

УДК 665.6

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ НЕФТЕРАСТВОРИМЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2017 г. X. D. Tang^{1,2}, X. D. Chen^{1,2}, J. J. Li², *, L. Y. Deng², G. J. Liang²

¹State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, P.R. China

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, P.R. China

*E-mail: Lijingjing771216@gmail.com

Поступила в редакцию 03.01.2017 г.

Изучена активность четырех катализаторов, образованных из нефтерастворимых предшественников, в процессе облагораживания тяжелой нефти месторождения Лукцин (Китай). При температуре реакции 365°C, продолжительности 40 мин и концентрации предшественника катализатора 0.12 мас. % степень снижения вязкости нефти достигает 99.28%. Анализ продуктов показал значительное изменение группового углеводородного состава. Наблюдается увеличение содержания легких фракций, что важно для трубопроводного транспорта нефти и последующей переработки. Изучен механизм процесса облагораживания нефти. Доказана возможность эффективного облагораживания тяжелой нефти с применением маслорастворимого соединения железа, полученного на основе нефтяных кислот.

Ключевые слова: тяжелая нефть, каталитическое облагораживание, снижение вязкости, прекурсор катализатора, нефтяные кислоты.

DOI: 10.7868/S0028242117060144

Уменьшение ресурсов легкой нефти и увеличение энергопотребления ведет к тому, что тяжелые нефти начинают играть все большую роль в глобальной экономике и они привлекают интерес во всем мире [1]. Однако извлечение таких нефтей осложнено их высокой вязкостью и температурой застывания [2–4]. В связи с этим, были разработаны термические методы добычи [5]: нагнетание в пласт пара, циклическое паротепловое воздействие, парогравитационный дренаж (SAGD) [6] и внутрипластовое горение (ВПГ) [7]. В последнем случае в результате сгорания части нефти образуется тепловая энергия [8], обеспечивающая повышение подвижности нефти за счет увеличения ее температуры, испарения части компонентов и термического крекинга [9].

В ряде работ было исследовано влияние переходных металлов на процесс внутрипластового горения. Изучено влияние солей металлов на указанный процесс в области высокотемпературного окисления [10]. Добавки солей Fe³⁺ уменьшают энергию активации, интенсифицируют образование и отложение топлива (кокса) перед фронтом горения и обеспечивают более полное сгорание топлива. Эксперименты в трубе горения показали, что катализатор, представляющий собой раствор ионов никеля, способствует интенсификации облагораживания нефти в процессе внутрипластового горения [11].

Ввиду протекания последовательных реакций превращений углеводородов нефти в поровой среде, метод внутрипластового горения считается экономически более привлекательным, чем методы паротеплового воздействия. Однако один из недостатков данного метода связан с отложением кокса в поровой среде, в результате чего снижается проницаемость породы и, соответственно, уменьшается добыча нефти [12]. Для облагораживания тяжелой или сверхтяжелой нефти требуется высокая температура и катализатор.

Сложности извлечения и переработки тяжелых нефтей связаны с высоким содержанием смол и асфальтенов [13], поэтому важным аспектом снижения вязкости в процессе облагораживания такой нефти является удаление гетероатомов. Как показано в работе Кларка с соотр. [14], снижение вязкости тяжелой нефти может быть достигнуто путем деструкции высокомолекулярных соединений. Применение катализаторов, обеспечивающих деструкцию связей C–C, C–S, C–O и др. в молекулах смол и асфальтенов, способствует увеличению содержания в продукте парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Снижение вязкости в этом случае обусловлено деструкцией молекул смол и асфальтенов в процессе пиролиза.

Как правило, процесс термического крекинга проводится при невысоком давлении. Водород

переносится от высокомолекулярных соединений к низкомолекулярным, этот процесс сопровождается образованием кокса. В целом для термических процессов характерно образование больших количеств побочных продуктов, требующих дальнейшей переработки. В связи с этим, более эффективны каталитические процессы, обеспечивающие заметное улучшение реологических свойств тяжелой нефти без применения водорода.

Цель настоящей работы – установление оптимальных условий каталитического облагораживания тяжелой нефти месторождения Лукцин (Китай) и оценка эффективности четырех катализаторов, а также изучение механизма каталитического облагораживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование предшественника катализатора. Готовили насыщенный водный раствор гидроксида натрия с температурой 80°C, к раствору добавляли избыток нафтеновых кислот [15]. После омыления непрореагировавшие кислоты отделяли в делительной воронке. Полученный нафтенат натрия в избытке добавляли к нитрату соответствующего металла (меди, железа, никеля или марганца). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до pH = 7. Полученные предшественники катализаторов измельчали, сушили при температуре 105–110°C в течение 30 мин. Их анализировали методом ИК спектроскопии в виде таблеток с КВг.

Исследуемая нефть месторождения Лукцин имеет вязкость 17.46 Па с при 50°C, плотность при 20°C 958.5 кг/м³, содержит меньше 1 мас. % воды. Пиролиз нефти проводили в автоклаве объемом 500 мл. В автоклав загружали 100 г нефти и навеску предшественника катализатора, после продувки азотом реактор закрывали. Все эксперименты проводили при температуре 350–400°C в течение 10–40 мин, после реакции автоклав охлаждали на воздухе. Вязкость продукта анализировали на вискозиметре NDJ-8SN при температуре 50°C. Степень снижения вязкости $\Delta\eta$ определяли по формуле:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} \times 100\%,$$

где η_0 и η – вязкость исходной нефти и продукта пиролиза.

Групповой состав нефти и продуктов пиролиза анализировали методом адсорбционной хроматографии. Индивидуальный углеводородный состав парафинафтеновой фракции анализировали методом ГХ-МС. Также определяли элементный состав нефти и продуктов пиролиза.

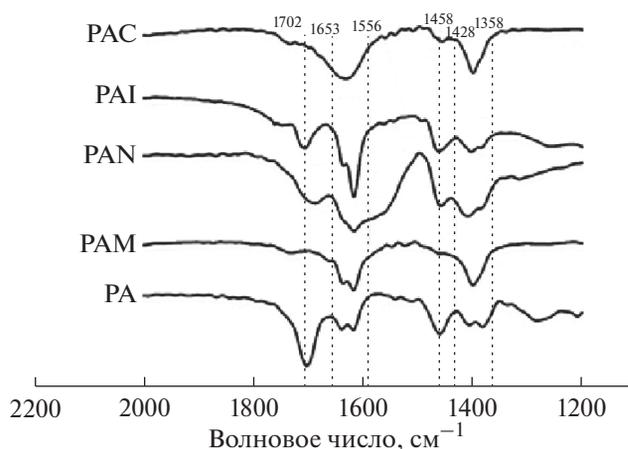


Рис. 1. ИК спектры нафтеновых кислот (РА) и нафтенов: PAN, PAC, PAI, PAM – соответственно нафтенаты никеля, меди, железа и марганца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика предшественников катализаторов. На рис. 1 приведены ИК спектры нафтеновых кислот и синтезированных нафтенов металлов. Поглощение в области 1702 см⁻¹ обусловлено валентными колебаниями связи С=О кислот и характерно для спектра нафтеновых кислот [16]. В спектрах нафтенов увеличивается интенсивность поглощения в области 1653–1580 см⁻¹ и 1428–1358 см⁻¹, относимых к антисимметричным валентным колебаниям и симметричным валентным колебаниям связи –СОО–, соответственно. Интенсивность поглощения в области 1702 см⁻¹ заметно снижается вследствие превращения свободных карбоновых кислот в соли.

Исследование каталитической активности. На рис. 2а приведены данные о вязкости и степени снижения вязкости нефти после реакции при 370°C в течение 30 мин в присутствии синтезированных предшественников. В отсутствие катализатора степень снижения вязкости достигает 90.92%, однако вязкость продукта (1.586 Па с) слишком высока для перекачки по трубопроводу. Степень снижения вязкости после пиролиза в присутствии нафтенов меди, железа, никеля и марганца составляет соответственно 97.80, 98.68, 99.28 и 98.39%. Железо- и никельсодержащий катализаторы оказались наиболее эффективными в процессе облагораживания тяжелой нефти, вязкость снижалась с 17.46 Па с для сырья до 0.231 и 0.132 Па с, соответственно. С экономической точки зрения предпочтительнее использовать нафтенат железа.

Изучено влияние концентрации вводимого в нефть предшественника катализатора на степень снижения вязкости нефти (370°C, 30 мин). Как видно из рис. 2б, с увеличением концентрации

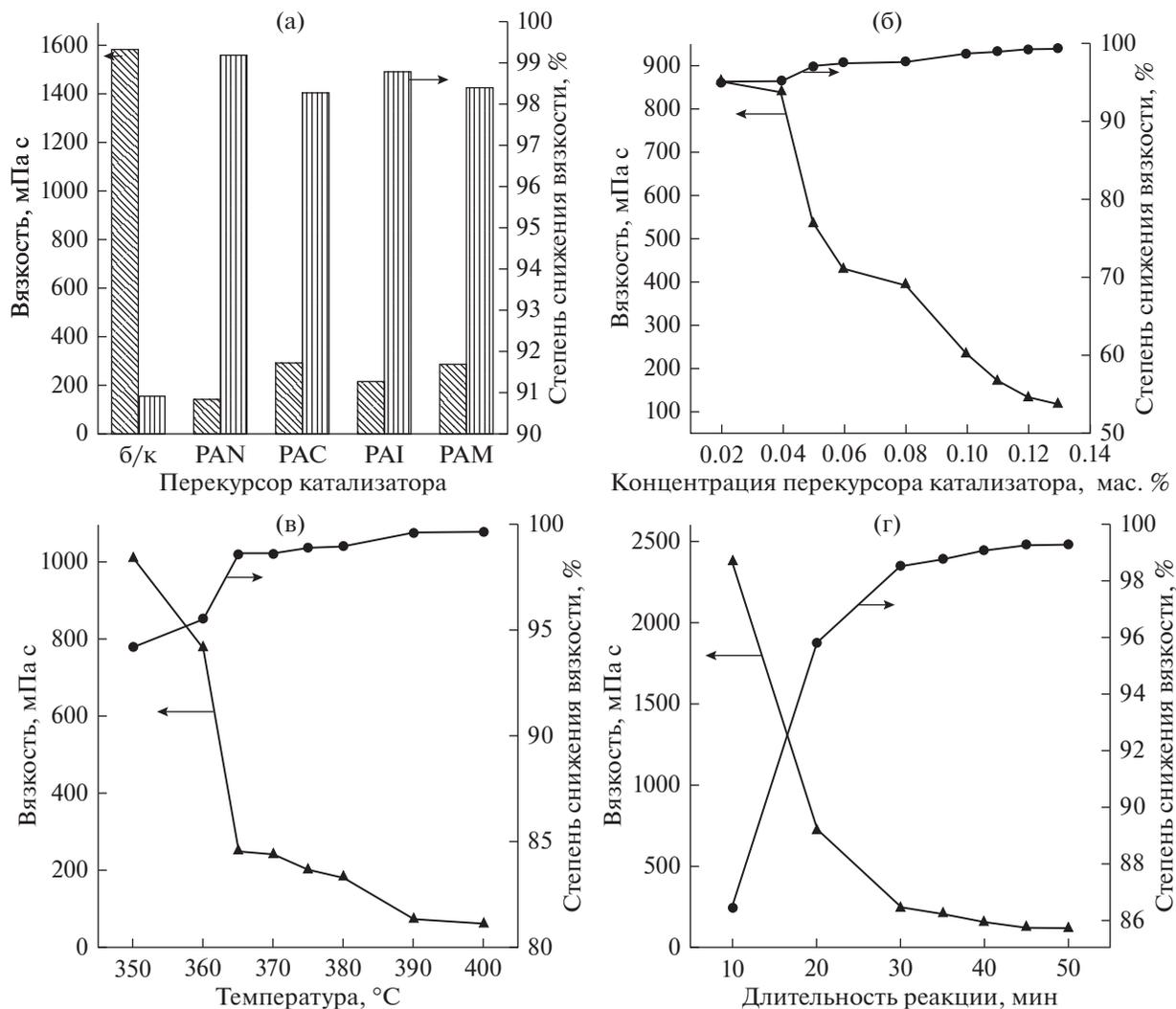


Рис. 2. Влияние на вязкость и степень снижения вязкости нефти: (а) различных прекурсоров катализаторов: б/к – без катализатора; PAN, PAC, PAI, PAM – соответственно нафтенаты никеля, меди, железа и марганца; (б) концентрации нафтената железа; (в) температуры реакции; (г) длительности реакции.

нафтената железа с 0.02 до 0.13 мас. % наблюдается существенное уменьшение вязкости нефти. Вязкость в незначительной степени зависит от концентрации в интервале ее значений 0.02–0.04 мас. %. С увеличением концентрации предшественника выше 0.12 мас. % вязкость продукта изменяется не существенно, поэтому оптимальной можно считать концентрацию 0.12 мас. %. При данной концентрации вязкость получаемого продукта составляет 0.124 Па·с.

Зависимость степени снижения вязкости от температуры реакции отображена на рис. 2в (время 30 мин, концентрация нафтената железа 0.12 мас. %). Повышение температуры от 350 до 365°C приводит к уменьшению вязкости продукта пиролиза с 1.006 до 0.243 Па·с, при этом степень снижения вязкости возрастает с 94.24 до 98.6%. Увеличение температуры одновременно

интенсифицирует протекание и реакций деструкции, и реакций поликонденсации с образованием кокса. При температуре выше 365°C вязкость нефти снижается незначительно. Кроме того, при температуре выше 370°C в продукте пиролиза появляются нерастворимые в толуоле компоненты, которые могут образовывать отложения в трубопроводах. Поэтому оптимальной можно считать температуру 365°C.

На рис. 2г представлена зависимость степени снижения вязкости нефти от длительности пиролиза (365°C, концентрация нафтената железа 0.12 мас. %). При времени реакции 40 мин вязкость продукта составляет 0.125 Па·с, что является допустимым для перекачки по трубопроводу.

Далее было исследовано влияние каталитического и некаталитического пиролиза на группо-

Элементный и групповой состав нефти и продуктов пиролиза

Образец	Элементный состав, мас. %					Групповой состав соединений, мас. %			
	С	Н	О	N	S	парафино-нафтеновые	ароматические	смолы	асфальтены
Исходная нефть	87.03	9.985	1.881	0.85	0.254	34.82	29.98	33.88	1.32
Продукт некаталитического пиролиза	87.17	10.472	1.325	0.79	0.243	42.68	27.13	24.47	5.72
Продукт каталитического пиролиза*	87.4	11.007	0.746	0.62	0.227	52.43	24.03	15.33	8.21

* Пиролиз проводили в присутствии нафтената железа в концентрации 0.12 мас. %, при 365°C, 40 мин.

вой и элементный состав нефти (таблица). Содержание парафинонафтеновых углеводородов увеличилось (в мас. %) с 34.82 для нефти до 52.43 для продукта пиролиза в присутствии нафтената железа, содержание асфальтенов — с 1.32 до 8.2, при этом содержание ароматических углеводородов и смол уменьшилось на 5.95 и 18.55 соответственно. В процессе каталитического облагораживания нефти протекают два типа, реакций: крекинга и конденсации. С одной стороны, смолы подвергаются деструкции с образованием низкомолекулярных продуктов, составляющих фракцию парафинонафтеновых углеводородов. С другой стороны, протекают реакции рекомбинации свободных радикалов, образующихся при деструкции связей С–S и С–N, с образованием высокомолекулярных продуктов, вследствие чего возрастает содержание асфальтенов до 6.89 мас. %.

Как видно из таблицы, при пиролизе в присутствии нафтената железа, в отличие от некаталитического процесса, заметно снижается содержание в нефти серы и азота, поскольку Fe^{3+} способствует деструкции связей С–S и С–N. Значения энергии связи С–S и С–N составляют соответственно 272 и 305 кДж/моль, что меньше энергии

связи С–С (346 кДж/моль) [17, 18], поэтому деструкция связей С–S и С–N протекает легче. Увеличение атомного отношения Н/С свидетельствует об эффективности пиролиза именно тяжелых фракций. В отсутствие катализатора изменения группового и элементного состава невелики, что подтверждает роль железа в интенсификации реакций крекинга смол.

На рис. 3 приведены кривые разгонки по истинным температурам кипения (ИТК) исходной нефти и продукта пиролиза (концентрация нафтената железа 0.12 мас. %, 365°C, 40 мин). Содержание фракции н.к.–500°C увеличилось с 36.18% для нефти до 65.89% для продукта. Содержание фракции н.к.–250°C увеличилось незначительно, тогда как существенно возросло содержание дистиллята 250–500°C. Это еще раз подтверждает факт интенсификации реакций крекинга высокомолекулярных соединений нефти в присутствии нафтената железа, что также ведет к уменьшению средней молекулярной массы нефти.

На рис. 4 приведены масс-фрагментограммы по $m/z = 57$ фракции парафино-нафтеновых углеводородов исходной нефти и продукта каталитического пиролиза (концентрация нафтената железа 0.12 мас. %, 365°C, 40 мин). Видно, что в продукте появляются *n*-алканы C_{10} – C_{12} , отсутствовавшие в исходной нефти. Содержание алканов C_{25} – C_{31} заметно уменьшается вследствие их деструкции в процессе пиролиза с образованием более легких алканов, которые также могут образоваться при раскрытии колец в молекулах смол и асфальтенов. Заметно увеличивается содержание алканов C_{13} – C_{22} . Протекание реакций конденсации фрагментов, образовавшихся при деструкции высокомолекулярных соединений, может быть одной из причин увеличения содержания длинноцепочечных алканов. Тем не менее, реакции деструкции являются преобладающими в исследуемом процессе. Указанные изменения способствуют снижению вязкости тяжелой нефти и улучшению ее качества.

Как известно, вязкость нефти после процесса облагораживания существенно зависит от про-

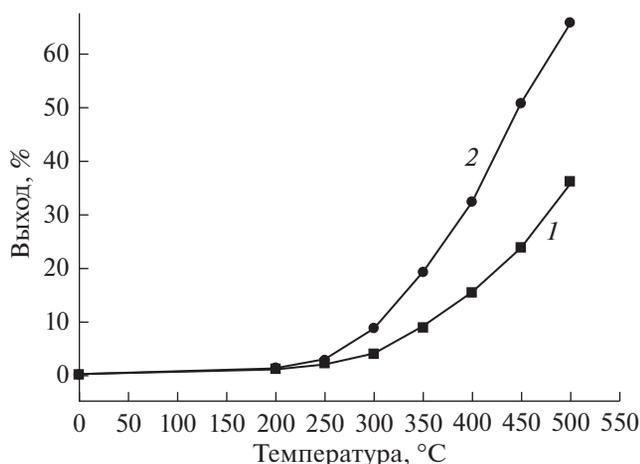


Рис. 3. Кривые разгонки по ИТК исходной нефти (1) и продукта пиролиза (2).

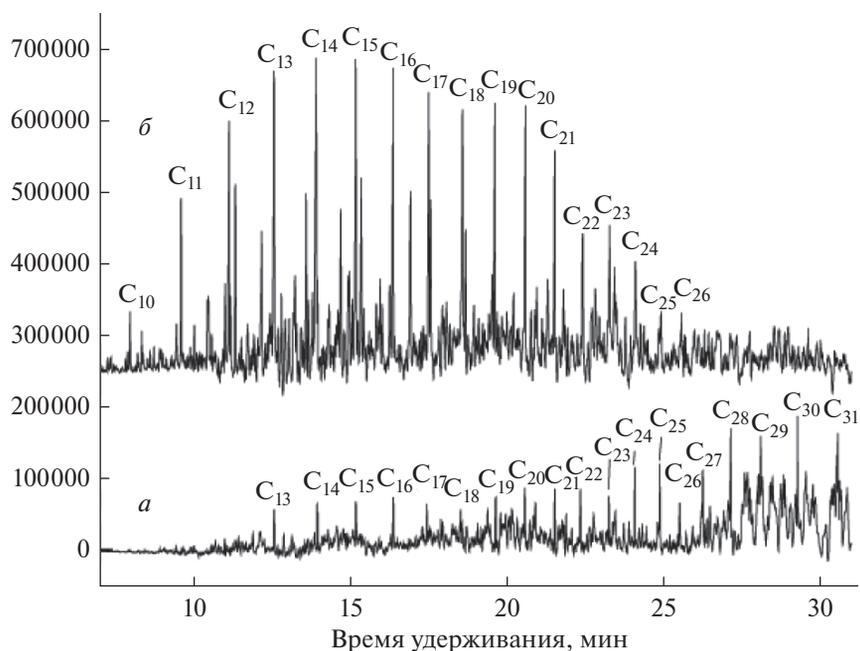


Рис. 4. Масс-фрагментограммы по $m/z = 57$ фракции парафинонафтеновых углеводородов исходной нефти (а) и продукта каталитического пиролиза (б).

должительности хранения и в течение нескольких дней после воздействия она может возрастать вплоть до значения, характерного для исходной нефти [19, 20]. Нами было изучено изменение вязкости продукта пиролиза в процессе хранения (рис. 5). После хранения длительностью 10 сут вязкость продукта возросла от 0.125 до 0.186 Па с, после 25 сут вязкость увеличилась на 57.6% относительно первоначальной. Тем не менее, продукт по реологическим характеристикам отвечает требованиям транспортировки по трубопроводу. Можно сделать вывод, что термический крекинг нефти в присутствии железа обеспечивает удовлетворительную степень снижения вязкости. Несмотря на то, что механическое и термическое воздействие также приводят к уменьшению вязкости нефти, в изучаемом процессе облагораживания вязкость снижается главным образом благодаря протеканию химических реакций деструкции связей углерод–гетероатом.

Гомогенная реакция между нефтерастворимым предшественником катализатора и сероорганическими соединениями, например тиофенами, дибензотиофенами и тетрагидротиофенами, протекает с небольшой энергией активации с образованием промежуточного комплекса, например Fe-сероорганическое соединение. Координация катиона железа с атомом серы ослабляет связь С–S, что способствует протеканию реакции обессеривания. Согласно данным [14], при термолитзе Fe-сероорганических соединений образуются сероводород и сульфид железа. Последний

катализирует реакции деструкции связей С–О и С–N. Возникает динамическая поляризация между полициклической структурой и полярными связями (С–О и С–N) в молекулах смол и асфальтенов, что ведет к снижению энергии активации и способствует разрыву связей углерод–гетероатом. Индуктивный эффект переносится на связи С–С в алифатических цепочках полициклических ароматических структур, в результате чего изменяется электронная плотность и, следовательно, повышается полярность связи С–С, что ведет к ее разрыву с образованием низкомолекулярных фрагментов.

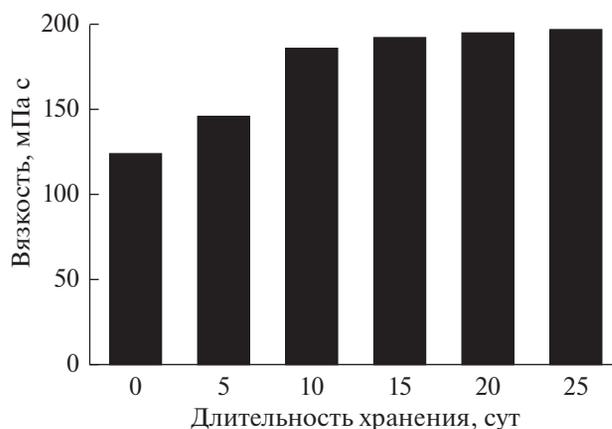


Рис. 5. Изменение вязкости продукта каталитического пиролиза с продолжительностью хранения после проведения реакции.

Таким образом, применение нафтената железа с экономической точки зрения более целесообразно, при этом достигается значительная степень снижения вязкости тяжелой нефти (99.28% при 365°C, времени 40 мин и концентрации предшественника 0.12 мас. %). Одновременно снижается содержание гетероатомов. При пиролизе нефти в присутствии нафтената железа 18.55% смол превращается в легкие фракции, содержание фракций н.к.—350°C и н.к.—500°C возрастает соответственно на 9.82 и 29.45%. Вследствие заметного преобразования тяжелых фракций нефти существенно снижается ее вязкость, что важно для перекачки по трубопроводу и переработки. Наблюдаемое увеличение содержания асфальтенов будет способствовать улучшению качества битумных материалов, вырабатываемых из остатков данной нефти.

Работа выполнена при финансовой поддержке специального национального проекта в области науки и технологий (12-й пятилетний план) “Механизм и методы тепловых методов извлечения тяжелых нефтей” (2011ZX05024-005-008). Авторы выражают благодарность редакторам и рецензентам за советы и указания по доработке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. // Energy Fuels. 2013. V. 27. P.2194.
2. Chen Y.L., Wang Y.Q., Lu J.Y., Wu C. // Fuel. 2009. V. 88. P. 1426.
3. Angle W.C., Lue L., Dabros T., Hamza H.A. // Energy Fuels. 2005. V. 19. P. 2014.
4. Weissman J.G. // Fuel Process Technol. 1997. V. 50. P. 199.
5. Lyons W.C., Plisga G.J., Lorenz M.D. Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering. Houston, USA, 2005.
6. Pinedaperez L.A., Carbognani L., Spencer R.J., Maini B., Pereiraalmao P. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5947.
7. Bagci S., Kok M.V. // Fuel Process Technol. 2001. V. 74. P. 65.
8. Metsai C., Kantapong W., Wiwan C., Thanapong B., Svein T.O., Kreangkrai M. // Earth Planet Sci. Lett. 2013. V. 6. P. 326.
9. Amanam U.U., Kovscek A.R. // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. V. 152. P. 406.
10. He B., Chen Q., Castanier L.M. Improved in situ Combustion Performance with Metallic Salt Additives. Irvine, USA. 2005.
11. Ramirez-Garnica M., Perez J.H., Cabrera-Reyes M., Schacht-Hernandez P., Mamora D.D. Increase oil recovery of Heavy Oil in Combustion Tube Using a New Catalyst Based Nickel Ionic Solution. Calgary, Canada, 2008.
12. Kar T., Hascakir B. // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. V. 146. P. 746.
13. Abdrafikova I.M., Kayukova G.P., Petrov S.M., Ramazanov A.I., Musin R.Z., Morozov V.I. // Pet. Chem. 2015. V. 55. P. 104.
14. Clark P.D., Hyne J.B., Tyrer J.D. // Fuel. 1984. V. 63. P. 1649.
15. Wang H.M., Tang X.D., Meng K.Q., Cui Y.X., Wang Z.H., Wang F. // Fine Chemicals. 2009. V. 26. P. 566.
16. Tang X.D., Zhu H., Li J.J., Wang F., Qing D.Y. // Petrol. Sci. Technol. 2015. V. 33. P.1721.
17. Anugwom I., Mäki-Arvela P., Salmi T., Mikkola J.P. // Blood. 2011. V. 2. P. 796.
18. Dharaskar S.A., Wasewar K.L., Varma M.N., Shende D.Z. // J. Energy. 2013. V. 23. P. 2013.
19. Yu Y., Li K. // Petrol. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 2569.
20. Orbey H., Sandler S.I. // Can. J. Chem. Eng. 1993. V. 71. P.437.