



УДК 544.4

ЖИДКОФАЗНЫЙ МИКРОВОЛНОВЫЙ ТЕРМОЛИЗ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

LIQUID-PHASE MICROWAVE OIL THERMOLYSIS IN THE PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

Мурадова Пери Агагусейн гызы

кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник,
Институт катализа и неорганической химии
им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной академии наук Азербайджана
muradovaperi@rambler.ru

Литвишков Юрий Николаевич

доктор химических наук,
член-корреспондент Национальной академии
наук Азербайджана, профессор

Аннотация. В данной статье исследовано воздействие микроволнового излучения на жидкофазный термолиз высокомолекулярных компонентов образцов высоковязкой нефти месторождений Балаханы–Сабунчу–Раманы (VI и XI горизонт) и Кюровдаг (Азербайджан) в присутствии гетерогенных катализаторов, интенсивно поглощающих энергию электромагнитного поля СВЧ и трансформирующих ее в теплоту, что может привести к улучшению реологических характеристик нефти, и составить основу для разработки новых технологий повышения эффективности ее добычи, транспортировки и последующей переработки.

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, нефть, жидкофазный термолиз, микроволновый синтез, каталитические добавки.

Muradova Perry Agaguseyn

Candidate of Chemistry, Associate Professor,
Senior Research Associate,
Institute of a catalysis and inorganic
chemistry of the academician M.F. Nagiyev
National Academy of Sciences of Azerbaijan
muradovaperi@rambler.ru

Litvishkov Yuri Nikolaevich

Doctor of Chemistry,
Corresponding Member of National academy
sciences of Azerbaijan, professor

Annotation. In this paper, the effect of microwave radiation on liquid-phase thermolysis of high-molecular components of high-viscosity oil samples from the Balakhany-Sabunchu-Ramana deposits (VI and XI horizon) and Kurovdag (Azerbaijan) in the presence of heterogeneous catalysts intensively absorbing the energy of the microwave electromagnetic field and transforming it into heat is investigated. It can lead to improved rheological characteristics of oil, and form the basis for the development of new technologies to improve the efficiency of its extraction, transportation and the next processing.

Keywords: heterogeneous catalysts, petroleum, liquid-phase thermolysis, microwave synthesis, catalytic additives.

Введение

Исследование взаимодействия электромагнитных полей с технологическими средами, образовавшимися в результате естественных процессов, такими, например, как высоковязкая нефть, представляет научный и практический интерес в плане разработки перспективных технологий по увеличению нефтеотдачи истощенных пластов и упрощения процессов транспортировки добываемой тяжелой нефти [1–4].

Обнаруженная способность тяжелого нефтяного сырья к гомолитической диссоциации его высокомолекулярных компонентов при внешнем воздействии электромагнитного поля, в том числе, микроволнового диапазона, определила создание нового направления в области переработки тяжёлого нефтяного сырья – так называемых нетрадиционных СВЧ технологий [5–7].

Ранее, в работе [5] нами были приведены результаты исследования влияния микроволнового излучения на реологические и физико-химические свойства высоковязкой нефти месторождений Балаханы–Сабунчу–Раманы (VI и XI горизонт) и Кюровдаг (Азербайджан), согласно которым, наблюдаемые изменения физико-химических и реологических свойств образцов нефти в значительной мере обусловлены распадом лабильных надмолекулярных структур, образующихся в естественных условиях на основе склонных к ассоциации асфальтенов.

В данной работе исследовано воздействие микроволнового излучения на жидкофазный термолиз высокомолекулярных компонентов образцов нефти упомянутых месторождений в присутствии гетерогенных катализаторов, интенсивно поглощающих энергию электромагнитного поля СВЧ и трансформирующих ее в теплоту.

Экспериментальная часть

Микроволновому каталитическому термолизу подвергались образцы нефти месторождений Балаханы–Сабунчу–Раманы (VI и XI горизонт) и Кюровдаг, характеризующиеся усредненными значениями физико – химических показателей, представленных в таблице 1.



В качестве поглощающих микроволновое излучение твердофазных контактов использовались мелкодисперсные (фракционный состав 60–100 мкм) образцы природного магнетита Дашкесанского магнетитового месторождения (Азербайджан, ГОСТ 16589-86) и синтезированной в лаборатории армированной микрокристаллическим алюминием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрицы ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) [8].

Экспозиция образцов нефти в поле СВЧ осуществлялась на установке, сконструированной на базе лабораторной микроволновой печи марки NE – 1064F (Panasonic) в размещенном в резонаторе печи объемом 14 л. кварцевом сосуде емкостью 60 мл, снабженном газоотводной линией и ловушкой легкокипящих фракций, а также в герметичном тefлоновом автоклаве емкостью 50 мл, рассчитанным на избыточное давление 20 атм.

Выходная мощность магнетрона варьировалась в диапазоне 200–800 ватт при рабочей частоте 2450 МГц. Температура в реакционной зоне измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520, с диапазоном измерения $50 \div 600$ °С. Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой. Для измерения динамической вязкости образцов использовался ротационный вискозиметр Брукфильда DV-E. Плотность образцов измерялась пикнометрически по ГОСТ 3900-85, температура застывания по ГОСТ 20287-91. Содержание асфальтенов в соответствии с ГОСТ 8.563 – 96 оценивалось осаждением гексаном, определение количества силикагелевых смол осуществлялось методом адсорбции на силикагеле из толуольного раствора образцов нефти с последующей десорбцией их ацетоном, по ГОСТ 15886-70.

Термотрансформационные характеристики и уровень поглощения энергии СВЧ-излучения образцами нефти (после их предварительной дегазации) исследовались на установке, сконструированной на базе многомодульной микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л. калориметрическим способом [9]. Способ основан на эквивалентном преобразовании энергии СВЧ-поля в теплоту, (термотрансформации) и измерении приращения температуры калориметрического тела, (дистиллированной воды), поглотившего эту энергию. При этом, независимо от параметров электромагнитного излучения, результатом измерения будет среднее значение потери мощности:

$$\Delta P_X = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{0,24\tau} = \frac{4,17 \cdot c \cdot m \cdot \Delta T}{\tau} \text{ (Дж/с)}, \tag{1}$$

где 0,24 – тепловой эквивалент работы, m – масса воды, (г); c – удельная теплоемкость воды = 4,187 кДж/кг·К; ΔT – приращение температуры воды (К); τ – время экспозиции в микроволновой печи (с).

Потеря рабочей мощности излучения (ΔP_X) при прохождении через слой анализируемого образца, определяемая по разнице скорости нагрева воды $\Delta T / \Delta \tau$ (К/с), эквивалентна количеству генерируемой теплоты в объеме образца.

Эмпирическое определение глубины проникновения электромагнитной волны в сложную по составу технологическую среду заключается в выявлении такой толщины слоя среды, δ_E , при которой обеспечивается практически полное поглощение воздействующей энергии СВЧ-излучения [15]:

$$\delta_E \approx \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2\epsilon'(\sqrt{1+tg^2\delta} - 1)}}, \tag{2}$$

где δ_E – расстояние, на котором амплитуда вектора напряженности электрического поля E_0 уменьшается в e раз ($e \approx 2,7$ – основание натурального логарифма), ϵ' – действительная часть относительной диэлектрической проницаемости материала, $tg \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь. Вычисление величины δ_E также сводится к оценке максимальной разницы температуры балластной загрузки воды без исследуемого образца и с ним, при варьировании выходной мощности магнетрона.

Обсуждение результатов

Как видно из результатов измерения потерь мощности микроволнового излучения и глубины его проникновения в образцы нефти не содержащие добавки катализаторов (рис. 1), уровень поглощения излучения возрастает с увеличением содержания в образцах смолисто-асфальтеновых компонентов (см. табл. 1).

Данный факт свидетельствует о том, что диэлектрические потери мощности микроволнового излучения и скорость нагрева образцов, преимущественно определяются содержанием асфальтенов и силикагелевых смол. По этим показателям образцы нефти можно расположить в следующий ряд: Балаханы – Сабунчу – Раманы VI горизонт < Балаханы – Сабунчу – Раманы XI горизонт < Кюровдаг.



Таблица 1 – Физико-химические характеристики исследуемых образцов высоковязкой нефти

ОБРАЗЕЦ НЕФТИ	Температура застывания °С	Плотность, ρ кг/м ³ , при 20 °С	Содержание компонентов, % масс.	
			Смолы	Асфальтены
Балаханы-Сабунчу-Раманы (VI горизонт)	+3	885	14,6	1,5
Балаханы-Сабунчу-Раманы (XI горизонт)	+5	908	17,4	2,2
Кюровдаг	+8	923	20,7	7,1

Соответственно, с ростом потери мощности излучения, в обратной пропорциональности уменьшается глубина его проникновения в массу образцов.

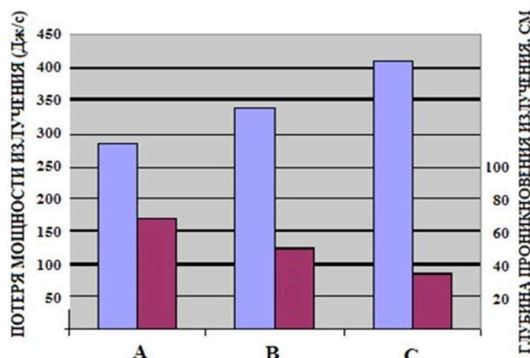


Рисунок 1 – Термотрансформационные свойства образцов нативной нефти месторождения Балаханы – Сабунчу – Раманы VI горизонт (А), XI горизонт (В) и Кюровдаг (С) без добавок катализаторов и глубина проникновения в образцы СВЧ – излучения. Условия: объем образца 60 мл., мощность излучения 800 ватт, время экспозиции 3 мин.

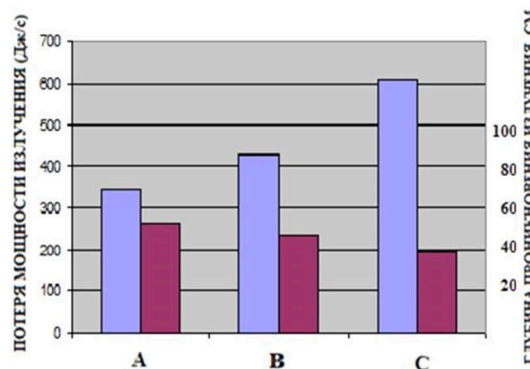


Рисунок 2 – Термотрансформационные свойства образцов нефти месторождения Балаханы-Сабунчу-Раманы VI горизонт (А), XI горизонт (В) и Кюровдаг (С) содержащих 1,0 % Al₂O₃/Al и глубина проникновения в образцы СВЧ излучения. Условия: объем образца 60 мл., мощность излучения 800 ватт, время экспозиции 3 мин.

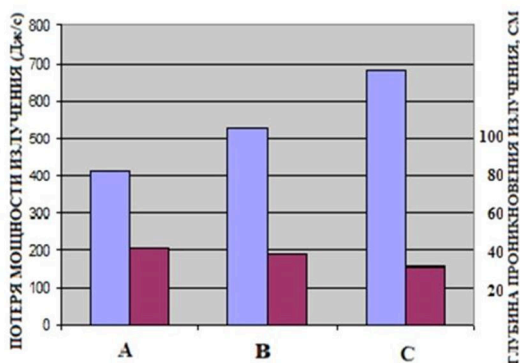


Рисунок 3 – Термотрансформационные свойства образцов нефти месторождения Балаханы – Сабунчу – Раманы VI горизонт (А), XI горизонт (В) и Кюровдаг (С) содержащих 1,0 % магнетита и глубина проникновения в образцы СВЧ – излучения. Условия: объем образца 60 мл., мощность излучения 800 ватт, время экспозиции 3 мин.

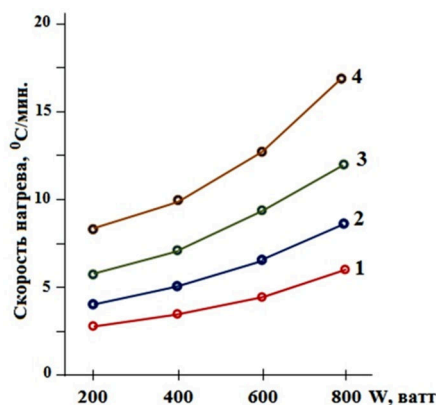


Рисунок 4 – Зависимость начальной скорости нагрева образцов нефти месторождения Кюровдаг от мощности микроволнового излучения: 1 – без каталитической добавки; 2–4 с добавкой, соответственно 1 %, 3 % и 5 % (масс) магнетита; Условия: объем образца 50 мл., время экспозиции 3 мин.

Введение в состав образцов нефти каталитических добавок приводит к заметному возрастанию уровня диэлектрических потерь мощности СВЧ-излучения (рис. 2, 3), причем, в случае магнетита потери мощности излучения превышают таковые при добавках в исходную нефть эквивалентного количества армированной микрокристаллическим алюминием матрицы γ -Al₂O₃. Это вероятно связано с дополнительными потерями мощности излучения за счет поглощения его магнитной составляющей.

В связи с тем, что уровень потерь энергии СВЧ-излучения и термотрансформационные свойства образцов Кюровдагской нефти с добавками магнетита проявляются в наибольшей степени, влияние мощности излучения и количества вводимых добавок исследовалось применительно этим образцам.



Так как зависимость скорости микроволнового нагрева от времени экспозиции образцов в резонаторе печи имеет нелинейный характер, при варьировании мощности излучения и количества вводимого катализатора, сопоставлялись начальные скорости подъема температуры, вычисляемые как:

$$\frac{\Delta T}{\Delta \tau} = \frac{T_{нач} - T_{кон}}{\Delta \tau}, \tag{3}$$

где $T_{нач}$ – температура образцов до воздействия излучения = 20 °С; $T_{кон}$ – температура образцов после воздействия излучения в течение $\Delta \tau = 3$ мин.

Как видно из данных рисунка 4, имеет место симбатная зависимость скорости нагрева образцов нефти от мощности излучения варьируемой в диапазоне 200–800 ватт и количества введенного магнетита. При этом, повышение за указанным пределом мощности излучения ограничено конструктивными возможностями магнетрона, а увеличение количества вводимого магнетита свыше 5 % масс., оказалось не целесообразно, так как приводит к резкому подъему температуры и трудно контролируемому интенсивному испарению легких фракций.

На основании представленных в таблице 2 результатов и сопоставлении их с данными таблицы 1 можно прийти к заключению, что действие СВЧ-излучения, в основном, проявляется в изменении содержания в образцах смол и асфальтенов, причем тем сильнее, чем выше их концентрация в нативной нефти.

Таблица 2

ОБРАЗЕЦ НЕФТИ	Температура застывания, °С	Плотность, кг/м ³	Содержание компонентов, % масс	
			Смолы	Асфальтены
Балаханы-Сабунчу-Раманы (VI горизонт): (воздействие СВЧ без катализатора) (СВЧ + 1 % Al ₂ O ₃ /Al) (СВЧ + 1 % магнетита)	+3	879	13,2	0,8
	+2	876	12,3	0,6
	+2	873	11,8	0,5
Балаханы-Сабунчу-Раманы (XI горизонт): (воздействие СВЧ без катализатора) (СВЧ + 1 % Al ₂ O ₃ /Al) (СВЧ + 1 % магнетита)	+4	892	14,2	0,9
	+3	890	13,6	0,7
	+3	887	13,2	0,5
Кюровдаг (воздействие СВЧ без катализатора): (СВЧ + 1 % Al ₂ O ₃ /Al) (СВЧ + 1 % магнетита)	+5	906	16,3	5,2
	+5	896	12,8	3,6
	+4	890	11,4	2,8

Вязкостно-температурные кривые нефти месторождения Кюровдаг до и после воздействия СВЧ-излучения с добавками магнетита приведены на рисунке 5, из которого видно, что экспозиция в поле СВЧ образцов, характеризующихся значением динамической вязкости до воздействия излучения 280 МПа·с при 20 °С приводит к снижению вязкости более чем на 50 %. Причем в области фиксированных значений мощности магнетрона и времени облучения образцов, при наличии каталитических добавок магнетита наибольшая разница в величинах динамической вязкости проявляется в низкотемпературной области кривых. С повышением же температуры, измеряемые значения вязкости до и после экспозиции в микроволновом поле контрастируют в меньшей степени.

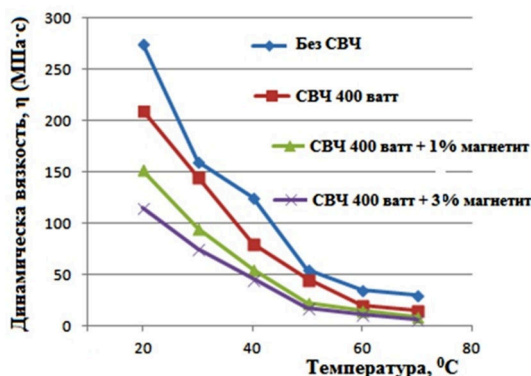


Рисунок 5 – Вязкостно-температурные кривые образцов нефти месторождения Кюровдаг до и после воздействия СВЧ излучения с добавками магнетита. Время экспозиции образцов 10 мин.



Из приведенных данных по воздействию микроволнового излучения на образцы высоковязкой нефти, можно заключить, что наблюдаемые изменения физико-химических и реологических свойств в значительной мере обусловлены распадом лабильных надмолекулярных структур, образующихся в естественных условиях на основе склонных к ассоциации асфальтенов.

Введение в образцы нефти каталитических добавок, характеризующихся высоким уровнем поглощения энергии микроволнового излучения и трансформации ее в теплоту способствует повышению диэлектрических потерь, и, как следствие этого, эффективности их нагрева.

Каталитические добавки могут играть роль находящихся в диспергированном состоянии центров селективного нагрева, с возможным локальным перегревом, температура которых превышает экспериментально измеряемую среднемассовую температуру. Наличие таких центров может способствовать внутримицеллярному термолизу собственно смолисто-асфальтеновых компонентов переходящих в молекулярно-растворенное состояние, о чем свидетельствует наблюдаемое уменьшение плотности подвергшихся микроволновому излучению образцов.

Поскольку количественное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов является основным фактором, влияющим на реологию нефтяной дисперсной системы, то можно утверждать, что его уменьшение, в результате совместного воздействия электромагнитного СВЧ излучения и каталитических добавок, обуславливает причину наблюдаемого снижения вязкости исследуемых образцов.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что процесс обработки высоковязкой нефти микроволновым излучением с участием предложенных каталитических добавок эффективно поглощающих энергию излучения может быть перспективен для улучшения реологических характеристик нефти, и составить основу для разработки новых технологий повышения эффективности ее добычи, транспортировки и последующей переработки.

Литература:

1. Vermeulen F., Mc Gee B. In situ electromagnetic heating for hydrocarbon recovery and environmental remediation // J. Can. Pet. Technol. – 2000. – V. 39. – P. 25–29.
2. Chhetri A.B., Islam M.R. A Critical Review of Electromagnetic Heating for Enhanced Oil Recovery // Petroleum Science and Technology. – 2008. – V. 26. – P. 1619–1631.
3. Набиев А.Б., Абдурахимов С.А. Оценка влияния электромагнитного воздействия на реологические показатели нефти // Технологии и методики в образовании. Научно-технический журнал. – Воронеж (Россия), 2011. – № 2. – С. 50–53.
4. О реологических свойствах нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов / Р.Н. Ширяева [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 3.
5. Мурадова П.А., Литвишков Ю.Н., Стреков А.С. Влияние микроволнового излучения на реологию высоковязкой нефти // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. – 2014. – № 10. – С. 7–11. ISSN 2073-8323.
6. Саяхов Ф.Л., Маганов Р.У., Ковалева Л.А. Применение электромагнитного воздействия при добыче высоковязких нефтей // Известия вузов. Нефть и газ. – 1998. – № 1. – С. 35–39.
7. Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З., Зиннатуллин Р.Р. Электромагнитные технологии в нефтедобыче и нефтяной экологии // Недропользование – XXI век. – 2009. – № 6. – С. 56–59.
8. Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций, стимулируемых микроволновым излучением / Ю.Н. Литвишков [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – М., 2015. – № 4. – С. 33–37. ISSN 0233-5727.
9. Исследование некоторых характеристических параметров носителей гетерогенных катализаторов при воздействии электромагнитного излучения СВЧ-диапазона / Ю.Н. Литвишков [и др.] // Химические проблемы. – 2014. – № 2. – С. 126–132.

References:

1. Vermeulen F., Mc Gee B. In situ electromagnetic heating for hydrocarbon recovery and environmental remediation // J. Can. Pet. Technol. – 2000. – V. 39. – P. 25–29.
2. Chhetri A.B., Islam M.R. A Critical Review of Electromagnetic Heating for Enhanced Oil Recovery // Petroleum Science and Technology. – 2008. – V. 26. – P. 1619–1631.
3. Nabiyev A.B., Abdurakhimov S.A. Assessment of influence of electromagnetic impact on rheological indicators of oil // Technologies and techniques in education. Scientific and technical magazine. – Voronezh (Russia), 2011. – № 2. – P. 50–53.
4. About rheological properties nefty with the high content of pitches and asphaltenes / R.N. Shiryayeva [etc.] // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2006. – № 3.
5. Muradova P.A., Litvishkov Yu.N., Strekov A.S. Influence of microwave on a rheology of high-viscosity oil // Autogas-filling complex + alternative fuel. – 2014. – № 10. – P. 7–11. ISSN 2073-8323.
6. Sayakhov F.L., Maganov R.U., Kovalyova L.A. Application of electromagnetic influence at production high-viscosity nefty // News of higher education institutions. Oil and gas. – 1998. – № 1. – P. 35–39.
7. Kovalyova L.A., Minnigalimov R.Z., Zinnatullin R.R. Electromagnetic technologies in oil production and oil ecology // Subsurface use – the 21st century. – 2009. – № 6. – P. 56–59.
8. A research of characteristic parameters of the microwave absorbing carriers of active mass of catalysts for the reactions stimulated by microwave / Yu.N. Litvishkov [etc.] // Oil processing and petrochemistry. – M., 2015. – № 4. – P. 33–37. ISSN 0233-5727.
9. A research of some characteristic parameters of carriers of heterogeneous catalysts at influence of electromagnetic radiation of microwave range / Yu.N. Litvishkov [etc.] // Chemical problems. – 2014. – № 2. – P. 126–132.