

УДК 665.62

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АКВАТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

© 2018 г. Gang Chen^{1, *, **}, Yongfei Li¹, Jiao Yan¹, Mei Meng¹, Jie Zhang¹, Chengtun Qu^{1, 2, *}, Ayodeji Jeje³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065, China

²State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing, 102206, China

³Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary, T2N 1N4, Canada

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

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

Поступила в редакцию 18.02.2017 г.

На основе хлоридов цинка, меди, железа, кобальта, никеля и фенилгидроксамовой кислоты синтезирован ряд комплексов, исследована их активность в процессе низкотемпературного акватермолиза. Выявлено влияние на вязкость продукта содержания воды и катализатора в реакционной смеси. Также исследован акватермолиз трехкомпонентной смеси нефть–вода–метанол. В присутствии катализатора и метанола реакции акватермолиза протекают уже при температуре 180°C. Благодаря деструкции высокомолекулярных углеводородов значительно снижается вязкость продукта; уменьшается содержание смол, асфальтенов и гетероатомов.

Ключевые слова: тяжелая нефть, водорастворимый комплекс, каталитический акватермолиз, снижение вязкости, акватермолиз трехкомпонентной смеси.

DOI: 10.1134/S0028242118040238

В последние годы интенсивно проводится освоение месторождений тяжелых нефтей [1, 2]. Привлекает внимание возможность изменения состава и характеристик нефти внутри пласта до ее транспортировки. В 1982 г. Дж. Хин и П. Кларк с сотр. показали [3–5], что комплексы металлов повышают скорость реакций термической деструкции высокомолекулярных соединений, например асфальтенов, в присутствии воды. Процесс получил название акватермолиз.

Катализаторы акватермолиза могут быть растворены или суспендированы в нефти, либо растворены в воде. Нефтерастворимые и диспергированные катализаторы несколько более активны, чем водорастворимые [6–8], однако имеют большую стоимость. Использование водорастворимых катализаторов не требует применения органических растворителей и, следовательно, не приводит к загрязнению нефти. Данные катализаторы могут быть непосредственно введены в пласт вместе с водой. Акватермолиз тяжелых нефтей в присутствии водорастворимых катализаторов протекает в относительно мягких условиях (160–280°C, 10–25 МПа), но с небольшой ско-

ростью (длительность 24–240 ч), степень снижения вязкости составляет всего около 60% [9, 10]. Введение донора водорода, например, тетралина, обеспечивает большую степень снижения вязкости [11], однако стоимость тетралина высока, а продукт его дегидрирования (нафталин) токсичен.

Цель настоящей работы – поиск эффективных водорастворимых катализаторов и условий реакции, обеспечивающих деструкцию высокомолекулярных углеводородов, снижение вязкости и температуры застывания нефти в условиях акватермолиза при температуре 180°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нефть месторождения Хуабэй, не содержащую частиц песка. Характеристики образца нефти приведены в табл. 1 и 2.

Синтез катализатора [12]. Ниже представлена схема синтеза катализатора. В колбу емкостью 100 мл загружали фенилгидроксамовую кислоту и хлорид металла в мольном отноше-

Таблица 1. Групповой состав (мас. %) нефти и продуктов акватермолиза

Образец	Парафино-нафтеновые	Ароматические	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	48.85	21.51	26.86	2.78
Продукт акватермолиза				
некаталитического без метанола	50.64	23.23	23.68	2.45
каталитического без метанола	59.16	27.59	12.23	1.02
каталитического в присутствии метанола	61.44	28.46	9.12	0.98

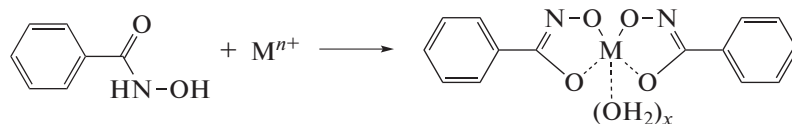
Таблица 2. Элементный состав нефти и продуктов акватермолиза

Образец	Элементный состав, мас. %				
	С	Н	N	S	прочие элементы*
Исходная нефть	80.55	10.56	0.85	2.03	6.01
Продукт акватермолиза					
некаталитического без метанола	81.12	10.98	0.63	1.95	5.32
каталитического без метанола	82.55	11.49	0.44	0.91	4.61
каталитического в присутствии метанола	83.98	11.78	0.40	0.88	2.96

* Вычисляется по разности.

нии 2 : 1, а также метанол в качестве растворителя. Смесь кипятили 4 ч при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры.

От продукта отгоняли растворитель, полученный комплекс металла очищали перекристаллизацией.



M = Cu, Zn, Co, Ni, Fe

Обозначение = C1, C2, C3, C4, C5

Схема синтеза и обозначение катализаторов.

Каталитические эксперименты. В реактор загружали навески воды, нефти и катализатора. Реакцию проводили при температуре 180°C в течение 24 ч. После охлаждения реактора на водяной бане до 50°C в делительной воронке отделяли нефтяную фазу от водной.

Анализ продуктов. Вязкость нефти и продуктов акватермолиза анализировали с помощью вискозиметра BROOKFIELD DV-II+Pro. 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 акватермолиза [13].

Групповой состав нефти и продуктов акватермолиза анализировали методом адсорбционной

хроматографии согласно стандарту Китая SY/T 5119. Каждый анализ повторяли трижды, в работе приведены средние значения трех определений. Относительная погрешность определения не превышала 2%. Элементный состав нефти и продуктов акватермолиза определяли с помощью анализатора EL-2. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе TGA/SDTA851 в интервале температур 35–800°C при скорости нагревания 20 град./мин в атмосфере азота при его расходе 16.66 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние соотношения вода/нефть. На рис. 1 отображена зависимость вязкости продукта акватермолиза от соотношения вода/нефть [14]. Вид-

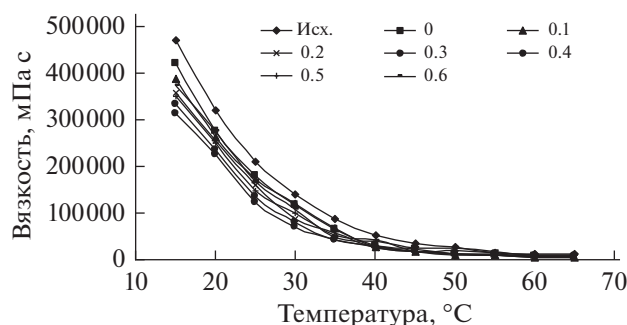


Рис. 1. Влияние соотношения вода/нефть (цифры на кривых) на вязкость продукта акватермолиза (Исх. – исходная нефть).

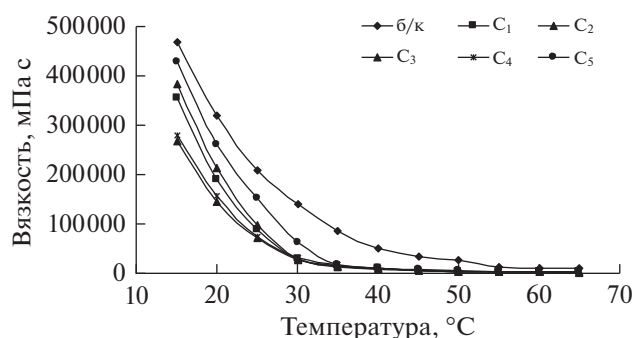


Рис. 2. Вязкость продукта акватермолиза, полученного в присутствии синтезированных катализаторов (обозначения см. рис. 1, б/к – без катализатора).

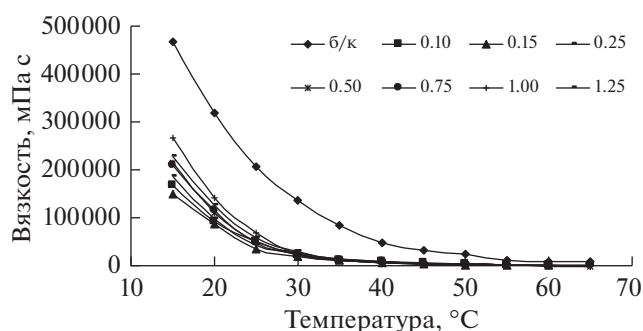


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора C_3 (см. цифры на кривых, мас. %) на вязкость продукта акватермолиза (б/к – без катализатора).

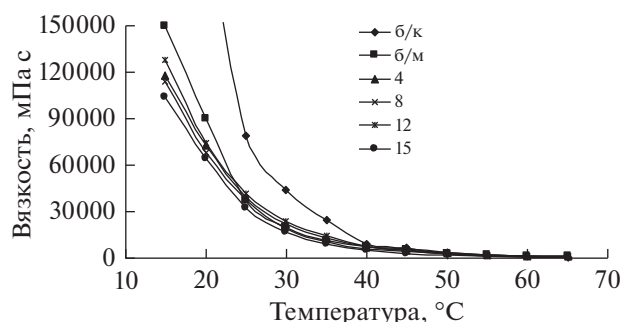


Рис. 4. Зависимость вязкости продукта от концентрации метанола (см. цифры на кривых, мас. %; б/к – без катализатора и метанола; б/м – каталитический эксперимент без метанола).

но, что вязкость снижается с увеличением содержания воды в реакционной массе в исследованном интервале. Влияние соотношения вода/нефть становится менее заметным при значении выше 0.3. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили при значении соотношения вода/нефть 0.3. Вязкость ожидаемо снижается с повышением температуры проведения анализа [14].

Оценка активности катализаторов. Катализаторы вводили в нефть в концентрации 1 мас. %. Результаты тестирования катализаторов приведены на рис. 2. Как видно, не все рассматриваемые комплексы металлов проявляют каталитическую активность в процессе акватермолиза. Активны лишь комплексы кобальта и никеля. Различия в активности рассматриваемых катализаторов могут быть обусловлены возможностями координации катиона переходного металла с молекулами воды или компонентов нефти и их активации. Использование никелевого катализатора нежелательно ввиду того, что наличие никеля в сырье приводит к закоксовыванию катализаторов переработки нефти [15], поэтому далее в работе исследовали комплекс кобальта.

Влияние концентрации катализатора на вязкость продукта акватермолиза показано на рис. 3. С увеличением концентрации катализатора степень снижения вязкости растет, достигая максимального значения (72% при температуре измерения вязкости 20°C) при концентрации катализатора 0.15 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не ведет к заметному снижению вязкости продукта. В связи с этим оптимальной концентрацией можно считать 0.15 мас. %. В дальнейших экспериментах катализатор использовали именно в этой концентрации.

Акватермолиз в присутствии метанола. Влияние метанола на протекание акватермолиза исследовали при концентрации катализатора C_3 0.15 мас. %. Зависимость вязкости продукта от концентрации метанола приведена на рис. 4. При концентрации метанола 15 мас. % вязкость снижается на 85.3% (с 224 до 64.8 Па·с при температуре 20°C).

В последующих экспериментах исследовали влияние условий акватермолиза на температуру застывания продукта (рис. 5). При акватермолизе в присутствии катализатора C_3 без метанола температура застывания снижается на 4 град. При введении 15 мас. % метанола депрессия темпера-

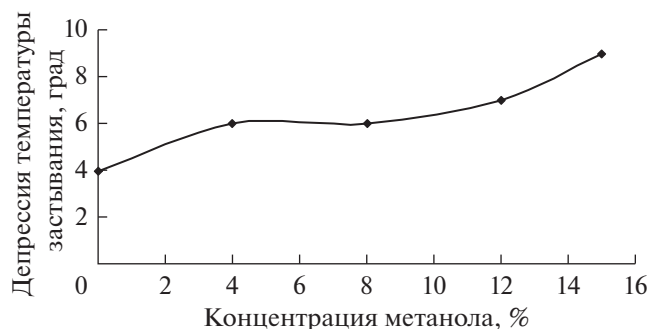
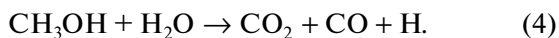
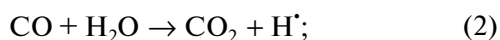
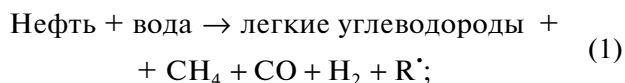


Рис. 5. Влияние концентрации метанола на депрессию температуры застывания продукта (катализатор C_3).

туры застывания увеличивается до 9 град. Снижение температуры застывания можно объяснить протеканием реакций крекинга с образованием легких углеводородов, служащих разбавителем и одновременно растворителем высокомолекулярных соединений, в результате чего текучесть нефти улучшается [16, 17].

Стабильность реологических характеристик продукта. Снижение вязкости нефти в процессе акватермолиза может быть обусловлено не только протеканием химических реакций, но и механическим и тепловым воздействием. С целью исключения влияния этих факторов была проведена оценка изменения вязкости продукта акватермолиза при хранении (рис. 6). Видно, что вязкость увеличивается в первые 2–3 дня, после чего остается стабильной. Тем не менее, вязкость возрастает незначительно. Поэтому можно считать, что снижение вязкости в процессе акватермолиза главным образом обусловлено протеканием химических реакций.

Механизм акватермолиза. Процесс акватермолиза можно описать следующими схемами реакций:



В процессе акватермолиза связи C–O и C–S, в частности, в молекулах смол и асфальтенов, подвергаются деструкции с образованием свободных радикалов. Количество радикалов водорода, образующихся в реакции (2), недостаточно для насыщения всех свободных радикалов R^{\cdot} . В отсутствие донора водорода свободные радикалы R^{\cdot} рекомбинируют с образованием высокомолекулярных продуктов. Донор водорода, например

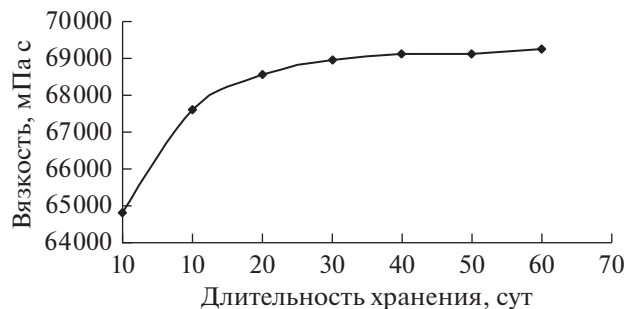


Рис. 6. Изменение вязкости продукта акватермолиза в процессе хранения.

метанол, подвергается деструкции с образованием свободных радикалов водорода (4), которые, в свою очередь, участвуют в терминации свободно-радикального процесса (3) с образованием легких углеводородов.

Групповой состав продуктов. В процессе некаталитического акватермолиза содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается на 1.79 и 1.72 мас. % соответственно, а содержание смол и асфальтенов уменьшается соответственно на 3.18 и 0.33 мас. % (табл. 1). При каталитическом акватермолизе изменения группового состава более заметны: содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается на 10.31 и 6.08 мас. %, а смол и асфальтенов — снижается на 14.63 и 1.76 мас. %. Еще более значительно групповой состав изменяется при каталитическом акватермолизе в присутствии метанола: содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается на 12.59 и 6.95 мас. %, а смол и асфальтенов — снижается на 17.74 и 1.8 мас. %. Это подтверждает протекание реакций деструкции смол и асфальтенов с образованием легких углеводородов [19], что и обуславливает снижение вязкости и температуры застывания продукта.

Элементный состав продуктов. При некаталитическом акватермолизе изменения элементного состава незначительны (табл. 2), однако становятся очевидными при введении катализатора и метанола. Содержание углерода возрастает с 80.55 до 83.98 мас. %. Содержание кислорода (в табл. 2 обозначен как “прочие элементы”), содержание которых вычисляется по разности) уменьшается с 6.01 до 2.96 мас. %, что подтверждает протекание реакций деструкции связей C–O в молекулах смол и асфальтенов [18, 19].

Термогравиметрический анализ позволяет оценить содержание в образце летучих углеводородов. На рис. 7 приведены кривые TG для нефти и продукта акватермолиза. Увеличение потери массы в области температуры 35–150°C с 13 до 27% свидетельствует об образовании при акватермо-

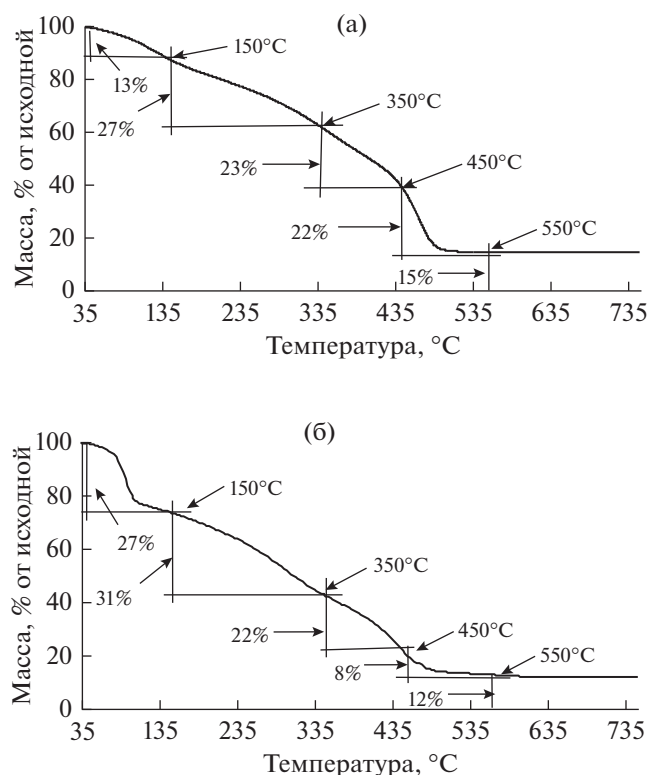


Рис. 7. Термогравиметрические кривые исходной нефти (а) и продукта акватермолиза в присутствии катализатора и метанола (б).

лизе легких углеводородов. Суммарная потеря массы до 550°C для исходной нефти составляет 15%, для продукта – 12%, что говорит об уменьшении содержания тяжелого остатка и деструкции в процессе акватермолиза части смол и асфальтенов. Это согласуется с результатами анализа группового состава.

Показано, что среди синтезированных водорастворимых комплексов меди, цинка, кобальта, никеля и железа каталитической активностью в процессе акватермолиза обладают только комплексы никеля и кобальта. Акватермолиз нефти месторождения Хуабэй при 180°C в течение 24 ч в присутствии 0.15% комплекса кобальта и 15% метанола обеспечивает снижение вязкости на 85.3% (с 224 до 64.8 Па с при температуре 20°C) и температуры застывания на 9 град. При этом также наблюдается снижение содержания серы, азота и кислорода. Улучшение качества и реологических характеристик нефти делает предлагаемый процесс привлекательным для промышленной реализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Китая (программа № 21376189) и в рамках Программы научных исследований, финансируемой Департаментом образования провинции Шэньси (программа № 16JS094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuyama H., Terai S., Uchida M., Cano J.L., Ancheyta J. // *Catal. Today*. 2004. V. 98. P. 207.
2. Clark P.D., Kirk M.J. // *Energy & Fuels*. 1994. V. 8. P. 380.
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 No. 50. Aquathermolysis, 1986*.
6. Maity S.K., Ancheyta J., Marroquín G. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2809.
7. Yousef H.S., Tayfun B. // *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. Zhang J., Li X.L., Chen G., Su H.J., Zhao W. // *J. Fuel Chem. & Tech.* 2014. V. 42. № 4. P. 443.
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. Arnold M., Brown D.A., Deeg O., Errington W., Haase W., Herlihy K., Kemp T.J., Nimir H., Werner R. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 12. P. 2920.
13. Chen G., Bai Y., Zhang J., Yuan W.H., Song H., Jeje A. // *Petrol. Sci. Technol.* 2016. V. 34. № 14. P. 1285.
14. Li E.T., Wang S.L., Zhao H.J., Shen L.S., Wang W.M. // *Oil and Gas Storage and Transportation*. 2007. V. 26. № 11. P. 52.
15. Wang Y.Q., Chen Y.L., He J., Li P., Yang C. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502.
16. Gu X.F., Zhang F., Chen G., Zhang J., Meng M., Li B.Q., Zhang Z.F. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 12. P. 2061.
17. Chen G., Yuan W.H., Su H., Zhang J., Gu X.F., Bai Y., Jeje A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 11. P. 1853.
18. Li J., Chen Y.L., Liu H.C., Wang P.J., Liu F. // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. P. 2555.
19. Chen Y.L., He J., Wang Y.Q., Li P. // *Energy*. 2010. V. 35. P. 3454.