

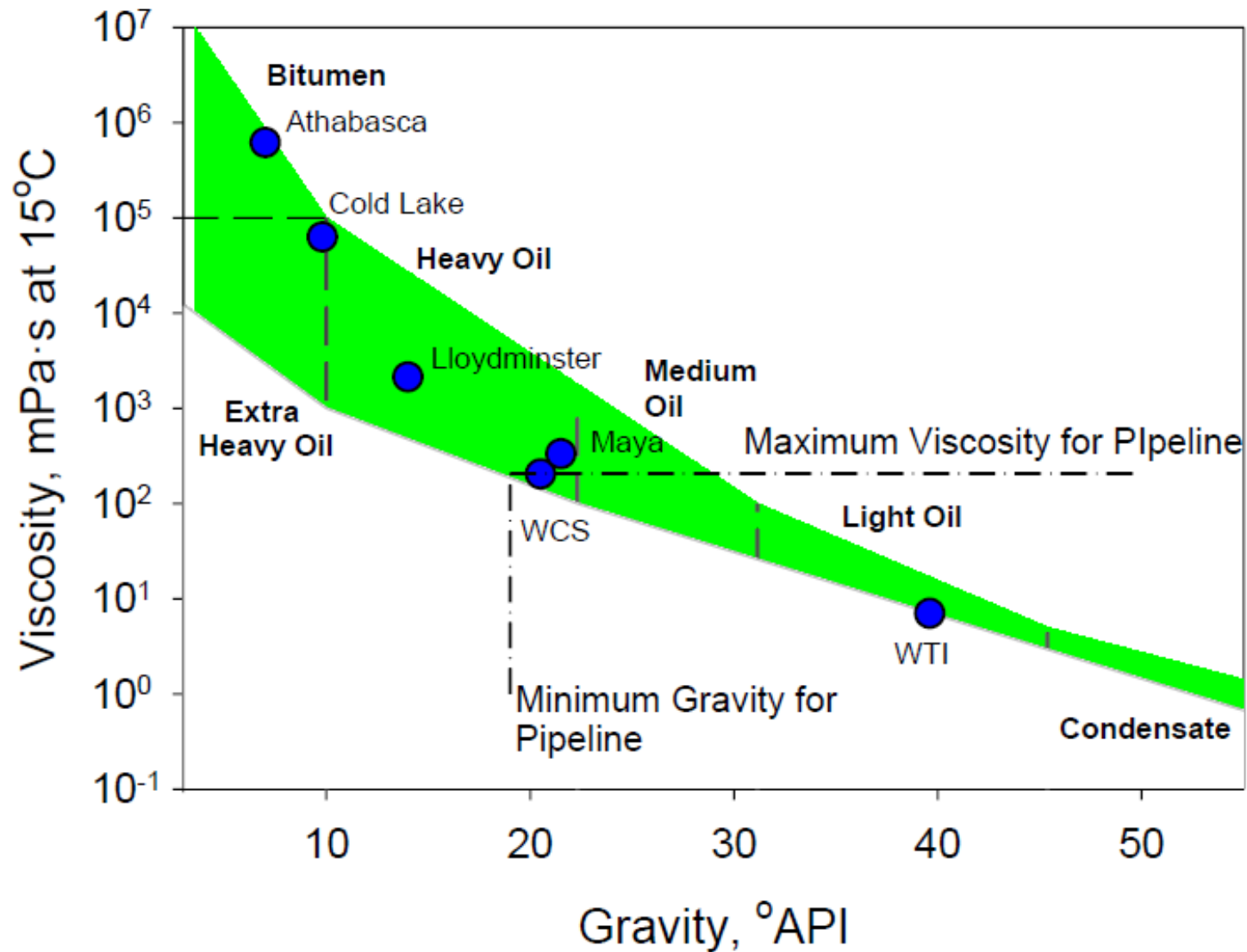
# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ЧАСТИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ (PARTIAL UPGRADING) ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

**Якубов Махмут Ренатович**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
- обособленное структурное подразделение  
ФИЦ Казанский научный центр РАН*

# Сравнение компонентного состава ВВН и СВН месторождений Татарстана

Месторождение, № скважины	Содержание, мас.%			
	Фракция нк-200°С	Масла	Смолы	Асфальтены
<b>СВН (залежи в пермских отложениях, глубина 100-300 м)</b>				
<b>Вязкость 3000-100000 мПа•с</b>				
Ашальчинское, 232	2,5	55,4	36,6	5,5
Екатериновское, 6072	3,1	48,8	35,0	13,1
Горское, 134	1,3	42,8	34,7	21,2
Каменское, 206	2,2	51,3	38,1	8,4
Шугуровское, 10	1,7	46,7	35,6	16,0
<b>ВВН (залежи в каменноугольных отложениях, глубина 600-1200 м)</b>				
<b>Вязкость 300-600 мПа•с</b>				
Зюзеевское, 2349	8,3	50,6	31,8	9,3
Аделяковское, 8630	8,9	52,8	27,5	10,8
Северное, 3602	11,9	55,3	26,7	6,1
Краснооктябрьское, 9724	10,2	55,1	26,5	8,2
Ново-Шешминское, 3720	9,4	48,2	33,3	9,1



(Gray, 2015)

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

*“Partial Upgrading” term implies that the upgrader can be linked to the field operations OR be located centrally with diluent loop for site-upgrader link \**

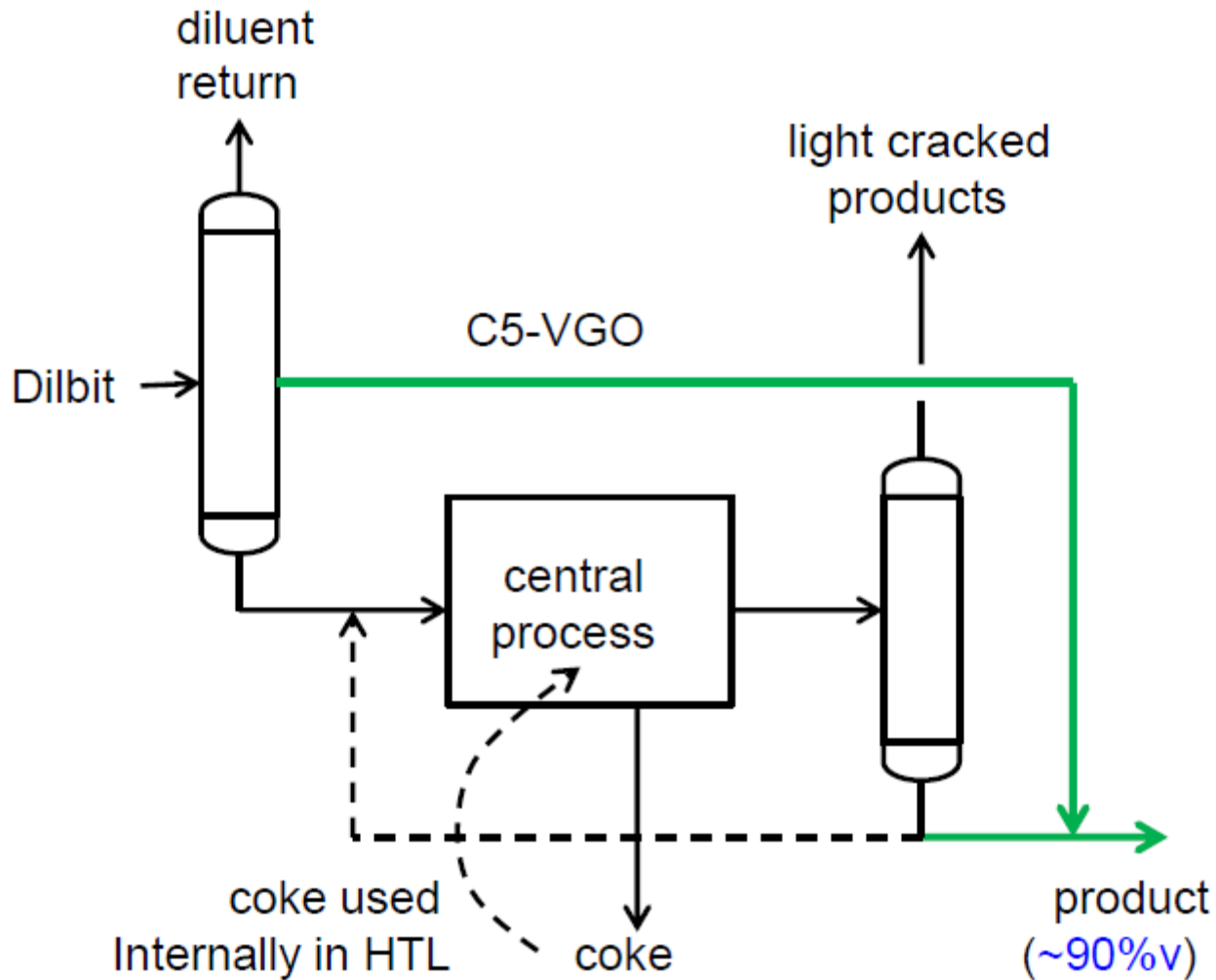
“Частичная переработка” подразумевает, что перерабатывающие мощности могут быть связаны с промышленными процессами или локализованы с установкой добавления разбавителя для связи с основной переработкой

## **Partial Upgrading Options :**

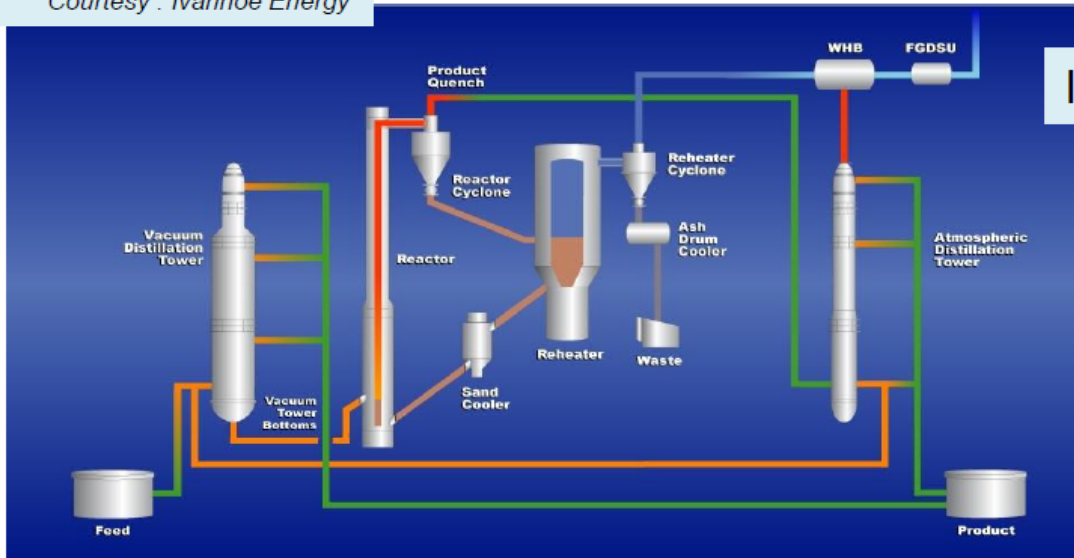
- **Thermal** (ETX-IYQ, Ivanhoe-HTL)
- **Solvent extraction** (Kearl, VCI)
- **Joint Thermal/Solvent extraction** (Hi-Q, VCI)
- **Hydrogen Addition** (HCAT, Uniflex, MSU)

\* Len Flint. ENEF Consulting Limited

# Thermal Processes

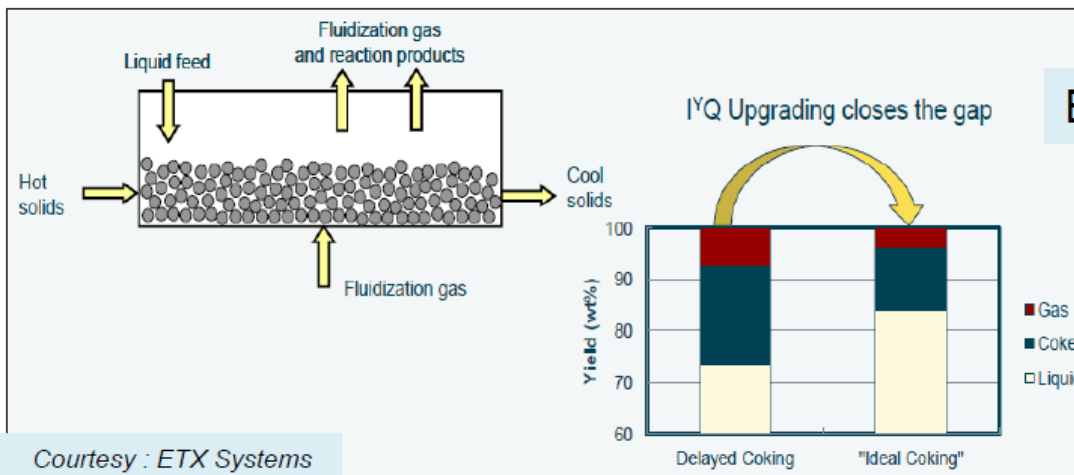


Courtesy : Ivanhoe Energy



## Ivanhoe HTL™ Process

- Circulating Sand as heat medium
- Draws on Fluid Cat Cracking
- Coke deposited on sand; burned to reheat sand
- ~ 90% volume yield on Bitumen



## ETX Systems IYQ™ Process

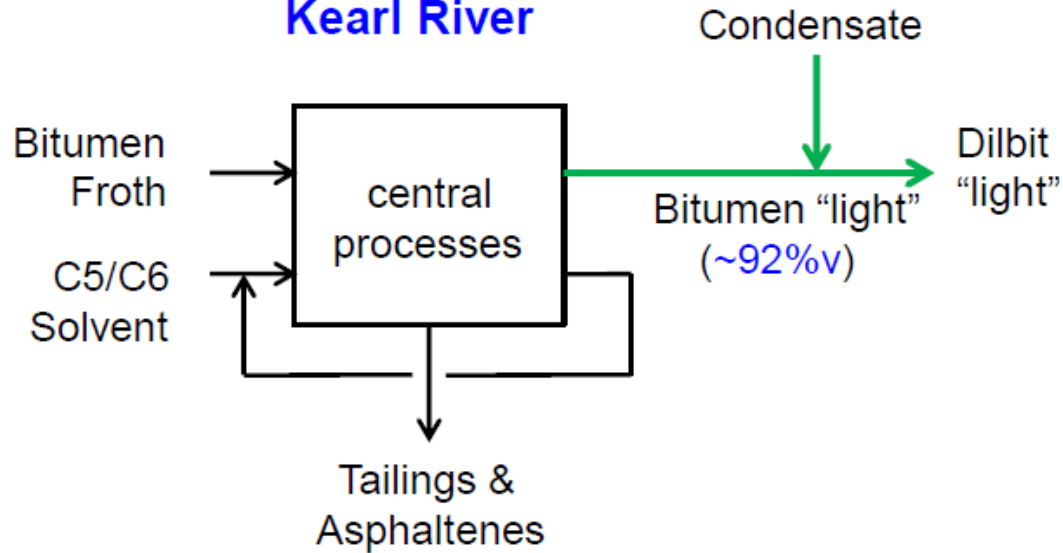
- Combination of 2 commercially proven technologies
  - Plug flow dryers
  - Fluid bed coking
- Higher liquid yield vs. delayed coking
- ~ 90 vol.

Courtesy : ETX Systems

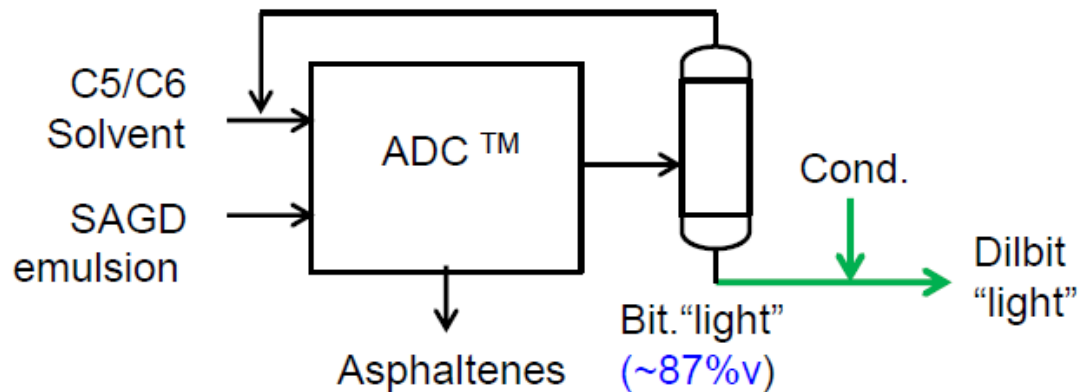
# Solvent Based Processes

## Mining-based recovery

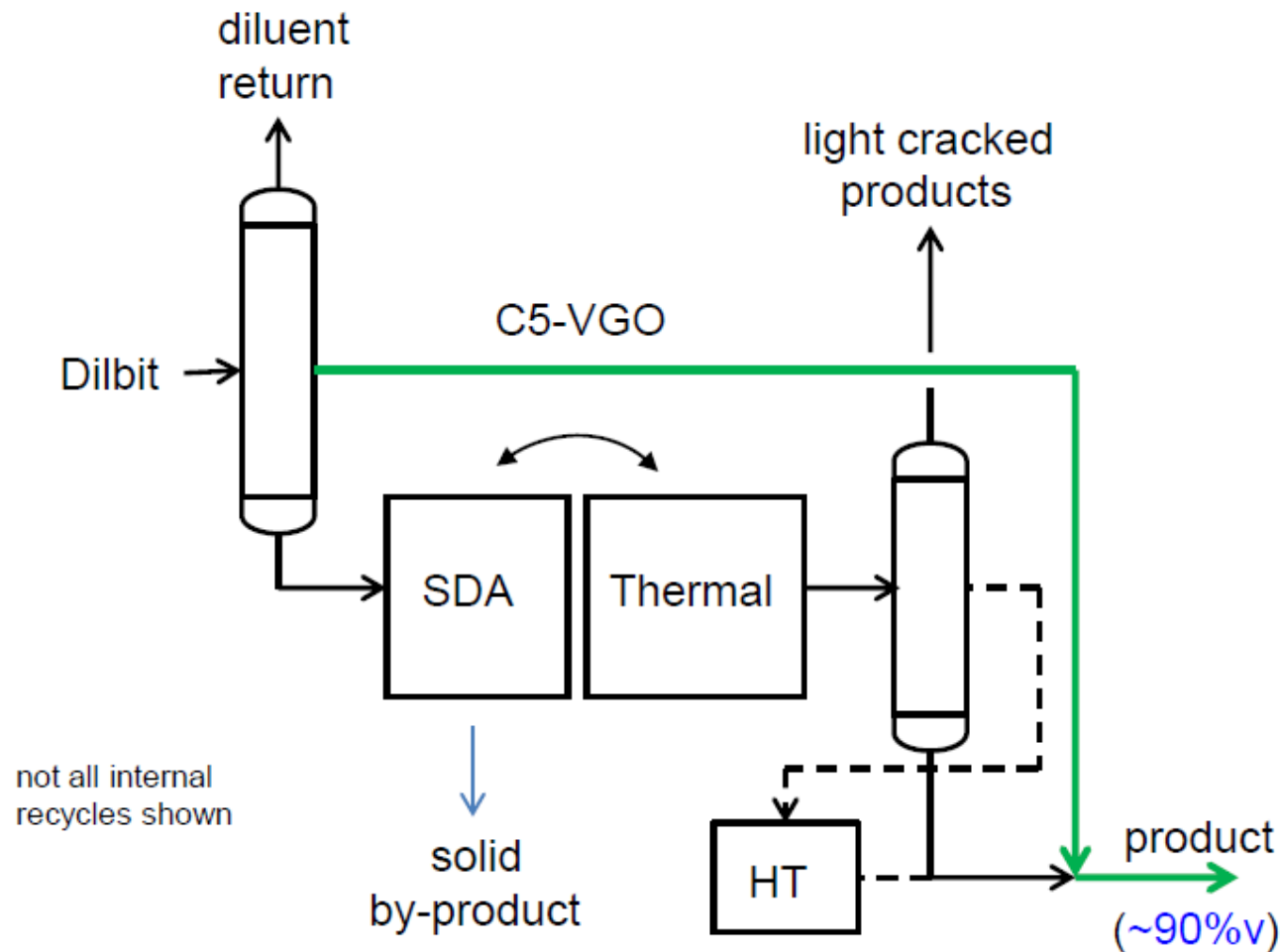
### Kearl River



### VCI (ADC™ - Front End)



# Solvent/Thermal Combinations



**MEG Hi-Q™: Thermal+Solvent (+naphtha HT)**

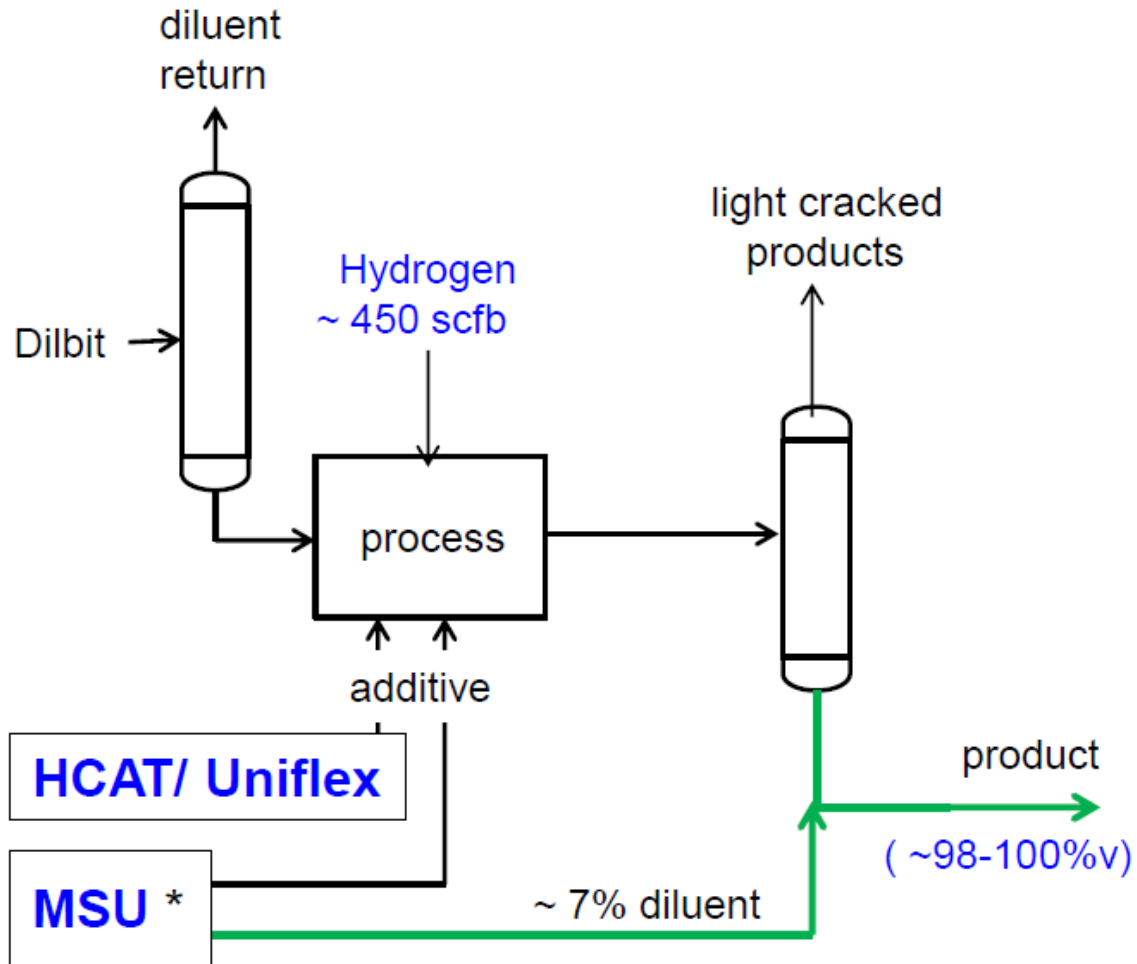
- ~ 88-90%v

**VCI ADC™ + USP™: Solvent+Thermal (no HT)**

~ 85%v



# Hydrogen Addition

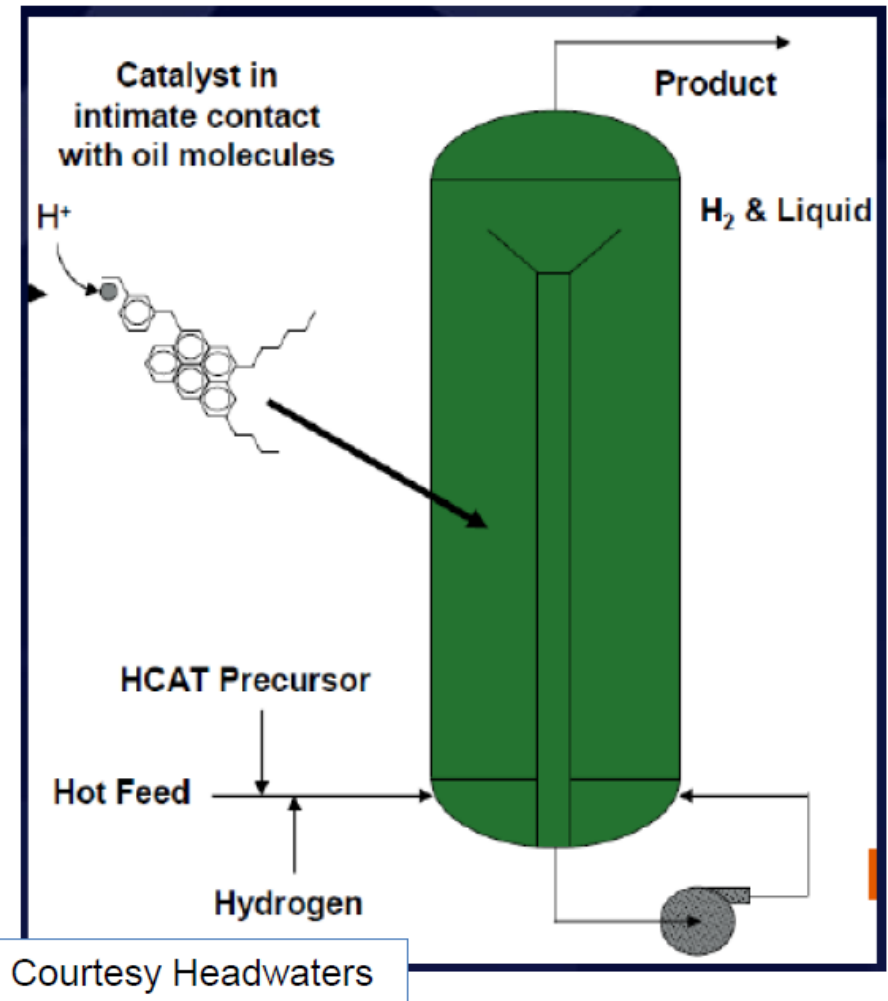


\* Molten Sodium Upgrading

# HCAT™ Process

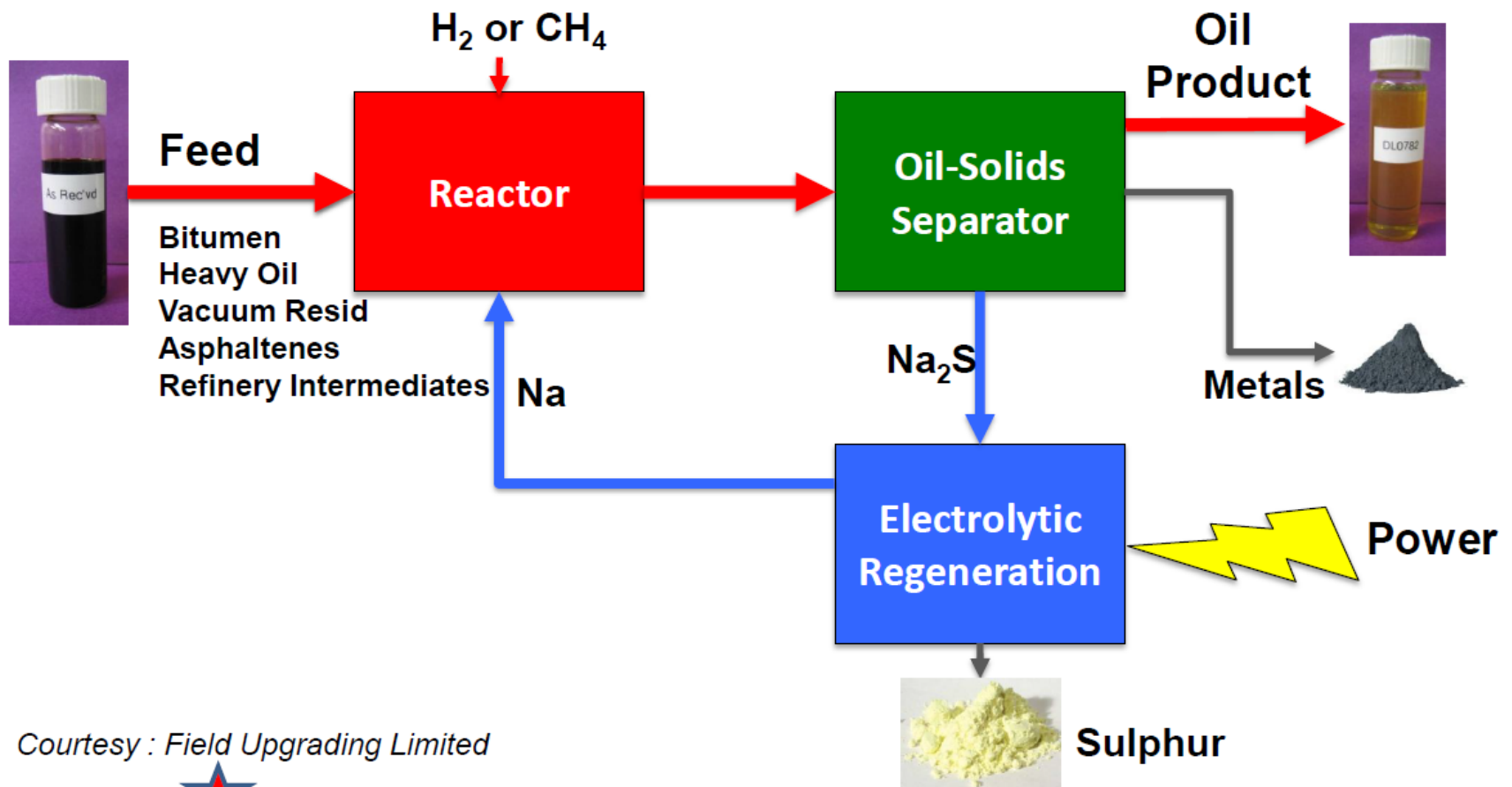
- Oil soluble molybdenum catalyst
- Originally developed at ARC, support by AOSTRA
- Produced 102% low viscosity, stable product with reduced S and Resid
- Licensed by Headwaters

- Similar results might be expected from [Uniflex](#), based on CANMET technology, now Licensed by UOP



# Field Desulphurization & Upgrading (DSU) Process Overview

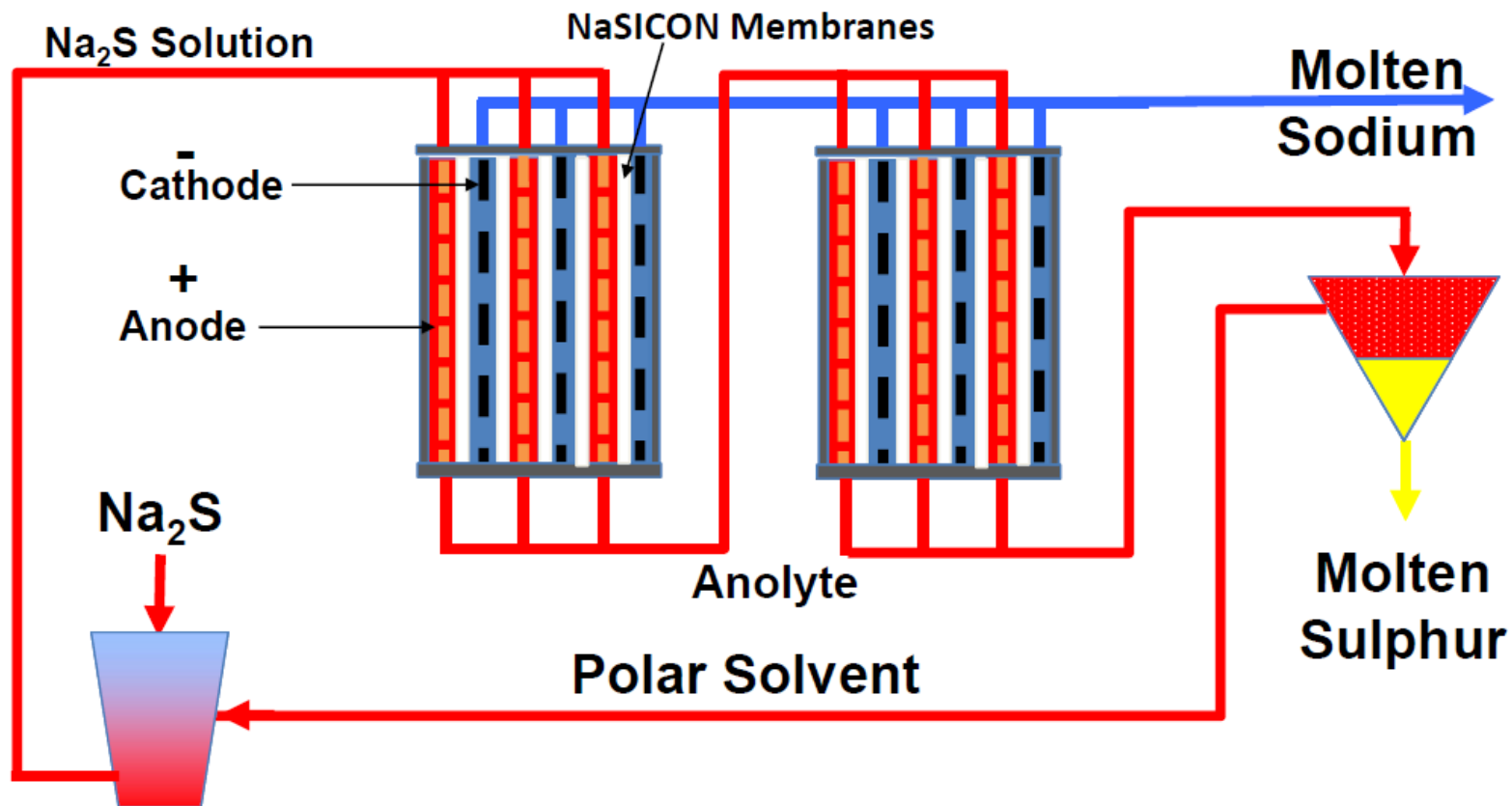
## Molten Sodium Upgrading



Courtesy : Field Upgrading Limited



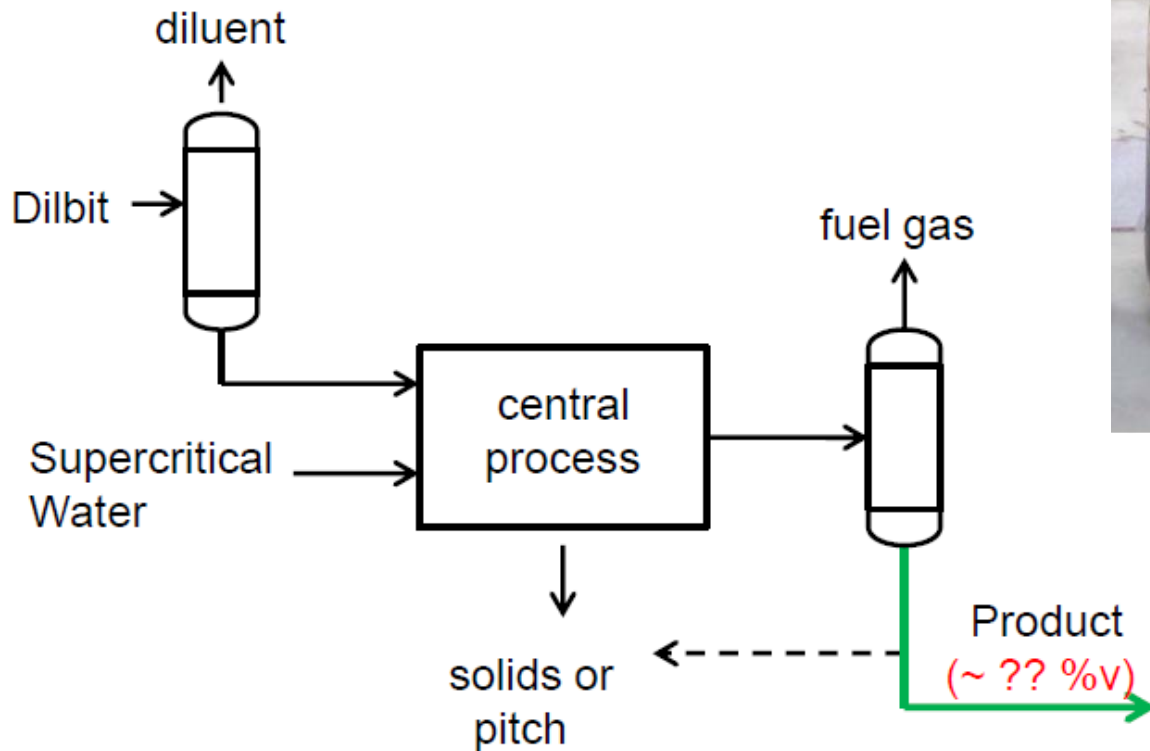
# Sodium Recovery



# DSU™ Results

Property	Vacuum Residue Blend	DSU™ Product	Heavy Bottoms Blend	DSU™ Product	Raw Bitumen	DSU™ Product
<b>Product Yield</b> (volume%)		97%		97%		98+%
<b>API Gravity</b>	12.4	19.0	6.9	14.3	8.3	17.8
<b>Sulphur</b> (wt%)	2.1	0.06%	2.5%	0.08%	4.5%	0.05%
<b>Asphaltenes</b> C7(wt%)	8.4%	1.7%	7.7%	3.9%	10.7%	<1%
<b>Heavy Metals</b> (wppm)	122	1	113	<1	289	5
<b>Resid Cut</b> 524 C+ (wt%)	61.8%	43.8%	48.3%	36.3%	49.8%	35.0%
<b>Viscosity</b> @ 50°C (cSt)	807	235	9988	472	2,871,000	568
<b>Na Residual</b> (ppm)	55	45	18	20	18	11
<b>Stability</b> (P-Value)	3	5	<1	5	-	5

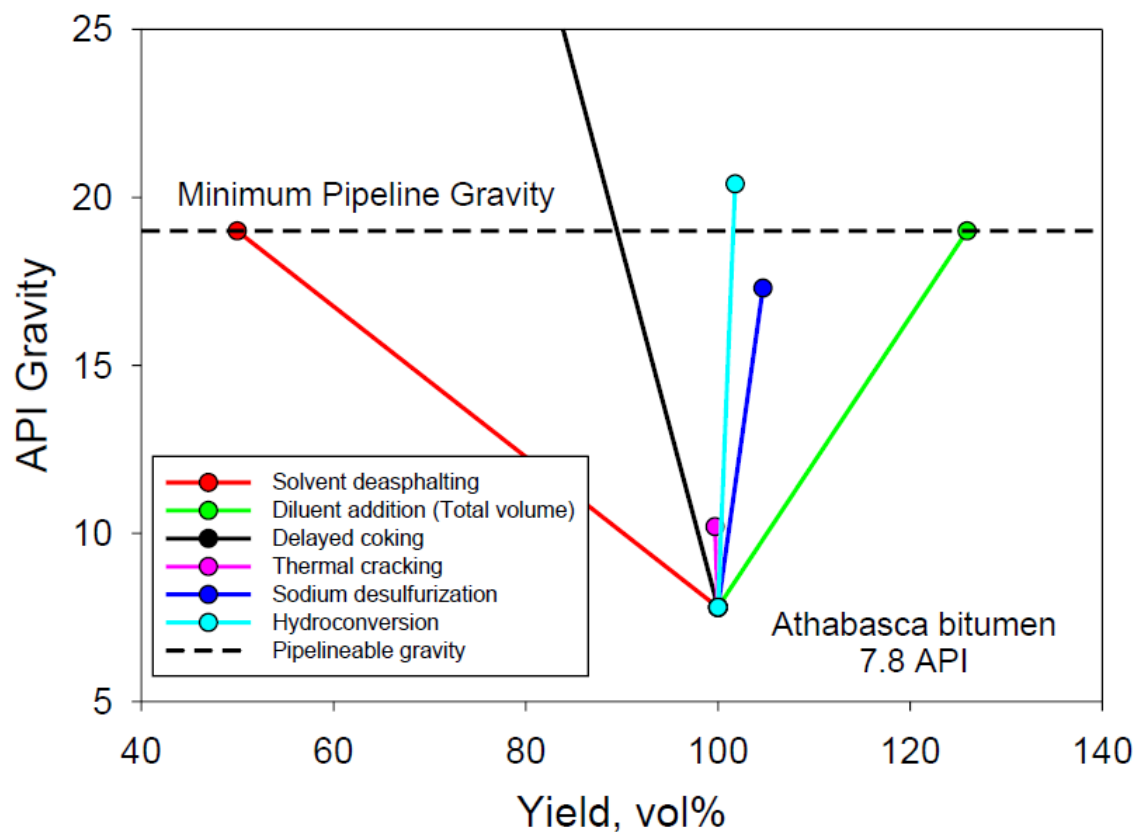
# Supercritical Water Process (JGC, Aduro)



Products:  
Pitch (left side) and SCO (right side)  
(After 395 degC SCW Cracking)

			14-TVT-01	14-TVT-02
Operating Condition	Reaction Temp.	°C	395	410
	Reaction Press.	MPaG	24~25	24~25
	Water/Oil Ratio	wt/wt	1.0	1.0

Technology	Technology Status	Fit to Partial Upgrading of Bitumen (PUB)	Primary Step	Secondary Step(s)	Olefin Treating Required
Delayed coking	Commercial	Exceeds	Coking		YES
Alberta Taciuk Retort Process (ATP)	Commercial (for shale only)	Exceeds	Coking		YES
Expander Energy FT crude	Commercial (Sasol for coal)	Exceeds	Asphaltene rejection	Gasification of asphaltenes followed by Fischer Tropsch	NO
Commercial PFT Process Block	Commercial	Meets - with diluent use	Solid asphaltene removal		NO
Solvent Deasphalting	Commercial	Meets - with diluent use	Pumpable asphalt removal		NO
Visbreaking	Commercial	Meets - with diluent use	Mild thermal		YES
SELEX-Asp for Rejection of Solid Asphaltene	Commercial (China Crude)	Meets - with diluent use	Solid asphaltene removal		NO
Fractal Systems Jet Shear™/Enhanced Jet Shear™	Demonstration	Meets - with diluent use	Mild thermal	Fluid Mechanical	YES
Fluid Oil Viscositor (Ivanhoe HTL)	Demonstration	Exceeds	Coking		YES
Husky HDR™ - Hydrogen Donor Cracking with SCO	Pilot	Meets	Mild thermal		YES
MEG HI-Q® Partial Upgrading Technology	Pilot	Meets	Mild thermal	Solid asphaltene removal	YES
Nexen's BituMax™ Partial Upgrading Technology	Pilot	Meets	Asphaltene removal	Mild thermal	YES
VCI's ADC and COC Technologies	Pilot	Meets	Solid asphaltene removal	Coking	YES
Water-Based Supercritical Solvent Extraction (JGC)	Pilot	Meets	Mild thermal	Water extraction	YES
Hydrovisbreaking	Pilot	May meet	Mild thermal	Hydrotreating	NO
ETX Systems IYQ Technology	Pilot	Exceeds	Coking		YES
Field Upgrading - Molten Sodium Upgrading	Pilot	Exceeds on sulfur	Direct sulfur removal	Sodium regeneration	NO



Data are for Athabasca bitumen, and are approximate for illustration of trends in yield versus gravity of product ( (Rahimi, et al., 2001), (Gray, 2002), (Field\_Upgrading, 2015))

Основные некаталитические термические процессы производят значительное количество побочных продуктов (кокс, асфальтит) с низкими потребительскими свойствами. Несмотря на более высокие капиталовложения в установки гидроконверсии по сравнению с термическими процессами повышенный выход целевого продукта является основным преимуществом каталитических методов.

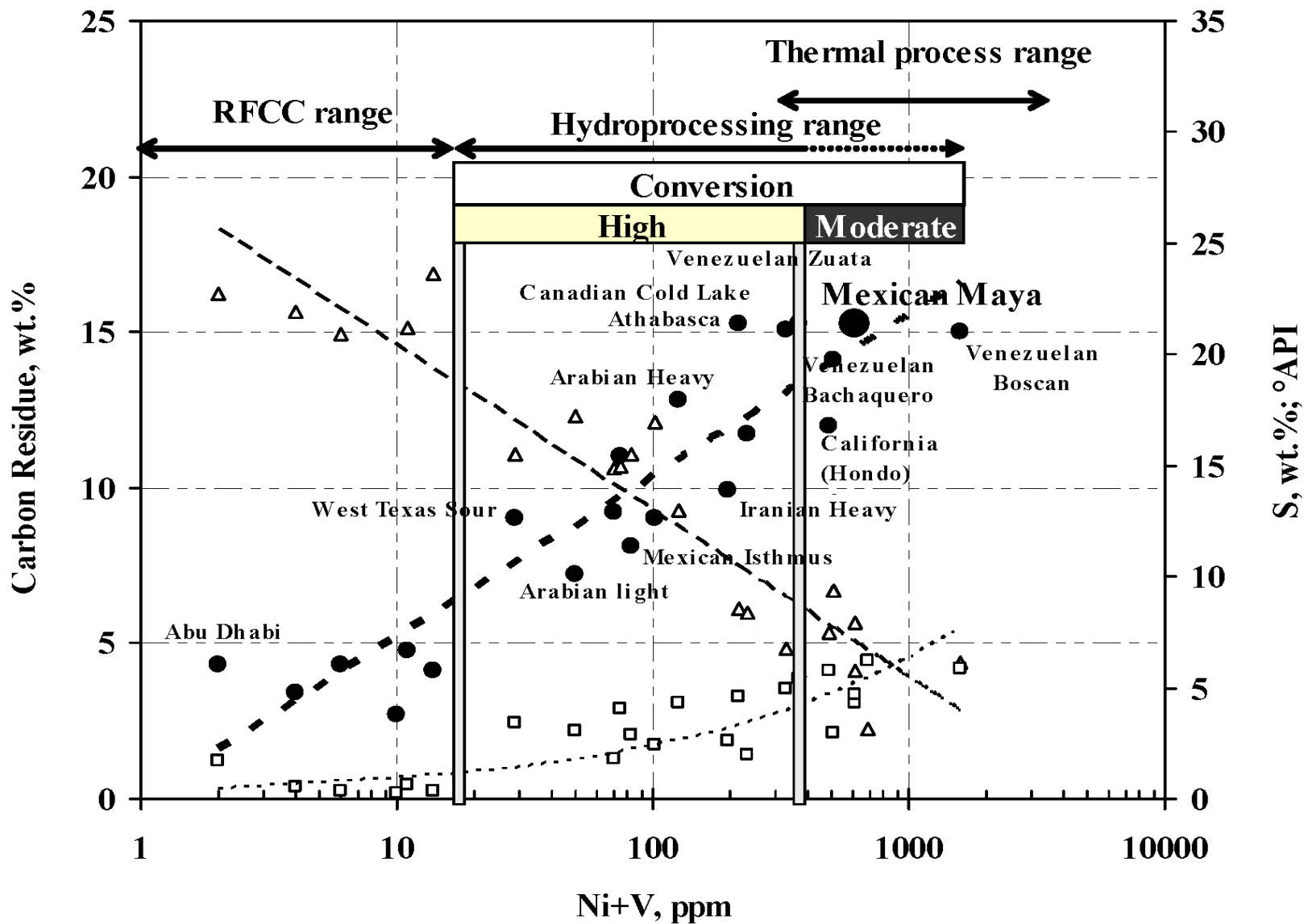


## Изменение состава тяжелой нефти в процессе крекинга

Температура, °С (30 атм.)	Вязкость, сСт	Содержание, мас.%			
		фракции н.к.-200°С	асфальтенов	масел	смола
375	515,1	4,1	8,4	71,6	15,9
410	90,8	5,9	8,2	69,7	16,2
450	3,8	39,6	2,3	40,4	17,7
<b>Исходная нефть</b>	<b>3025,4</b>	<b>1,8</b>	<b>7,0</b>	<b>60,4</b>	<b>30,8</b>

Температура, °С	Продукты, масс.%		
	Жидкий («нефть»)	Кокс	Газ
375	96,3	1,3	2,4
410	94,5	2,0	3,5
450	62,5	17,3	20,2

$$CII = \frac{\text{saturates} + \text{asphaltenes}}{\text{aromatics} + \text{resins}}$$



## **The following key topics are recommended for further research and development**

1. Viscosity reduction of partially upgraded bitumen with minimal energy input, and without producing unstable asphaltenes in the product – Alternatives to mild thermal cracking could be valuable, to reduce energy consumption and avoid changes to the stability of the asphaltenes.
2. Asphaltenes stability in thermally cracked partially upgraded bitumen is a potential fouling issue for downstream refineries, because thermally cracked asphaltenes may become unstable when blended with other crude oils in the refinery. Research on the relationship between metrics of asphaltene stability and fouling could be helpful in increasing the market acceptance of partially upgraded bitumen.
3. Olefin reduction in partially upgraded bitumen without hydrogen addition – The existing technology for olefin reduction is based on expensive hydrotreatment. Alternatives that convert or separate the olefin components without the use of hydrogen could reduce the cost of partial upgrading processes.
4. Uses for rejected asphaltenes from partial upgrading – The removal of a portion of the asphaltenes from the bitumen enhances the product quality and value, but it creates a byproduct for which markets do not exist. Research on new products from asphaltenes could provide alternatives for the use of this material.
5. Impact of quality improvement on price of partially upgraded bitumen – Partial upgrading can improve the quality of the product by reducing MCR and sulfur and increasing the fraction of distillates. The value of these improvements to refineries needs to be investigated at current crude oil prices.
6. TAN reduction in partially upgraded bitumen. Thermal processing gives a reduction in TAN by breaking down a portion of the carboxylic acids, but alternate approaches are desirable.

## **Bitumen Partial Upgrading 2018 Whitepaper Alberta Innovates**

Bill Keesom, John Gieseeman,  
Jacobs Consultancy

## **Для дальнейших исследований и разработок рекомендуются следующие ключевые темы:**

1. Снижение вязкости облагороженной тяжелой нефти (природного битума) в процессе висбрекинга без образования нестабильных асфальтенов в продукте. Стабильность асфальтенов в продуктах после термокрекинга тяжелой нефти является потенциальной проблемой для последующих процессов нефтепереработки, поскольку термически крекированные асфальтены могут стать нестабильными при смешивании с другим сырьем на НПЗ. Исследование взаимосвязи между показателями стабильности асфальтенов при их смешении может быть полезным для повышения рыночной привлекательности облагороженной тяжелой нефти.
2. Снижение содержания непредельных углеводородов в облагороженной тяжелой нефти без гидрирования. Существующие варианты снижения содержания непредельных основаны на дорогостоящей гидроконверсии. Альтернативные процессы, позволяющие преобразовать или отделить непредельные углеводороды без использования водорода, могут обеспечить снижение стоимости процессов облагораживания тяжелой нефти.
3. Использование отделенных асфальтенов в процессах облагораживания тяжелой нефти с использованием деасфальтизации. Удаление части асфальтенов из тяжелой нефти повышает качество и ценность продукта, но при этом образуется побочный асфальтеновый концентрат, для которого нет рынков сбыта. Исследования новых продуктов из асфальтенов могут обеспечить альтернативные варианты использования этого материала.
4. Снижение кислотного числа (TAN) в продуктах облагораживания тяжелой нефти. Термические процессы дают снижение TAN за счет расщепления части карбоновых кислот, но желательно использовать альтернативные подходы.

**БЛАГОДАРЮ  
ЗА ВНИМАНИЕ !**

		TATNEFT CRUDE	14-TVT-01				
			SCO	Pitch	Gas	Whole Liquid	
Total Yield	wt%	-	56.5	42.8	0.7	99.3	
Liquid Yield	vol%	-	60.7	39.8	-	100.6	
Water Content	wt%	-	0.2	0.4	-	0.3	
Density@15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.974	0.906	1.046	-	0.959	
API	°	13.8	24.7	3.8	-	16.0	
Sulfur	wt%	4.74	3.42	5.63	-	4.34	
MCR	wt%	9.80	0.87	21.1	-	9.54	
Viscosity@20°C	mPa·s	2566	21.6	-	-	594	
Distillation	-360°C	vol%	26	56	5	-	36
	-360-540°C	vol%	32	39	31	-	36
	540°C+	vol%	41	4	64	-	28
540°C+ Conversion	%	-	-	-	-	32.0	

		TATNEFT CRUDE	14-TVT-02				
			SCO	Pitch	Gas	Whole Liquid	
Total Yield	wt%	-	57.3	41.1	1.6	98.4	
Liquid Yield	vol%	-	62.2	37.8	-	100.0	
Water Content	wt%	-	0.2	0.7	-	0.4	
Density@15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.974	0.897	1.060	-	0.950	
API	°	13.8	26.2	2.0	-	17.5	
Sulfur	wt%	4.74	3.30	5.48	-	4.14	
MCR	wt%	9.80	0.41	22.7	-	9.56	
Viscosity@20°C	mPa·s	2566	13.1	-	-	302	
Distillation	-360°C	vol%	26	59	6	-	39
	-360-540°C	vol%	32	37	33	-	35
	540°C+	vol%	41	4	61	-	25
540°C+ Conversion	%	-	-	-	-	38.3	

# Моделирование процессов облагораживания тяжелой нефти

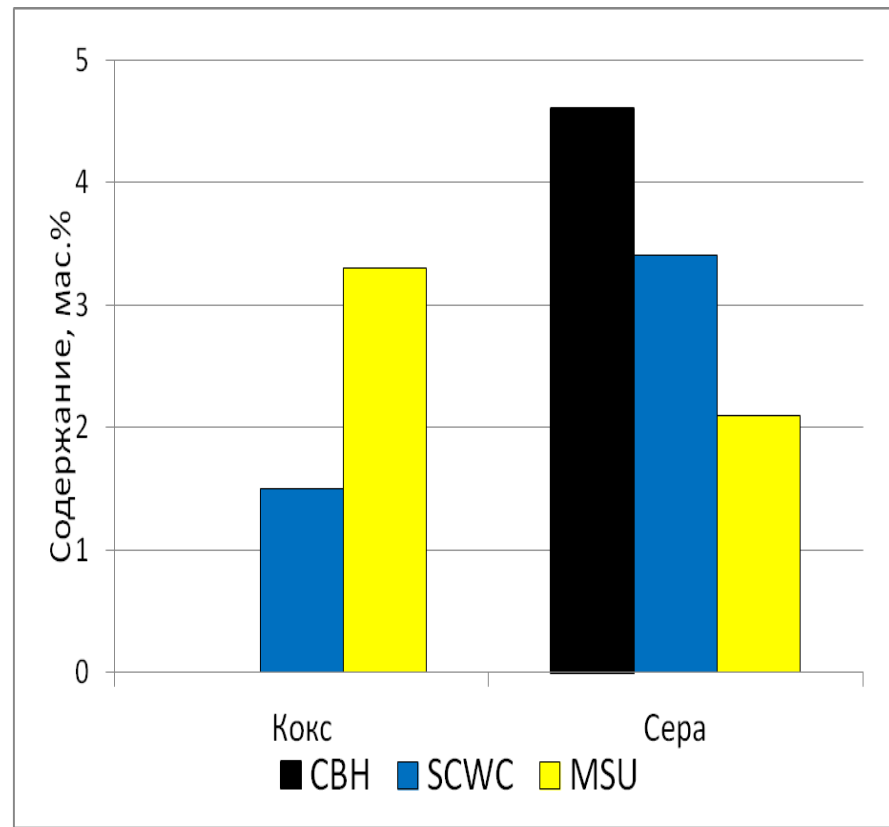
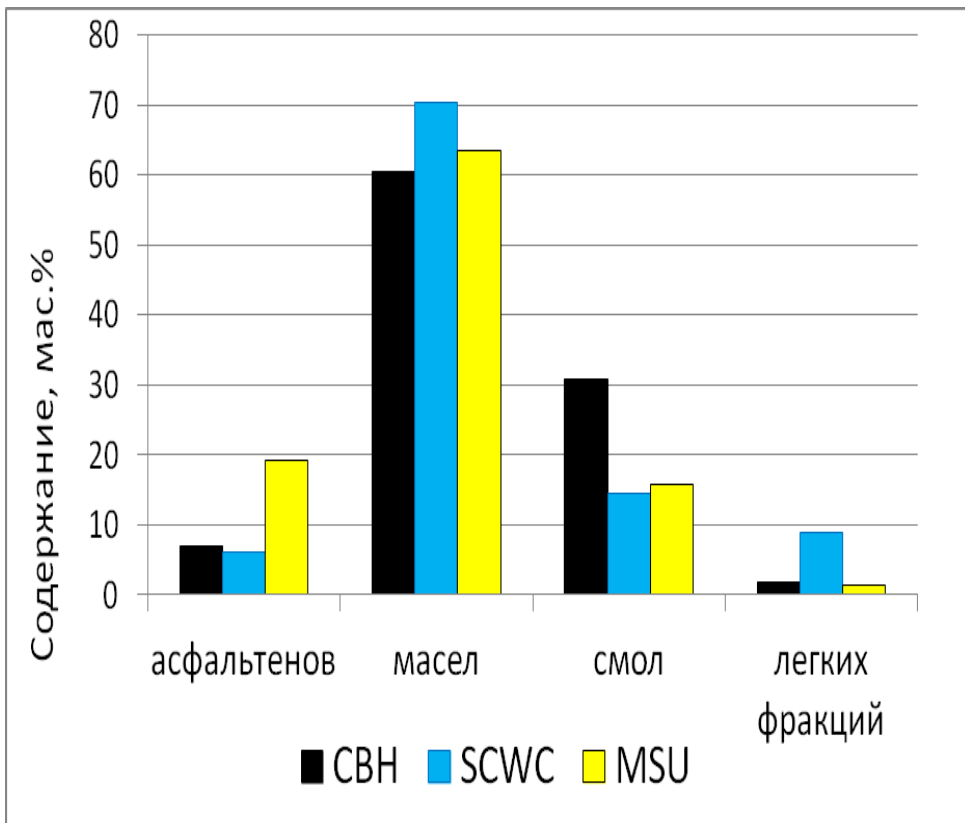


## Изменение состава и свойств СВН в процессе термолиза

Температура, °С (30 атм.)	Вязкость, сСт	Содержание, мас.%			
		фракции н.к.-200°С	асфальтенов	масел	смола
375	515,1	4,1	8,4	71,6	15,9
410	90,8	5,9	8,2	69,7	16,2
450	3,8	39,6	2,3	40,4	17,7
<b>Исх. СВН</b>	<b>3025,4</b>	<b>1,8</b>	<b>7,0</b>	<b>60,4</b>	<b>30,8</b>

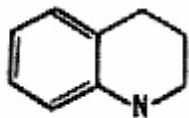
Температура, °С	Продукты, масс.%		
	Жидкий («нефть»)	Кокс	Газ
375	96,3	1,3	2,4
410	94,5	2,0	3,5
450	62,5	17,3	20,2



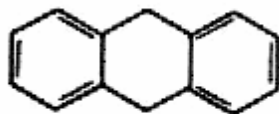


Термолиз СВН с применением донора водорода в количестве до 5 мас.% на нефть позволяет получить жидкий продукт с вязкостью 60-100 сСт и максимальным выходом.

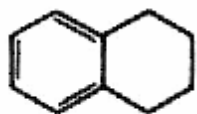
## Доноры водорода в нефтяных фракциях



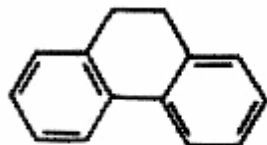
1,2,3,4-THQ



9,10-DHA

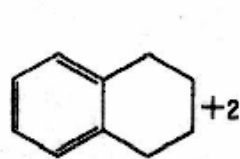


Tetralin

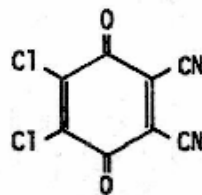


9,10-DHP

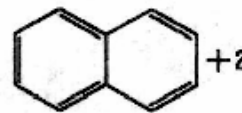
## Оценка различных фракций в качестве доноров водорода



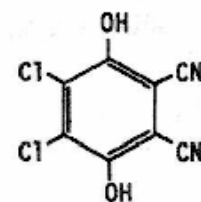
Tetralin



DDQ



Naphthalene



DDQ-H<sub>2</sub>

## термокрекинг СВН в реакторе высокого давления проточного типа

- расход сырья: 2 мл/мин;
- температура 420<sup>0</sup>С;
- давление: 30 атм.
- дозировка доноров водорода: 2,5, 5 и 10%.

### СВН (сентябрь 2016 г.)

Плотность, при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с, 20 <sup>0</sup> С	Содержание, мас.%							
		н.к.- 200 <sup>0</sup> С	асфальтенов	смола	масел	парафинов	S	V	Ni
0,955	8764	2,8	7,1	32,5	53,7	3,9	4,6	0,025	0,0029

Дистилляты гидрокрекинга АО «ТАНЕКО»	Алканы ( <i>н-алканы</i> )	Циклоалканы	Арены
Бензин	53,7 (18,6)	44,3	1,4
Керосин	41,0 (11,5)	43,9	0,4

Нефть НГДУ «Нурлатнефть»	Содержание, мас. %				
	н.к.-200 <sup>0</sup> С	асфальтенов	смола	масел	серы
	11,0	6,8	24,7	57,5	4,1

В соответствии с общей схемой классификации нефтей и природных битумов, принятой на XII Международном Нефтяном Конгрессе (Хьюстон США 1987г.):

- легкие  $<0,870 \text{ г/см}^3$ ;
- средние  $0,870-0,920 \text{ г/см}^3$ ;
- **тяжелые  $0,920-1,000 \text{ г/см}^3$ ;**
- **сверхтяжелые  $>1,000 \text{ г/см}^3$  при вязкости  $<10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ;**
- **природные битумы  $>1,000 \text{ г/см}^3$  при вязкости  $>10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .**

Согласно технологической классификации за рубежом:

- легкая  $0,650-0,870 \text{ г/см}^3$ ;
- средняя  $0,871-0,910 \text{ г/см}^3$ ;
- **тяжелая  $0,911-1,050 \text{ г/см}^3$ .**

В РФ основным источником информации о ресурсной базе тяжелых нефтей является документ - «Государственные балансы запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2006 г. Нефть» по которому **тяжелые нефти  $>0,900 \text{ г/см}^3$  при вязкости  $<1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ;**

Согласно налоговому кодексу РФ, с введением дифференцированного налогообложения на добычу полезных ископаемых (НДПИ), предложена следующая классификация:

- к тяжелым (высоковязким) нефти с вязкостью в пластовых условиях  **$200-10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ;**
- к сверхвысоковязким (СВН) нефти с вязкостью в пластовых условиях  **$>10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .**