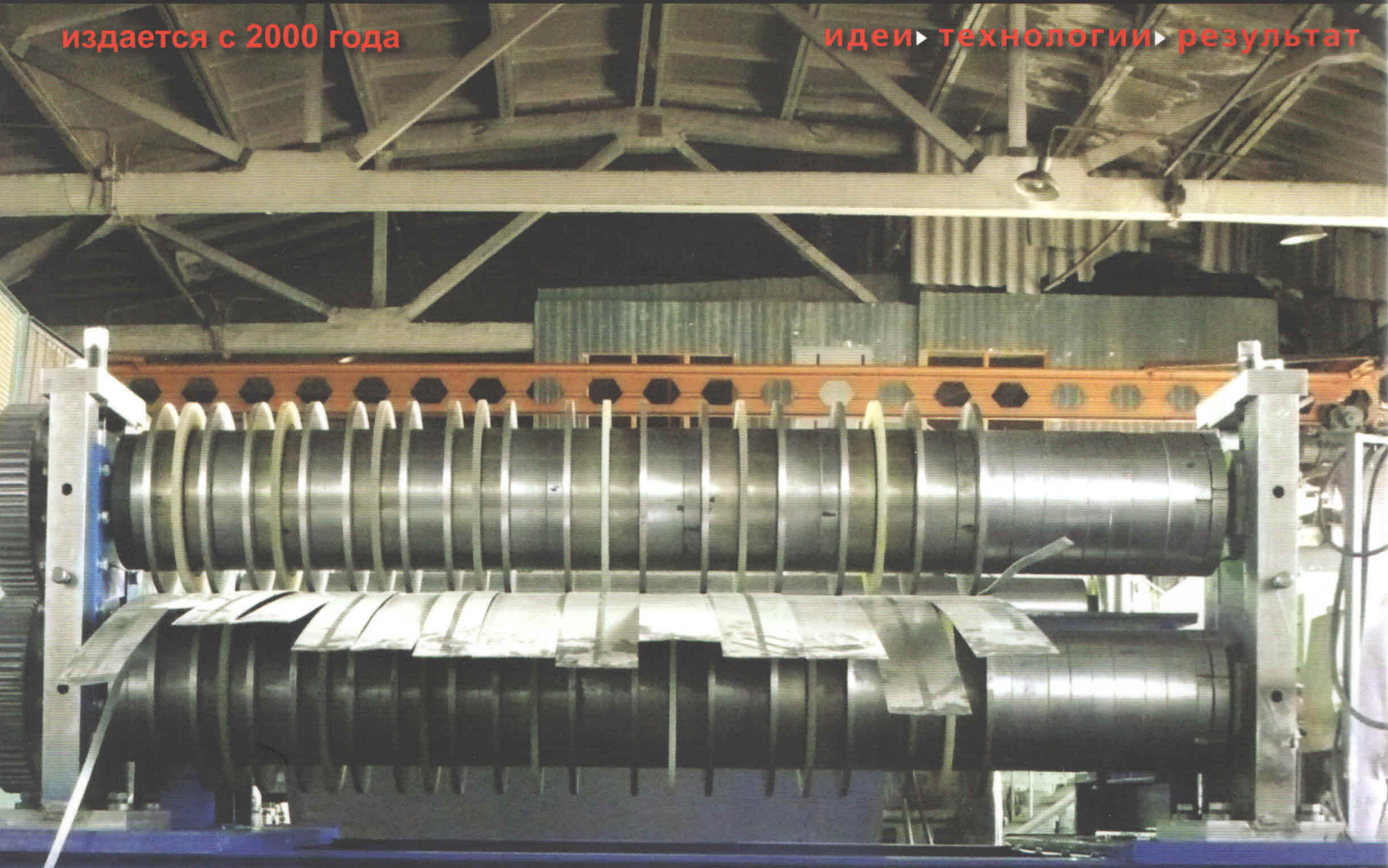


ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

КАЗАХСТАНА

издается с 2000 года

идеи ► технологии ► результат

- 
- **Приоритеты экономической политики**
 - **Развитие нефтепереработки и нефтехимии как условие минимизации кризисных явлений**
 - **Перспективы эффективного роста машиностроительных отраслей**
 - **Потенциал производства редких и редкоземельных металлов**
 - **Кризис как шанс для науки**
 - **Тендер технологий**
 - **Тургенская костяная пластина**

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «БЕКЕ»

- Представлены результаты термохимической деструкции природного битума месторождения «Беке» в среде сверхкритических флюидов. Показано влияние растворителей и нанопорошка никеля на состав продуктов крекинга природного битума.
- Беке кенорнының табиғи битумының аса кризистік флюидті ортада термохимиялық деструкция нәтижелері ұсынылған. Табиғи битумның крекинг өнімдерінің құрамына еріткіштер мен никель нанопыңтағының әсері көрсетілген.
- The results of thermochemical destruction of Beke deposit natural bitumen in supercritical fluids are presented. The influence of solvents and nickel nanopowder on the composition of natural bitumen cracking products is shown.

В настоящее время в связи с уменьшением запасов легкой нефти все большее внимание уделяется добыче и переработке тяжелого углеводородного сырья – тяжелых нефтей, природных битумов, горючих сланцев – однако их переработка в существующих нефтеперерабатывающих заводах затруднена высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

Проблему переработки и рационального использования тяжелого нефтяного сырья можно решить созданием новых способов извлечения и комплексной переработки. Во многих странах ведутся работы и предлагаются процессы для извлечения и переработки природного битума, получаемого из нефтебитуминозных пород (НБП) [1-3].

Перспективы создания новых способов извлечения и комплексной переработки тяжелого углеводородного сырья также связывают с применением сверхкритических флюидов (СКФ) [4]. На основе свойств СКФ разрабатываются новые технологии, в том числе по получению моторного топлива.

Целью данной работы являлось получение научных данных для сверхкритической флюидной экстракции природных битумов из нефтебитуминозных пород Республики Казахстан и углубленной переработки тяжелого нефтяного сырья.

Объектами исследования послужили нефтебитуминозные породы месторождения «Беке» Мангистауской области. Предварительно было проведено извлечение природного битума из нефтебитуминозных пород методом экстракции хлороформом и термообработкой, определены его содержание и основные характеристики (табл. 1). Хлороформом из нефтебитуминозной породы удается выделить 11 мас. % битума, термической обработкой – 9,6 мас. %.

Далее было проведено извлечение природного битума методом СКФ-экстракции на проточной установке, представленной на рисунке 1. В качестве растворителя использовались изопропанол и гексан. Проточная установка предусматривает режимы работы при следующих условиях: максимальное давление – 100 атм, диапазон рабочих температур реактора – до 600°C. Она также предусматривает автоматическое поддержание температуры процесса, подачу сырья с заданной скоростью, возможность отбора газообразных и жидких продуктов.

Параметры растворителей в сверхкритическом состоянии представлены в таблице 2.

Условия проведения процесса СКФ-экстракции показаны в таблице 3. Как видно из таблиц 2 и 3, сравнение условий проведения процесса СКФ-экстракции с критическими параметрами растворителей показывает, что в случае обоих растворителей достигаются критические состояния.

В результате проведения СКФ-экстракции из нефтебитуминозных пород месторождения «Беке» была извлечена органическая часть, которая представляет собой смолообразную вязкую массу черного цвета. Выход природного битума при экстракции изопропанолом составил 7,63 мас. %, а при извлечении гексаном – 7,32 мас. %. Холодной экстракцией хлороформом установлено содержание органической части в НБП 11 мас. %, следовательно степень извлечения битума в СКФ-среде составляет 65-70 %.

По окончании процесса экстракции реактор разбирали и выгружали оставшуюся минеральную часть, а из приемников выгружали выделенную органическую часть в виде раствора. Растворители из органической части отгоняли при температуре кипения исходного чистого растворителя. При разборе реактора после экстракции было выявлено, что в верхней части реактора наблюдается полное отделение органической части, а в нижней части из-за плохого распределения растворителя присутствует минеральная часть с неполным отделением органических компонентов. Визуально это было представлено как небольшое (высотой 1,5-2 сантиметра) слипшееся «кольцо» органической и минеральной части.

Для оценки фракционного состава битума, выделенного различными методами, использовали термогравиметрический метод анализа. Как видно из рисунка 2, образцы битума, полученные из НБП различными растворителями, отличаются фракционным составом. В образцах, полученных в процессе СКФ-экстракции в среде изопропанола, увеличивается содержание дистиллятных фракций на 21,1 %, в среде гексана – на 5,6 % в сравнении с исходным битумом. Увеличение выхода фракций происходит за счет дизельных дистиллятов (200-360°C), их содержание в образце, полученном в среде изопропанола, составляет 38,7 мас. %, а общий выход дистиллятных фракций составляет 46,4 мас. %.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что методом СКФ-экстракции можно не только выделять природный битум из НБП, но и влиять на свойства получаемых продуктов. Свойства битума могут меняться в зависимости от растворителя, в среде которого проводится СКФ-экстракция, так как компоненты битума в термических процессах претерпевают изменения. Увеличение выхода дистиллятных фракций можно объяснить деструкцией высокомолекулярных компонентов и реакциями самого растворителя, например изопропанол может в данных условиях выступать в роли алкилирующего агента.



Рис. 1 – Установка для СКФ-экстракции природных битумов

Интенсифицировать процесс деструкции компонентов битума возможно введением иницирующих добавок, в качестве которых могут выступать нанопорошки (НП) металлов и железистые добавки. Поэтому далее был изучен процесс термического крекинга битума «Беке» в среде СК-гексана в присутствии наноразмерного порошка никеля (нанопорошка *Ni*). Выбор нанопорошка *Ni* обусловлен тем, что наноразмерные материалы обладают высоким соотношением площади и объема из-за малого размера, и они характеризуются очень большим числом атомов с низким координационным числом по краям. Атомы в наноструктурах имеют более высокую среднюю энергию, чем атомы в более крупных структурах, так как большинство из них являются поверхностными атомами. Следовательно, активность каталитического материала может быть экспоненциально увеличена, если частицы катализатора уменьшить до размеров менее 50 нм [5].

В работе использовали наноразмерный порошок *Ni*, полученный методом электрического взрыва проводника в инертной среде, средний размер частиц НП – 20 нм. Порошок никеля вводили в количестве 1 мас. %, термолитз проводили при температуре 450°C в течение 120 минут. Выбор условий был обусловлен результатами, представленными в статье [6].

Данные фракционного состава исходного битума и продуктов термолитза представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка, введение добавок нанопорошка *Ni* приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций. Суммарный выход фракций увеличивается на 28 % мас. в сравнении с крекингом битума в среде СК-гексана без введения нанопорошка *Ni* при прочих равных условиях.

Увеличение выхода дистиллятных фракций происходит главным образом за счет образования дизельных фракций (200–360°C), их содержание составляет 39,1 %, выход бензиновых фракций (НК – 200°C) меньше в 3 раза и составляет 13 %, а общий выход дистиллятных фракций достигает 52,1 % мас.

Также был изучен вещественный состав жидких и индивидуальный состав газообразных продуктов, данные представлены в таблицах 4 и 5, соответственно. Из приведенных данных видно, что введение нанопорошка *Ni* существенно влияет на качественный и количественный состав продуктов крекинга. В продуктах крекинга, полученных в присутствии нанопорошка *Ni* в сравнении с продуктами, полученными без введения добавок, увеличивается выход газообразных продуктов в 6,4 раза с 0,8 до 5,15 мас. %, выход кокса – в 17,1 раз с 0,41 до 7 мас. %, доля асфальтенов – в 9,3 раза (с 0,68 до 6,32 мас. %). При этом снижается доля смол

Таблица 1

Физико-химические характеристики природного битума месторождения «Беке»

Основные характеристики	Способ извлечения	
	экстракция	термическая обработка
Выход битума, мас. %	11	9,6
Плотность, г/см ³	0,948	0,862
Зольность, %	1,09	0,38

Таблица 2

Параметры критического состояния растворителей

Растворитель	T _{кр} , К	P _{кр} , атм	V _{кр} , см ³ /моль
Гексан	507,4	29,3	370
Изопропанол	508,3	47,0	220

Таблица 3

Условия процесса СКФ-экстракции

Условия экстракции	Растворитель	
	гексан	изопропанол
Температура, °С	255	297
Давление, МПа (атм)	2,5-3 (29,6)	5,55 (54,8)
Время, ч	5,5-6	5,5-6
Скорость подачи растворителя, см ³ /мин	1	1
Объем растворителя, см ³	320	320

Таблица 4

Материальный баланс процесса термолитиза битума в среде СК-гексана

Продукты	Содержание, мас. %		
	в исходном битуме	в продуктах крекинга	
		без добавок	в присутствии НП Ni
Масла	73,19	84,87	72,35
Смолы	22,31	13,24	9,18
Асфальтены	4,5	0,68	6,32
Кокс	–	0,41	7
Газообразные продукты	–	0,8	5,15

Таблица 5

Состав газообразных продуктов термолитиза битума Беке в СК-среде гексана

Компоненты газообразных	Содержание в продуктах крекинга, об. %	
продуктов	без добавок	в присутствии НП Ni
H ₂	9,52	31,15
CH ₄	69,75	39,91
CO ₂	13,36	18,41
C ₂ H ₆	5,31	7,14
C ₃ H ₈	1,47	2,64
C ₃ H ₆	0,21	0,03
изо-C ₄ H ₁₀	0,16	0,35
н-C ₄ H ₁₀	0,21	0,37

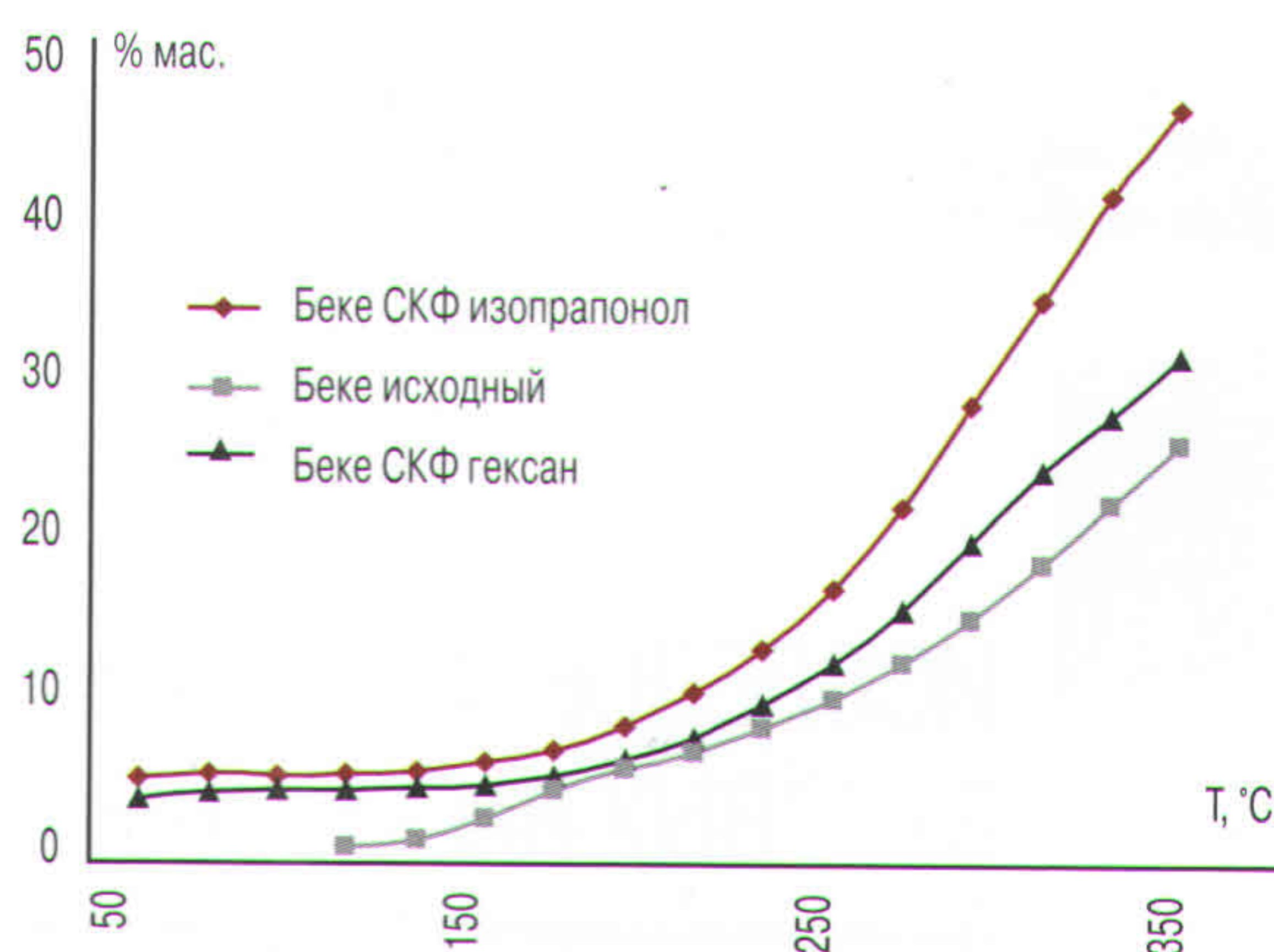


Рис. 2 – Фракционный состав битума, выделенного в СКФ-среде

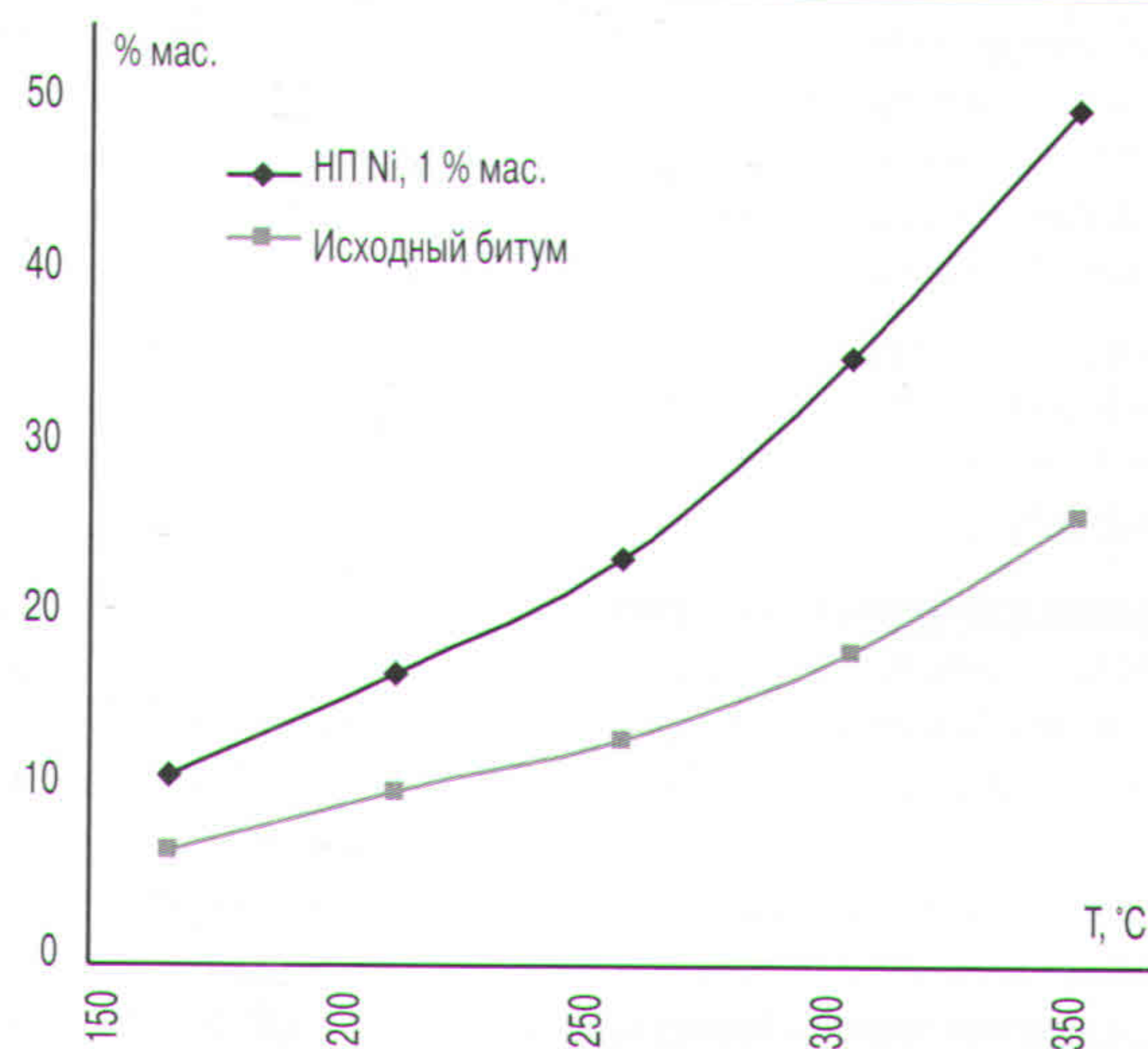


Рис. 3 – Фракционный состав исходного битума и жидких продуктов крекинга

в 1,82 раза (с 16,69 до 9,18 мас. %). Увеличение доли газообразных продуктов, кокса и асфальтенов свидетельствует о том, что в присутствии нанопорошка *Ni* начинает более интенсивно протекать деструкция смол и масел с образованием как компонентов дистиллятных фракций, так и газа и конденсированных продуктов – кокса и асфальтенов.

Введение нанопорошка *Ni* влияет на количественный и качественный состав газообразных продуктов (табл. 5). При введении нанопорошка *Ni* в 3,27 раз увеличивается выход водорода; в 1,8 раза пропана, в 1,94 раза – н-бутана и изобутана. При этом почти в 1,75 раза снижается выход метана и 7 раз пропена. Изменение состава газа можно объяснить гидрирующей и дегидрирующей активностью никеля, чем и объясняется увеличение выхода водорода, а также изменение состава жидких и газообразных продуктов.

Также в процессе крекинга в присутствии нанопорошка *Ni* участвует и растворитель – гексан, который может выступать в роли донора водорода и алкилирующего компонента. Возможно, присутствием гексана объясняется увеличение количества выхода не только водорода, но и насыщенных углеводородных газов C_2 - C_4 .

Таким образом показано, что введением активирующих и водорододонорных добавок можно влиять на направленность термических превращений компонентов тяжелого нефтяного сырья и управлять процессом с целью получения продуктов с заданными свойствами.

Литература

- 1 Vilcaez J., Watanabe M., Watanabe N. et al. Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation // *Fuel*. – 2012. – V. 102. – P. 379-385
- 2 Andy Hong P. K., Cha Z., Zhao X. et al. Extraction of bitumen from oil sands with hot water and pressure cycles // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 106. – P. 460-467
- 3 Ongarbayev Ye., Golovko A., Krivtsov E. et al. Thermocatalytic cracking of Kazakhstan's natural bitumen // *Studia Universitatis Babes-Bolyai. Seria Chemia*. – 2014. – V. LIX, No. 4. – P. 57-64
- 4 Rudyk S., Spirov P. Upgrading and extraction of bitumen from Nigerian tar sand by supercritical CO₂ // *Applied Energy*. – 2014. – V. 113. – P. 1397-1404
- 5 Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения / Ред. Е. Е. Демидова. – М.: ООО «Издательский Дом МАГИСТР-ПРЕСС», 2009. – С. 992
- 6 Мурзагалеев Т. М., Восмерилов А. В., Головкин А. К. и др. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – № 4. – С. 11-13