

УДК 665.64+665.61+66.097.3

КОМПЛЕКС ЦИНКА(II) КАК КАТАЛИЗАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АКВАТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В МЕТАНОЛЬНО-ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2018 г. Gang Chen^{1,*}, Weihua Yuan¹, Mei Meng¹, Jiao Yan¹, Zheng Guo¹,
Xuefan Gu¹, Jie Zhang¹, Chengtun Qu¹, Hua Song², Ayodeji Jeje^{2,**}

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

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

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

**E-mail: jeje@ucalgary.ca

Поступила в редакцию 15.02.2017 г.

Синтезирован координационный комплекс цинка(II) и изучена его активность в процессе низкотемпературного акватермолиза тяжелой нефти. Установлено влияние концентрации воды в реакционной массе и содержания катализатора на вязкость продукта акватермолиза. Исследован процесс акватермолиза в трехкомпонентной системе вода–нефть–метанол. В присутствии метанола и катализатора процесс акватермолиза протекает уже при температуре 180 °С. Вязкость нефти снижается с 24.4 до 6.4 Па·с за счет деструкции высокомолекулярных компонентов.

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

DOI: 10.7868/S0028242118020065

Поскольку проблема истощения запасов легких нефтей возникнет уже в ближайшем будущем, тяжелые нефти и природные битумы можно рассматривать как надежный источник углеводородного сырья для удовлетворения растущей потребности в топливах и продуктах нефтехимии. По различным оценкам, доля тяжелых нефтей и битумов составляет 70% от суммарных извлекаемых мировых запасов нефти. Однако при добыче и транспортировке тяжелых нефтей и битумов возникают сложности, связанные с высокими вязкостью (от 10 до 10⁷ мПа·с) и плотностью (900–1020 кг/м³). В настоящее время перекачка таких нефтей по трубопроводам осуществляется путем смешения с разбавителями, главным образом газовыми конденсатами, либо по обогреваемым нефтепроводам [1, 2].

Представляет интерес изменение состава и характеристик тяжелых нефтей и битумов *in situ* перед транспортировкой, что позволит увеличить объем добычи и снизить затраты на разбавление нефти. В работах Дж. Гине и П. Кларка было показано, что комплексы металлов в присутствии воды способны ускорять реакции деструкции высокомолекулярных соединений, таких как асфальтены. Данный эффект был обозначен термином “акватермолиз” [3–5]. Представляют интерес реализация данного процесса непосредственно

в нефтеносном пласте за счет нагнетания водяного пара, а также разработка эффективных катализаторов.

Катализаторы акватермолиза можно разделить на водо- и маслорастворимые, а также суспензии твердых частиц в нефти. Сообщается, что маслорастворимые катализаторы более активны, чем водорастворимые [6–8], однако стоимость первых существенно выше. Активные в процессе водорастворимые соли металлов легко подвергаются гидролизу при pH > 2.8, тогда как координационные комплексы переходных металлов остаются стабильными при более высоких pH.

Условия реакции отличаются от условий процесса каталитического крекинга, реализуемого при переработке нефти. Акватермолиз в присутствии водорастворимых катализаторов проводится в относительно мягких условиях (температура 160–280 °С, давление 10–25 МПа) при длительности реакции 24–240 ч, однако степень снижения вязкости нефти не превышает 60% [9, 10]. Обнаружено, что использование добавок, проявляющих свойства доноров водорода, например тетралина [11], способствует более глубокому снижению вязкости. В то же время, ввиду высокой стоимости тетралина и его токсичности, в качестве альтернативы рассматривают метанол.

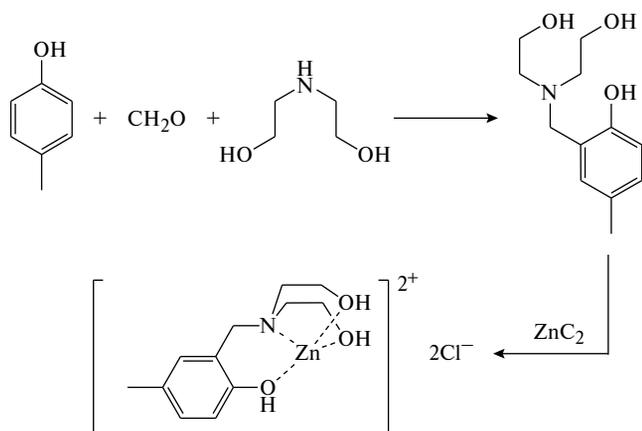
В работе [12] был синтезирован ряд координационных комплексов переходных металлов и исследована их активность в процессе акватермолиза тяжелой нефти при относительно низкой температуре. Наиболее активным оказался комплекс никеля(II), степень снижения вязкости превысила 70% при температуре реакции 180 °С. Однако никель вызывает дезактивацию катализатора крекинга при переработке нефти, поэтому в настоящей работе он не рассматривался, а в качестве металла был выбран цинк.

Цель настоящей работы – синтез эффективного водорастворимого катализатора и оптимизация условий реакции для обеспечения снижения вязкости за счет деструкции высокомолекулярных компонентов нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Петролейный эфир, толуол, этанол, формальдегид, *n*-метилфенол, диэтанолламин (чда, Tianjin Kermel Chemical Reagent Co., Ltd, Китай) были использованы без предварительной очистки. В качестве сырья использовали нефть месторождения Юмень (табл. 1), не содержащую частиц песка.

Синтез металлокомплексного катализатора. Катализатор синтезировали согласно методике [12–14]. *n*-Метилфенол (1 ммоль), формальдегид (1.1 ммоль) и диэтанолламин (1 ммоль) растворяли в этаноле и кипятили в течение 4 ч при перемешивании. К смеси добавляли по каплям метанольный раствор хлорида цинка (1 ммоль), и перемешивали реакцию смесь в течение последующих 2 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, отделившийся нерастворимый в воде осадок отфильтровывали и утилизировали. Фильтрат выдерживали при комнатной температуре 7 сут и упаривали в сушильном шкафу с получением растворимого в воде порошка. Схема синтеза катализатора представлена ниже:



Характеристика комплекса. УФ-спектры синтезированного комплекса снимали в области 200–400 нм на спектрофотометре UV-2600 (SHIMADZU). ИК-спектры снимали в таблетках с KBr в области 400–4000 см⁻¹ на спектрометре Bruker Tensor 37. Перед проведением анализа ИК-спектрометр был откалиброван с помощью пленки полистирола (толщина 55 мил, PIKE Technologies).

Каталитические эксперименты проводили согласно методике [14–16]. В реактор загружали воду и нефть в массовом соотношении от 0 до 0.6, катализатор в массовом соотношении к нефти от 0 до 0.02. Реактор нагревали до температуры 180 °С и выдерживали 24 ч, после чего охлаждали до температуры ~50 °С на водяной бане. Продукты реакции разделяли на водную и нефтяную фазы в делительной воронке.

Анализ исходной нефти и продуктов акватермолиза. Вязкость определяли с помощью вискозиметра Brookfield DV-II-Pro при различных температурах. Перед проведением анализа образец центрифугировали с целью отделения остаточной воды. Вискозиметр предварительно был откалиброван с помощью стандартов с известной вязкостью (Brookfield). Степень снижения вязкости $\Delta\eta$ (%) рассчитывали по формуле [15]:

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

где η_0 , η – вязкость соответственно исходной нефти и продукта акватермолиза, мПа·с.

Групповой состав определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно стандарту нефтяной отрасли Китая SY/T 5119 [16]. Каждый анализ повторяли трижды и вычисляли среднее значение, абсолютная погрешность не превышала 2.0 мас. %.

Элементный состав тяжелой нефти и продуктов акватермолиза определяли с помощью анализатора EL-2 (Perkin Elmer). Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGA/SDTA 851 (Mettler Toledo) в интервале температур 35–800 °С при скорости нагревания 20 град./мин, в атмосфере азота (расход 16.66 мл/мин) с использованием тиглей из оксида алюминия. Морфологию кристаллов парафина в нефти и продуктах акватермолиза исследовали с помощью поляризационного микроскопа BX41-P OLYMPUS при температуре 5 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализатора. Электронные спектры в УФ-области для комплекса цинка и лиганда в метанольном растворе приведены на рис. 1. В спектре комплекса наблюдаются две полосы поглощения с переносом заряда внутри лиганда: 235 и 265 нм (высокая энергия) и от лиганда

Таблица 1. Характеристики тяжелой нефти месторождения Юмень

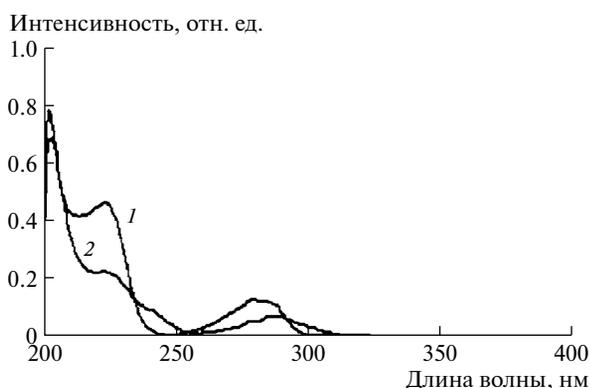
Динамич. вязкость при температуре 50 °С, Па·с	Температура застывания, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Групповой состав, %			
			Парафино-нафтеновые	Ароматические	Смолы	Асфальтены
12.5	41.2	901	51.83	9.66	23.92	14.59

к металлу при 285 нм (низкая энергия). Последняя может быть отнесена к связи PhO–Zn(II).

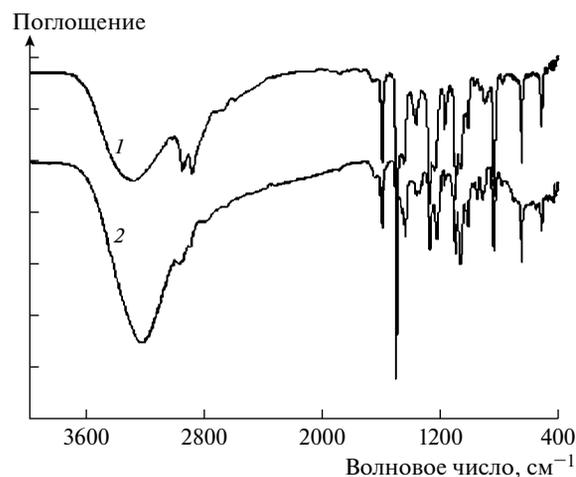
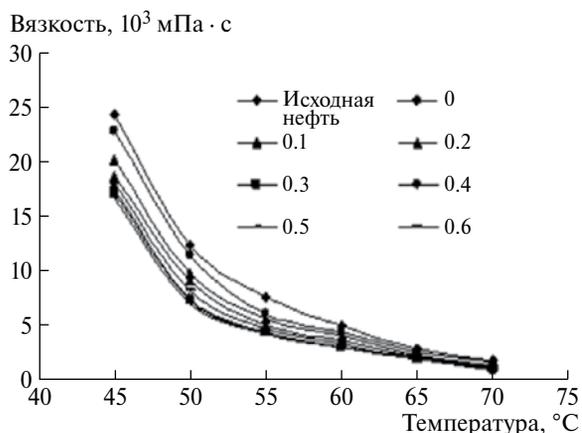
С целью установления типа связи основания Манниха с катионом металла в комплексе были сравнены ИК-спектры лиганда со спектрами комплекса (рис. 2). В спектре лиганда присутствуют полосы поглощения в области 3266 и 1500 см⁻¹, относимые к колебаниям связи O–H и ароматического ядра, соответственно. Полоса в области 1093 см⁻¹ соответствует колебаниям связи C–O. В спектре комплекса полоса в области 1093 см⁻¹ отсутствует, что свидетельствует о енолизации группы C–O с последующим депротонированием и комплексообразованием с ионом металла. Смещение широкой полосы в области 3334 см⁻¹, характерной для спектра лиганда, в область 3260 см⁻¹ в спектре комплекса, свидетельствует о координации группы –OH по катиону металла. Соответственно, комплекс цинка образован тетраденатным одноосновным лигандом [17].

С целью отделения воды от продукта акватермолиза проводили центрифугирование со скоростью 5000 об/мин, при этом в водная фаза не содержала осадка. Можно предположить, что цинк в процессе акватермолиза не переходит в сульфид цинка, вероятно благодаря высокой стабильности каталитического комплекса.

Акватермолиз в отсутствие катализатора и метанола. Влияние массового соотношения вода/нефть

**Рис. 1.** УФ-спектр лиганда (1) и комплекса (2).

на вязкость продукта показано на рис. 3 [18]. В присутствии воды вязкость нефти снижается более значительно, причем, чем выше соотношение вода/нефть в интервале 0–0.3, тем значительнее снижение вязкости. Дальнейшее повышение рассматриваемого соотношения выше 0.3 приводит к незначительному снижению вязкости. Последующие эксперименты проводили при массовом соотношении вода/нефть, равном 0.3.

**Рис. 2.** ИК-спектр лиганда (1) и комплекса (2).**Рис. 3.** Зависимость вязкости продукта акватермолиза от массового соотношения вода/нефть.

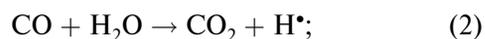
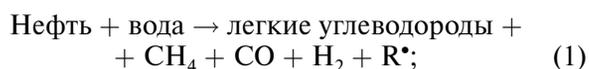
Влияние концентрации катализатора. На рис. 4 показано, что вязкость продукта акватермолиза снижается на 30% с ростом концентрации катализатора от 0 до 0.5 мас.%, после чего кривая выходит на плато.

Влияние добавки метанола в реакционную массу. Добавка метанола составляла 3 мас.% от общей загруженной реакционной массы (рис. 5). Метанол, проявляющий свойства донора водорода, эффективно снижает вязкость продукта (до 6.42 Па·с при температуре 45 °С). Степень снижения вязкости нефти достигает 73.7%.

Вязкость нефти и продуктов акватермолиза существенно зависит от температуры. Хотя

акватермолиз позволяет снизить вязкость во всем интервале температур измерения, степень ее снижения при температуре выше 60 °С незначительна. Снижение вязкости нефти с 22.40 до 6.42 Па·с позволяет понизить затраты на транспортировку при 45 °С, однако применение каталитического акватермолиза в присутствии метанола для данных целей неоправданно. При низких температурах, более характерных для наземной транспортировки нефти, применение каталитического акватермолиза позволяет снизить затраты на транспортировку, поскольку вязкость продукта существенно ниже вязкости исходной нефти.

Процесс акватермолиза можно описать следующими схемами:



В процессе акватермолиза связи С—О и С—S, в частности в молекулах смол и асфальтенов, подвергаются деструкции с образованием свободных радикалов. Количества активного водорода, образующегося в реакции (2), недостаточно для насыщения всех свободных радикалов. В отсутствие донора водорода свободные радикалы рекомбинируют с образованием высокомолекулярных продуктов. Донор водорода, например метанол, подвергается деструкции с образованием свободных радикалов водорода (4), которые, в свою очередь, участвуют в терминации свободнорадикального процесса (3) [19, 20]:



Групповой состав и элементный анализ. В процессе акватермолиза увеличивается содержание в нефти парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов и снижается содержание смол и асфальтенов вследствие их деструкции с образованием углеводородов (табл. 2).

Массовое соотношение вода/нефть 0.3, расход катализатора 0.5 мас.% на сырье, расход метанола 3 мас.% на нефть.

При акватермолизе возрастает содержание углерода в нефти при снижении суммарного содержания гетероатомов с 8.3 до 5.3 мас.% (табл. 3). Увеличение содержания углерода может быть обусловлено внесением дополнительного углерода вместе с катализатором и метанолом [21], а также удалением гетероатомов и, следовательно, перераспределением элементного состава нефти. Снижение содержания гетероатомов,

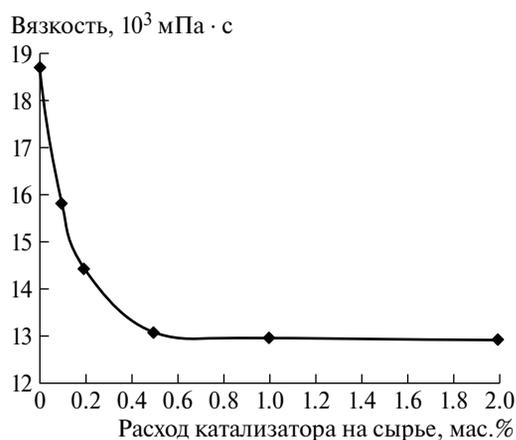


Рис. 4. Зависимость вязкости продукта акватермолиза от расхода катализатора на сырье (вязкость измерена при температуре 45 °С, массовое соотношение вода/нефть 0.3).

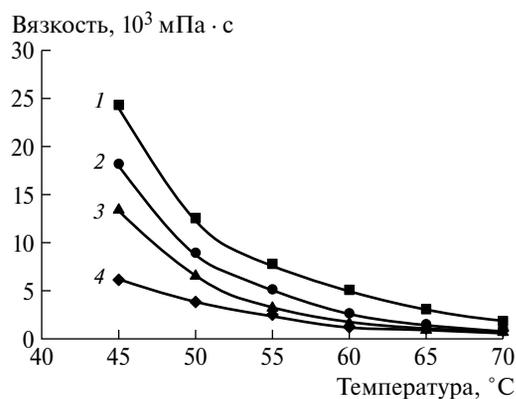


Рис. 5. Зависимость от температуры вязкости: 1 – исходной нефти; 2 – продукта некаталитического акватермолиза без метанола; 3 – продукта каталитического акватермолиза без метанола; 4 – продукта каталитического акватермолиза в присутствии метанола (массовое соотношение вода/нефть 0.3, расход катализатора 0.5 мас.% на сырье).

Таблица 2. Групповой состав нефти и продукта акватермолиза, мас.%

Образец	Парафино-нафтеновые	Ароматические	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	51.83	9.66	23.92	14.59
Продукт акватермолиза	58.22	10.88	20.33	10.57

Таблица 3. Элементный состав нефти и продукта акватермолиза, мас.%

Образец	C	H	N	S	Прочие*
Исходная нефть	81.31	10.39	0.45	0.42	7.43
Продукт акватермолиза	84.03	10.67	0.25	0.20	4.85

*Кислород, металлы, галогены.

Массовое соотношение вода/нефть 0.3, расход катализатора 0.5 мас.% на сырье, расход метанола 3 мас.% на нефть.

вероятно, происходит за счет образования водорастворимых соединений, таких как амины, спирты, сульфиды, которые удаляются вместе с водной фазой [22–24].

Термогравиметрический анализ. Согласно результатам термогравиметрии нефти и продукта (рис. 6), немного увеличивается потеря массы образца в температурной области 33–150 °С, что связано с испарением легких углеводородов, образовавшихся в процессе акватермолиза. Потеря массы при температуре выше 750 °С, соответственно, уменьшается с 7.2 до 5.9%.

Морфология кристаллов парафина. При температуре ниже температуры застывания нефти формируются кристаллы парафина, закупоривающие трубопроводы и фильтры. Сравнение

микрофотографий исходной нефти и продукта акватермолиза (рис. 7) показывает, что кристаллы парафина продукта имеют меньший размер. Кроме того, снижается их общее количество. Данный факт свидетельствует о деструкции в процессе акватермолиза части длинноцепочечных парафинов [25, 26].

Синтезирован новый катализатор акватермолиза – координационный комплекс цинка(II). Акватермолиз при температуре 180 °С в течение 24 ч при расходе катализатора 0.5 мас.% и метанола 3 мас.% на сырье обеспечивает степень снижения вязкости нефти 73.7%, уменьшение содержания смол и асфальтенов на 7.61 мас.%. Уменьшение вязкости и содержания гетероатомов обеспечивает улучшение

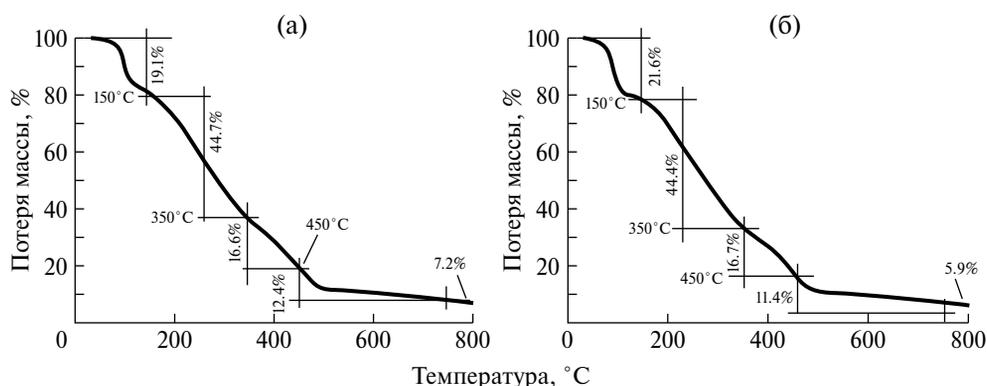


Рис. 6. Данные термогравиметрии для исходной нефти (а) и продукта акватермолиза (б) (массовое соотношение вода/нефть 0.3, расход катализатора 0.5 мас.% на сырье, расход метанола 3 мас.% на нефть).

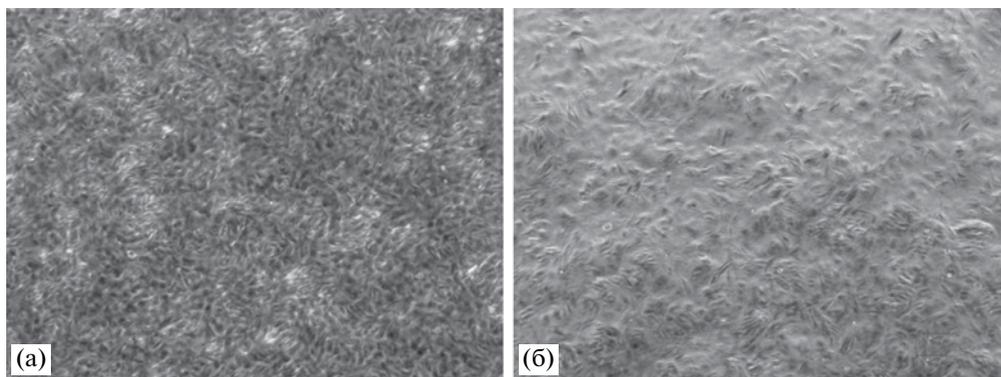


Рис. 7. Микрофотографии исходной нефти (а) и продукта акватермолиза (б) (массовое соотношение вода/нефть 0.3, расход катализатора 0.5 мас.% на сырье, расход метанола 3 мас.% на нефть).

прокачиваемости и повышение качества нефти в целом. Синтезированный комплекс цинка не вызывает дезактивацию катализаторов процессов нефтепереработки и имеет большие перспективы для промышленной реализации.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu C.Z.* Heavy oil exploitation technology. Beijing: Petroleum Industry Publishing Inc., 1998.
2. *Lu L.H., Li M.H., Su Y.L.* // Neimenggu Chemistry Industry. 2005. V. 3. P. 110.
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.* A synopsis of work on the chemical reactions between water and heavy oil sands during simulated steam stimulation. 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.* // Natural Resources Research. 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 № 84863-MS.
10. *Clark P.D., Dowling N.I., Hyne J.B., Lesage K.L.* // Fuel. 1987. V. 66. P. 1353.
11. *Liu Y.J., Fan H.F.* // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 842.
12. *Zhang J., Li X.L., Chen G., Su H.J., Zhao W.* // J. Fuel Chem. & Tech. 2014. V. 42 № 4. P. 443.
13. *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.
14. *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.
15. Analysis of family composition of rock extract and crude oil by TLC-FID. China National Petroleum Corporation, 1997.
16. Analysis of family composition of rock extract and crude oil by column chromatography. China National Petroleum Corporation, 1995.
17. *Sanyal R., Dash S.K., Das S., Chattopadhyay S., Roy S., Das D.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2014. V. 19. P. 1099.
18. *Tang Y., Liu Y., Zhu P., Xue Q.S., Chen L., He M.Y., Lu Y.* // AIChE J. 2009. V. 55. № 5. P. 1217.
19. *Jiang C.J., Trimm D.L., Wainwright M.S.* // Appl. Catal., A: General. 1993. V. 97. P. 145.
20. *Wang Y.Q., Chen Y.L., He J., Li P., Yang C.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1502.
21. *Chao K., Chen Y.L., Liu H.C., Zhang X.M., Li J.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 1152.
22. *Wang Y.Q.* Study on catalytic aquathermolysis of heavy oil at relatively low temperature. China University of Geosciences, Wuhan, 2010.
23. *Fan H.F., Zhang Y., Lin Y.J.* // Fuel. 2009. V. 83. P. 2035.
24. *Mandal P.C., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 641.
25. *Chen G., Tang Y., Zhang J.* // Chem. Cent. J. 2011. V. 5. P. 82.
26. *Chen G., Bai Y., Zhang J., Yuan W.H., Song H., Jeje A.* // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 14. P. 1285.