

На правах рукописи



САЛИХОВ ИЛЬФАТ ЗИЛБИРОВИЧ

Термодинамические основы поведения асфальтосмолопарафиновых соединений в процессе сверхкритической флюидной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2025

Работа выполнена кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Хайрутдинов Венер Фаилевич

Официальные оппоненты: **Давлетбаев Руслан Сагитович**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра материаловедения и технологии материалов, заведующий кафедрой

Варфоломеев Михаил Алексеевич, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», технологический парк «Малотоннажные химические технологии», директор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

Защита состоится « 03 » июня 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=546197>

Автореферат разослан «___»_____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние 10-15 лет интерес к суб- и сверхкритическим флюидным средам, как к одному из важнейших направлений реализации принципов «зеленой химии», существенным образом возрос. В случае сверхкритических флюидных (СКФ) сред отсутствует граница раздела фаз, поверхностное натяжение, а, соответственно, и капиллярный эффект. Что в совокупности определяет их высокую проникающую способность в пористые структуры и значимые перспективы в задачах переработки разнообразных твердых матриц применительно к самому широкому спектру технологических задач.

Интенсивно развивающиеся СКФ технологии в мире реализованы практически с использованием лишь двух сред в СКФ состоянии: CO_2 и H_2O , тогда как, большой группе задач в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии предпочтительным экстрагентом являются углеводороды и прежде всего, n-алканы и конечно в СКФ состоянии.

Пропан и бутан являются «родственными» углеводородами с нефтью. Сырьем для их получения являются в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. Еще одним немаловажным преимуществом этих веществ является относительно низкие значения критических параметров, особенно давление ($P_{\text{кр}} \approx 4 \text{ МПа}$).

В настоящее время существует острая нехватка данных о ключевых свойствах процессов, связанных с СКФ-технологиями. В частности, это касается растворимости веществ в углеводородах, фазового равновесия в бинарных и многокомпонентных системах, а также таких свойств, как вязкость, теплоёмкость и теплопроводность.

Одно из самых перспективных и передовых направлений применения СКФ-технологий связано с рынком нефтедобычи и нефтепереработки.

С учетом вышеописанного, в рамках данной работы исследованы термодинамические основы и кинетические характеристики процесса растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). В качестве СКФ экстрагента и растворителя выбраны n-алканы, а именно пропан и бутан.

При добыче парафинистых нефтей, образование АСПО является серьезной проблемой. Не смотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО отложениями, все они на данный момент являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными.

Таким образом, исследования термодинамических характеристик систем,

участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, а также определение оптимальных режимов его осуществления, безусловно, являются актуальными.

Степень разработанности темы исследования

Проблему очистки скважин от АСПО разрабатывали Шарифуллин А.В., Дияров И.Н., Строганов В.М., Тертерян Р.А., Хохлов Н.Г., Вагапов Р.Р., Шагитов З.М., Мустафин А.С., Mansoori G.A., Ghannam M.T. и др. Несмотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО, продолжается поиск высокоэффективных и экологически безопасных технологий.

Исследование характеристик фазовых равновесий бинарных и многокомпонентных систем проводили Гумеров Ф.М., Григорьев Б.А., Абдулагатов И.М., Хайрутдинов В.Ф., Никитин Е.Д., I.V. Senders, Williams D.F., Габитов Ф.Р. и многие др. Данные по характеристикам фазового равновесия для систем «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан» и «пропан/бутан - бифенил» в литературе отсутствуют.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является установление термодинамических характеристик бинарных и тройных систем, участвующих в процессе растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых соединений с пропан/бутановым экстрагентом в сверхкритическом состоянии.

Достижение поставленной цели требует решения следующих **задач**:

- 1) Определение состава асфальтосмолопарафиновых отложений.
- 2) Экспериментальное и теоретическое исследование характеристик фазовых равновесий для систем «компонент АСПО - пропан/бутан».
- 3) Исследование вязкости и плотности АСПО.
- 4) Разработка методики и реализация СКФ экстракционного процесса для очистки скважин от АСПО в широком интервале давлений и температур с использованием различных экстрагентов в жидком и СКФ состоянии.
- 5) Изучение кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО при различных термодинамических условиях.
- 6) Проведение квантово-химических исследований первичных стадий окисления модельных ациклических и циклических алканов триплетным молекулярным кислородом.

Научная новизна

- 1) Получены новые экспериментальные данные по фазовому равновесию системы «CO₂ – н-тетрадекан» в диапазоне температур (313 – 353) К и в

интервале давлений (3,8 – 19,0) МПа.

2) Впервые получены экспериментальные данные по фазовому равновесию систем: «пропан/бутан – н-тетрадекан» в диапазоне температур (413,15 – 453,15) К и в интервале давлений (0,9 – 6,6) МПа; «пропан – н-гексадекан» на изотерме 403,15 К и в интервале давлений (1,12 – 6,19) МПа; пропан/бутан – н-гексадекан» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (1,22- 6,31) МПа; «пропан/бутан - бифенил» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (0,87- 6,65) МПа. Установлены критические параметры этих систем ($T_{кр}$ и $P_{кр}$) и тип диаграммы фазового равновесия.

3) Проведено математическое описание фазового равновесия систем «CO₂ – н-тетрадекан», «пропан – н-гексадекан» и «пропан/бутан – н-гексадекан» с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT.

4) Получены новые данные по динамической вязкости и плотности АСПО при атмосферном давлении и в диапазоне температур (330 – 403) К. Установлены зависимости плотности и вязкости от температуры.

5) Разработана методика и получены новые сравнительные экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов в жидкофазном (н-гексан, пропан/бутан) и сверхкритическом флюидном состояниях (CO₂, пропан/бутан). Установлены оптимальные термодинамические параметры осуществления процесса.

6) Получены новые данные по кинетике процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО.

7) Изучены первичные и последующие стадии окисления модельных ациклических и циклических алканов. Показано, что для всех элементарных актов первичного окисления алканов, продуктом прямого направления реакции является не свободная пара радикалов, а триплетный водородный комплекс с ярко выраженной водородной связью между гидропероксильным радикалом и радикальной формой соответствующего углеводорода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные и теоретические данные по фазовому равновесию, критическим параметрам, динамической вязкости, плотности и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции углеводородов из АСПО с пропан/бутановым растворителем вносят существенный вклад в теорию растворов и формируют теоретические

представления о кинетике процессов в экстремальных условиях.

Разработанная методика и результаты экспериментальной реализации процесса очистки скважин от АСПО позволяют решить актуальные прикладные проблемы, связанные с добычей нефти.

Достоверность и обоснованность обеспечивается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, кинетики, использованием общепринятых методов исследования теплофизических свойств веществ и материалов, расчетом неопределённости результатов измерений, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными. Измерения физико-химических характеристик соединений проводились на поверенном оборудовании.

Методология и методы исследований

В рамках проведения работы использованы экспериментальные и теоретические методы исследования фазовых равновесий бинарных и тройных систем; экстракции средами в СКФ состоянии; кинетики экстракционного процесса; плотности и вязкости.

Положения, выносимые на защиту:

1) Диаграммы фазового равновесия систем: «CO₂ – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-тетрадекан», «пропан – н-гексадекан», «пропан/бутан – н-гексадекан», «пропан/бутан – бифенил».

2) Зависимость динамической вязкости и плотности АСПО от температуры.

3) Оптимальные термодинамические условия процесса экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях.

4) Кинетические характеристики процесса экстракции углеводородов из АСПО с пропан-бутановым экстрагентом.

5) Активационные и термодинамические характеристики кислород-обусловленных реакций в процессе экстракции углеводородов из АСПО с пропан-бутановым экстрагентом.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XI, XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г. Архангельск, 2020, 2022); Международная научно-практическая конференция «Циркулярная экономика в нефтегазохимическом комплексе» (г. Казань, 2020); Седьмая Российская

научно-техническая студенческая конференция, приуроченная к юбилейной дате 100-летию со дня рождения А.Г. Усманова (г. Казань, 2020); III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2020); 18ая европейская конференция «Supercritical Fluids (EMSF)» (г. Бордо (Франция), 2021); XI и XII научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Новосибирск, 2021; г. Тверь, 2023); XVI Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16) (г. Махачкала, 2023).

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в проведении экспериментальных исследований и обобщении полученных результатов, подготовке материалов к публикации.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях (из них 1 Q1 и 2 Q2), опубликованных в рецензируемых российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 11 тезисах докладов на конференциях российского и международного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 186 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, включая 46 иллюстрации и 15 таблиц.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО КНИТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задание №075-01508-23-00 Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)). Автор диссертационной работы считает своим приятным долгом поблагодарить научного руководителя д.т.н. В.Ф. Хайрутдинова за обсуждение результатов исследований и ценные советы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертационной работы посвящена сравнительному анализу традиционных и СКФ методов очистки скважин от АСПО.

Анализ работ показывает, что на сегодняшний день при добыче парафинистых нефтей серьезной проблемой является образование АСПО, формирование которых приводит к снижению производительности системы и эффективности работы насосных установок. Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с АСПО, проблема еще далека от разрешения и остается одной из важнейших в отечественной нефтедобывающей отрасли.

СКФ экстракционная технология переработки АСПО, основанная на селективном растворении компонентов, исследуемая в настоящей работе, является крайне актуальной. Исследован характер критического состояния вещества. Отмечается, что одной из ключевых характеристик фазовых равновесий является такое понятие, как растворимость вещества и, в том числе, в СКФ средах. Знания о фазовых равновесиях в системах, находящихся в СКФ состоянии, являются одной из фундаментальных основ инновационного технологического направления, именуемого СКФ технологиями.

Во второй главе представлено описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов.

Исследование фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем проведено с использованием оптической ячейки высокого давления в диапазоне температур до 473 К и в интервале давлений до 50 МПа.

Исследование коэффициента динамической вязкости осуществлено на реовискозиметре, а плотность АСПО измерялась гидростатическим плотномером, позволяющие производить измерения в интервале температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении.

СКФ экстракционный процесс осуществлен на оригинальной авторской установке при давлениях до 50 МПа и температурах до 473 К.

В третьей главе приведены результаты исследования: состава АСПО; характеристики фазовых равновесий систем «СО₂ - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений; а также результаты экспериментального исследования вязкости и плотности АСПО.

Образец АСПО был взят на Оренбургском нефтяном месторождении. Некоторые свойства АСПО: содержание парафинов составляет 33,7%; асфальтенов – 3,9%; смол – 30,55%, механических примесей – 3,1 %, серы – 3,2% масс.

Повышение эффективности экстракционного процесса в части достижения максимального выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от АСПО в значительной степени зависит и определяется изученностью характеристик фазового равновесия систем «извлекаемая компонента - экстрагент».

В рамках данной диссертационной работы получены новые данные по фазовому равновесию и о критических параметрах смеси «СО₂-н-тетрадекан». Данные охватывают диапазон температур от (313 до 353) К и давлений от (3,8 до 19,0) МПа (рисунок 1).

Значения критических параметров системы «CO₂ - н-тетрадекан» составляют ($T_{кр} = 313\text{ К}$, $P_{кр} = 10,39 \pm 0,03$ МПа, $x = 0,975 \pm 0,002$ н-тетрадекана), ($T_{кр} = 333 \pm 0,15$ К, $P_{кр} = 15,16 \pm 0,01$ МПа, $x = 0,946 \pm 0,002$ н-тетрадекана) и ($T_{кр} = 353 \pm 0,15$ К, $P_{кр} = 18,65 \pm 0,01$ МПа, $x = 0,925 \pm 0,002$ н-тетрадекана). Экспериментальные данные фазового равновесия также использовались для проверки прогностических возможностей уравнений состояния PC-SAFT (Perturbed-Chain statistical associating fluid theory – статистическая теория ассоциированных жидкостей с возмущенной цепью), CP-PC-SAFT (Critical-Point Perturbed-Chain SAFT – статистическая теория ассоциированных жидкостей с возмущенной цепью в критической точке) и Пенга-Робинсона (E-PPR78).

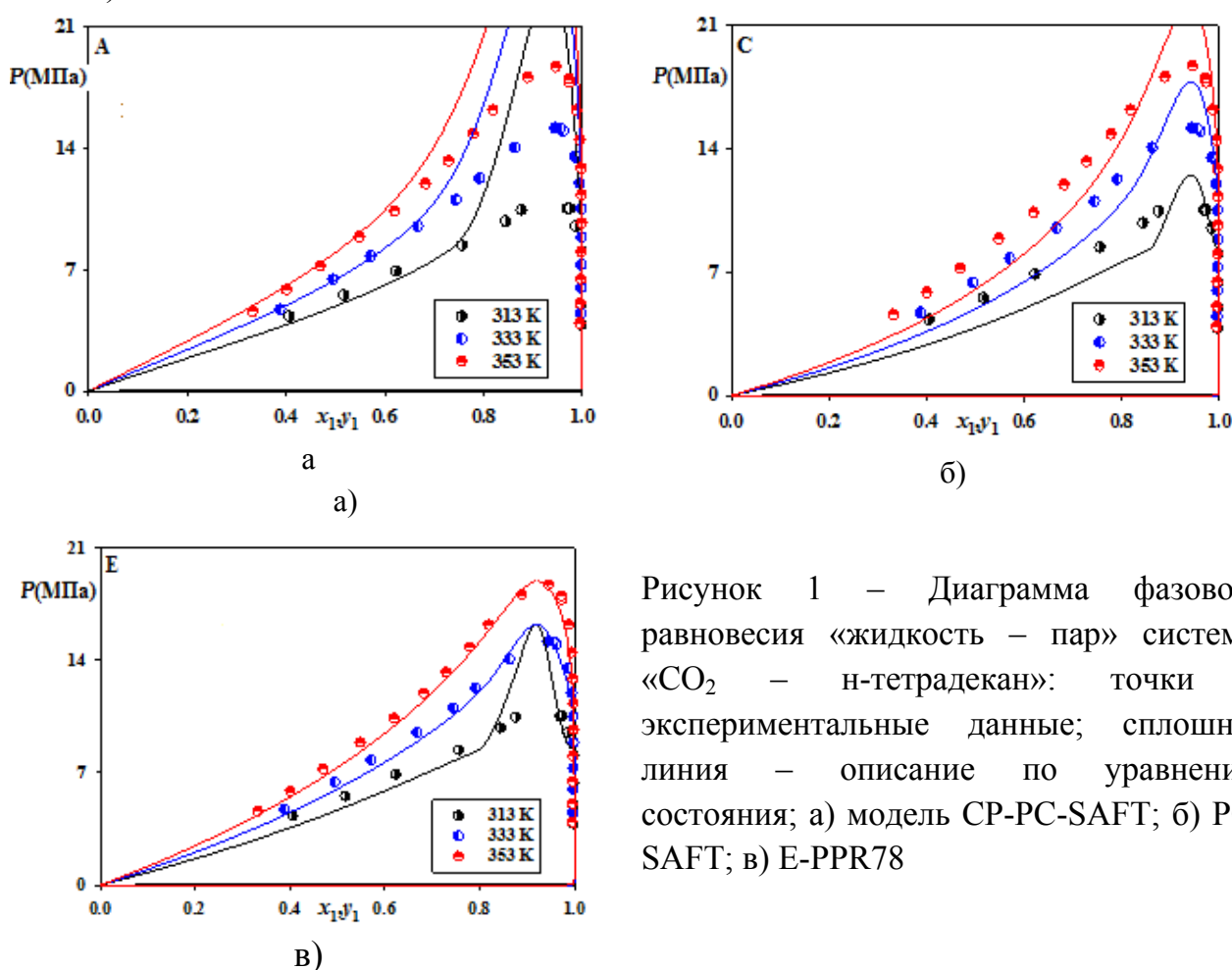


Рисунок 1 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «CO₂ – н-тетрадекан»: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния; а) модель CP-PC-SAFT; б) PC-SAFT; в) E-PPR78

Как видно из рисунка 1 (а) модель CP-PC-SAFT в пределах (1-2) % описывает экспериментальные данные до ~ 7 МПа и завышает данные до 7 % при более высоких давлениях. Также можно видеть (1 б), что модель PC-SAFT существенно занижает значения давления насыщения и переоценивает значения, близкие к критической точке.

Очевидно, что общая точность E-PPR78 в прогнозировании настоящих

данных фазового равновесия более высокая (1 в). В отличие от обеих рассмотренных версий SAFT, эта существенно более простая модель способна одновременно и достаточно точно прогнозировать как докритические, так и критические данные.

В работе также исследована растворимость н-тетрадекана в сверхкритической смеси растворителей (0,433 пропан/0,567 н-бутан, мольная доля) при трех выбранных изотермах 413,15 К, 433,15 К и 453,15 К в диапазоне давлений от (0,9 до 6,6) МПа (рисунок 2).

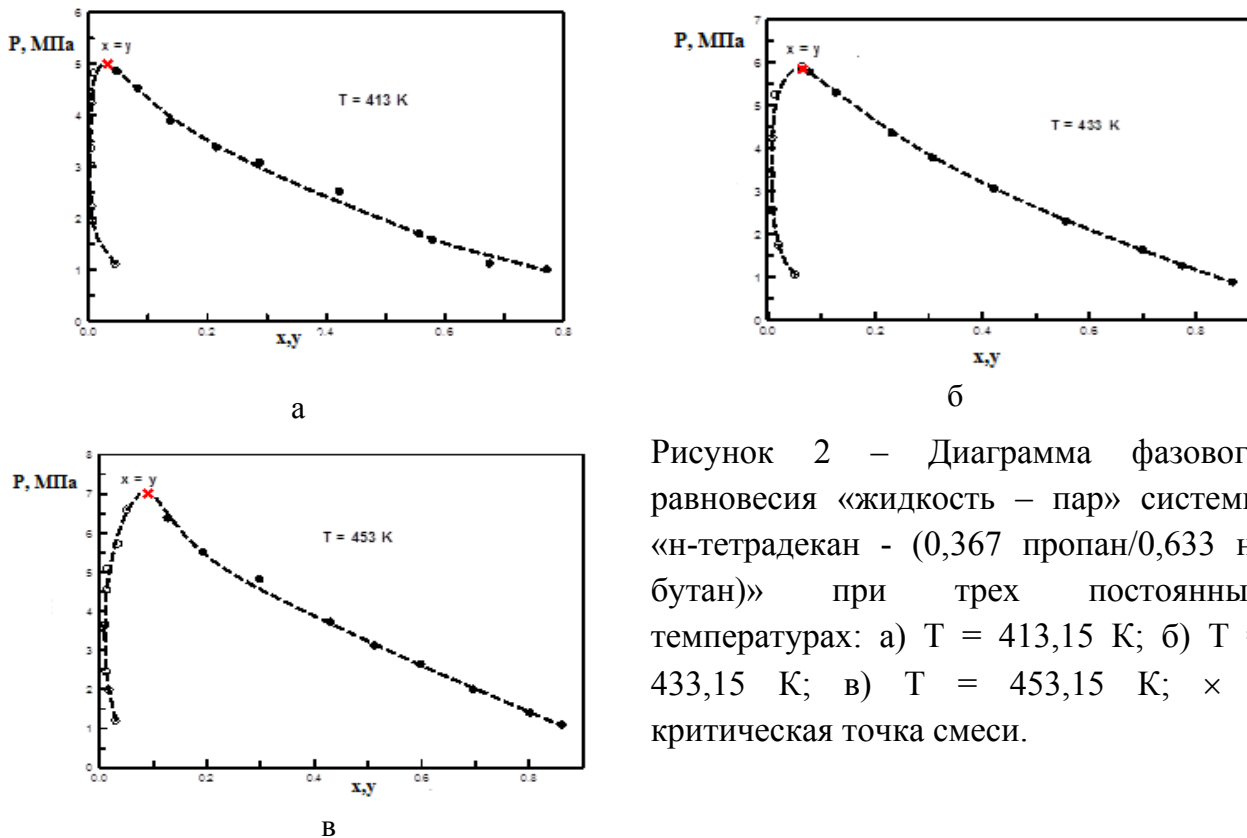


Рисунок 2 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «н-тетрадекан - (0,367 пропан/0,633 н-бутан)» при трех постоянных температурах: а) $T = 413,15 \text{ K}$; б) $T = 433,15 \text{ K}$; в) $T = 453,15 \text{ K}$; $\times$ - критическая точка смеси.

Неопределенность измерений концентрации при доверительной вероятности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 3 %.

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «(0,527 пропан/0,473 бутан) - бифенил» на изотермах (403,15; 423,15; и 443,15) К и при давлениях до 6,65 МПа приведены на рисунке 3.

Установлены значения критических параметров для данной смеси: $T_{кр} = 403 \pm 0,2 \text{ K}$, $P_{кр} = 4,25 \pm 0,03 \text{ МПа}$, $x = 0,051 \pm 0,006$ бифенила), ($T_{кр} = 423 \pm 0,2 \text{ K}$; $P_{кр} = 5,55 \pm 0,03 \text{ МПа}$, $x = 0,06 \pm 0,006$ бифенила), и ($T_{кр} = 443 \pm 0,2 \text{ K}$; $P_{кр} = 6,80 \pm 0,03 \text{ МПа}$, $x = 0,09 \pm 0,006$ бифенила).

Неопределенность измерений концентрации при доверительной вероятности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 3 %.

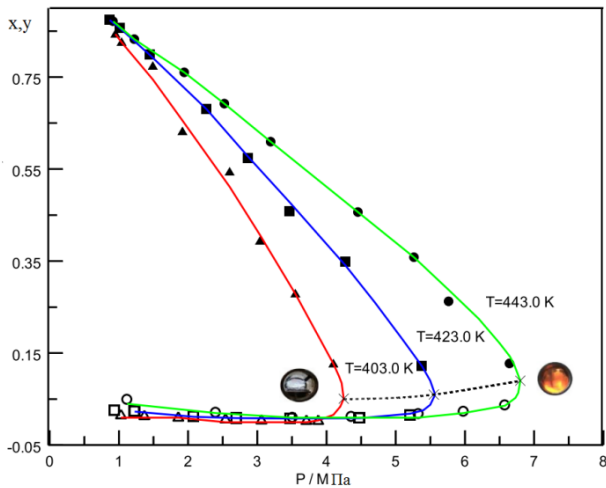


Рисунок 3 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан/бутан-бифенил»

(рисунок 4): ($T_{кр} = 403 \pm 0,15$ K, $P_{кр} = 6,401 \pm 0,03$ МПа).

При описании фазового равновесия бинарной системы «пропан- н-гексадекан» обе модели расходятся с экспериментальными данными для паровой фазы ниже 2,5 МПа. В то же время уравнение состояния Пенга-Робинсона точнее (в пределах $\pm 5,8$ %) оценивает данные жидкой фазы и околокритическую область.

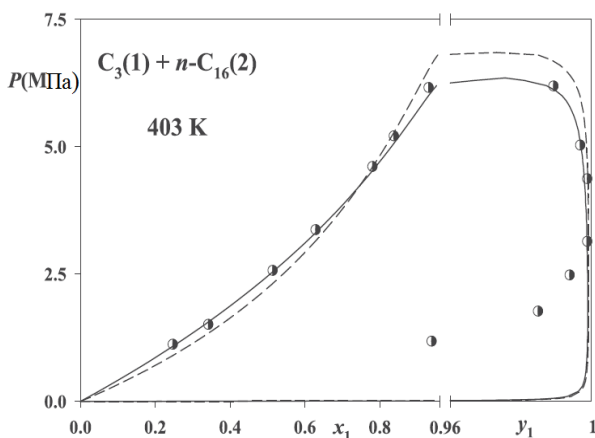


Рисунок 4 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан- н-гексадекан» при $T=403,15$ K: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия – по уравнению состояния PC-SAFT

Результаты исследований фазового равновесия н-гексадекана в чистом пропане при 403,15 K и в смеси растворителей (0,527 пропана /0,473 н-бутана, мольных долей) при 403,15 K, 423,15 K и 443,15 K в диапазоне давлений (1,22-6,31) МПа представлены на рисунках 4 и 5 соответственно. Бинарные и тройные системы описаны с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT. Установлены значения критических параметров для смеси «пропан – гексадекан»

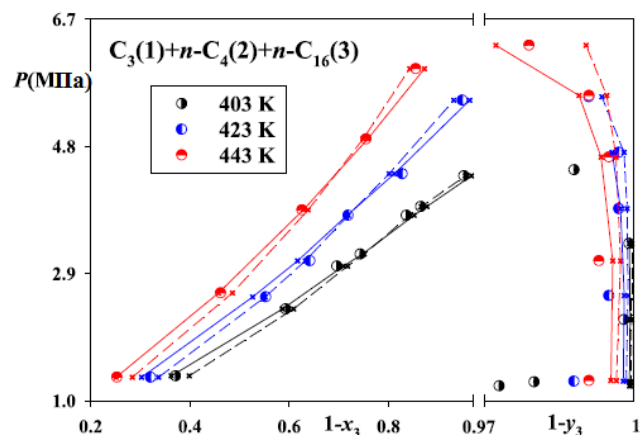


Рисунок 5 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан/бутан – н-гексадекан»: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия – по уравнению состояния PC-SAFT

На рисунке 5 показаны результаты моделирования тройной системы «пропан + н-бутан + н-гексадекан».

Как видно, результаты для данных тройной системы следуют тенденциям бинарной. В частности, обе модели занижают количество н-гексадекана в фазе насыщенного пара. Уравнение состояния Пенга-Робинсона обеспечивает лучшую общую точность. В частности, его предсказания ближе к экспериментальным данным в паровой фазе. Кроме того, уравнение состояния Пенга-Робинсона демонстрирует явное преимущество при оценке околокритических данных.

Экспериментальные значения коэффициентов динамической вязкости и плотности АСПО, полученные при атмосферном давлении и в диапазоне температур (330 – 403) К представлены на рисунках 6 и 7 соответственно.

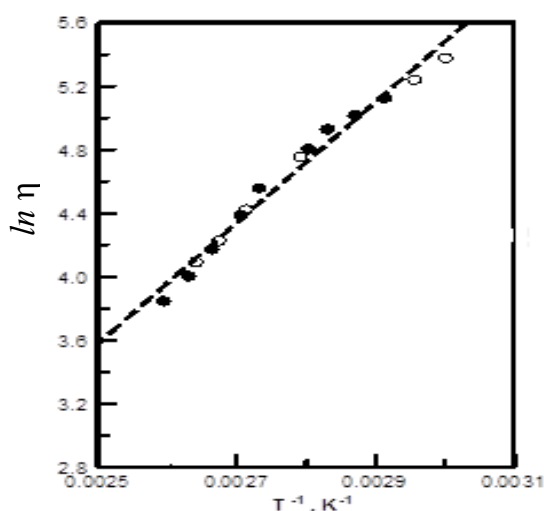


Рисунок 6 – Зависимость $\ln \eta = f(T_r)$

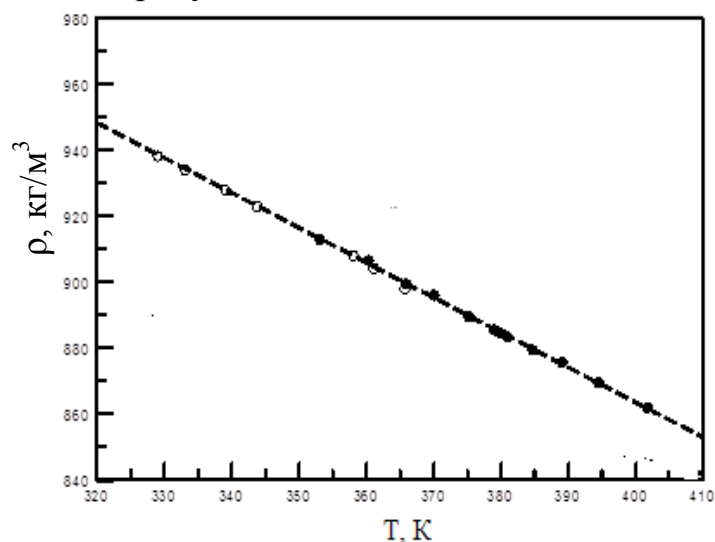


Рисунок 7 – Зависимость плотности образца АСПО от температуры

Таким образом, по результатам исследования характеристик фазовых равновесий систем «CO₂ + н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений установлено, что исследованные системы принадлежат к фазовому поведению первого типа (классификация D.F.Williams). Основываясь на эти результаты, был реализован сам процесс экстракции углеводородов из АСПО, результаты представлены в 4 главе.

В четвертой главе приведены результаты: экспериментальной реализации процесса экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов; экспериментального исследования кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО в широком интервале температур и давлений.

На рисунке 8 представлен выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях.

Для корректности сопоставления возможностей диоксида углерода и пропан/бутановой смеси, использованных в качестве экстрагентов в СКФ состоянии, приняты единые условия осуществления экстракционных процессов, выраженные в одинаковых значениях приведенных параметров ($\pi=P/P_k=2,3$; $\tau=T/T_k=1,12$) согласно закону соответственных состояний.

Из результатов исследования (рисунок 8) видно, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ($P=4$ МПа и $T=373$ К) в 2 раза и СК- CO_2 экстракционного процесса в 9 раз, что убедительно подтверждает предпосылки, изложенные выше.

Сверхкритический флюидный растворитель/экстрагент, растворяя углеводородную часть АСПО (парафины, ароматические углеводороды и др.), удаляет их из АСПО.

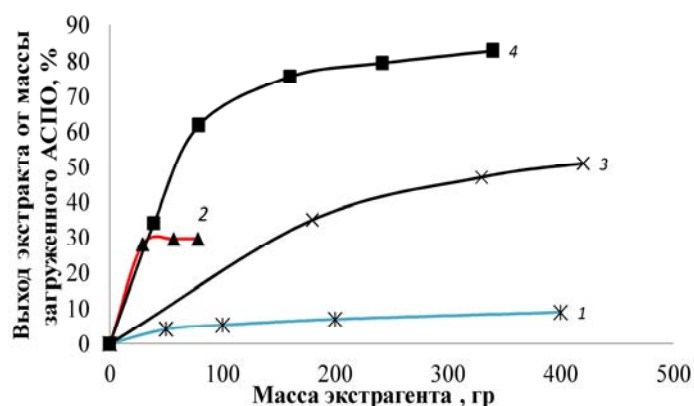


Рисунок 8 – Выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях: 1 – CO_2 ($T = 308$ К; $P = 16,5$ МПа); 2 – гексан ($T = 373$ К; $P = 4$ МПа); 3 – пропан/бутан ($T = 373$ К; $P = 4$ МПа); 4 – пропан/бутан ($T = 403$ К; $P = 10$ МПа)

С учетом вышесказанного далее были проведены исследования по экстракции углеводородов из АСПО с использованием СК пропан - бутанового экстрагента в широком диапазоне изменения режимных параметров (P , T) осуществления процесса (рисунок 9 и 10).

СКФ экстракционный процесс основан на селективной растворимости компонентов в СКФ среде. Для растворимости АСПО характерно следующие закономерности:

- при относительно низких давлениях (5 и 7 МПа) с ростом температуры растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается.
- при «средних» давлениях (10-13 МПа) с ростом температуры растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается незначительно.
- при более высоких давлениях растворяющая способность СКФ экстрагента должна увеличиваться.

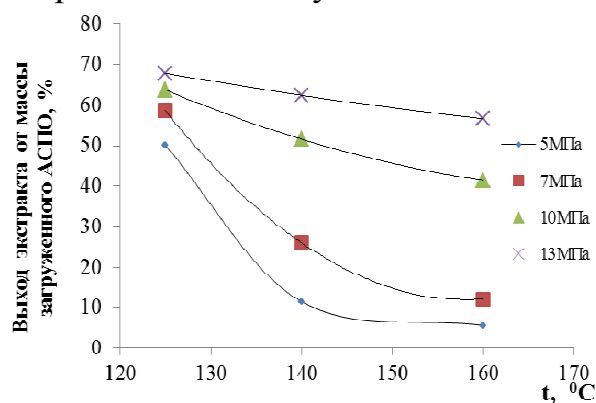


Рисунок 9 – Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от температуры

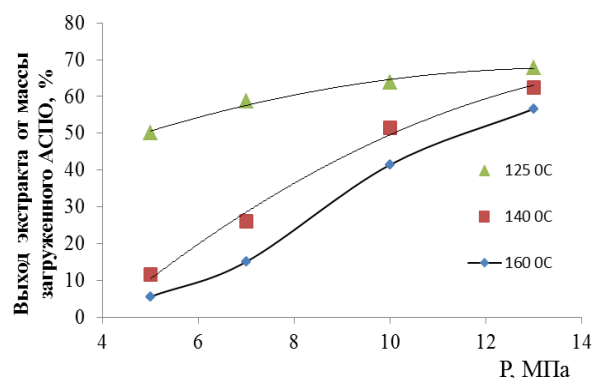
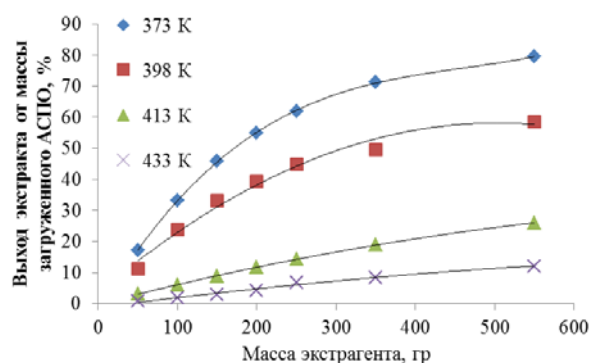
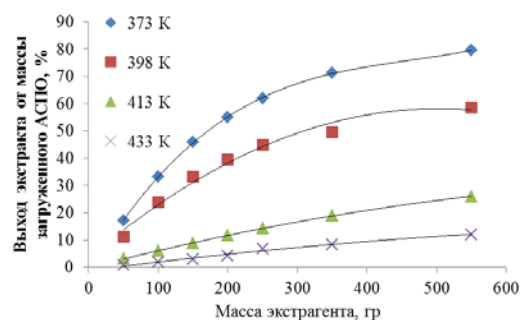


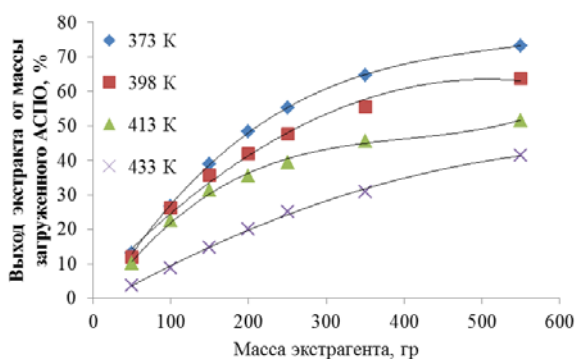
Рисунок 10 – Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления



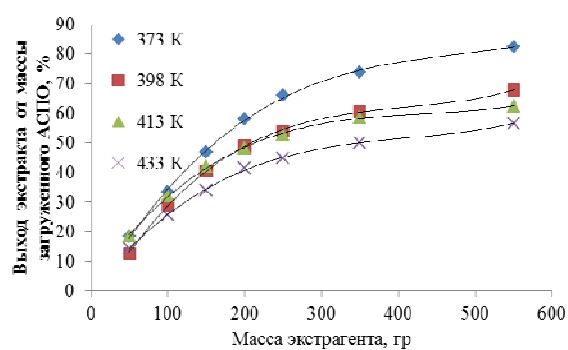
а



б



в



г

Рисунок 11 – Кинетика выхода углеводородов из АСПО от массы пропущенного экстрагента в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: а) P = 5 МПа; б) P = 7 МПа; в) P = 10 МПа; г) P = 13 МПа

На рисунке 11 приведены результаты исследования кинетики обсуждаемого процесса в широком диапазоне изменения режимных параметров осуществления процесса.

Таким образом, растворение АСПО отложений СК пропан/бутановой смесью показало свою эффективность, а в совокупности с конкурентными преимуществами использования данной смеси для очистки оборудования от АСПО, может явиться основой создания энерго-ресурсосберегающих технологий для нефтедобывающих производств.

В пятой главе представлены результаты квантово-химического исследования специфики некоторых элементарных актов триплетных реакционных систем, возникающей при первичной и последующих стадиях окислительного процесса с участием триплетной формы молекулярного кислорода ($X^3\Sigma_g^-$ или 3O_2) и простейших алканов и циклоалканов. Квантово-химическое описание данных реакций представляет интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и для теоретического обоснования возможности кислород-обусловленной интенсификации технологического процесса сверхкритической флюидной экстракции асфальтенов пропан-бутановой смесью. Моделируемые реакционные системы первой стадии окислительного процесса в программном пакете Gaussian представлены на рисунках 12-14, соответствующие им расчётные и термодинамические параметры приведены в таблице 1. Характеристики реакционных систем представлены в виде энтальпий активации и активационных энергий Гиббса в ккал/моль.

На рисунках 12-14 изображены элементарные акты взаимодействия триплетной формы молекулярного кислорода (3O_2) с первичными и вторичными С–Н связями таких предельных алканов как пропан, соответственно с участием в реакции его первичной С–Н (1a) и вторичной С–Н связи (2a), бутан (3a), гексан (4a) и циклогексан (5a). Как видно из схемы 1 и энергетики рассмотренных элементарных актов, представленных в таблице 1, при взаимодействии алканов с 3O_2 во всех случаях имеет место сильно эндотермическая реакция радикального расщепления С–Н связи ($\Delta H = 37,06-42,41$ ккал/моль), сопровождающаяся образованием гидропероксильного радикала и соответствующего алкильного радикала, ассоциатно связанных посредством водородной связи, то есть в виде триплетных ассоциатных комплексов 1b-4b.

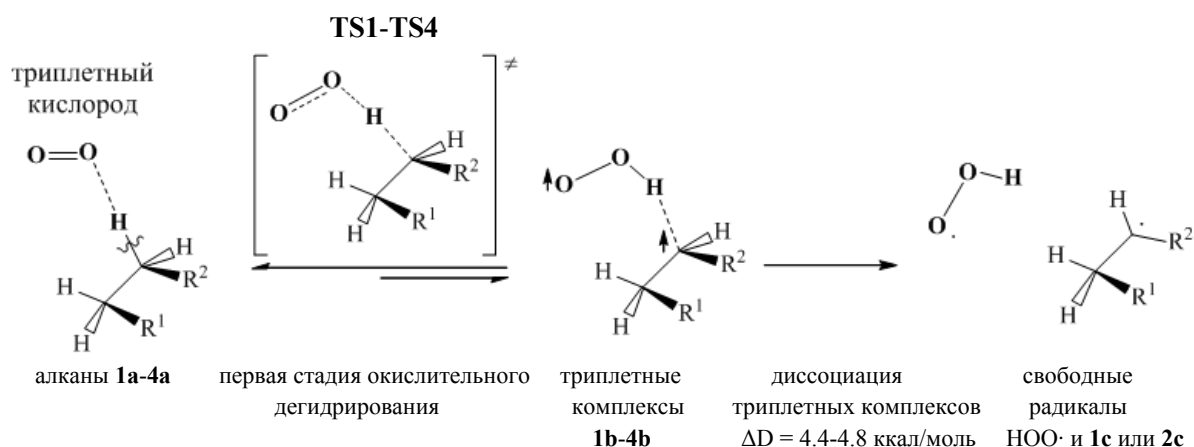


Рисунок 12 – Элементарные акты взаимодействия алканов 1a-4a с триплетной формой молекулярного кислорода (3O_2): $R^1 = CH_3, R^2 = H$ (1a, 1b, 1c), TS1; $R^1 = H, R^2 = CH_3$ (2a, 2b, 2c), TS2; $R^1 = CH_3, R^2 = CH_3$ (3a, 3b), TS3; $R^1 = C_3H_7, R^2 = CH_3$ (4a, 4b), TS4

Таблица 1 – Термодинамические параметры (в ккал/моль) реакционных систем, соответствующих схемам 1-4, рассчитанные методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(df,p) при нормальных условиях ($P = 1$ атм, $T = 25$ °C)

Наименование исходного соединения (номер), TS заместители		Прямое направление реакции		Обратное направление реакции		Энтальпия и свободная энергия реакции	
R_1	R_2	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta G^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H^\ddagger_-$ ккал/моль	$\Delta G^\ddagger_-$ ккал/моль	$\Delta \Delta H$ ккал/моль	$\Delta \Delta G$ ккал/моль
<i>n</i> -пропан (1a), TS1 CH_3	H	44.7	49.0	2.3	4.6	42.4	44.4
пропан (2a), TS2 H	CH_3	39.0	43.7	1.7	4.2	37.3	39.5
бутан (3a), TS3 CH_3	CH_3	38.8	43.5	1.8	4.3	37.0	39.1
гексан (4a), TS4 C_3H_7	CH_3	39.0	43.8	1.7	2.0	37.3	41.8
циклогексан (5a), TS5 		21.9	24.7	3.1	5.7	18.8	19.0
триплетный ассоциат пропила и $HOO\cdot$ (1d), TS6		16.0	19.7	46.7	46.8	-30.7	-27.1
триплетный ассоциат 2-пропила и $HOO\cdot$ (2d), TS7		14.4	18.8	43.7	43.1	-29.2	-24.3

При этом исходные реакционные системы “ 3O_2 – алкан” характеризуются очень слабой ассоциативной водородной связью $O=O \cdots H-C$, лежащей примерно в

пределах 2,90-3,30 Å, что позволило нам разделить обозначение пропана на 1a и 2a по типу ассоциатной ориентации, а также рассматривать в вычислениях данную реакцию, как реакцию первого порядка.

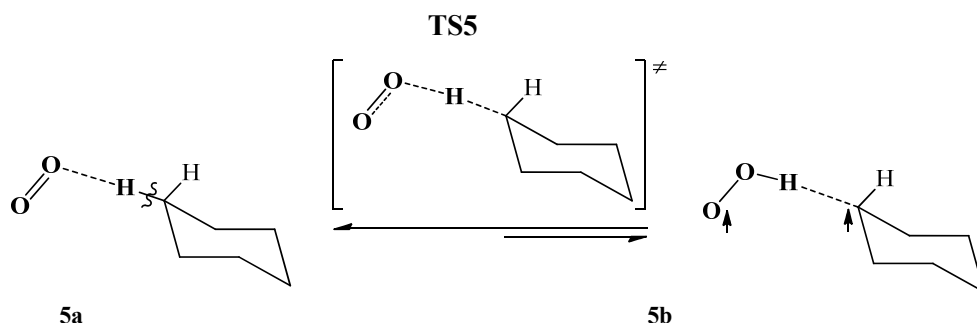


Рисунок 13 – Элементарный акт взаимодействия циклогексана (5a) с триплетной формой молекулярного кислорода ($^3\text{O}_2$)

Исследования показали, что описанные триплетные ассоциатные комплексы, например, 1b-2b подвержены низкобарьерной ассоциатной трансформации, сопровождающейся образованием других ассоциатных триплетных форм, например, 1d, 2d (рисунок 14) или могут диссоциировать с образованием соответствующих неассоциированных, т.е. свободных пар таких радикалов, как гидропероксильный радикал и соответствующий алкильный радикал, например, 1c или 2c.

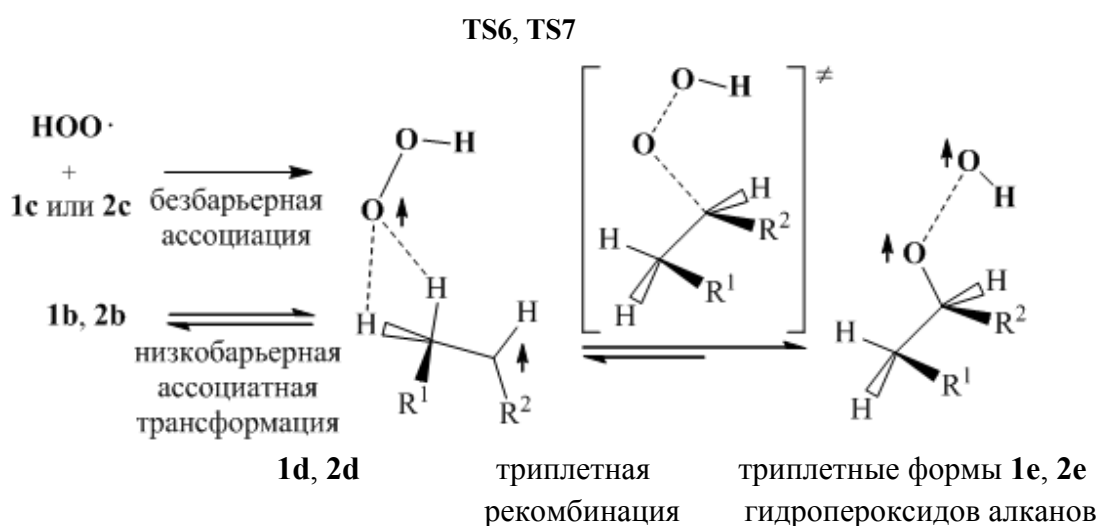


Рисунок 14 – Элементарные акты триплетных трансформаций ассоциатов $\text{HOO}\cdot$ и соответствующих алкилов 1c, 2c: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (1d, 1e), TS5; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (2d, 2e), TS6

В данном случае диссоциация триплетных комплексов протекает безбарьерно, то есть с увеличением потенциальной энергии системы, энергия диссоциации $\Delta D = 4,4-4,8$ ккал/моль. То есть, в случае, если свободные радикалы вероятностным образом сориентируются при сближении триплетным способом, то их реакция будет безбарьерной и слабозэкзотермической. Согласно рисунку 14, в окислительных процессах имеет место ранее не учитываемое достаточно экзотермическое ($\Delta H = -29,25-30,77$ ккал/моль) направление реакции, соответствующее триплетной рекомбинации алкильных радикалов и гидропероксильного радикала по его кислородцентрированной части. Продуктами такой рекомбинации являются триплетные формы гидропероксидов алканов в которых имеет место достаточно разрыхлённая триплетная O---O связь с длиной 2,20-2,23 Å, что на ~0,72-0,77 Å, больше таковой в синглетном состоянии.

Для всех описанных выше примеров первичного взаимодействия C—H связей с 3O_2 , впервые выявлен факт образования в качестве продуктов реакции не свободных радикалов, а слабых триплетных комплексов с ярко выраженной водородной (ассоциатной) связью между гидропероксильным радикалом и радикальной формой соответствующего углеводорода. Длина ассоциатной триплетно-обусловленной связи между данными радикалами лежит в диапазоне 1.84-2.27 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Определен состав асфальтосмолопарафиновых отложений, используемых в работе. Установлено, что основную долю углеводородной фазы составляют тяжелые парафины такие как, н-тетрадекан, н-гексадекан и ароматические углеводороды (бифенил и др).

2) Экспериментально определены характеристики фазовых равновесий систем «CO₂ - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений. Установлено, что исследованные системы принадлежит к фазовому поведению первого типа (классификация D.F. Williams). Характеристики фазового равновесия «жидкость — пар» для данных систем по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Такое фазовое поведение объясняется сильной взаимной растворимостью пропана и пропан/бутановой смеси с парафинами и ароматическим углеводородами. Результаты экспериментальных исследований описаны уравнениями состояния PC-SAFT и Пенга-Робинсона. Установлено, что уравнение состояния Пенга-Робинсона точнее оценивает данные фазового

равновесия «жидкость – пар» и окологкритическую область.

3) Определены динамическая вязкость и плотность АСПО. Установлена линейная зависимость плотности от температуры. Значения вязкости АСПО кратно уменьшаются (почти в 4 раза) при повышении температуры от 333,15 К до 385,32 К.

4) Разработана методика и реализован СКФ экстракционный процесс для очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием н-гексана, СК CO_2 и пропан/бутановой смеси в жидком и СКФ состоянии при одинаковых значениях приведенных параметров ($\pi = P/P_k = 2,3$; $\tau = T/T_k = 1,12$) согласно закону соответственных состояний. Установлено, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с н-гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ($P = 4$ МПа и $T = 373$ К) в 2 раза и СК- CO_2 экстракционного процесса в 9 раз. Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО в интервале температур (398-433) К и в диапазоне давлений (5-13) МПа.

5) Определена кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СК пропан/бутановой экстракции при различных термодинамических условиях. Установлено, что с ростом давления, при прочих равных условиях, выход экстракта увеличивается, а с ростом температуры наоборот происходит снижение выхода.

6) По данным квантово-химических DFT расчётов установлено, что радикальный разрыв С–Н связи в ациклических и циклических алканах при взаимодействии с $^3\text{O}_2$ практически полностью термодинамически сдвинут в сторону исходного состояния реакционной системы. Этот факт объясняет крайне низкую реакционную способность предельных алканов по сравнению с асфальтовыми структурными фрагментами в условиях технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы.

1) Создать базу данных по фазовым равновесиям систем «углеводород-пропан/бутановая смесь» в широком интервале температур и давлений.

2) Математическое моделирование процесса очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси применительно к условиям НКТ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, **I.Z. Salikhov**, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 342. – Id.117541(Scopus, WoS, Q1).
2. Khairutdinov, V.F. Measurements and modeling of the VLE properties of n-hexadecane in supercritical binary propane+n-butane solvent / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.S. Khabriev, M.I. Farakhov, **I.Z. Salikhov**, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2020. –V. 510. – Id.112502 (Scopus, WoS, Q2).
3. Khairutdinov, V.F. VLE property measurements and PC-SAFT/ CP- PC-SAFT/ E-PPR78 modeling of the CO₂ + n-tetradecane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, **I.Z. Salikhov**, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2023. –V. 564. – Id.113615 (Scopus, WoS, Q2).
4. Khairutdinov, V.F. Oil Wellhead Cleaning from Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits Using a Supercritical Propan/Burane Mixture / V.F. Khairutdinov, **I.Z. Salikhov**, F.M. Gumerov, L.Yu. Yarullin, M.I. Farakhov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – V. 15. – N. 8. – P. 1296–1298 (Scopus, WoS, Q3).
5. Курдюков, А.И. DFT исследование триплетных и синглетных элементарных актов окисления ациклических и циклических алканов, инициированных первичным взаимодействием с ³O₂ / А.И. Курдюков, А.Ф. Мингалиев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Габитова, **И.З. Салихов**, В.Г. Урядов, Е.Н. Офицеров, А.В. Трофимов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 60. – № 11. – С. 114-127.
6. Салихов, И.З. Экспериментальное исследование фазового равновесия системы «н-тетрадекан – пропан/бутан» / **И.З. Салихов**, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, И.М. Абдулагатов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2023. – Т. 54. – № 3. – С. 158-164.
7. Абдулагатова, З.З. Тепловые свойства естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью при высоких температурах / З.З. Абдулагатова, И.М. Абдулагатов, Б.А. Григорьев, **И.З. Салихов** // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2023. – Т. 54. –№ 3. – С. 162-170.
8. Яруллин, Р.С. Перспективы водородных технологий в энергетике и в химической промышленности / Р.С. Яруллин, **И.З. Салихов**, Д.З. Черезов, А.Р.

Нурисламова // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 70-83.

9. **Салихов, И.З.** Исследование характеристик фазового равновесия систем «компонент асфальтосмолопарафиновых отложений – пропан/бутановая смесь» / И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78. – № 4. – С. 47-50.

Работы, опубликованные в других изданиях:

1. **Салихов, И.З.** СКФ экстракционное извлечение асфальтосмолопарафиновых отложений из устья нефтяных скважин / И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // Мат. XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», г. Архангельск. – 2020. – С. 101.

2. **Салихов, И.З.** Технология очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов // Тез. Международной научно-практической конференции «Циркулярная экономика в нефтегазохимическом комплексе», г. Казань. – 2020. – С. 37.

3. Ахметзянов, Т.Р. Исследование фазовых равновесий бинарных систем. Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии / Т.Р. Ахметзянов, И.И. Сидуллин, **И.З. Салихов**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов // Тез. докл. 7 Российской научно-технической студенческой конференции, приуроченной к юбилейной дате 100-летию со дня рождения А.Г. Усманова, г. Казань. – 2020. – С. 102-103.

4. Хайрутдинов, В.Ф. Исследование фазовых равновесий бинарных и тройных систем при высоких давлениях и температурах / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, И.М. Абдулагатов, **И.З. Салихов**, М.И. Фарахов // Мат. III международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики», г. Москва. – 2020. – С. 456-457.

5. Khairutdinov, V.F. SCF extraction process in oil refining and oil production / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, **I. Z. Salikhov**, I. M. Abdulagatov, L.Y. Sabirova // 18 European Meeting on Supercritical Fluids , г. Бордо (Франция). – 2021. – Р. 1.

6. Хайрутдинов, В.Ф. Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси / В.Ф. Хайрутдинов, **И.З. Салихов**, Ф.М. Гумеров,

Л.Ю. Яруллин, М.И. Фарахов // XI научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», г. Новосибирск. – 2021. – С.149-150.

7. Ахметзянов, Т.Р. Методика и оборудование для исследования фазового равновесия бинарных систем / Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, **И.З. Салихов**, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов // II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования». г. Махачкала. – 2021.

8. **Салихов, И.З.** Исследование фазового равновесия бинарных систем / И.З. Салихов, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов // Мат. XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», г. Архангельск. – 2022. – С. 141-144.

9. Хабриев, И.Ш. Фазовое равновесие бинарной системы «н-тетрадекан – пропан/бутан» / И.Ш. Хабриев, **И.З. Салихов**, В.Ф. Хайрутдинов, И.М. Абдулагатов // Мат. Международной научно-практической конференции «Новая наука», г. Петрозаводск. – 2023. – С. 378.

10. Хабриев, И.Ш. Термодинамические основы процесса утилизации АСПО / И.Ш. Хабриев, **И.З. Салихов**, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, И.М. Абдулагатов // Тез. Докл. XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», г. Тверь. – 2023. – С. 47-48.

10. Хайрутдинов, В.Ф. Фазовое равновесие системы «извлекаемая компонента - экстрагент» как ключевой параметр при реализации СКФ экстракционных процессов / В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, **И.З. Салихов**, И.М. Абдулагатов, М.И. Фарахов // Тез. докл. XVI Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16), г. Махачкала. – 2023. – С. 21-22.