

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В  
ПРОЦЕССЕ АКВАТЕРМОЛИЗА**

**А.Д. Ешмуханова, П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова**

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

***Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия***

На сегодняшний день основным энергоресурсом является нефть, снижение запасов которой вызывает необходимость вовлечения в процессы переработки нетрадиционного углеводородного сырья, к которому относятся природные битумы (ПБ), тяжёлые нефти (ТН) и тяжёлые нефтяные остатки (ТНО). Их запасы в несколько раз превышают запасы средних и легких нефтей (ЛН) [2].

Нетрадиционное нефтяное сырьё отличается повышенным содержанием высокомолекулярных компонентов, представленных смолисто-асфальтовыми веществами (САВ). САВ состоят из конденсированных ароматических углеводородов (УВ), полициклических гетероатомных соединений и металлоорганических соединений. Они формируют надмолекулярный каркас, вызывающий повышение вязкости. При термическом воздействии они склонны к конденсации и агрегированию, следствием чего является коксообразование.

В связи с этим основными проблемами переработки нефти являются сырьё с высокой плотностью и вязкостью, сырьё с избыточным содержанием углерода, сырьё с большим содержанием металлов переходных групп, а также сырьё с повышенным содержанием гетероатомных соединений.

Схемы процессов глубокой переработки, в результате которых получают сырьё высокого качества, подразумевают наличие термодеструктивных процессов, за счёт которых происходит снижение молекулярной массы, и наличие водорода, который при высокой температуре и давлении позволяет снизить коксообразование и удалить гетероатомные соединения.

Такой подход требует больших эксплуатационных затрат из-за необходимости предварительной подготовки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) и дефицита водорода [4].

Таким образом, исследования, направленные на поиск альтернативного источника водорода, активатора как гидрогенизационных, так и деструктивных реакций, набирают обороты [3].

В последнее время активно изучаются свойства воды в сверхкритических условиях, при которых она является активным донором водорода, растворителем и средой для проведения реакций. Кроме того, вода имеет невысокую стоимость, экологически безопасна и может быть вовлечена в состав нефтяного сырья в относительно большом количестве [1].

Целью данной работы является изучение процесса превращения компонентов ТНО, подвергшихся процессу акватермолиза в сверхкритических условиях.

В качестве объекта исследования выбран мазут Усинской нефти. Физико-химические свойства исследуемого мазута представлены в таблице 1.

Выбор сырья обусловлен характеристиками мазута Усинского месторождения: высоким содержанием САВ, что обуславливает высокую вязкость и плотность нефти, а также низкую температуру застывания.

***Таблица 1***

***Исходные физико-химические характеристики мазута***

Показатели	Мазут Усинской нефти
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	–
Температура застывания, °С	82
Начало кипения °С	350
Компонентный состав, мас. %:	
Масел	54,5
Смол	37,0
Асфальтенов	8,5

Высокотемпературный акватермолиз мазута проводили в реакторе-автоклаве объемом 12 см<sup>3</sup> при соотношении сырьё:вода, равном 7:3. Продолжительность воздействия составила 60 мин при температуре 435 °С и давлении 30 МПа. На основе экспериментальных данных получена зависимость изменения давления от температуры процесса, представленная на рисунке 1. Общее давление в системе определяется давлением водяных поров и углеводородных газов, образующихся в ходе деструкции исходного сырья.

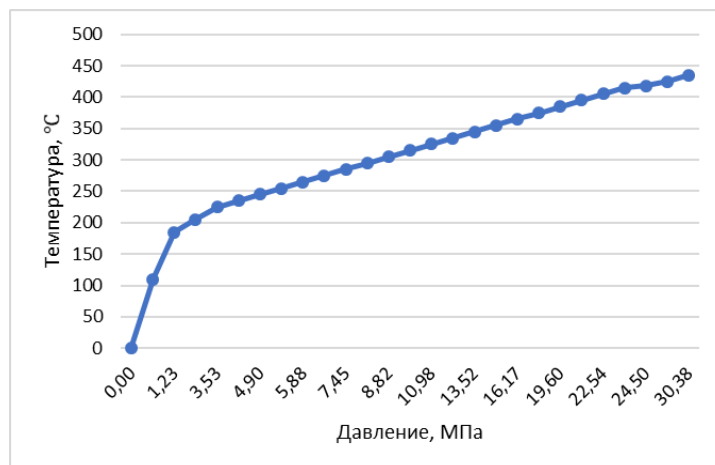


Рис. 1 График зависимости давления от температуры

В ходе процесса была зафиксирована масса пустого реактора и реактора с загруженным сырьём. Содержание кокса определялось с помощью гравиметрического анализа по разнице массы реактора до и после эксперимента, газовые продукты – по изменению массы реактора после разгрузки и после удаления газов. Содержание САВ в жидких продуктах определяли «холодным» методом Гольде. Осаждение асфальтенов проводили в 40-кратном избытке н-гексана, в котором растворяли навеску образца. Полученные мальтены разделяли на масла и смолы на силикагеле марки АСКГ. Результаты изменения физико-химических параметров мазута представлены в таблице 2. Данные о составе образца до и после конверсии – в таблице 3.

Таблица 2

Физико-химические свойства исходного мазута и после термолиза

	Мазут исходный	Мазут после термолиза
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	976,5	889,6
Вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	-	46,96

Таблица 3

Состав продуктов акватермолиза мазута

Образец	Выход, мас. %				
	газа	масел	смог	асфальтенов	кокса
Исходный мазут	0	54,5	37,0	8,5	0
Мазут после термолиза	2,45	58,6	21,8	9,1	8,05

Таким образом, в ходе высокотемпературного акватермолиза наблюдается улучшение физико-химических свойств мазута Усинской нефти: плотность уменьшилась на 9,77 % и вязкость мазута, прежде не текучего, после термолиза в СКВ составила 46,96 мм<sup>2</sup>/с. Также проведённое исследование показало, что вещественный состав исходного мазута претерпел существенное изменение под воздействием воды в сверхкритическом состоянии: содержание смол уменьшилось на 41 %, содержание асфальтенов увеличилось на 6,5 %. Выход масляной фракции в результате акватермолиза увеличился на 6,9 %.

#### Литература

1. Байгильдин Э. Р. и др. Акватермолиз высоковязкой нефти с использованием биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта, образованных in situ из смеси нефтерастворимых прекурсоров //Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – №. 3.
2. Елецкий П. М. и др. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 10. – №. 4.
3. Закирова З.Р. Акватермолиз альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды // Вестник технологического университета. – 2017. –Т.20. – №5
4. Hosseinpour M., Ahmadi S. J., Fatemi S. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking //The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Т. 107. – С.278-285.