

УДК 541.183.03:665.64.097.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АКВАТЕРМОЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ КООРДИНАЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2017 г. Gang Chen^{1, *}, Weihua Yuan¹, Ya Wu¹, Jie Zhang², Hua Song², Ayodeji Jeje²,
Shaofu Song¹, Chengtun Qu^{1, 3, *}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, China

²Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary, Canada

³State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute
of Safety and Environmental Technology, Beijing, China

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

Поступила в редакцию 29.09.2016 г.

Синтезирован ряд координационных комплексов переходных металлов – оснований Манниха – и исследована их каталитическая активность в процессе акватермолиза тяжелой нефти. Найдено, что наиболее эффективен комплекс Ni(II). При температуре 180°C, времени реакции 24 ч и концентрации комплекса 0.5 мас. % степень снижения вязкости нефти достигала 75.2%. При акватермолизе снижается содержание смол и асфальтенов, увеличивается содержание насыщенных и ароматических углеводородов (УВ). Одновременное уменьшение вязкости и содержания гетероатомов обеспечивает улучшение прокачиваемости нефти и ее качества.

Ключевые слова: акватермолиз, снижение вязкости, катализатор, координационные комплексы переходных металлов.

DOI: 10.7868/S0028242117050057

Ввиду уменьшения ресурсов легких нефтей в настоящее время непрерывно увеличивается объем добычи тяжелых нефтей, что сопряжено со сложностями, связанными с их высокой вязкостью. В связи с этим широко исследуются методы снижения вязкости нефти [1, 2], среди которых один из важных способов – каталитический акватермолиз [3]. Найдено, что молекулы асфальтенов тяжелой нефти подвергаются деструкции водяным паром при 240–300°C, в результате чего снижается вязкость нефти и улучшается ее прокачиваемость [4, 5]. При наличии в реакционной системе катализатора степень снижения вязкости может быть значительной наряду с увеличением содержания насыщенных и ароматических УВ и уменьшением содержания смол и асфальтенов [6–9].

Некоторые растворимые в нефти и дисперсные катализаторы акватермолиза были испытаны в условиях месторождений, однако их стоимость существенно выше, чем водорастворимых. Другая проблема состоит в том, что эффективность катализаторов акватермолиза зависит от температуры. При нагнетании в пласт перегретого водяного пара температура вблизи нагнетательной скважины достигает высоких значений, однако

она непрерывно снижается по мере удаления от нее, и катализатор теряет активность. В работах [9, 10] исследован акватермолиз при относительно невысокой температуре (160–280°C, 10–25 МПа, 24–240 ч) в присутствии водорастворимых катализаторов, однако достигнутая степень снижения вязкости составила лишь около 60%.

В нашей предыдущей работе [11] были синтезированы десять комплексов на основе *n*-хлорфенола и хлоридов переходных металлов и исследована их активность в процессе акватермолиза тяжелой нефти при относительно невысокой температуре. Было показано, что степень снижения вязкости достигает 70% при температуре реакции 180°C. Однако ввиду токсичности *n*-хлорфенола нами был продолжен поиск эффективно и экологически безопасного катализатора и был синтезирован ряд оснований Манниха, содержащих переходные металлы.

Цель данной работы – каталитический акватермолиз тяжелой нефти координационными комплексами переходных металлов при относительно низкой температуре.

Таблица 1. Характеристики тяжелой нефти месторождения Юймынь

Динамическая вязкость при 50°C, Па с	Температура застывания, °C	Плотность при 20°C, кг/м ³	Групповой состав, %			
			насыщенные УВ	ароматические УВ	смолы	асфальтены
12.5	41.2	901	51.83	9.66	23.92	14.59

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Петролейный эфир, толуол, этанол, формальдегид, *n*-метилфенол, морфолин, пиперазин (Tianjin Kermel Chemical Reagent Co., Ltd.) использовали без дополнительной очистки. В экспериментах по акватермолизу использовали нефть месторождения Юмень, характеристики которой приведены в табл. 1.

Синтез комплексов металлов [11–13]. Комплексы синтезировали, как показано на схеме. Далее в тексте используются обозначения комплексов:

Fe(III) – MMC-1; Co(II) – MMC-2; Ni(II) – MMC-3; Cu(II) – MMC-4; Zn(II) – MMC-5.

n-Метилфенол (1 ммоль), формальдегид (1.2 ммоль) и морфолин (1 ммоль) растворяли в этаноле и кипятили 4 ч при перемешивании. К полученному раствору по каплям добавляли метанольный раствор хлорида соответствующего металла (1 ммоль) и реакционную смесь перемешивали 3 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, отфильтрованный раствор высушивали при комнатной температуре 7 сут, получая кристаллы.

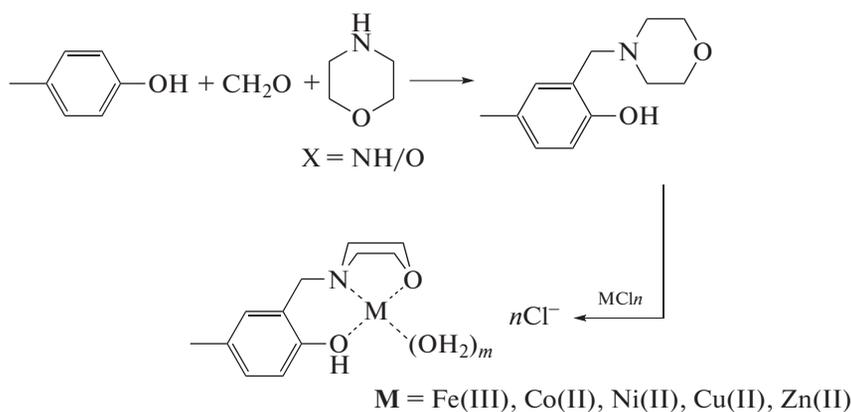


Схема. Синтез комплексов переходных металлов.

Термогравиметрический анализ выполняли с помощью прибора TGA/SDTA851 в интервале температур 50–800°C при скорости повышения температуры 10 град/мин. Анализ проводили в атмосфере азота (расход 20 мл/мин) в алюминиевых тиглях.

Каталитический акватермолиз тяжелой нефти. Тяжелую нефть, воду и катализатор загружали в реактор в определенном соотношении. Реакцию вели при температуре 180°C в течение 24 ч при перемешивании, после чего реактор охлаждали до 50°C в водяной бане и выгружали продукты. Водную фазу отделяли от нефти декантацией [13, 14].

Вязкость нефти и продукта акватермолиза анализировали с помощью вискозиметра BROOKFIELD DV-II + Pro при разных температурах. Степень снижения вязкости $\Delta\eta$ (%) вычисляли по формуле: $\Delta\eta = ((\eta_0 - \eta)/\eta_0) \times 100$, где η_0 , η – вязкость соответственно исходной нефти и продукта акватермолиза, мПа с.

Групповой состав тяжелой нефти, насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов определяли методом адсорбционной хроматографии согласно стандарту нефтяной промышленности Китая, SY/T 5119 [15]. Элементный состав определяли на анализаторе EL-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установление оптимальных условий реакции в отсутствие катализатора. Было изучено влияние соотношения вода : нефть при температуре 180°C и времени реакции 14 ч (рис. 1 и 2). С увеличением отношения вода/нефть до 0.3 вязкость продуктов акватермолиза уменьшается. При отношении вода/нефть 0.3 степень снижения вязкости составляет 29.5%, вязкость, измеренная при температуре 45°C, уменьшается с 24.40 для сырья до 17.22 Па с для продуктов. Изменение отношения вода/нефть в пределах 0.3–0.5 почти не влияет на вязкость продукта, а при отношении выше 0.5

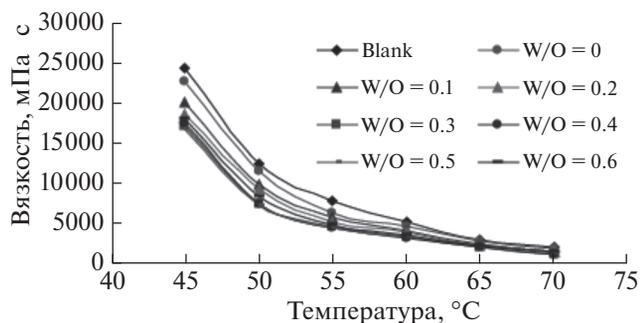


Рис. 1. Влияние отношения вода/нефть на вязкость продукта акватермолиза (180°C, 14 ч, без катализатора).

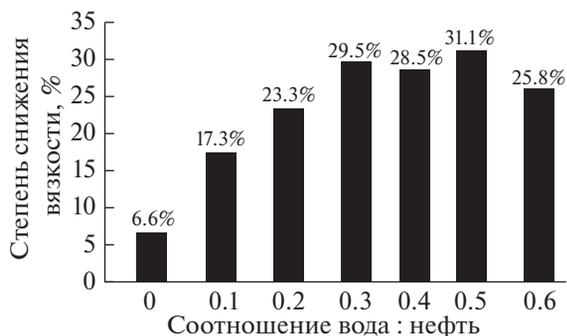


Рис. 2. Влияние отношения вода/нефть на степень снижения вязкости нефти (180°C, 14 ч, без катализатора).

вязкость продукта акватермолиза начинает увеличиваться. Дальнейшие опыты проводили при отношении вода/нефть, равном 0.3.

Исследование активности разных катализаторов. Синтезированные катализаторы были исследованы в процессе акватермолиза в концентрации 0.5 мас. %. В табл. 2 приведены данные о степени снижения вязкости и температуры застывания продуктов акватермолиза. Как видно, не все комплексы каталитически активны. Реакции акватермолиза катализируют комплексы железа, никеля и цинка, среди которых комплекс никеля наиболее эффективен. Так, степень снижения вязкости со-

Таблица 2. Данные об активности разных катализаторов в процессе акватермолиза (180°C, 24 ч, 0.5 мас. % катализатора на сырье)

Катализатор	$\Delta\eta$ (%)	Депрессия температуры застывания, град.
ММС-1	37.01	5.2
ММС-2	-3.40	-1.8
ММС-3	75.15	9.5
ММС-4	-8.16	-0.9
ММС-5	28.99	1.5

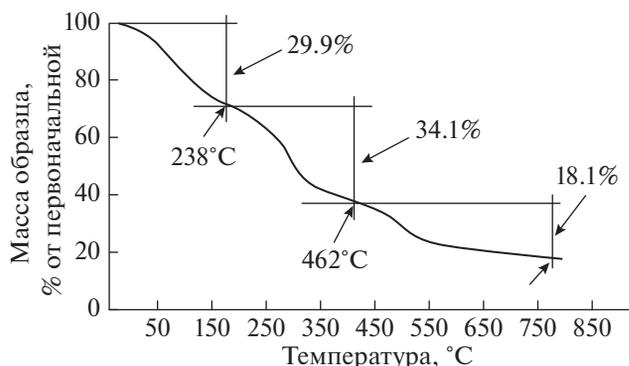


Рис. 3. Кривые потери массы никельсодержащего катализатора.

ставляет 75.15%, депрессия температуры застывания – 9.5 град. Акватермолиз в присутствии комплексов кобальта и меди приводит к небольшому увеличению вязкости и изменению температуры застывания нефти. Для дальнейшего исследования был выбран комплекс никеля.

Термогравиметрический анализ никельсодержащего катализатора. Термогравиметрический анализ характеризует термическую стабильность катализатора (рис. 3). Как видно, до температуры 238°C потеря массы составляет 29.9%, что можно отнести к испарению свободной воды, метанола, *n*-метилфенола и морфолина. В интервале 238–462°C потеря массы, обусловленная деградацией катализатора с выделением метанола и воды, составляет 34.1%. В интервале температур 462–780°C происходит деградация катализатора с потерей массы 18.1%.

Исследование влияния концентрации катализатора. На рис. 4 отображена зависимость вязкости продукта акватермолиза от концентрации катализатора. При увеличении концентрации до 0.5 мас. % вязкость снижается до 6.063 Па с (степень снижения вязкости 75.2%), а при концентрации выше 0.5 мас. % вязкость продукта почти

Таблица 3. Групповой состав нефти и продукта акватермолиза, %

Образец	Насыщенные УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены
Сырье	51.83	9.66	23.92	14.59
Продукты акватермолиза	54.87	12.51	19.95	12.67

Таблица 4. Элементный состав исходной нефти и продукта акватермолиза, %

Образец	C	H	S	N	Прочие
Сырье	81.31	10.39	0.42	0.45	7.43
Продукт акватермолиза	82.34	10.60	0.36	0.22	6.48

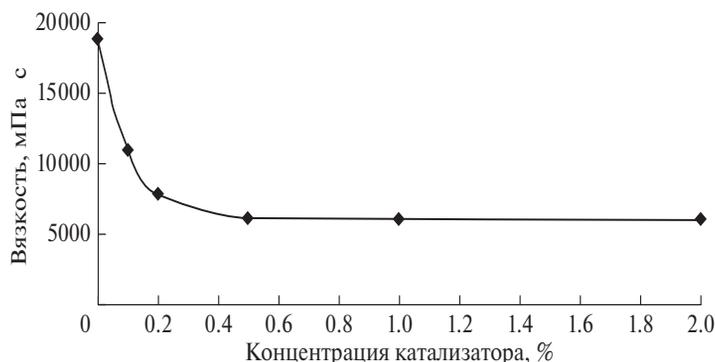


Рис. 4. Влияние концентрации катализатора на вязкость продукта аквагермолиза.

не изменяется. Таким образом, в данном случае оптимальная концентрация катализатора составляет 0.5 мас. %.

Групповой состав сырья и продукта аквагермолиза. В табл. 3 приведен групповой состав исходной нефти и продукта аквагермолиза, полученного с применением никелевого катализатора. Видно, что при аквагермолизе увеличивается содержание насыщенных и ароматических углеводородов, при этом уменьшается содержание смол и асфальтенов. Часть смол и асфальтенов, таким образом, подвергается деструкции с образованием углеводородов.

Элементный состав сырья и продукта аквагермолиза. В табл. 4 приведен элементный состав исходной нефти и продуктов аквагермолиза, полученного с применением никелевого катализатора. Содержание гетероатомов в исходной нефти составляет 8.3%. В процессе аквагермолиза данной нефти при деструкции связей C–R (R = S, N, O) может образоваться значительное количество свободных радикалов, что, однако, требует применения эффективного катализатора [16]. После реакции увеличивается содержание углерода и водорода при снижении суммарного содержания азота, серы и прочих элементов до 7.1 мас. %. Данное явление может быть отнесено к деструкции связей C–R с образованием водорастворимых соединений, например низкомолекулярных аминов, спиртов и сульфидов [17, 18].

Таким образом, в работе синтезирован ряд катализаторов аквагермолиза тяжелой нефти. Показано, что эффективным катализатором является комплекс Ni(II). Аквагермолиз при температуре 180°C, времени реакции 24 ч и концентрации никелевого катализатора 0.5 мас. % обеспечивает степень снижения вязкости 75.2%, депрессию температуры застывания 9.5 град. Как показывает анализ группового состава, при аквагермолизе происходит частичная деструкция молекул смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных продуктов. Также уменьшается содержание гетероатомов, что в конечном итоге выражается в снижении вязкости нефти.

Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда Китая (Программа 21376189) и в рамках Программы научных исследований, финансируемой Департаментом образования провинции Шэньси (Программа 16JS094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu C.Z.* Heavy oil exploitation technology. Beijing: Petroleum Industry Publishing Inc., 1998.
2. *Fan F., Liu Y.J., Zhang L.Y., Zhao X.F.* // *Fuel*. 2002. V. 81. № 13. P. 1733.
3. *Hyne 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.
4. *Clark P.D., Hyne J.B.* // *AOSTRA J. Res.* 1984. V. 1. P. 15.
5. *Hyne J.B.* AOSTRA Synopsis Report № 50. Aquathermolysis, 1986.
6. *Maity S.K., Ancheyta J., Marroquín G.* // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 2809.
7. *Shokrlu Y.H., Babadagli T.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2014. V. 119. P. 210.
8. *Yang X., Gates I.D.* // *Nat. Resour. Res.* 2009. V. 18. № 3. P. 213.
9. *Zhong L.G., Liu Y.J., Fan H.F.* SPE Int. Improved Oil Recovery Conf. in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia, October 20–21, 2003, Paper No. 84863-MS.
10. *Clark P.D., Dowling N.I., Hyne J.B., Lesage K.L.* // *Fuel*. 1987. V. 66. P. 1353.
11. *Zhang J., Li X.L., Chen G., Su H.J., Zhao W.* // *J. Fuel Chem. Technol.* 2014. V. 42. № 4. P. 443.
12. *Chen G., Yuan W.H., Su H.J., Zhang J., Gu X.F., Bai Y., Jeje A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 11. P. 1853.
13. *Chen G., Tang Y., Gu X.F., Zhang J.* // *Chem. Res. Appl.* 2011. V. 23. № 3. P. 268.
14. *Wu Y., Li Y., Chen G., Zhao W., Zhang J.* MATEC Web Conf. 2016. V. 67: 06038.
15. Analysis of family composition of rock extract and crude oil by column chromatography. China National Petroleum Corporation, 1995.
16. *Chen G., Yan J., Bai Y., Gu X.F., Zhang J., Li Y.F., Jeje A.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 2. P. 113.
17. *Wang Y.Q.* Study on catalytic aquathermolysis of heavy oil at relatively low temperature. China University of Geosciences, Wuhan, 2010.
18. *Fan H.F., Zhang Y., Lin Y.J.* // *Fuel*. 2009. V. 88. P. 2035.