

УДК 665.65

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-94-99

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ДОБАВОК НА ПРЕВРАЩЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

© Р.Р. Закиева, С.М. Петров, Э.Р. Васильев, Г.П. Каюкова, Н.Ю. Башкирцева

Проведены экспериментальные исследования по выявлению закономерностей превращения высокомолекулярных компонентов сверхвязкой нефти в сверхкритической воде, а также в присутствии углеродистых веществ. В основе исследования лежат автоклавные эксперименты в температурном интервале 360–420°C при высоких давлениях (до 24 МПа). На основе анализа состава исходной сверхвязкой нефти и продуктов превращения выявлены изменения в структурно-групповом и компонентном составе в сторону образования светлых фракций за счет деструкции высокомолекулярных ароматических, смолистых и асфальтеновых углеводородов. Исследовано влияние углеродистых веществ. Каменный уголь сорбирует асфальтены, увеличивая их массовое содержание. Древесный активированный уголь в реакциях сорбции не участвует, а способствует наибольшей деструкции асфальтенов. Показано, что углеродистые вещества преобразовываются в ходе эксперимента – уменьшается размер их кристаллитов. Полученные новые данные о направленности превращений группового, структурно-группового состава тяжелой сверхвязкой нефти в сверхкритической воде могут лечь в научные основы для разработки новых и адаптации существующих технологий переработки тяжелых сверхвязких нефтей. Полученные данные также вносят вклад в развитие исследований о превращениях углеродистых веществ и углеводородов в природных условиях – в среде глубоких сверхкритических флюидов и могут применяться при моделировании поведения сверхкритических гидротермальных флюидных систем, играющих ключевую роль в формировании месторождений полезных ископаемых.

Ключевые слова: сверхвязкая нефть, сверхкритическая вода, углеродистые вещества, каменный уголь, асфальтены, смолы, высокомолекулярные компоненты нефти.

Введение. В настоящее время в балансе добываемой нефти наблюдается увеличение доли тяжелых сверхвязких нефтей [1, 2]. Фактором, осложняющим переработку сверхвязких нефтей в светлые нефтепродукты, является высокое содержание в их составе высокомолекулярных и гетероатомных соединений – смол и асфальтенов, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [3]. В этой связи в последние годы возрастает интерес к сверхкритической воде в плане применения ее в процессах нефтепереработки тяжелого углеводородного сырья [4–8, 12–14]. Интерес объясняется

аномальным изменением свойств воды вблизи критической точки при T_c 375°C и $P_c=22,1$ МПа, где она выступает не только как универсальный растворитель, но и как катализатор, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях, обладает исключительно низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью [9]. Поэтому исследования, направленные на изучение свойств сверхкритической воды, раскрытие механизма реакций, ведущих к преобразованию высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти углеродистых веществ в среде сверхкритического водного флюида, представляются важными и актуальными.

ЗАКИЕВА Райхан Ринатовна, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ray.216@yandex.ru, psergeim@rambler.ru

ПЕТРОВ Сергей Михайлович – к.т.н., Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ray.216@yandex.ru, psergeim@rambler.ru

ВАСИЛЬЕВ Эдуард Робертович, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ray.216@yandex.ru, psergeim@rambler.ru

КАЮКОВА Галина Петровна – д.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН», e-mail: ray.216@yandex.ru, psergeim@rambler.ru

БАШКИРЦЕВА Наталия Юрьевна – д.т.н., Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ray.216@yandex.ru, psergeim@rambler.ru

Целью цикла экспериментальных исследований являлось выявление закономерностей превращения высокомолекулярных компонентов сверхвязкой нефти в сверхкритической воде и в присутствии углеродистых веществ.

Объектом исследования служила сверхвязкая нефть Ашальчинского месторождения. По данным хроматографического анализа, сверхвязкая нефть относится к типу Б² с высоким содержанием нафтеновых соединений. В качестве добавки углеродистых веществ изучались каменный и древесный угли, которые по литературным данным проявляют протондонорную активность при окислении [10].

Результаты и их обсуждение. Для экспериментальных исследований готовились реакционные смеси, состоящие из СВН и диспергированных углеродистых веществ. Смеси доводились до гомогенности и затем загружались в автоклав. Лабораторная установка представляет собой автоклав емкостью 200 мл. Максимально допустимое давление работы реактора 28.4 МПа и температура 600°C. Эксперименты осуществлялись в условиях высокого давления (21÷24 МПа) и температуры (360÷420°C), при параметрах, обеспечивающих переход водной фазы в сверхкритическую воду. Выход на режим составлял 40 мин., длительность экспериментов 20–40 мин. По завершении эксперимента по превращению СВН отводилась газовая часть и выгружался продукт превращения, который после отделения от водной фазы подвергался комплексу инструментального исследования: жидкостно-адсорбционной хроматографии, определению элементного состава, исследованию реологии, ИК-Фурье-спектроскопии, термическому анализу, определению углеводородного состава методом газовой хроматографии и

хромато-масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурному анализу твердых продуктов.

Состав реакционной смеси в эксперименте 1 представлял собой смесь сверхвязкой нефти и воды в соотношении 2:1, а также добавку каменного угля в количестве 4% на СВН. Состав реакционной смеси в эксперименте 2 представлял собой смесь сверхвязкой нефти и воды в соотношении 2:1, а также добавку древесного активированного угля в количестве 4% на СВН. Контрольный эксперимент 3 – смесь сверхвязкой нефти и воды в соотношении 2:1 без добавок. Параметры экспериментов приведены на рис. 1.

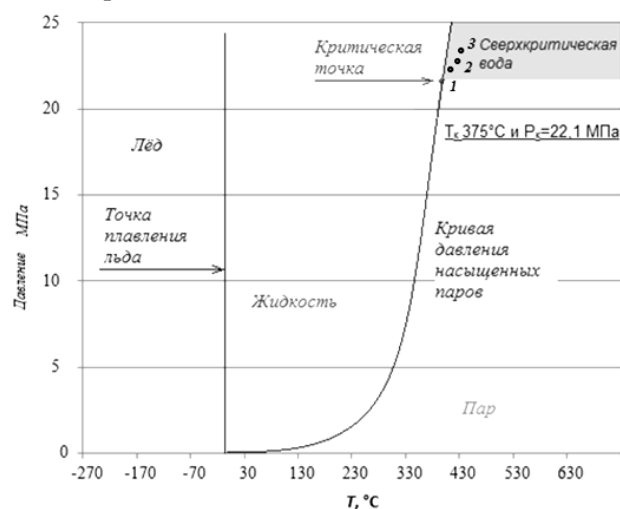


Рис. 1. Термобарические параметры превращения СВН и составы реакционных сред

Для всех продуктов превращения СВН в сверхкритической воде характерно увеличение содержания парафинафтеновых углеводородов (табл. 1). Одновременно в продукте превращения наблюдается снижение содержания ароматических и смолистых веществ.

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав исходной нефти и продуктов превращения

Образец	Вязкость, при 20°C, Па·с,	Выход фр. н.к. – 200°C, %	*Компонентный состав, % мас.			
			ПН УВ	Ар. УВ	Смолы	Асфальтены
Исходная СВН	2.7	9.8	40.8	13.7	37.8	7.7
1	1.1	11.7	53.5	11.1	25.5	9.9
2	0.7	14.4	63.9	8.4	22.3	5.4
3	0.8	19.3	68.2	5.5	20.8	5.5

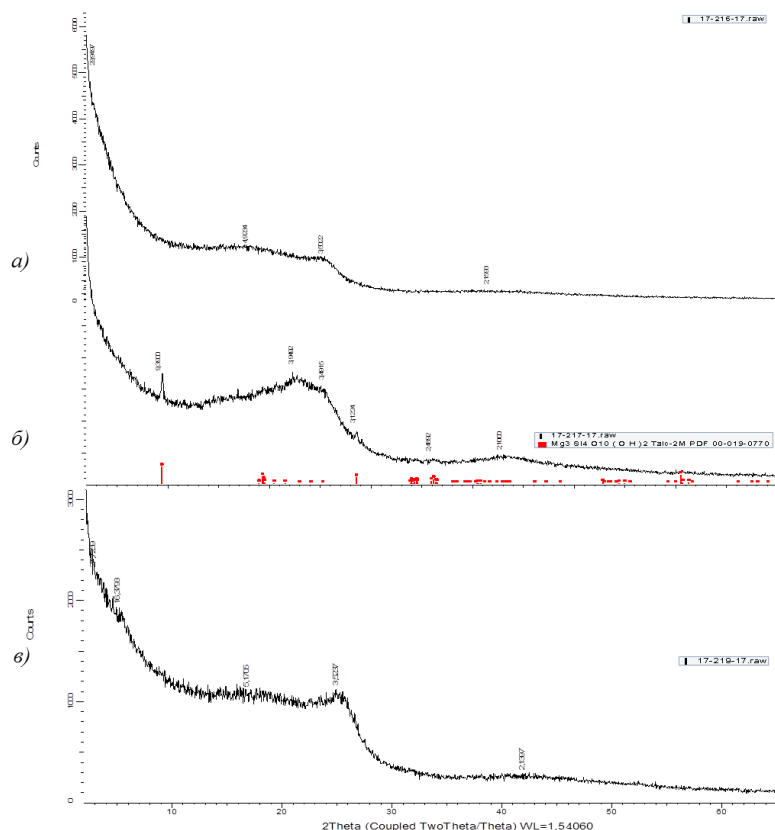


Рис. 2. Рентгendifфрактограммы продуктов эксперимента: а – эксп. 1, б – эксп. 2, в – эксп. 5

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки и количественный расчет фаз

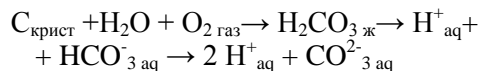
Образец (добавки)	Исследуемая фаза	a (Å)	b (Å)	c (Å)	beta(°)	Размер кристаллитов, нм
Исходная СВН	Антрацен (каменный уголь)	8.99	7.70	11.69	125.98	1.10
1 (каменный уголь)	Антрацен (Активир. уголь)	8.75	6.53	11.43	123.84	0.90
2 (активированный уголь)	Антрацен (каменный уголь)	8.81	7.74	11.10	125.45	1.30
3 (контроль)	Антрацен (каменный уголь)	8.83	7.37	10.44	125.99	1.30

Таблица 3

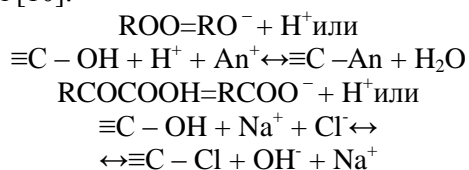
Параметры кристаллической решетки и количественный расчет фаз в исходных углистых веществах

Углистое вещество	Исследуемая фаза	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	Размер кристаллитов, нм
Каменный уголь	Кварц	5.24	9.27	9.37	90.78	98.00	90.50	47.9
	Антрацен	4.93		5.43	–	–	–	1.4
	Каолинит	8.93	6.82	11.35	–	127.03	–	25.4
	Монтмориллонит	5.17	8.98	7.42	92.20	104.17	89.59	18.5
	Мусковит	5.21	8.97	12.77	–	99.80	–	9.2
Активированный уголь	Кальцит	5.02	–	17.24	–	–	–	22.1
	Антрацен	8.51	6.61	11.21	–	124.02	–	1.1

Уголь в воде практически нерастворим, но при контакте с кислородом, растворимым в воде, происходит его медленное окисление [10, 15]:



Что приводит к образованию различных органических и неорганических соединений. Значение свободной энергии Гиббса для данной реакции составляет $\Delta G = -382.7$ кДж/моль. При взаимодействии с водой на поверхности угля возникают гидроксильные или карбоксильные группы, связанные с основой угля. Если условно обозначить эту неизменяющуюся структуру буквой R, то структуру такого вещества можно обозначить формулой ROH или RCOOH в зависимости от того, какая окисленная группа образовалась. Эти группы способны к диссоциации, т.е. в водной среде происходят следующие процессы [10]:



В соответствии с изложенным предполагается, что данные превращения происходят и в процессе превращения углеродистого вещества.

Содержание асфальтенов в продуктах превращения изменяется разнонаправленно: для эксперимента с участием каменного угля (эксп. 1) возрастает, превышая значение для исходной СВН (7,7% мас.). Это может быть вызвано реакциями сорбции полярных соединений на поверхности угля, а значит поверхностные соединения, образующиеся в ходе окисления угля – радикалы структурой –ROH или –RCOOH, взаимодействуют с асфальтенами, увеличивая их массовое содержание.

В докритических термобарических условиях (в жидкофазном состоянии и в виде перегретого пара) молекулы воды полярны, и ее полярность выше полярности нефтяных углеводородов, а значит, вода вытесняет с поверхности углей асфальтены и другие полярные углеводороды нефти. Вода при достижении сверхкритических параметров становится неполярной, приобретает исключительные свойства, которых в докритическом состоянии не наблюдается – высокую диффузионную способность, низкую вязкость, ускоряет кинетику реакций. Поэтому мы предполагаем, что медленный процесс окисления углей ускоряется, и при этом

молекулы воды не конкурируют на поверхности углеродистых веществ с продуктами окисления, а растворяют их в реакционной смеси. Таким образом, деструкция высокомолекулярной части сырья протекает более эффективно, увеличивая выход светлых фракций в продукте эксперимента. Более того, в результате превращения СВН значительно снижается содержание смол. Это может объясняться тем, что смолы не только разрушились с образованием парафинонафтеновых и ароматических структур, но и вступили во взаимодействие с асфальтенами, образовав сольватную оболочку и сформировав новую структуру нефтяной дисперсной системы, где содержание дисперсной фазы – асфальтенов уменьшается, дисперсионной фазы светлых нефтепродуктов увеличивается. Это иллюстрируется так же снижением плотности и вязкости продуктов превращения (табл. 1).

Для эксперимента с участием древесного активированного угля (эксп. 2) и контрольного образца (эксп. 3) наблюдается обратное: содержание асфальтенов снижается. Это может объясняться тем, что активированный уголь имеет структуру, отличную от структуры каменного угля и за счет этого активированный уголь не адсорбирует асфальтены. Так как в продукте превращения в присутствии каменного угля (эксп. 1) наблюдается увеличение содержания асфальтенов. С применением метода порошковой рентгеновской дифракции были получены данные о долях аморфной и кристаллической фазах твердых частиц продуктов превращения: асфальтенов, углистых веществ, оксидов и комплексов металлов. Рентгендифрактограммы представлены на рис. 2. Дифрактограмма продукта превращения 2 закономерно демонстрирует наличие фазы активированного угля. Самостоятельная фаза талька в образце, возможно, связана с его попаданием от перчаток в процессе проведения эксперимента. Продукт 3 помимо фазы каменного угля, содержит также фазу магнетита.

Стоит обратить внимание, что магнетит, как оксид металла переменной валентности, не изменил структуру в результате превращения. В продукте контрольного образца представлена фаза, соответствующая фазе каменного угля. В общем случае дифракция в области 3.50 Å соответствует самому интенсивному отражению углеродной фазы каменного угля, то же касается и рефлекса при 2.10 Å. Дифракция в области 5 Å, по-видимому, соответствует про-

дуктам превращения. Это также может объясняться тем фактом, что в структуре асфальтенов Ашальчинской СВН, присутствует органоминеральная фракция углистых веществ, близких к каменному углю [11].

Произведен расчет среднего размера кристаллитов твердой части продуктов превращения, параметры кристаллической решетки приведены в табл. 2.

Заключение. В результате экспериментального исследования были выявлены закономерности превращения высокомолекулярных компонентов сверхвязкой нефти в сверхкритической воде в присутствии углеродистых веществ. На основе анализа состава исходной сверхвязкой нефти и продуктов превращения выявлены изменения в структурно-групповом и компонентном составе в сторону образования светлых фракций за счет деструкции высокомолекулярных ароматических, смолистых и асфальтеновых углеводородов. Исследовано влияние углеродистых веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №18-48-160053 «Каталитическое превращение высоковязкой нефти в сверхкритической воде».

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации», Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2018. URL: <http://mnr.gov.ru/docs>, свободный.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей // ЭКО. № 1. 2012. С. 35–40.
3. Данилова Е. Тяжелые нефти России // Chemical Journal, 2008. С. 34–37.
4. Qing-Kun Liu, Yan Xu, Xue-Cai Tan, Pei-Qing Yuan, Zhen-Min Cheng, Wei-Kang Yuan. Pyrolysis of asphaltenes in subcritical and supercritical water: Influence of H-donation from hydrocarbon surroundings // Energy Fuels. Publication Date (Web). February 27, 2017.
5. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 88. P. 105–116.
6. Morimoto M., Sugimoto Y., Saotome Y., Sato S. Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen // J. of Supercritical Fluids. 2010. № 1. P. 223–231.

7. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water // J. of Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 217–222.
8. Patwardhan P.R., Timko M.T., Class C.A., Bonomi R.E., Kida Y., Hernandez H.H., Tester J.W., Green W.H.. Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 6108–6117.
9. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 24–40.
10. Алексеев А.А., Алексеев А.И. Химия воды. СПб.: Химиздат, 2007. 454 с.
11. Исаев Г.Д. О концепциях нефтегазообразования // Вестник Томского государственного университета. 2009. Т. 323. С. 374–378.
12. Petrov S.M., Zakieva R.R., Abdelsalam Ya.I., Baybekova L.R., Gussamov I.I. Upgrading of high-viscosity naphta in the super-critical water environment // International J. of Applied Engineering Research. 2015. V. 10, № 24. P. 44656–44661.
13. Lakhova A.I., Soldatova (Zakieva) R.R., Petrov S.M., Nosova A.A., Safiulina A.G. Transformation of heavy oil in hydrothermal impact // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37, № 5. P. 611–616.
14. Petrov S.M., Soldatova (Zakieva) R.R., Lakhova A.I. Aquathermolysis of heavy oil in the presence of Supercritical water // Conference proceedings "Thermal EOR International Workshop III" (Chengdu, China, October 15–18, 2018). 2018. P. 22.
15. Ke-Miao Lu, Wen-Jhy Lee, Wei-Hsin Chen, Ta-Chang Lin. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends // Applied Energy. 2013. V. 105. P. 57–65.

References

1. State report “On Current Condition and Use of Mineral Resources of the Russian Federation“. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation. Moscow, 2018. URL: <http://mnr.gov.ru/docs>
2. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Petrov S.M. Prospects for heavy oils. ECO, 2012, no. 1, pp. 35–40.
3. Danilova E Heavy oils of Russia. Chemical Journal, 2008, pp. 34–37.
4. Qing-Kun Liu, Yan Xu, Xue-Cai Tan, Pei-Qing Yuan, Zhen-Min Cheng, Wei-Kang Yuan. Pyrolysis of asphaltenes in subcritical and supercritical water: Influence of H-donation from hydrocarbon surroundings. Energy Fuels. Publication date (web) February 27, 2017.
5. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives. J. Supercritical Fluids, 2014, vol. 88, pp. 105–116.
6. Morimoto M., Sugimoto Y., Saotome Y., Sato S. Effect of supercritical water on upgrading reac-

tion of oil sand bitumen // Journal of Supercritical Fluids, 2010, no. 1, pp. 223–231.

7. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltene in supercritical water. Journal of Supercritical Fluids, 2010, vol. 55, pp. 217–222.

8. Patwardhan P.R., Timko M.T., Class C.A., Bonomi R.E., Kida Y., Hernandez H.H., Tester J.W., Green W.H. Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics. Energy Fuels, 2013, vol. 27, pp. 6108–6117.

9. Galkin A.A., Lunin V.V. Water in sub- and supercritical condition as a universal environment for carrying out chemical reactions. Uspekhi khimii, 2005, vol. 74, pp. 24–40.

10. Alekseev A.A.m, Alekseev A.I. Chemistry of Eater. St. Petersburg, Khimizdat, 2007. 454 p.

11. Isaev G.D. On the concepts of oil and gas formation. Vestnik Tomskogogosudarstvennogo universiteta, 2009, vol. 323, pp. 374–378.

12. Petrov S.M., Zakieva R.R., Abdelsalam Ya.I., Baybekova L.R., Gussamov I.I. Upgrading of high-viscosity naphta in the super-critical water environment. International Journal of Applied Engineering Research, 2015, vol. 10, no. 24, pp. 44656–44661.

13. Lakhova A.I., Soldatova (Zakieva) R.R., Petrov S.M., Nosova A.A., Safiulina A.G. Transformation of heavy oil in hydrothermal impact. Petroleum Science and Technology, 2019, vol. 37, no. 5, pp. 611–616.

14. Petrov S.M., Soldatova (Zakieva) R.R., Lakhova A.I. Aquathermolysis of heavy oil in the presence of Supercritical water. Conference proceedings "Thermal EOR International Workshop III" (Chengdu, China, October 15-18, 2018). Chengdu, China, 2018, pp. 22.

15. Ke-Miao Lu, Wen-Jhy Lee, Wei-Hsin Chen, Ta-Chang Lin. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. Applied Energy, 2013, vol. 105, pp. 57–65.



INFLUENCE OF CARBON ADDITIVES ON THE TRANSFORMATIONS OF HIGH-MOLECULAR OIL COMPONENTS IN A HYDROTHERMAL ENVIRONMENT

© **R.R. Zakieva¹, S.M. Petrov¹, E.R. Vasiliev¹, G.P. Kayukova², N.Yu. Bashkirtseva¹**

¹Kazan National Research Technological University,
68, ulitsa Karla Marksa, 420015, Kazan, Russian Federation

²A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences,
8, ulitsa Akademika Arbuzova, 420088, Kazan, Russian Federation

In the framework of this work, experimental studies were carried out to identify patterns of conversion of high molecular weight components of super-viscous oil in supercritical water, as well as in the presence of carbon substances. The study is based on autoclave experiments in the temperature range 360–420°C at high pressures (up to 24 MPa). Based on the analysis of the composition of the initial super-viscous oil and conversion products, changes were revealed in the structural-group and component composition towards the formation of light fractions due to the destruction of high molecular weight aromatic, resinous and asphaltene hydrocarbons. The effect of carbon substances is investigated. Coal sorb asphaltene, increasing their mass content. Charcoal does not participate in sorption reactions, but contributes to the greatest destruction of asphaltene. It was shown that carbon substances are transformed during the experiment – the size of their crystallites decreases. The new data obtained on the orientation of the transformations of the group, structural-group composition of heavy super-viscous oil in supercritical water can be used as the scientific basis for the development of new and adaptation of existing technologies for the processing of heavy super-viscous oils. The obtained data also contribute to the development of studies on the conversion of carbon substances and hydrocarbons in natural conditions – in the environment of deep supercritical fluids and can be used to model the behavior of supercritical hydrothermal fluid systems that play a key role in the formation of mineral deposits.

Key words: super-viscous oil, supercritical water, carbonaceous substances, coal, asphaltene, resins, high molecular weight oil components.