до и после акватермолиза

Пробы нефти	Состав, %				
	С	Н	N	S	Н/С
До реакции	87.35	8.45	2.02	3.52	1.16
После реакции	86.43	11.39	1.60	2.71	1.58

ля смол падает до 12.65%, доля асфальтенов — до 11.32%. Вероятно, смолы и асфальтены преобразуются в более низкомолекулярные насыщенные и ароматические углеводороды.

Элементный анализ нефти до и после реакции акватермолиза. Отношение Н/С представляет собой один из наиболее важных параметров качества сырой нефти. Результаты элементного анализа образцов сырой нефти до и после акватермолиза в присутствии катализатора и этанола приведены в табл. 3. Было обнаружено, что отношение Н/С на 0.42 единицы выше, чем до реакции, что позволяет предположить, что в процессе акватермолиза, вероятно, протекает реакция гидрогенизации [19]. С другой стороны, содержание N, S снизилось с 2.02 и 3.52 до 1.60 и 2.71 после реакции. Вероятно это подтверждает разрыв связей С—S и С—N и снижение скорости гидрогенизации при высокой температуре [16]. Кроме того, присутствие этанола может также улучшить растворимость таких полярных органических молекул и способствовать дальнейшему снижению вязкости [20].

Газохроматографический анализ углеводородов сырой нефти. Результат ГХ определения насыщенных УВ до и после акватермолиза приведен в табл. 4. Было обнаружено, что количество соединений, элюируемых при 2.5, 2.6, 2.7, 2.9, 3.3 и

3.6 мин, значительно увеличивается после проведения реакции, в то время как количество тяжелых УВ, элюируемых после 8.0 мин, изменяется незначительно, что согласуется с результатами ТГА. С ростом количества легких компонентов растворимость тяжелых соединений возрастает, что может в некоторой степени улучшить текучесть сырой нефти, улучшая таким образом качество тяжелой нефти [21, 22].

Изучение морфологии парафиновых кристаллов. Как показано в табл. 2 и 4, содержание насыщенных УВ растет после акватермолиза. Согласно результатам ТГА и ГХ, состав короткоцепочечных УВ несколько улучшается после реакции, что может повысить текучесть сырой нефти. Изменение состава приводит к изменениям структуры парафинов при низкой температуре, поэтому была рассмотрена морфология кристаллов насыщенных УВ (рис. 6). Из рисунка видно, что кристаллы парафинов до проведения акватермолиза имеют большие размеры (а), в то время как после акватермолиза размер кристаллов и их количество уменьшаются (б), что говорит о роли акватермолиза в снижении тенденции образования трехмерной структуры парафиновых кристаллов, а также в снижении вязкости и температуры помутнения тяжелой нефти [23].

Таким образом, разработан новый тип катализатора — координационный комплекс Со(II) — для акватермолиза тяжелой нефти. Используя 0.5% катализатора и 10% этанола при 180°С в течение 24 ч удалось снизить вязкость нефти до 93.1%. Дальнейшие анализы показывают, что каталитический акватермолиз может не только улучшать висбрекинг тяжелой нефти, но также способствовать процессу пиролиза и приводить к удалению некоторых гетероатомов (S, O, N), в конечном итоге повышая текучесть и качество неф-

Таблица 4. Основные изменения в составе насыщенных УВ по результатам ГХ анализа

Время удерживания, мин	2.5	2.6	2.7	2.9	3.3	3.6	3.9
Содержание (до реакции), %	0.30	0.43	0.51	1.95	79.45	0.33	0.75
Содержание (после реакции), %	2.25	2.90	4.89	3.65	82.62	1.25	3.10

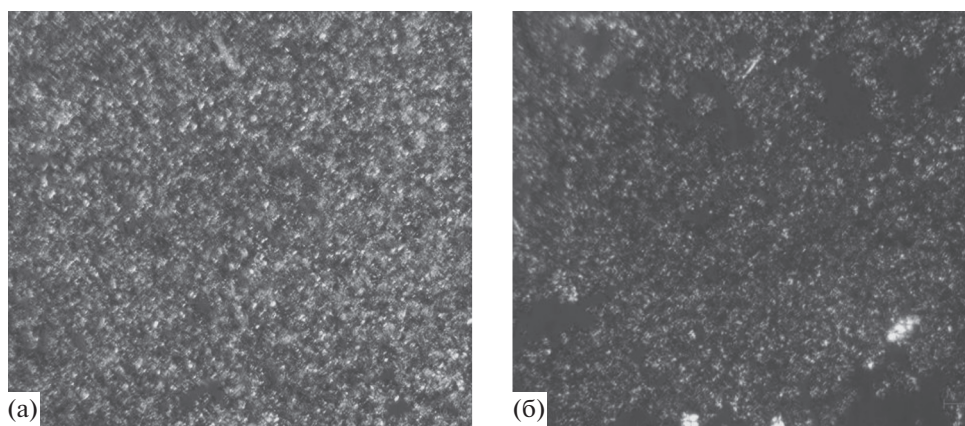


Рис. 6. Микрофотография кристаллов воска до (а) и после (б) аквагермолиза.

ти. Предлагаемый катализатор имеет большой потенциал дальнейшего применения, поскольку не содержит металлов, являющихся каталитическими ядами аквагермолиза тяжелой нефти.

Работа финансово поддержана грантами Национального научного фонда Китая (проект номер 21376189) и Программой научных исследований Департамента образования провинции Шаньси (проект номер 16JS094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502.
2. Chen W., Ji F. // *Well Testing*. 1997. V. 6. № 4. P. 57.
3. Chen Y., Wang Y.Q., Lu J.Y. // *Geol. Sci. Technol. Inf.* 2008. V. 27. № 6. P. 53.
4. Yu L., Yu D.S. // *Oilfield Chem.* 1994. V. 11. № 2. P. 149.
5. Li J., Chen Y., Liu H., Wang P., Liu F. // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. P. 2555.
6. Hynes J.B., Greidanus J.W. Aquathermolysis of heavy oil. In: *Proc. of 2nd Int. Conf. on heavy crude and tar sands*. Caracas Venezuela. 1982. P. 25–30.
7. Maity S.K., Ancheyta J., Marroquín G. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2809.
8. Shokrlu Y.H., Babadagli T. // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2014. V. 119. P. 210.
9. Wang J.X., Fan Z.X., Ren S. // *Oilfield Chem.* 2006. V. 23. № 6. P. 205.
10. Zhang J., Li X.L., Chen G., Su H.J., Zhao W. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2014. V. 42. № 4. P. 443.
11. Chen Y.L., Wang Y.Q., Lu J.Y., Wu C. // *Fuel*. 2009. V. 88. P. 1426.
12. Analysis of family composition of rock extract and crude oil by TLC-FID. China National Petroleum Corporation, 1997.
13. Analysis of family composition of rock extract and crude oil by column chromatography. China National Petroleum Corporation, 1995.
14. Liu Y.J., Fan H.F. // *Energy & Fuels*. 2002. V. 16. P. 842.
15. Tang Y., Liu Y., Zhu P., Xue Q.S., Chen L., He M.Y., Lu Y. // *AIChE Journal*. 2009. V. 55. № 5. P. 1217.
16. Song G.S., Zhou T.Y., Cheng L.S., Wang Y.X., Tian G.Q., Pi J., Zhang Z. // *Petrol. Sci.* 2009. V. 6. P. 289.
17. Liu Y.J., Zhong L.G., Jiang S.J. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2004. V. 32. № 1. P. 117.
18. Sun D.H., J P., Fang W.P., Li Q.B. // *Petrol. Chem. Technol.* 2009. V. 38. № 5. P. 504.
19. Wu Ch., Lei G., Yao Ch., Sun K.J., Gai P.Y., Cao Y.B. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2010. V. 38. № 6. P. 684.
20. Mandal P. C., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M. // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 641.
21. Li F.F., Yang S.L., Wang X. // *Oilfield Chem.* 2014. V. 31. № 1. P. 75.
22. Clark P.D., Hynes J.B., Tyrer J.D. // *Fuels*. 1987. V. 66. № 5. P. 1353.
23. Chen G., Tang Y., Zhang J. // *Chemistry Central J.* 2011. V. 5. P. 82.