

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
(NI, FE, AL-АБСА, БОР-ГЛИЦЕРИН) В ПРОЦЕССЕ АКВАТЕРМОЛИЗА
ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ**

Мухамадиев Н.К

*Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова,
Самарканд, Узбекистан*

Вахин А.В

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Убайдуллаев Ж.Н*

Али Ахунов А.А

*Самаркандский государственный медицинский университет, Самарканд,
Узбекистан*

Аннотация: *Переработка тяжелых высоковязких нефтей (ВВН) является актуальной задачей. Каталитический акватермолиз – перспективный метод улучшения их качества, который можно усилить амфифильными катализаторами, активными на границе раздела фаз нефть-вода. В работе синтезированы и сравнены катализаторы: алкилбензолсульфонаты (АБСА) никеля(II), железа(III), алюминия(III) и комплекс бор-глицерин. Их каталитическую активность оценивали в акватермолизе ВВН Ашальчинского месторождения при 250°C. Все синтезированные катализаторы снижали вязкость нефти. Наилучший результат показал Al-АБСА (снижение вязкости ~80%), превосходя Fe-АБСА (~50%) и Ni-АБСА (~44%). Результаты анализа SARA, ГХ и ГХ-МС показали, что под действием катализатора частично разрушаются асфальтены и смолы с образованием легких углеводородов.*

Ключевые слова: *тяжелая нефть, высоковязкая нефть, каталитический акватермолиз, амфифильный катализатор, алкилбензолсульфонат металла, снижение вязкости, никель, железо, алюминий.*

Одной из приоритетных задач современной нефтехимической промышленности и нефтепереработки является создание эффективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей (ВВН). Эти нефти, наряду с природными битумами, составляют значительную часть углеводородных ресурсов, однако их добыча и дальнейшая обработка сопряжены со значительными трудностями [1]. Проблемы обусловлены прежде всего высокой вязкостью сырья, а также повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), серы и металлов, что затрудняет как добычу и транспортировку, так и последующие стадии переработки. Перспективным направлением для улучшения качества ВВН, в том числе непосредственно в пласте (in-situ) или на объектах сбора, считается

каталитический акватермолиз [2]. Данный процесс основан на воздействии на нефть водой или паром в присутствии каталитических систем при повышенных температурах и давлениях. Это способствует протеканию реакций деструкции (крекинга, гидрогенолиза) и гидрогетероатолиза (гидрообессеривания, гидродеазотирования), что приводит к разрушению высокомолекулярных САВ и, как результат, к снижению вязкости нефти. Решающее значение для эффективности акватермолиза имеет катализатор, способный проявлять активность в сложной гетерофазной системе нефть-вода. В этом отношении особый интерес представляют амфифильные катализаторы [3]. Сочетая в своей структуре гидрофобные и гидрофильные фрагменты, они способны накапливаться на межфазной границе, улучшая тем самым контакт между каталитически активными центрами и молекулами нефти, особенно с полярными компонентами САВ, которые преимущественно концентрируются на этой границе.

В литературе описаны различные амфифильные катализаторы для акватермолиза. Например, Cao et al. [4] исследовали Co-DBSA (додецилбензолсульфонат кобальта), который показал термическую стабильность, способность снижать межфазное натяжение и обеспечил снижение вязкости нефти Shengli на 38% при 300°C за счет атаки на гетероатомные соединения в САВ. Zhang et al. [5] синтезировали наночастицы олеата железа (Fe-OA) и показали их более высокую эффективность по сравнению с Co-DBSA и Ni-OA при 300°C, связывая это с окислительно-восстановительными свойствами Fe^{3+} и способностью образовывать мицеллы в обеих фазах, способствуя массопереносу. Desouky et al. [6] сообщили о синтезе Ni-DBSA, который обладал хорошей термической стабильностью, снижал поверхностное и межфазное натяжение и приводил к снижению вязкости египетской тяжелой нефти на 78.9% при 300°C, разрушая асфальтеновые и смолистые фракции. Ионы металлов, таких как Fe^{3+} , Al^{3+} и Ni^{2+} , известны своей каталитической активностью в реакциях гидрообработки и крекинга углеводородов [7]. Сочетание этих ионов с амфифильным лигандом, таким как анион алкилбензолсульфокислоты (АБСА), может привести к созданию эффективных и доступных катализаторов акватермолиза.

Целью данной работы являлись синтез, характеристика и сравнительное исследование каталитической активности амфифильных катализаторов на основе алкилбензолсульфонатов никеля(II), железа(III) и алюминия(III) в процессе гидротермального облагораживания тяжелой нефти Ашальчинского месторождения.

Катализаторы Me-АБСА (Me=Ni,Fe,Al) синтезировали в два этапа. Сначала гидроксиды металлов осаждали из их солей добавлением раствора аммиака (до pH 8-9, при 50°C). Полученные осадки гидроксидов тщательно промывали водой, ацетоном, эфиром и сушили при 65°C.

На втором этапе высушенный гидроксид металла смешивали со стехиометрическим количеством алкилбензолсульфокислоты (АБСА, C₁₀-C₁₂) в толуоле. Реакционную смесь выдерживали при 150°C в течение 2 часов. Образовавшуюся воду и толуол удаляли азеотропной перегонкой при 150°C. Финальный продукт Ме-АБСА сушили при 65°C. Структура синтезированных катализаторов подтверждена методом

Кроме того, было синтезировано на основе борной кислоты и глицерина комплекс бора и глицерина. Все катализаторы были идентифицированы методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Vertex 70.

В качестве объекта исследования использовали тяжелую нефть Ашальчинского месторождения (РФ) со следующими свойствами: плотность 959,7 кг/м³, вязкость 2676 мПа·с (при 20°C), S 3,2%, N 0,4%, смолы 27,4%, асфальтены 6,8% (мас.). Эксперименты по каталитическому акватермолизу проводили в лабораторном реакторе ВД/ВТ (100 мл, Anton Parr) с магнитной мешалкой. В реактор загружали нефть и воду (соотношение 70:30 масс.), катализатор Ме-АБСА (2% от массы нефти) и донор водорода уайт-спирит (2% от массы нефти). Реактор продували азотом, создавали начальное давление водорода 10 бар и герметизировали. Реакционную смесь нагревали до целевой температуры (сравнительные тесты проводили при 250°C) и выдерживали 24 часа при перемешивании (рабочее давление ~90 бар). Контрольный эксперимент проводили при 250°C в аналогичных условиях, но без катализатора.

После завершения реакции и последующего отделения водной фазы центрифугированием, полученную обезвоженную нефть (облагороженный образец) подвергали всестороннему комплексному анализу с целью детальной оценки эффективности процесса облагораживания. Одним из ключевых показателей, характеризующих улучшение реологических и транспортных свойств, является динамическая вязкость. Ее измеряли с использованием прецизионного ротационного вискозиметра модели FUNGILAB Alpha L при двух стандартных температурах: 20°C и 50°C, что позволяет оценить температурную зависимость вязкости. Для понимания глубины химических превращений и конверсии тяжелых фракций определяли групповой состав нефти по методике SARA, которая разделяет нефть на четыре основные фракции: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Данный анализ проводили методом классической жидкостно-адсорбционной хроматографии на колонке с сорбентом, следуя основным принципам модифицированной стандартной методики ASTM D4124-09.

Сравнительное изучение каталитической активности проводили по основному показателю эффективности облагораживания тяжелой нефти – степени снижения ее вязкости. Результаты акватермолиза при 250°C в течение 24 часов представлены на Рисунке 1 и 2 в виде диаграммы степени снижения

вязкости образцов нефти измеренном при 20°C и 50°C относительно вязкости исходной нефти.

Как видно из представленных данных, гидротермальная обработка нефти без катализатора (контрольный опыт) приводила лишь к незначительному снижению вязкости (менее 10%), что подтверждает ограниченную эффективность некаталитического акватермолиза в данных условиях. В присутствии синтезированных амфифильных катализаторов наблюдался значительно больший эффект. Катализатор Al-АБСА продемонстрировал наивысшую активность, обеспечив снижение вязкости примерно на 80%. Катализатор Fe-АБСА также показал высокую эффективность, снизив вязкость приблизительно на 50%. Активность Ni-АБСА была несколько ниже, чем у Fe-АБСА, но значительно выше контроля (снижение вязкости ~44%). Комплекс бора с глицерином показал приблизительно показал снижение на 40%.

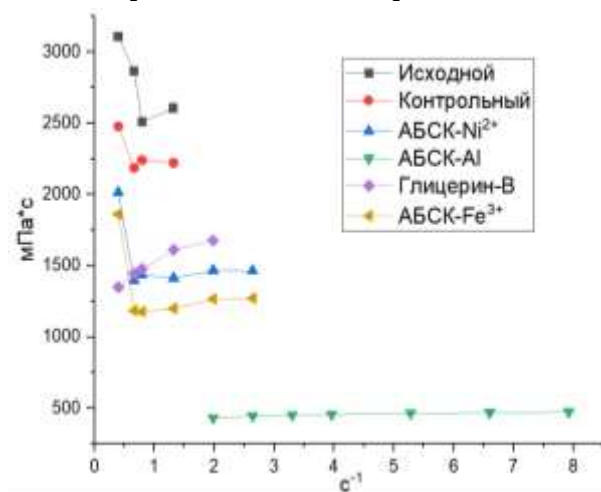
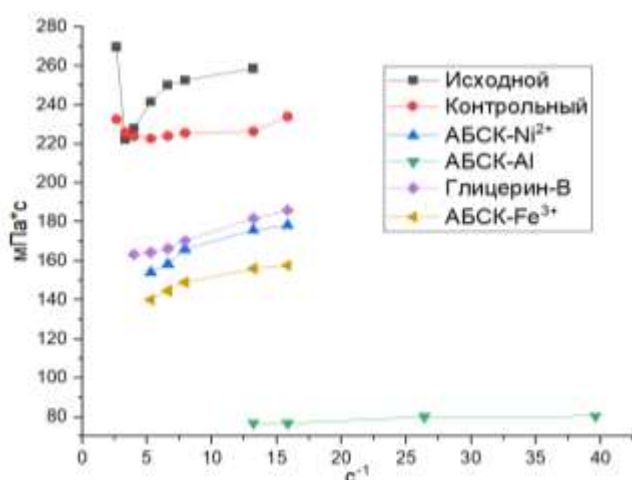


Рис 1. Сравнение динамической вязкости образцов нефти при 20°C, полученных до и после их облагораживания при 250°C в течение 24 часов с применением различных катализаторов

Рис 2. Сравнение динамической вязкости образцов нефти при 50°C, полученных до и после их облагораживания при 250°C в течение 24 часов с применением различных катализаторов



Результаты SARA-анализа показали (рис 3) заметное уменьшение содержания смол по сравнению с контрольным образцом и исходной нефтью, что сопровождалось увеличением доли ароматических углеводородов. Это свидетельствует об эффективной деструкции высокомолекулярных смолистых компонентов под действием катализатора.

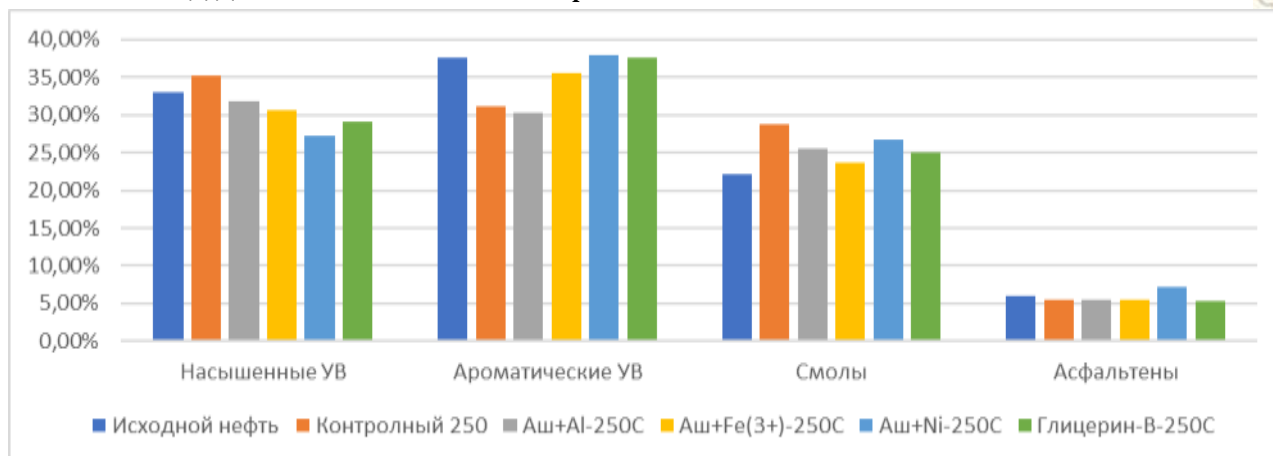


Рис 3. Произведено сопоставление результатов SARA-анализа образцов нефти, полученных до и после процесса каталитического улучшения, проведенного с использованием разнообразных катализаторов.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) был выполнен анализ насыщенной (предельные углеводороды) и ароматической фракций образцов нефти Ашальчинского месторождения: исходной и после акватермолиза при 250°C в присутствии катализаторов АБСК-Ni и АБСК-Al.

Предельные углеводороды (Насыщенная фракция): Исходная нефть содержит н-алканы и выраженный "нафтовый горб" (UCM) из изо- и циклоалканов. Катализатор АБСК-Ni незначительно снижает "горб". Наиболее выраженные изменения вызывает АБСК-Al: "нафтовый горб" значительно уменьшается, растет доля легких н-алканов и снижается доля тяжелых. Это указывает на каталитический крекинг высокомолекулярных алканов и нафтов под действием Al-АБСК.

Ароматические углеводороды (Ароматическая фракция): Ароматическая фракция исходной нефти имеет сложный состав. АБСК-Ni вызывает незначительные изменения.

Под действием АБСК-Al возрастает относительная доля легких ароматических соединений и появляются/усиливаются пики в средней области времен удерживания.

Это свидетельствует о деструкции сложных ароматических компонентов (вероятно, из смол/асфальтенов) с образованием более простых ароматических структур.

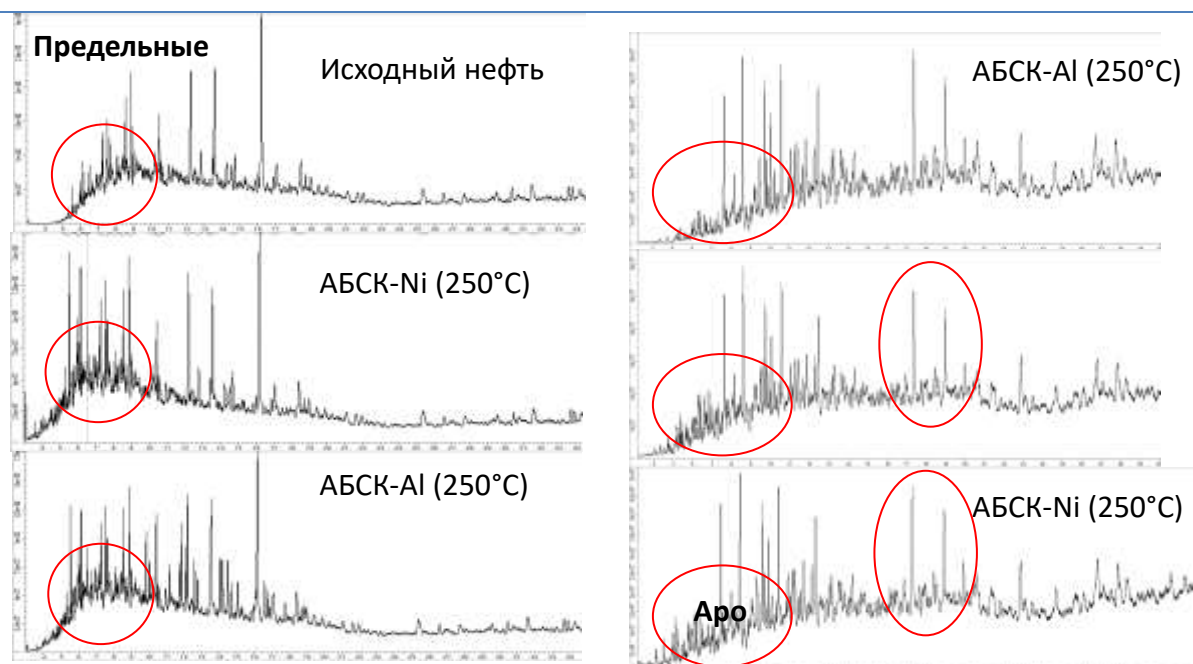


Рис 1. Сравнение ГХ-МС анализа предельных и ароматических углеводородов до и после каталитического акватермолиза высоковязкой нефти

Сравнительный элементный состав нефти с различными катализаторами при температуре 250°C

Образцы	C, %	H, %	N, %	S, %	H/C
Исходный нефть	79,01	8,74	0,45	4,85	1,32
Котрольный нефть 250°C	81,92	10,21	0,00	4,76	1,48
Fe ³⁺ +ABSK 250°C	82,53	11,97	0,00	4,31	1,74
Ni ²⁺ +ABSK 250°C	81,72	11,12	0,00	4,72	1,62
Al+ABSK 250°C	79,77	12,46	0,00	4,74	1,86
Глицерин+Бор 250°C	82,77	10,24	0,00	4,75	1,48

Элементный анализ исходной нефти и образцов после акватермолиза при 250°C (контроль, Fe-АБСК, Ni-АБСК, Al-АБСК, Глицерин+Бор) показал, что контрольная обработка незначительно повышает атомное отношение Н/С (с 1.32 до 1.48) и эффективно удаляет азот, но слабо влияет на содержание серы. Все каталитические системы также эффективно удалили азот. Наилучшую активность в гидрообессеривании (HDS) проявил Fe-АБСК, снизив содержание серы до 4.31%. Все катализаторы на основе АБСК увеличили отношение Н/С по сравнению с контролем, указывая на протекание реакций гидрирования. Наиболее эффективно Н/С повысил Al-АБСК (до 1.86), далее следуют Fe-АБСК (1.74) и Ni-АБСК (1.62). Система Глицерин+Бор не показала каталитического эффекта в увеличении Н/С (1.48). Таким образом, при 250°C катализаторы усиливают гидротермальное облагораживание, причем Al-АБСК наиболее активен в реакциях гидрирования, а Fe-АБСК – в удалении серы.

Исходя из этого, в работе синтезированы и сравнены амфифильные катализаторы (Ni, Fe, Al-АБСА; комплекс бор-глицерин) в процессе акватермолиза высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения (250°C).

Катализатор Al-АБСА показал наивысшую эффективность, снизив вязкость на ~80%, значительно превзойдя Fe-АБСА (~50%), Ni-АБСА (~44%) и борглицериновый комплекс (~40%).

Высокая активность Al-АБСА подтверждена данными SARA (деструкция смол), ГХ-МС (крекинг тяжелых насыщенных и ароматических компонентов с образованием более легких фракций) и элементного анализа (максимальный рост отношения Н/С до 1.86 за счет гидрирования). При этом Fe-АБСА проявил лучшую активность в гидрообессеривании, а все испытанные системы эффективно удаляли азот.

Результаты демонстрируют перспективность применения амфифильных Me-АБСА катализаторов для улучшения качества тяжелых нефтей. Установлено, что природа металла существенно влияет на активность и селективность, а Al-АБСА является наиболее эффективным для снижения вязкости и гидрирования в исследованных условиях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Meyer R. F., Attanasi E. D., Freeman P. A. Heavy oil and natural bitumen resources // U.S. Geological Survey Open-File Report. 2007. No. 2007-1084.
2. Vakhin A. V., Mukhamatdinov I. I., Gafurov M. R., et al. Catalytic aquathermolysis for heavy oil upgrading // Energy & Fuels. 2020. Vol. 34, № 10. P. 11867-11882.
3. Hamed Shokrlu Y., Babadagli T. In-situ upgrading of heavy oil/bitumen during steam injection by use of metal nanoparticles: a review // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2014. Vol. 17, № 02. P. 231-241.
4. Cao, X., Li, Y., Wang, J., & Zhang, J. (2019). Synthesis and application of an amphiphilic cobalt catalyst for catalytic aquathermolysis of Shengli heavy oil. Fuel, 236, 1070-1078.
5. Zhang, Y., Wang, J., Li, Y., & Zhang, J. (2019). Aquathermolysis of heavy crude oil with ferric oleate catalyst. Fuel, 241, 1207-1214.
6. Desouky, S. E. M., Al-Sabagh, A. M., Betiha, M. A., & El-Gendy, N. S. (2015). Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil. Journal of Petroleum Science and Engineering, 133, 216-224.
7. Aliev F. et al. Development of New Amphiphilic Catalytic Steam Additives for Hydrothermal Enhanced Oil Recovery Techniques //Catalysts. – 2022. – T. 12. – №. 8. – C. 921.
8. ASTM D4124-09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. ASTM International, 2009.