

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ПОЛЯРНОСТИ И ДОБАВОК НА СНИЖЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

А.Е. Воробьев, М. Агхамохаммадигалехджуги, Д.Н. Хабаров
РУДН, г. Москва

Добываемая на промыслах нефть содержит разное количество примесей и является сырым, высоковязким продуктом. С целью понижения вязкости нефти (которая должна быть ниже 150 сСт при 100 °F), применяют разные методы переработки нефти (эффект полярности, эффект добавки и др.).

В ближайшем будущем достижения в области технологий разведки и добычи нефти позволят получить новые нефтяные источники в районах, которые ранее были недоступны по различным причинам (географическое положение, несовершенство технологий, политические решения и др.). Новые проекты по добыче нефти будут играть ключевую роль на рынках США, Канады и в странах Латинской Америки (особенно в Венесуэле) (R.M. Butler, 1991 у.). При увеличении добычи тяжелой нефти необходимо в ближайшее время использовать новейшие технологии и решения для понижения вязкости нефти. Добытая сырая нефть может иметь вязкость более 15 000 сСт, при температуре 100 °F (37,78 °C). Для транспортировки нефти по нефтепроводу вязкость должна быть ниже 150 сСт при 100 °F. Для этого сырую нефть подвергают процессам обработки (крекинг, пластификация, дистилляция) (P.A. Гермес, 1996 г.).

С экономической точки зрения повышение эффективности процессов позволяет сократить количество растворителя (необходимого для получения приемлемого уровня вязкости) и транспортировать большие количества тяжелой нефти (M.W. Badger, H.H. Schobert, 2009 у.). По этой причине проводится много исследований для нахождения более эффективных растворителей (I. Henault, P. Gateau, 2006 у.). Применение под давлением диметилового эфира (ДМЭ), в качестве растворителя, дает возможность сформировать необходимую вязкость нефти и сократить перепад давления в трубопроводе. Кроме того, получить ДМЭ на нефтеперерабатывающем заводе проще, чем другие растворители.

Проводятся исследования других растворителей – спиртов. При этом, чем выше полярность или параметр водородной связи растворителя, тем больше снижение вязкости сырой нефти. Только полярные растворители с небольшим количеством водородных связей позволяют в значительной мере снизить вязкость сырой нефти (Y. Yu, K. Li ,

2012 у.). Вязкость нефти может быть снижена путем добавления некоторых химических соединений, а также при использовании керосина, который является эффективным растворителем (рис. 1).

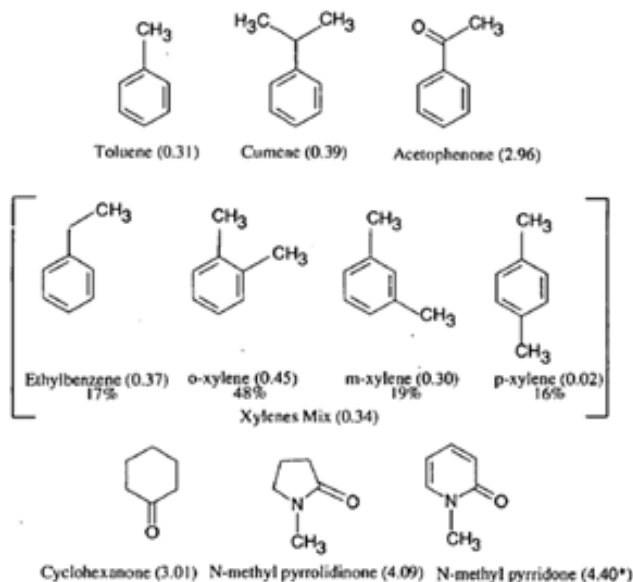


Рис. 1. Химическая структура и полярность добавок (см. R. Martínez-Palou et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2011. Vol. 75. P. 274-282. – Режим доступа – www.sciencedirect.com)

Вязкость является важным физическим параметром сырой нефти, и она тесно связана со всеми процессами производства и транспортировки. Особенно это касается тяжелой нефти.

Тяжелые и сверхтяжелые нефти могут иметь высокое содержание серы, солей и металлов (рис. 2), что создает проблемы, которые могут привести к закупориванию нефтепровода и остановок производства (C. Reinhardt, 1979 у.).

В проведенном исследовании использовались компоненты химической компании Sigma-Aldrich, а также Marathon Oil's Texas City. В таблице показаны характеристики испытуемого образца тяжелой нефти. Эксперименты проводились с использованием 70 мл образца сверхтяжелой нефти в специальном реакторе. К известному количеству нефти добавляли присадки, закрывали и продували азотом. Реакторы помещали в нагретую ванну на 2 часа при температуре 200 °C. Затем полученные смеси извлекали из реактора и хранили в герметичных контейнерах в азоте.

Измерения вязкости проводили с использованием программируемого вискозиметра Брукфильда DV-III, оснащенного системой (Thermosel) для измерения вязкости при

повышенных температурах. Вязкость измеряли при температуре 140 °F (60 °C). Измерения проводились, когда образец был в равновесном состоянии.

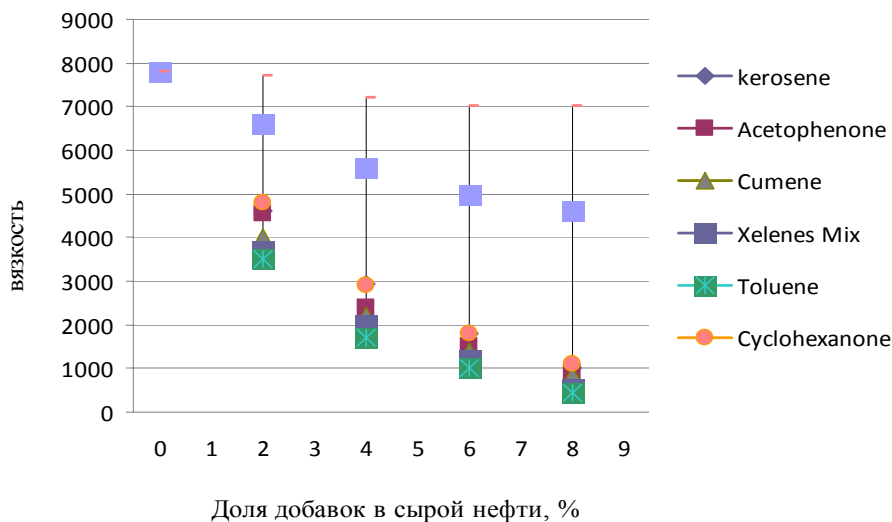


Рис. 2. График зависимости вязкости нефти от доли добавок в ней

Таблица

Характеристики образца тяжелой нефти

| Характеристики образца | |
|-----------------------------|--------------|
| Содержание углерода | 76.6% |
| Содержание водорода | 10.5% |
| Содержание азота | 0.7% |
| Средняя молекулярная масса | 548 |
| Плотность жидкости (г / мл) | 1.013 |
| Плотность по API | 8 |
| Точка кипения / WT% | >200°C/99.8% |
| Вязкость (сП при 140 °F) | 7800 |

На рис. 3 показана вязкость сырья на сегодняшний день. На графике видно, что добавка используемых соединений, может по-разному влиять на вязкость. Необходимо отметить следующую зависимость: с увеличением полярности диспергатора увеличивается измеряемая вязкость. Чем выше полярность добавки, тем сильнее взаимодействие между дипольными соединениями, и, следовательно, выше вязкость (S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, 1941 y.; H.N.V. Temperley, D.H. Trevena, 1978 y.). Однако снижение вязкости не может быть вызвано только расщеплением агломератов.

Более простой ответ может быть связан с теорией вязкости жидкости Эйринга (Г. Эйринг, 1945 г.; D.M. Himmelblau, J.B. Riggs, 2003 г.). Из теории Эйринга можно вывести взаимосвязи между эффектами разбавления и вязкости. Необходимо получить более точные расчеты относительной плотности, теплоты испарения, молярных объемов и молекулярной массы полученных соединений и их смесей. Но эти расчеты не учитывают в полной мере эффект дипольных взаимодействий, которые являются существенными. Это не единственные факторы, которые стоит учитывать. Растворимость диспергатора играет важную роль в снижении вязкости тяжелой нефти. При разделении фаз, чем больше флюидная фаза добавки, тем ниже вязкость.

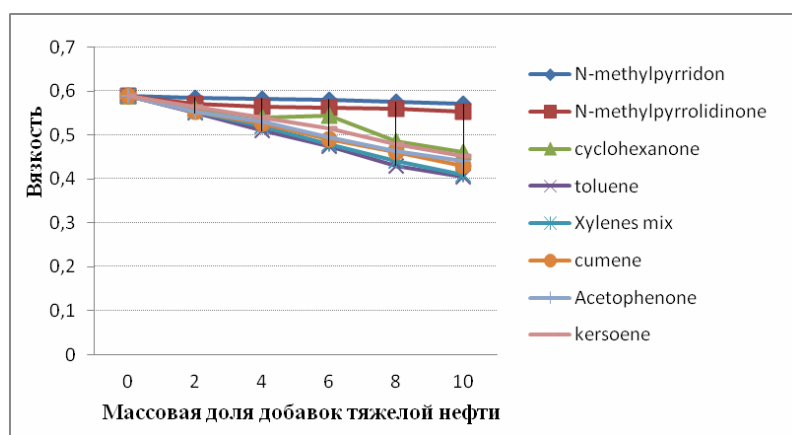


Рис. 3. Зависимость вязкости от массовой доли добавок в нефти

Образец нефти растворим в толуоле, ксилоле и N-метилполидиноне. Кривая линия расположена низко, там, где присутствует циклогексанон и ацетофенон. Частичная растворимость должна быть причиной снижения вязкости. Однако, чтобы доказать эту гипотезу, необходимо произвести эксперименты. При предположении, что тяжелые нефти растворимы в диспергаторах, размер молекул добавок играет ключевую роль в снижении вязкости.

Меньшие молекулы или молекулы добавок с правильными физическими и химическими характеристиками могут снизить вязкость нефти в большей степени. Это связано с более глубоким их внедрением, которое вызывает больший распад агломератов. Проводились исследования влияния добавок в керосин с целью понижения вязкости. Для вступления в реакцию достаточно небольшого количества добавок. К примеру, если одного процента добавки достаточно для начала распада асфальтенового агломерата, то

потребуется меньше керосина, чтобы снизить уровень вязкости нефти до показателей, приемлемых для трубопроводного транспорта.

Можно предположить, что при низких концентрациях добавок тяжелой нефти соединение с полярностью около 0.6-0.7 единиц Дебая могло бы эффективнее снизить вязкость из-за лучших дисперсионных свойств (см. рис. 3). Но этот вывод нуждается в проверке путем детального исследования добавок с полярностью, а также смеси керосина.

Выводы

На рис. 2 видно, что при использовании толуола или ксилола вязкость снижается на 50%, в отличие от керосина. В области добычи тяжелой нефти использование толуола или ксилола, смеси из фракции ВТХ, может быть жизнеспособной альтернативой керосина. При этом потребуется меньший объем дистиллята. Дополнительное преимущество здесь в том, что толуол и ксилол имеют достаточно низкую температуру кипения и могут быть удалены из сырой нефти до обработки.

В период начального исследования было показано, что вязкость особо тяжелой нефти можно снизить в большей степени, используя некоторые добавки, а не обычный разбавитель – керосин. Наблюдались интересные взаимодействия, связанные с полярностью. Можно провести компьютерное моделирование данных взаимодействий, а также изучить механизм распада асфальтеновых агломератов.