

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПРИМЕСИ НАНОЧАСТИЦ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

В.И. Лесин¹, С.В. Лесин²

1 – ИПНГ РАН, 2 – РГУНГ им. И.М. Губкина,
e-mail: vilesin@inbox.ru

Известно, что в присутствии кислорода и/или перекиси водорода происходит окисление органических углеводородов с образованием спиртов, сложных эфиров, молекул с уменьшенным весом и других форм кислородсодержащих соединений. Процессы такого окисления сопровождаются выделением большого количества теплоты и применяются для нагрева нефти в пласте с целью снижения ее вязкости и увеличения производительности нефтедобывающих скважин и коэффициента извлечения нефти (см., например, [1, 2]).

Инициаторами процесса окисления, приводящего, как правило, к крекингу высокомолекулярных фракций, являются синглетный кислород и свободные радикалы ОН и ООН. Присутствие катализаторов ускоряет скорость процесса окисления и, следовательно, темпы нагрева при исходных низких температурах 20–100 °С.

Окисление смеси углеводородов – нефти осложняется присутствием в ее составе антиоксидантных веществ, которые значительно замедляют процесс жидкофазного окислительного крекинга. Антиоксидантная способность нефти пропорциональна концентрации в ней асфальтенов и смол [3], поэтому известные до настоящего времени катализаторы крекинга тяжелой нефти не обеспечивают достаточно высокой скорости реакции, даже при применении больших концентраций катализаторов.

Согласно принятым представлениям, катализ процесса осуществляется в результате образования переходного комплекса за счет образования химической связи координационного типа между металлом катализатора и углеводородным атомом.

В работах [4–7] был предложен новый катализатор каталитического низкотемпературного (60 °С) окислительного крекинга растительных масел и лигнин-целлюлозной биомассы, представляющий собой совокупность наноразмерных частиц трехвалентного окисла железа, полученных методом гидролиза соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в воде с примесью поверхностно-активных веществ и солей. Особенности катализатора являются его способность самонастраиваться, т.е. менять тип реакции крекинга от свободно радикального до скрыто радикального в зависимости от субстрата, а также

способность окислять растительное масло в присутствии высоких концентраций – антиоксидантов [7]. Катализатор представляет собой суспензию коллоидных частиц в водном растворе, которая смешивается с водой или иной жидкостью. Катализатор обладает свойствами ферментов – оксидаз в отношении крекинга лигнина и целлюлозы [4–5], является многофункциональным, поскольку позволяет осуществлять крекинг растительного масла, лемонена, лигнин-целлюлозной биомассы, является активным как в водной среде, так и в среде четыреххлористого углерода [4–7]. В качестве окислителя при использовании этого катализатора используются перекись водорода и/или кислород.

Поскольку закачка растворов перекиси водорода в пласт применяется для повышения температуры и изменения свойств нефти в пласте, нами были предприняты модельные эксперименты, в которых осуществлялась реакция между нефтепродуктами и нефтью с перекисью водорода в присутствии катализатора [6] с целью разработки перспективного метода увеличения нефтеотдачи и повышения доли легких фракций тяжелой нефти.

Реакция проводилась при перемешивании смеси нефтепродуктов и нефти с водным раствором перекиси водорода и водной или спиртовой суспензии катализатора в течение 3–4 час. до исчезновения выделения пузырьков газа, при температуре 80 °С и при атмосферном давлении. Фракция, выкипающая при температуре 80 °С улавливалась холодильником и возвращалась обратно в реакционный объем. Образцы охлаждались при комнатной температуре в течение суток перед процессом дистилляции. Концентрация катализатора составляла 100 мкг/л, перекиси водорода – 2,4 г/л, воды – 12 г/л.

При указанных выше условиях проведения реакций крекинга были получены результаты, из которых следует, что крекинг высокотемпературных фракций углеводородов сопровождается увеличением доли жидких фракций, снижением температуры начала кипения, уменьшением доли нелетучего остатка.

Исследование состава прямогонного мазута путем регистрации спектров инфракрасного поглощения (ИК спектров) показало, что в результате реакции крекинга образовались продукты присоединения группы ОН к углеводородам (полосы поглощения 3500–3300 см⁻¹ и 1600 см⁻¹ в ИК спектре). Снижение вязкости свидетельствует о деструкции асфальтенов и смол, обеспечивающих формирование агрегатов коллоидных частиц и, как результат, высокую вязкость исходного мазута [8–9]. О разрушении

асфальтенов и смол свидетельствуют и изменения ИК спектра в области длин волн 400–900 см^{-1} , соответствующих асфальтенам и смолам.

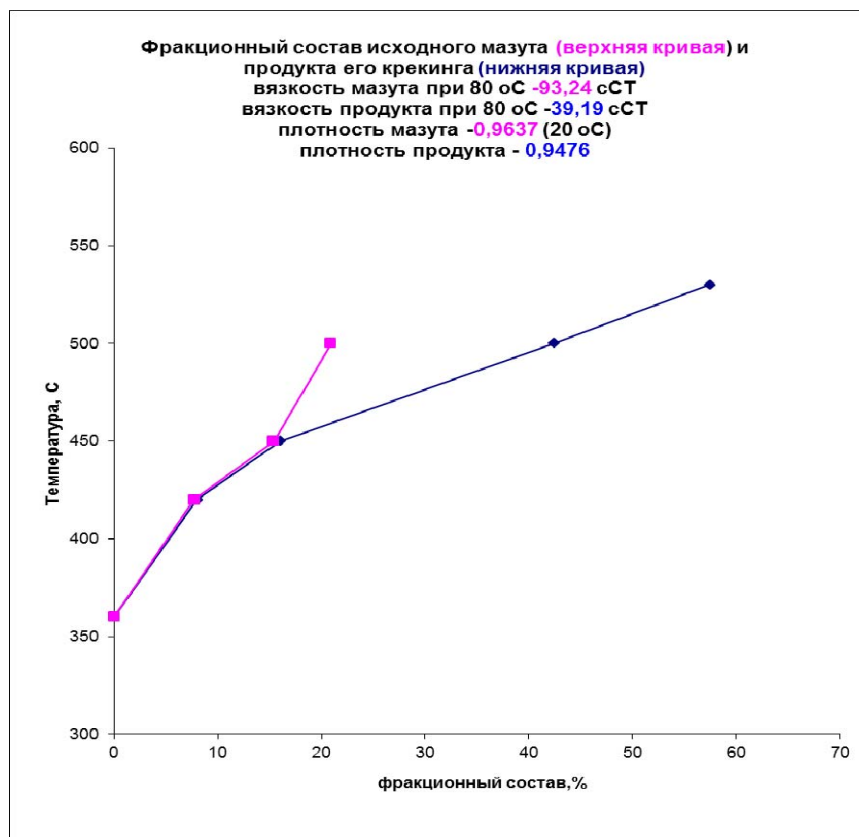


Рис. 1. Фракционный состав образца мазута. Верхняя кривая – исходный образец, нижняя кривая – образец после его обработки методом каталитического окислительного крекинга

На рис. 1 показан пример изменения состава мазута после вышеописанной процедуры крекинга. В данном случае крекинг привел к резкому увеличению доли фракции с температурой кипения выше 450 °С. При этом уменьшилась доля нелетучего остатка с 80% до 40%, повысилась температура конца кипения с 500 °С до 530 °С. При нагреве в области температур 500 °С наблюдался процесс повторного крекинга тяжелых фракций, что свидетельствует о модификации катализатора в ходе предварительной обработки мазута и приобретении катализатором активности в области высоких температур. Частичный крекинг тяжелых фракций произошел в ходе предварительного низкотемпературного крекинга, о чем свидетельствуют снижение плотности с 0,9637 $\text{г}/\text{см}^3$ до 0,9476 $\text{г}/\text{см}^3$ и снижение вязкости при 80 °С с 93,24 сСт до 39,19 сСт.

На рис. 2 показан пример изменения состава газойля после процедуры низкотемпературного крекинга. В результате реакции окисления снизились начальная температура кипения (с 293 °С до 83 °С), плотность (с 0,926 г/см³ до 0,920 г/см³), вязкость (с 44,8 сСт до 38,7 сСт).

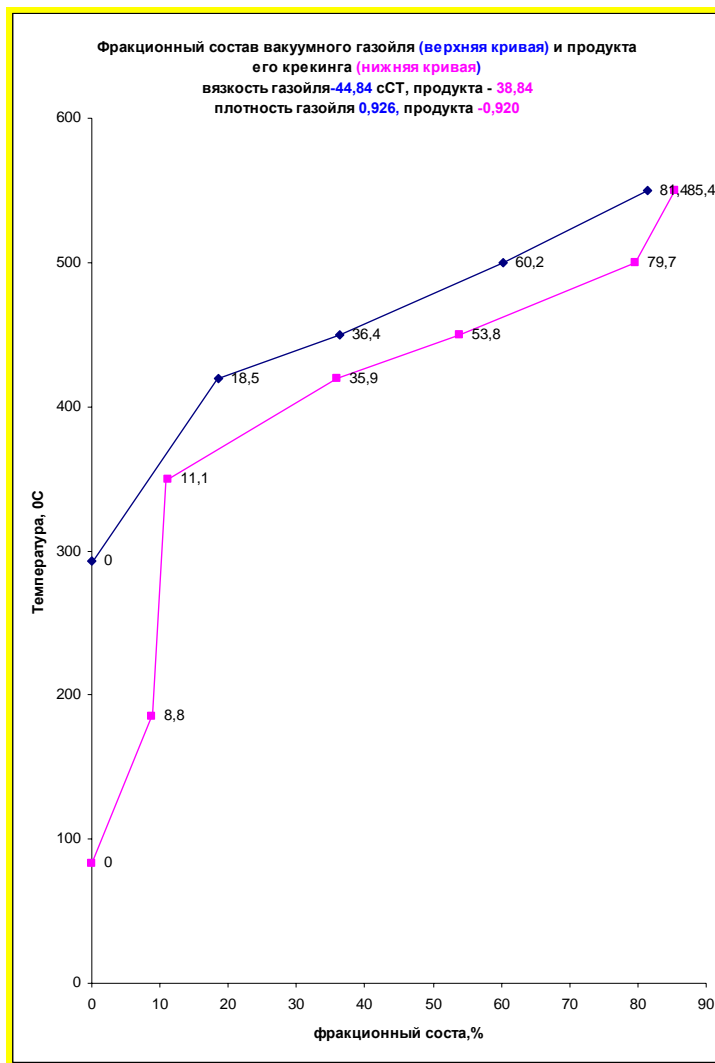


Рис. 2. Фракционный состав вакуумного газойля. Верхняя кривая – исходный образец, нижняя – образец после процедуры окислительного крекинга

Предварительная обработка суспензии катализатора магнитным полем приводила к увеличению доли легких фракций в образцах мазута и тяжелой нефти на несколько десятков процентов в области температур 90–160 °С.

Использованный в работе катализатор представляет собой магнитные коллоидные частицы, которые за счет взаимного магнитного и молекулярного притяжения образуют агрегаты. Магнитная обработка агрегатов, как установлено в [10], приводит к их разрушению и, следовательно, к увеличению общей площади контакта поверхности катализатора с нефтепродуктами. Увеличение поверхности контакта катализатора с нефтью вызывает рост скорости крекинга и, как результат, рост количества легких фракций за время протекания реакции.

По-видимому, эффект волнового воздействия на нефть с использованием высокочастотного электромагнитного поля [11] связан с присутствием в составе нефти магнитных частиц [8], а действие электромагнитного поля состоит в разрушении агрегатов коллоидных магнитных частиц и активизации их поверхности за счет нагрева.

Проведенные исследования показывают, что рассмотренный в работе многофункциональный, самонастраивающийся катализатор окислительного крекинга органических веществ может успешно применяться для нефти и нефтепродуктов с целью уменьшения их плотности, снижения вязкости и получения легких фракций углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лесин В.И., Толстунов С.А., Мозер С.П., Толстунов А.С.* Пат. 2388907 РФ. Способ разработки нефтяного месторождения. № 2007144229/03; Заявл. 28.11.2007; Оpubл. 10.05.2010 // Изобретения. Полез. модели. 2010, № 13.
2. *Лесин В.И., Слюсарев Н.И., Мозер С.П., Ибраев Р.А., Тухтеев Р.М., Даниленко В.Н., Зараменских Н.М.* Пат. 2276256 РФ. Способ разработки нефтяного месторождения. № 2004134779/03, Заявл. 29.11.2004; Оpubл. 10.05.2006 // Изобретения. Полез. модели. 2006, № 13.
3. *Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.* Влияние постоянного магнитного поля на реологические свойства высокопарафинистых нефтей // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65, № 4. С. 510–515.
4. *Kasaikina O.T., Lesin V.I., Pisarenko L.M.* Colloidal catalysts on the base of iron(3+) oxides for oxidative treatment of biomass // Catalysis for Sustainable Energy. 2014. Vol. 2. P. 21–27.

5. *Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Лесин В.И.* Нанокатализаторы на основе оксидов железа (III) для термоокислительной переработки биомассы // Известия РАН. Сер. химическая. 2014. № 3. С. 688–672.
6. *Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касаикина О.Т.* Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа(III). 1. Распад пероксида водорода // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 1. С. 90–95.
7. *Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Лесин В.И.* Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа(III). 2. Особенности катализированного окисления пальмового масла // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 4. С. 503–508.
8. *Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 392 (2011). P. 88–94.
9. *Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.* Влияние постоянного магнитного поля на структурно-механические свойства парафинистых нефтей // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 1. С. 63–67.
10. *Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я.* Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля // Журнал физической химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1561–1562.
11. *Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В., Шишкин Ю.Л.* Исследование влияния волнового процесса на нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 8. С. 3–7.