

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202091872** (13) **A2**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2020.11.30**

(51) Int. Cl. **C10L 1/10** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2015.12.03**

---

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА**

---

(31) **62/087,148; 62/087,164**

(72) Изобретатель:

(32) **2014.12.03**

**Перес-Кордова Рамон (US)**

(33) **US**

(62) **201791207; 2015.12.03**

(74) Представитель:

(71) Заявитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

**РЭШЕНЛ ЭНЕРДЖИ АНД  
ИНВАЙРОНМЕНТ КОМПАНИ (US)**

---

(57) Способ включает нагревание смеси тяжелой нефти ( $API < 22,3$ ), воды и каталитических частиц в реакторе с целью получения паровой фазы пиролизата, конденсирующейся с образованием более легкой нефтяной фазы, чем тяжелая нефть. Исходная смесь может содержать 100 вес.ч. тяжелой нефти, от 5 до 100 вес.ч. воды и от 1 до 20 вес.ч. твердых каталитических частиц, которые могут включать оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы на минеральном носителе. Кроме того, устройство для обработки тяжелой нефти включает зону смешивания для приготовления эмульсии, линию перекачки в зону пиролиза; и систему управления для зоны пиролиза. Кроме того, способ включает закачивание пиролизата в составе текучей среды обработки приствольной зоны в нагнетательную скважину.

**A2**

**202091872**

**202091872**

**A2**

**СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА**

## ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящей заявкой испрашивается приоритет по отношению к поданным ранее тем же автором Предварительным заявкам на патент США № 62/087148, поданной 3 декабря 2014 г., и 62/087164, поданной 3 декабря 2014 г., во всей полноте включаемым в настоящий документ путем ссылки.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Тяжелая сырая нефть (или просто тяжелая нефть), включая сверхтяжелую сырую нефть (или просто сверхтяжелую нефть) и битум, представляет собой нефть, которая не может просто течь к добывающим скважинам при нормальных пластовых условиях из-за высокой вязкости. В настоящем контексте тяжелая нефть представляет собой любую нефть с плотностью в градусах Американского нефтяного института (API) менее 22,3° (удельная плотность более 0,920), а сверхтяжелая нефть характеризуется плотностью в градусах API менее 10° (удельная плотность более 1,0), включая отработанные масла, сверхтяжелую нефть и битум. Сверхтяжелую нефть с вязкостью более 10 Па·с (10000 сП) часто называют битумом, например, природным битумом из нефтяных и битуминозных песков. Тяжелая нефть обычно содержит относительно высокую долю высокомолекулярных (60 атомов углерода или более) непарафиновых углеводородов, которые могут включать или могут не включать большое количество смол и/или асфальтенов. Отработанное масло включает буровые жидкости на нефтяной основе и субстраты бурения, картерное масло, машинное масло, водогрязевой отстой, технологические эмульсии и т.п.

Почти 70% современных мировых запасов нефти образуют тяжелые и сверхтяжелые нефти. Распространенными, но сложными и/или неэффективными способами добычи тяжелой нефти из пласта являются добыча холодной тяжелой нефти с песком (cold heavy oil production with sand - CHOPS), гравитационное дренирование при закачке пара (steam assisted gravity drainage - SAGD), закачка водяного пара, сочетание вертикальной подачи воздуха и

горизонтальной скважины (toe-to-heel air injection - THAI), применение модификаторов вязкости, циклическая закачка растворителя (cyclic solvent injection - CSI), извлечение растворителями в парообразном состоянии (vapor extraction - VAREX), циклическая добыча с непрерывной закачкой растворителя (cyclic production with continuous solvent injection - CPCSI) и др., которые достигают только временных физических изменений; а также при открытой добыче, когда тяжелая нефть содержит большое количество песка. Некоторые варианты включают закачку одной или нескольких текучих сред обработки пристволенной зоны, иногда с подводом тепла, в нагнетательную скважину, расположенную вблизи одной или нескольких добывающих скважин, при этом, поток из нагнетательной скважины в добывающую скважину приводит к высвобождению углеводородов в подземном пласте. Экономические факторы, как правило, заставляют искать эффективные текучие среды и способы обработки пристволенной зоны и использовать относительно недорогие материалы. Общей проблемой является то, что не все компоненты сырой нефти, например, асфальтены, растворимы в текучей среде обработки пристволенной зоны, они могут осаждаться из пластового флюида и снижать проницаемость продуктивного пласта.

Физическая природа тяжелых нефтей и отработанных масел также затрудняет их использование. Такие свойства, как температура воспламенения, вязкость, более низкая температура потери текучести, удельная плотность, содержание ароматических соединений и/или содержание функциональных групп могут сделать добытую нефть непригодной и/или создающей проблемы для различных вариантов конечного применения. Технология или технологическое оборудование, используемые для добычи и/или переработки нефти, могут требовать избыточных количеств энергии, длительного времени обработки, крупных единиц оборудования, которые непросто транспортировать на технологический участок, избыточных капиталовложений в нерентабельное оборудование или влечь за собой избыточные эксплуатационные риски или другие потенциальные опасности, и все это представляет собой сложные задачи. Другие ограничения включают качество получаемой нефти, которая может

быть непригодной для транспортировки по трубопроводу без существенной обработки, такой как переработка или разбавление. Предпринимались многочисленные попытки извлечения или удаления пригодной нефти из тяжелых нефтей и отработанных масел, но успех их был ограниченным. В промышленности имеется давно испытываемая потребность рассмотрения проблемы количества пригодной добываемой нефти, которое может быть очень низким по сравнению с общим количеством добываемой и/или перерабатываемой тяжелой нефти.

Например, многие способы переработки нефти функционируют при высоком давлении, например, более, примерно, 10 или 20 атм (примерно, 150 или 300 psig (фунтов на кв. дюйм)), могут требовать использования специализированных и/или дорогостоящих катализаторов, которые могут нуждаться в извлечении и регенерации; и/или также могут требовать отдельной технологической установки для подведения водорода для процесса переработки.

Имеется потребность в эффективных способах и устройствах переработки тяжелой нефти, которые были бы экологичными, функционировали при низком давлении и/или с недорогим катализатором и/или без добавления водорода и/или с высокой степенью извлечения переработанной нефти.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение направлено на способ и устройство для обработки тяжелой нефти, включая тяжелую сырую нефть, отработанное масло, субстраты на нефтяной основе и т.п. Способы, соответствующие описываемым в настоящем документе вариантам осуществления, включают способ каталитического пиролиза, посредством которого снижается температура кипения или углеродное число тяжелой нефти, например, тяжелая нефть может быть преобразована в нефть средней плотности (плотность в градусах API (далее «плотность API») от 22,3 до 31,1° (удельная плотность от 0,87 до 0,92)) или легкую нефть (плотность API более 31,1° (удельная плотность менее 0,87)). Таким образом, настоящее изобретение направлено на способы каталитического

пиролиза, применяемое для них оборудование и использование нефтепродуктов каталитического пиролиза, получаемых этими способами. Они отличаются от традиционных способов пиролиза, в которых значительная часть жидких углеводородов, обычно, может быть преобразована в неконденсирующиеся углеводороды, включающие от 1 до 4 атомов углерода, монооксид углерода (CO) и/или диоксид углерода (CO<sub>2</sub>).

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает подачу в реактор исходной смеси, содержащей 100 вес. частей тяжелой нефти (API<22,3, предпочтительно, API<20), примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц, содержащих минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; и нагревание исходной смеси в реакторе при температуре, давлении и в течение периода времени, которых достаточно для получения на выходе из реактора паровой фазы пиролизата, способной конденсироваться с образованием более легкой, чем тяжелая нефть, нефтяной фазы. В предпочтительном варианте осуществления изобретения твердый катализатор включает термически обработанный буровой шлам на нефтяной основе (oil based drill cuttings - OBDC) или материалы, подобные OBDC по своим каталитическим свойствам. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ может быть реализован при низком давлении в реакторе, например, от и без добавления водорода извне, в противоположность способам переработки известного уровня техники, для которых характерно использование специализированных катализаторов, необходимость добавления в реактор водорода и использование намного более высокого давления.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает закачку содержащей пиролизат текучей среды обработки пристволенной зоны в нагнетательную скважину при температуре, давлении и в количестве, которых достаточно для получения потока углеводородов, особенно тяжелой нефти (API<22,3, предпочтительно, API<20), в пласте от нагнетательной скважины. В некоторых вариантах осуществления изобретения

текучая среда обработки приствольной зоны содержит паровую фазу пиролизата, которая может быть закачана горячей, по существу, без охлаждения и/или перед закачкой сжата. В некоторых вариантах осуществления изобретения текучая среда обработки приствольной зоны содержит пар и/или газообразные продукты горения паровой фазы пиролизата. В некоторых вариантах осуществления изобретения пиролизат извлекают из паровой фазы пиролизата и закачивают в виде жидкости и/или пара в нагнетательную скважину. В некоторых вариантах осуществления изобретения текучая среда обработки приствольной зоны, по существу, не содержит неконденсирующихся газов. В некоторых вариантах осуществления изобретения асфальтены, особенно встречающиеся в пласте, более растворимы в пиролизате, чем в тяжелой нефти резервуара.

В одном из вариантов осуществления изобретения устройство включает источник тяжелой нефти ( $API < 22,3$ , предпочтительно,  $API < 20$ ), источник воды, источник каталитических частиц, при этом, каталитические частицы содержат минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы, зону смешивания для соединения 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц и получения исходной смеси, содержащей эмульсию, например, эмульсию низкой вязкости, линию перекачки для подачи эмульсии из зоны смешивания в зону пиролиза, источник топочного газа для подачи топочного газа с целью нагревания зоны пиролиза, систему управления для поддержания в зоне пиролиза температуры, давления и времени пребывания с целью получения паровой фазы пиролизата и паровую линию для приема паровой фазы пиролизата из зоны пиролиза.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг. 1 представлена принципиальная схема способа производства катализатора в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 2 представлена принципиальная схема другого способа производства катализатора в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 3 представлена принципиальная схема способа

производства исходной смеси в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 4 представлена принципиальная схема переработки тяжелой нефти в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 5 представлено поперечное сечение реактора пиролиза с косвенным нагревом в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 6 представлен вид сверху реактора пиролиза, показанного на фиг. 5;

На фиг. 7 представлена принципиальная схема другого способа, соответствующего одному из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 8 представлена принципиальная схема еще одного способа, соответствующего одному из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 9 представлена принципиальная схема еще одного способа, соответствующего одному из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 10 представлена принципиальная схема другого способа, в котором исходную смесь нагревают напрямую топочными газами в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения;

На фиг. 11 представлена технологическая схема способа добычи нефти в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 12 представлена хроматограмма, полученная методом газовой хроматографии-массовой спектрометрии (Gas Chromatography-Mass Spectrometry GC/MS) исходной сырой нефти, как описано в разделе Примеры далее;

На фиг. 13 представлена GC/MS хроматограмма продукта пиролиза той же тяжелой сырой нефти, полученного из смеси с водой в Испытании 1 раздела Примеры, приведенного ниже;

На фиг. 14 представлена GC/MS хроматограмма продукта каталитического пиролиза той же тяжелой сырой нефти, полученного из смеси с каталитическими частицами и водой в Испытании 3

раздела Примеры, приведенного ниже; и

На фиг. 15 представлены рабочие условия способа пиролиза, описываемые в разделе Примеры, приведенном ниже, соответствующие вариантам осуществления настоящего изобретения.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Во всем описании, включая формулу изобретения, следующие термины имеют указанное значение. В контексте описания и формулы изобретения «около» включает значение «при». Термин «и/или» означает и включение случая «и», и исключение случая «или», тогда как «и или» означает только включение случая «и», и эти термины используются в настоящем документе для краткости. Например, компонент, включающий «А и/или В», может включать только А, только В или и А, и В; тогда как компонент, включающий «А и или В», может включать только А или и А, и В.

Все количества в процентах выражены в весовых процентах (% вес.) относительно общего веса определенного потока или имеющейся композиции, если не указано иное. Все количества в весовых частях приведены относительно 100 вес. частей тяжелой нефти с поправкой на воду и/или твердую фазу в образце нефти (чистая нефть), если не указано иное. Весовые части воды включают добавленную воду, а также воду, присутствующую в тяжелой нефти.

Комнатная температура составляет 25°C, атмосферное давление равно 101,325 кПа, если не указано иное.

В контексте настоящего документа API означает плотность в градусах Американского нефтяного института, которые являются мерой плотности нефтепродукта при 15,6°C (60°F) по сравнению с водой при 4°C и определяются в соответствии с ASTM D1298 или ASTM D4052, если не указано иное. Соотношение между плотностью API и удельной плотностью (s.g.) следующее: плотность API=(141,5/s.g.) -131,5.

В контексте настоящего документа вязкость определяют при 30°C и 100 с<sup>-1</sup> или, если вязкость нельзя определить при 30°C, вязкость измеряют при более высоких температурах и экстраполируют к 30°C при помощи экспоненциального уравнения.

В контексте настоящего документа термин «асфальтены» означает соединения, состоящие, преимущественно, из углерода, водорода, азота, кислорода и серы, которые, однако, могут включать следовые количества ванадия, никеля или других металлов. Обычно асфальтены характеризуются отношением C:H от, приблизительно, 1:1,1 до, примерно, 1:1,5 в зависимости от источника. В рабочем порядке асфальтены определяют как нерастворимый в н-гептане ( $C_7H_{16}$ ), растворимый в толуоле ( $C_6H_5CH_3$ ) компонент углеродистого материала, такого как сырая нефть, битум или уголь. Обычно асфальтены характеризуются молекулярно-массовым распределением в диапазоне от, примерно, 400 г/моль до, примерно, 1500 г/моль.

В настоящем контексте при указании содержания кислорода в парообразном выходящем потоке подразумевается, что содержание кислорода соответствует объемному процентному содержанию (% об) двухатомного кислорода,  $O_2$ . Пар, который, по существу, не содержит кислород, характеризуется концентрацией двухатомного кислорода менее, примерно, 0,1% об.

В настоящем контексте термин «твердая частица» означает частицу, наибольший размер которой менее 10 мм, обычно, менее 1 мм, и наименьший размер менее 10 мкм, обычно, менее 1 мкм. «Тонкодисперсные частицы» определяются как твердый материал, характеризующийся размером и массой, которые делают возможным захватывание этого материала паровой фазой процесса термодесорбции, как описано в настоящем документе, например, менее 1 мкм.

В настоящем контексте термин «глина» означает мелкозернистый материал, содержащий один или несколько глинистых минералов, т.е., минералов группы каолина, группы смектита, группы иллита или группы хлорита, или глин других типов, характеризующихся соотношением пластин тетраэдрического силиката и октаэдрического гидроксида 2:1. Термин «обработанная кислотой глина» относится к глине, прошедшей обработку путем приведения в контакт с сильной минеральной кислотой с целью расслоения или «пептизации» структуры глины и адсорбции кислоты на одной из или обеих - внешней и внутренней - поверхностях структуры глины.

В настоящем контексте термин «полевошпатные минералы» относится к каркасным силикатам, включая калиевый полевой шпат (К-шпат), альбит, анортит и различные твердые растворы этих конечных членов. Соответственно, в вариантах осуществления изобретения твердый катализатор может включать щелочной полевой шпат, бариевый полевой шпат, плагиоклаз (плагиоклазовы й полевой шпат) и т.п. Пригодные щелочные полевые шпаты включают ортоклаз, санидин, микроклин, анортоклаз и т.п. Пригодные плагиоклазовые полевые шпаты включают альбит, олигоклаз, андезин, лабрадорит, битовнит, анортит и т.п. Пригодные бариевые полевые шпаты включают цельзиан и гиалофан и т.п.

В настоящем контексте загрязненная нефтью твердая фаза может включать буровой шлам, полученный при бурении и других операциях, в которых используется текучая среда обработки приствольной зоны на нефтяной основе и/или в которых используется текучая среда обработки приствольной зоны, содержащая нефть, или который содержит нефть, например, загрязнен нефтью в результате операции бурения. Термины «субстрат на нефтяной основе» и «нефтеносный субстрат» используются взаимозаменяемо. Точно так же, термины «буровой шлам на нефтяной основе» и «нефтеносный буровой шлам» используются взаимозаменяемо. Также следует понимать, что твердая фаза, «загрязненная» нефтью, пригодная для использования в настоящем контексте, может быть получена как побочный продукт другой операции или может быть намеренно произведена путем соединения известных материалов перед обработкой с целью получения твердого катализатора, описываемого в данном документе. Следовательно, термин «загрязненный нефтью» относится к присутствию нефти, а не к тому, является ли субстрат побочным продуктом или произведен намеренно.

Термин «нефтепродукт каталитического пиролиза» относится к нефти, обработанной в соответствии с описываемыми в данном документе вариантами осуществления изобретения, обладающей пониженной вязкостью относительно тяжелой нефти, из которой она была произведена. В настоящем контексте нефтепродукты каталитического пиролиза, произведенные в соответствии с

описываемыми в данном документе вариантами осуществления изобретения, характеризуются плотностью API более, примерно, 22,3.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ включает подачу в реактор исходной смеси, содержащей 100 вес. частей тяжелой нефти ( $API < 22,3$ ), примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц, содержащих минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; и нагревание исходной смеси в реакторе при температуре, давлении и в течение периода времени, которых достаточно для получения на выходе из реактора паровой фазы пиролизата, способной конденсироваться с образованием более легкой, чем тяжелая нефть, нефтяной фазы.

В вариантах осуществления изобретения абсолютное давление в реакторе составляет величину от давления ниже атмосферного или, примерно, атмосферного до, примерно, 20 атм, предпочтительно, до, примерно, 10 атм или до, примерно, 5 атм или до, примерно, 3 атм или до, примерно, 2 атм или до, примерно, 1,5 атм (7-8 psig), и температура пиролизата на выходе из реактора составляет более 150°C или более 200°C или более 400°C или до, примерно, 500°C или до, примерно, 600°C или до, примерно, 700°C.

В вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают частицы, выведенные из процесса термодесорбции, в котором загрязненный нефтью субстрат, содержащий поддающийся пептизации матричный компонент, выбранный из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, был приведен в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата, а пептизат смешан с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более 200°C с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы, из которой извлекают каталитические частицы.

В вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает приведение загрязненного нефтью субстрата, содержащего поддающийся пептизации матричный компонент, выбранный из

вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата; смешивание пептизата с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более 200°C с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы; извлечение твердой фазы из легкой фазы, плотной фазы или их сочетания; и введение извлеченной твердой фазы в качестве каталитических частиц в исходную смесь, подаваемую в реактор.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы или их компонент подвергнуты обработке кислотой. В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы или их компонент (который может быть тем же самым или отличным от обработанного кислотой компонента) подвергнуты термической обработке при температуре более 200°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает приведение пре-каталитического материала в контакт с кислотным реагентом с целью кислотной обработки пре-каталитического материала и введение обработанного кислотой материала в каталитические частицы. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает термическую активацию пре-каталитического материала (который может быть тем же самым (до или после кислотной активации) или отличным от обработанного кислотой материала) при температуре более 200°C и введение прошедшего термическую обработку материала в каталитические частицы.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают сульфат кальция, сульфат бария, карбонат кальция или их сочетание.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают полевошпатный минерал, кварц или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают плагиоклазовый полевой шпат, содержащий среднюю молярную фракцию альбита, по меньшей мере, 0,65 и имеющий общий состав, соответствующий формуле  $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}$

$Ab)Al_{(1+Ab)}Si_{(3-Ab)}O_8$ , в которой  $Ab$  означает число от 0,65 до 1,0, соответствующее средней фракции альбита в полевом шпате.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают глину, такую как бентонит.

В некоторых вариантах осуществления изобретения металл включает железо, свинец, цинк или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления изобретения металл включает переходный металл, такой как железо, кобальт, никель и т.п. В некоторых вариантах осуществления изобретения металл включает железо (III).

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь включает от, примерно, 20 до, примерно, 50 вес. частей воды и от, примерно, 5 до, примерно, 10 вес. частей каталитических частиц.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ включает, сначала, смешивание тяжелой нефти и каталитических частиц и, затем, смешивание воды со смесью тяжелой нефти и каталитических частиц с получением исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает подачу (например, перекачку насосом) исходной смеси по линии в реактор. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь включает эмульсию, характеризующуюся электрической стабильностью более 1600 В при измерении в соответствии с API 13B-2 при 130°C (предпочтительно, более 1700 В, 1800 В, 1900 В или 2000 В). В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь включает эмульсию, характеризующуюся кажущейся вязкостью при 30°C и 100 с<sup>-1</sup>, по меньшей мере, на 30% меньше, чем тяжелая нефть сама по себе.

В некоторых вариантах осуществления изобретения нагревание исходной смеси включает пропускание исходной смеси во взаимоотношении теплообмена с топочным газом, например, пропускание исходной смеси во взаимоотношении косвенного теплообмена с нагревающей средой, подаваемой с температурой на входе от, примерно, 600°C до, примерно, 1200°C; или пропускание исходной смеси во взаимоотношении прямого теплообмена с топочным

газом, содержащим менее, примерно, 1% об. молекулярного кислорода и имеющим температуру на входе от, примерно, 300°C до, примерно, 1200°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ включает инжектирование исходной смеси в реактор, например, с использованием распылительного сопла, а в некоторых вариантах осуществления изобретения инжектирование осуществляют в поток топочного газа или другого горячего газа с прямым теплообменом с целью стимулирования быстрого нагревания и перемешивания, например, противоточно распыляют навстречу поступающему потоку топочного газа. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходную смесь распыляют вниз в реактор, чтобы остатки и твердая фаза накапливались в нижней части реактора, например, инжектируют навстречу восходящему потоку горячего газа, такого как топочный газ, а в некоторых вариантах осуществления изобретения накопившуюся твердую фазу периодически или непрерывно удаляют из реактора.

В некоторых вариантах осуществления изобретения паровая фаза пиролизата включает конденсат, при охлаждении характеризующийся общей плотностью API более 20° или более 22,3°. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ дополнительно включает охлаждение паровой фазы пиролизата с образованием конденсата и сбор конденсата, при этом, конденсат характеризуется общей плотностью API более 20° или более 22,3°.

В некоторых вариантах осуществления изобретения паровая фаза пиролизата содержит углеводороды в количестве, извлекаемом путем конденсации при 30°C, по меньшей мере, около 70 вес. частей (предпочтительно, 80 вес. частей, более предпочтительно, 90 вес. частей) на 100 вес. частей тяжелой нефти в исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения паровая фаза пиролизата содержит менее 5% об. неконденсирующихся (30°C) газообразных углеводородов относительно общего объема углеводородов в паровой фазе пиролизата (на сухое вещество).

В некоторых вариантах осуществления изобретения устройство для обработки тяжелой нефти включает источник тяжелой нефти (API < 22,3, предпочтительно, API < 20); источник воды; источник

каталитических частиц, при этом, каталитические частицы содержат минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; зону смешивания для соединения 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно, от 5 до 100 вес. частей воды (предпочтительно, от 20 до 50 вес. частей воды) и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц (предпочтительно, от 5 до 10 вес. частей твердых каталитических частиц) и получения исходной смеси, содержащей эмульсию; линию перекачки для подачи эмульсии из зоны смешивания в зону пиролиза; источник топочного газа для подачи топочного газа с целью нагревания зоны пиролиза; систему управления для поддержания в зоне пиролиза температуры, давления и времени пребывания с целью получения паровой фазы пиролизата; и паровую линию для приема паровой фазы пиролизата из зоны пиролиза. В некоторых вариантах осуществления изобретения топочный газ содержит менее, примерно, 1% об. молекулярного кислорода и/или имеет температуру от, примерно, 300°C до, примерно, 1200°C.

В некоторых вариантах осуществления изобретения устройство включает сопло для инжектирования исходной смеси в зону пиролиза, например, для распыления исходной смеси в горячем топочном газе. В некоторых вариантах осуществления изобретения сопло направлено против потока топочного газа, например, с целью распыления вниз против восходящего потока топочного газа, подаваемого в нижний конец реакционного резервуара с зоной пиролиза, например, через выпуск газа в боковой или нижней стенке реактора. В некоторых вариантах осуществления изобретения устройство включает зону сбора твердой фазы, находящуюся внутри или ниже зоны пиролиза, например, на дне реакционного резервуара с зоной пиролиза, и может дополнительно включать выпускное отверстие для непрерывного или периодического удаления твердой фазы, например, с использованием вращающегося клапана в выпускном отверстии.

В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть включает тяжелую сырую нефть, сверхтяжелую сырую нефть, гудрон, шлам, донные остатки, отработанные смазочные масла,

буровой шлам на нефтяной основе, использованное картерное масло, нефть, извлеченную из бурового шлама на нефтяной основе, или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть характеризуется плотностью API менее 22,3° или менее 20° API или менее 10° API. В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть характеризуется вязкостью 1000 сП или менее или от 1000 до 10000 сП или более 10000 сП или более 20000 сП или более 30000 сП или более 40000 сП или более 50000 сП.

В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть перед обработкой может быть подвергнута предварительной обработке или промывке. В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть может быть промыта любым сочетанием воды, кислот, оснований и/или т.п. Например, тяжелая нефть может быть промыта минеральной кислотой, например, приведена в контакт с минеральной кислотой, такой как серная кислота, отделена, а затем декантирована с последующей промывкой водой, после чего подвергнута обработке в соответствии с описываемыми в настоящем документе вариантами осуществления изобретения. В некоторых вариантах осуществления изобретения подвергнутая обработке тяжелая нефть не нуждается в обезвоживании или обессоливании и может быть использована с различным содержанием водных и/или неорганических загрязнителей. Наличие какого-либо количества воды, например, означает, что нужно добавить меньше воды для получения исходной смеси с заданным отношением вода:нефть. Соли и минералы, которые могут присутствовать в сырой нефти, по-видимому, не оказывают отрицательного влияния на результаты. Этим вариантам осуществления, в частности, свойственно преимущество, заключающееся в пригодности для обработки отработанных эмульсий или таких эмульсий, как грат, которые трудно разрушить. Учитывая, что в промышленности делают все возможное, чтобы разделить эмульсии на чистые масляную и водную фазы, подача таких эмульсий в составе исходной смеси в реактор на переработку позволяет вообще исключить необходимость разрушения таких эмульсий.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает множество твердых частиц. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердые частицы включают матричный компонент, выбранный из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов и продуктов их реакции с кислотой. В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы, предпочтительно, металла 8-10 группы (ранее группы VIII).

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает кварц, полевошпатные минералы, плагиоклазовые полевошпатные минералы, бентонит, барит или их сочетания. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает альбит. Пригодные щелочные полевые шпаты включают ортоклаз, санидин, микроклин, анортоклаз и т.п. Пригодные плагиоклазовые полевые шпаты включают альбит, олигоклаз, андезин, лабрадорит, битовнит, анортит и т.п. Пригодные бариевые полевые шпаты включают цельзиан и гиалофан и т.п.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор может включать от, примерно, 1 части на миллион до 5% вес. кадмия, хрома, меди, кобальта, железа, свинца, молибдена, никеля, серебра, ванадия, цинка или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает, примерно, от 1 части на миллион до 5% вес. соединения металла формулы  $MX_b$ , в которой M означает железо, свинец или цинк; каждый X независимо от других означает фтор, хлор, бром или йодид; и b равно 2 или 3; льюисовской кислоты; минеральной кислоты или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает, примерно, от 1 части на миллион до 5% вес. соединения металла формулы  $MX_b$ , в которой M означает металл группы 8-10, такой как железо, кобальт или никель, предпочтительно, железо; каждый X независимо от других означает анионную группу, такую как галогенид (фторид, хлорид, бромид или йодид), нитрат, сульфат, ацетат, карбонат, цитрат, цианид, нитрит, фосфат и т.п., включая

их сочетания, такие как хлорид и нитрат; и  $b$  равно 2 или 3, предпочтительно, 3.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор включает кварцевые или полевошпатные минералы, содержащие от, примерно, 1 до, примерно, 3% вес. железа. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор может дополнительно содержать галогениды, например, фториды, бромиды, хлориды и/или йодиды, и/или присутствующие галогениды могут состоять, по существу, из хлоридов.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор, по существу, не содержит кадмий, серебро, олово и/или висмут. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор содержит менее, примерно, 10 частей на миллион кадмия, серебра, олова и/или висмута, если они присутствуют.

В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор и/или какой-либо его компонент приготовлен в соответствии со способом 10, поясняемым на фиг. 1. В способе 10 пре-каталитический материал 12 подвергают обработке в ходе операции 14, например, обработке кислотой в ходе операции 16 путем приведения в контакт с кислотным реагентом 18 и/или термической обработке в ходе операции 20 путем подведения источника тепла 22 с целью получения каталитического материала 24. Каталитический материал 24 может представлять собой каталитические частицы, используемые непосредственно после получения в любом из вариантов осуществления пиролиза, описанных в настоящем документе, или может быть, необязательно, подвергнут дополнительной обработке перед использованием в вариантах осуществления пиролиза и/или может представлять собой каталитический компонент, такой как, например, обработанный кислотой и/или термически обработанный носитель или металл, произведенный отдельно и соединенный на последующей стадии с другими каталитическими компонентами.

Активацию 16 кислотой, как правило, проводят путем приведения, необязательно, высушенного пре-каталитического материала в контакт с кислотным реагентом, например, минеральной

кислотой, с целью замещения, по меньшей мере, некоторых катионов на  $H^+$  и, необязательно, промывки водой и/или рассолом с целью удаления избытка кислотного реагента и/или солей присоединения к нему основания. Если нужно, обработанный кислотой материал может быть подвергнут термической обработке в ходе операции 20 и/или термически обработанный материал может быть подвергнут обработке кислотой в ходе операции 16 или, необязательно, снова подвергнут термической обработке в ходе повторной операции 20.

Термическая активация 20 включает нагревание пре-каталитического материала до температуры более  $100^{\circ}C$ , например, от  $150^{\circ}C$  или от  $200^{\circ}C$  или от  $400^{\circ}C$  до  $600^{\circ}C$  или до  $800^{\circ}C$  или до  $1200^{\circ}C$ , например, от  $400^{\circ}C$  до  $600^{\circ}C$  в течение периода времени от менее 1 минуты до 24 часов или более, например, от 1 до 16 часов. Обжиг является одним из примеров термической активации.

В одном из примеров активации глины, такой как бентонит, глину размалывают, например, так, чтобы она проходила через сито с размером ячеек 100 или 200 меш, приводят в контакт с серной кислотой, например, 5-20 процентным по весу водным раствором серной кислоты при отношении кислота:глина, например, от 0,2 до 0,8 при повышенной температуре, например,  $90-95^{\circ}C$  в течение периода времени от менее 1 минуты до 24 часов или более, например, от 1 до 16 часов, промывают водой и/или рассолом, например, 1M NaCl с целью удаления избытка сульфат-ионов, например, до тех пор, пока промывочная жидкость не будет свободна от сульфат-ионов, и обжигают при температуре более  $100^{\circ}C$ , например, от  $150^{\circ}C$  или  $200^{\circ}C$  до  $800^{\circ}C$  или  $1200^{\circ}C$ , например, от  $400^{\circ}C$  до  $600^{\circ}C$  и т.д. Иногда обработанная кислотой глина может быть подвергнута заключительному размолу или аналогичной операции с целью измельчения до заданного распределения каталитических частиц по размерам.

Если нужно, другой каталитический компонент, например, оксид или соль присоединения кислоты металла группы 3-16 может быть нанесен на обработанную кислотой глину путем приведения в контакт с глиной до или после обжига, например. В некоторых вариантах осуществления изобретения оксид или соль присоединения

кислоты может быть получена путем приведения металла и/или содержащего металл материала в контакт с минеральной кислотой в жестких окислительных условиях, например, в присутствии кислоты или другого сильного окислителя, способного окислять металл до высокой степени окисления. Например, источник железа, такой как стружки углеродистой стали, может быть приведен в контакт с HCl и азотной кислотой, например, царской водкой, с целью окисления элементарного железа Fe(III), а также других металлов, которые могут присутствовать, и образования соответствующих солей присоединения кислоты, например, FeCl<sub>3</sub> или FeNO<sub>3</sub> или Fe(III)Cl<sub>a</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>b</sub>, где a+b=3, и/или оксидов железа Fe(III), таких как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В других вариантах осуществления изобретения источник железа может быть введен как выпускаемое промышленностью железо (III) на глинистом носителе, таком как бентонит, в частности, бентонит, прошедший кислотную обработку.

В другом примере носитель катализатора может включать обработанные глины, такие как глины, описанные в US 7481878, описание которого во всей полноте включается в настоящий документ путем ссылки. В некоторых вариантах осуществления изобретения обработанную глину получают путем смешивания минерала, содержащего вступающую в реакцию с кислотой глину, например, загрязненный нефтью субстрат, такой как буровой шлам, с минеральной кислотой, обычно, в условиях приложения больших сдвиговых усилий, с целью получения подкисленной смеси; смешивания подкисленной смеси с щелочной землей в условиях приложения больших сдвиговых усилий или, в ином случае, нагревания с целью испарения летучих загрязнителей и продуктов реакции и получения твердого продукта реакции с пониженной концентрацией загрязнителя; нагревания твердого продукта реакции до температуры более 150°C; и извлечения обработанной глины.

В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор, используемый в эмульсии и/или способе, включает соединение металла, предпочтительно, от, примерно, 1 части на миллион до 5% вес. (относительно веса каталитических частиц) на глинистом носителе, предпочтительно, бентоните, при этом,

соединение металла соответствует формуле  $MX_b$ , в которой  $M$  означает металл группы 8-10, такой как железо, кобальт или никель, предпочтительно, железо; каждый  $X$  независимо от других означает анионную группу, такую как галогенид (фторид, хлорид, бромид или йодид), нитрат, сульфат, ацетат, карбонат, цитрат, цианид, нитрит, фосфат и т.п., включая их сочетания, предпочтительно,  $X$  означает хлорид, нитрат, сульфат или их сочетание, такое как хлорид и нитрат, хлорид и сульфат; и  $b$  равно 2 или 3, предпочтительно, 3. В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор, используемый в эмульсии и/или способе, включает  $Fe(III)Cl_a(NO_3)_b$ , нанесенный на глину, в частности, бентонит, где  $a+b=3$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор, используемый в эмульсии и/или способе, включает  $Fe(III)Cl_a(NO_3)_b(SO_4)_c$ , нанесенный на глину, в частности, бентонит, где  $a+b+c=3$ .

В другом примере каталитические частицы включают частицы, выведенные из процесса термодесорбции, в котором пептизируемый матричный компонент, выбранный из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, например, загрязненный нефтью субстрат, был приведен в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата, а пептизат смешан с топочным газом, например, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более  $200^\circ C$  с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы, из которой извлекают каталитические частицы. В этом примере катализатор может быть получен способом, включающим приведение загрязненного нефтью субстрата, содержащего пептизируемый матричный компонент, выбранный из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата; смешивание пептизата с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более  $200^\circ C$  с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы; извлечение твердой фазы из легкой фазы, плотной фазы или их сочетания; и введение извлеченной твердой фазы в

качестве каталитических частиц в исходную смесь, подаваемую в реактор.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор получен из процесса десорбции нефти, в котором буровой шлам на нефтяной основе приводят в контакт с топочным газом в турбулентных условиях при температуре более 200°C с целью десорбции нефти с получением плотной фазы, содержащей твердый катализатор. В некоторых вариантах осуществления изобретения процесс десорбции нефти дополнительно включает приведение бурового шлама на нефтяной основе в контакт с кислотным реагентом при температуре от, примерно, 70°C до, примерно, 105°C с получением пептизата с рН, примерно, от 6 до 8 до приведения бурового шлама на нефтяной основе в контакт с топочным газом.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор из процесса термодесорбции характеризуется содержанием нефти, меньшим или равным, примерно, 3% вес. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердые частицы твердого катализатора произведены с использованием среднего времени пребывания в резервуаре термодесорбции, примерно, от 10 секунд до 5 минут и/или способом, в котором суспендированная фаза присутствует в резервуаре термодесорбции при температуре, по меньшей мере, около 200°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения, по меньшей мере, часть твердого катализатора извлекают путем отделения в циклонном сепараторе твердых тонкодисперсных частиц твердого катализатора от легкой фазы, присутствующей в резервуаре термодесорбции.

Без связи с какой-либо теорией полагают, что термо- или термохимическая десорбция загрязненных нефтью субстратов (таких как нефтеносный буровой шлам), в ходе которой субстрат подвергают воздействию топочного газа, который может иметь достехиометрический состав в отношении кислорода, при высокой температуре с целью удаления нефти из твердой матрицы, приводит к каталитической активации субстрата. Следовательно, полагают, что процессы термохимической десорбции, в которых нефть извлекают из нефтеносного бурового шлама, приводят к активации

металлов и/или других имеющихся активных центров, в результате чего пригодный катализатор получают одновременно с извлечением нефти (термическая экстракция). При этом, твердая фаза обычно является отходами, подлежащими захоронению. Таким образом, катализаторы, пригодные для использования в настоящем контексте, могут быть получены при небольших затратах или даже бесплатно.

В качестве альтернативы (или дополнительно), материал, подаваемый в пептизатор и оттуда - в десорбционный аппарат для активации, может, по существу, не содержать нефть, например, представлять собой минерал в форме частиц, включающий вступающую в реакцию с кислотой глину или иной минерал, добавляемый в пептизатор отдельно или добавляемый в пептизатор вместе с содержащим нефть субстратом, таким как буровой шлам на нефтяной основе. В этом случае в десорбционном аппарате фактически не происходит десорбция нефти из не содержащих нефть частиц, а в пептизаторе пре-каталитический материал вступает в контакт с кислотой, смесь кислоты и пре-каталитического материала затем смешивают с топочным газом и извлекают каталитические частицы, как описано выше, например, из плотной фазы и/или легкой фазы смеси топочного газа и частиц.

В некоторых вариантах осуществления изобретения вступающий в реакцию с кислотой минерал или глина процесса термохимической десорбции (с адсорбированной нефтью или без нее), предпочтительно, содержит один или несколько металлов для активации в форме оксида металла, например, предпочтительно, железо, свинец, цинк и т.п., особенно железо, включая их сочетания, особенно железо. Железо, свинец или цинк могут присутствовать в минерале (и, таким образом, также присутствовать с каталитических частицах) индивидуально в количестве более 500 мг/кг или более 1000 мг/кг или более 5000 мг/кг или более 10000 мг/кг, и до 2% вес. или 5% вес. или 10% вес. относительно общего веса минерала (или каталитических частиц); или совместно в количестве более 1000 мг/кг или более 5000 мг/кг или более 10000 мг/кг или более 20000 мг/кг, и до 5% вес. или 10% вес. или 20% вес. относительно общего веса минерала (или каталитических частиц).

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы включают сульфат кальция, сульфат бария, карбонат кальция или их сочетание. Это обычные компоненты бурового раствора, поэтому они могут присутствовать в буровом шламе на нефтяной основе, либо они могут быть отдельно добавлены на стадии кислотной обработки или термической активации к иным минералам, нежели буровой шлам. В некоторых вариантах осуществления изобретения минерал может включать полевошпатный минерал, кварц или их сочетание, являющиеся геологическими минералами, обычно проходимыми при бурении и образующими частицы субстрата, которые затем адсорбируют нефть из бурового раствора на нефтяной основе. В одном из вариантов осуществления изобретения каталитические частицы включают плагиоклазовый полевой шпат, содержащий среднюю молярную фракцию альбита, по меньшей мере, 0,65 и имеющий общий состав, соответствующий формуле  $\text{Na}_{\text{Ab}}\text{Ca}_{(1-\text{Ab})}\text{Al}_{(1+\text{Ab})}\text{Si}_{(3-\text{Ab})}\text{O}_8$ , в которой Ab означает число от 0,65 до 1,0, соответствующее средней фракции альбита в полевошпате.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каталитические частицы могут включать глину, такую как бентонит, или ее обработанные кислотой формы. Глины, такие как бентонит и т.п., являются обычными добавками в буровой раствор, которые присутствуют в буровом шламе на нефтяной основе, и/или они могут быть отдельно добавлены на стадии кислотной обработки или термической активации к иным минералам, нежели буровой шлам, и/или они могут быть использованы в качестве материала носителя.

Конкретный пример процесса или устройства термохимической десорбции, из которого может быть получен твердый катализатор, используемый в настоящем контексте, описан в патентах того же автора, выданных ранее, US 7690445 и/или US 8356678, описание которых во всей полноте включается в настоящий документ путем ссылки. Примерное устройство 32, пригодное для производства такого катализатора, показано на фиг. 2; посредством зоны 34 подачи субстрата и системы 36 подачи кислоты осуществляется подача субстрата и кислоты в пептизатор 38, включающий первый корпус 40, оборудованный одной или несколькими мешалками 42 с

большими сдвиговыми усилиями. Первый корпус 40, предпочтительно, закреплен и гидравлически герметизирован.

Зона 44 перекачки, предпочтительно, включающая вращающийся клапан 46 или иное средство гидравлической изоляции зоны 38 пептизации, предназначена для подачи пептизата во впускной конец зоны 48 термодесорбции во втором закрепленном корпусе 50, оборудованном одной или несколькими мешалками 52 с большими сдвиговыми усилиями. Горелка 54 предназначена для подачи горячего обедненного кислородом топочного газа в зону 48 термодесорбции с целью псевдооживления пептизата и десорбции нефти из сорбирующего материала. Второй корпус 50, предпочтительно, представляет собой закрепленный горизонтальный цилиндр, в котором имеется зона 54 отделения твердой фазы, противоположная впускному концу зоны 48 термодесорбции, и выпуск 56 твердой фазы, смежный с зоной 54 отделения и предназначенный для приема из нее отделенной твердой фазы.

Зона 54 отделения твердой фазы и выпуск 56 твердой фазы, предпочтительно, находятся на некотором расстоянии от мешалки 52 с целью интенсификации отделения и оседания твердой фазы, т.е., мешалка 52, предпочтительно, оканчивается у зоны 54 отделения твердой фазы и не заходит в зону отделения твердой фазы или пространство над выпуском 56 твердой фазы. Зона 54 отделения твердой фазы может быть снабжена колпаком 58 или другой полостью с относительно большим поперечным сечением и/или низкой скоростью потока для интенсификации оседания твердой фазы и обеспечения обедненной твердыми частицами суспендированной фазы для обработки в системе 60 извлечения пара.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь, подаваемая в реактор пиролиза, содержит 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь, подаваемая в реактор пиролиза, содержит 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно, от 20 до 50 вес. частей воды и, примерно, от 5 до 10 вес. частей твердых каталитических частиц.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная

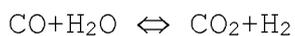
смесь характеризуется более низкой вязкостью, чем тяжелая нефть при температуре обработки, благодаря чему облегчается обращение, перекачивание, перемешивание и т.д. исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь содержит эмульсию, характеризующуюся кажущейся вязкостью при 30°C и 100 с<sup>-1</sup>, по меньшей мере, на 30% меньше, чем тяжелая нефть сама по себе. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь имеет вязкость, которая меньше или равна, примерно, 50 Па-с (50000 сП) при 25°C или меньше или равна, примерно, 40 Па-с при 25°C или меньше или равна, примерно, 30 Па-с при 25°C или меньше или равна, примерно, 20 Па-с при 25°C или меньше или равна, примерно, 19 Па-с при 25°C или меньше или равна, примерно, 15 Па-с при 25°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения вязкость исходной смеси составляет менее, примерно, 300 мПа-с (300 мП) при 130°C или менее, примерно, 250 мПа-с при 130°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь пригодна для перекачки насосом при температуре от 25°C до 100°C. Следовательно, исходная смесь может содержать тяжелую нефть, эмульгированную в воде, и твердый катализатор с целью получения пригодной для перекачки насосом эмульсии, благодаря чему облегчается адекватная и однородная инъекция исходной смеси в камеру пиролиза.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь представляет собой стабильную эмульсию, благодаря чему облегчается ее транспортировка и хранение до подачи в реактор пиролиза, например, ингибируется разделение фаз и осаждение твердой фазы, такой как накопившиеся асфальтены, воск, минеральные частицы и т.п. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь включает эмульсию с электрической стабильностью (в вольтах) более 1600 В при измерении в соответствии с API 13B-2 при 130°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения электрическая стабильность (в вольтах) эмульсии исходной смеси, измеренная в соответствии с API 13B-2 при 130°C, больше или равна, примерно, 1600 В или 1700 В или 1800

В.

В некоторых вариантах осуществления изобретения весовое отношение воды к тяжелой нефти в исходной смеси составляет от, примерно, 1:20, до примерно, 10:1. В некоторых вариантах осуществления изобретения вода присутствует в исходной смеси в количестве от, примерно, 5 или от, примерно, 10 или от, примерно, 15 до, примерно, 20 или до, примерно, 30 или до, примерно, 40 или до, примерно, 50 или до, примерно, 60 вес. частей воды на 100 вес. частей присутствующей тяжелой нефти.

Благодаря присутствию воды в реакторе пиролиза может облегчаться испарение углеводородов посредством снижения парциального давления углеводородов. Кроме этого, было обнаружено, что присутствие воды также может облегчать преобразование тяжелой нефти в обработанную нефть, обладающую улучшенными свойствами, как описано в разделе Примеры далее. В некоторых вариантах осуществления изобретения, без связи с какой-либо теорией, количества воды, присутствующего в исходной смеси, достаточно для ускорения реакции воды и/или ее атомов с углеводородами, катализатором, носителем или другими соединениями, присутствующими в реакторе пиролиза, например, реакции конверсии водяного газа:



которая может происходить одновременно с пиролизом в камере пиролиза, обеспечивая, таким образом, образование на месте водорода, способствующего повышению качества нефтепродукта каталитического пиролиза, получаемого данным способом. В некоторых вариантах осуществления изобретения в камеру пиролиза может быть добавлено дополнительное количество воды с целью образования дополнительного количества пара, что может требоваться в соответствии с процессами далее по технологическому потоку.

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердый катализатор присутствует в исходной смеси в большем количестве, чем, примерно, от 1 вес. части до, примерно, 20 вес. частей на 100 вес. частей присутствующей тяжелой нефти. В некоторых

вариантах осуществления изобретения твердый катализатор присутствует в исходной смеси в большем количестве, чем, примерно, 5 вес. частей, или большем, чем, примерно, 7 вес. частей на 100 вес. частей присутствующей тяжелой нефти, до, примерно, 10 частей или до, примерно, 15 частей на 100 вес. частей присутствующей тяжелой нефти или от, примерно, 5 вес. частей до, примерно, 10 вес. частей на 100 вес. частей тяжелой нефти, присутствующей в исходной смеси.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь дополнительно включает эмульгатор, такой как поверхностно-активное вещество или поверхностно-активная система. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь может дополнительно включать минеральную кислоту, такую как серная кислота, и/или ее соль дополнительно к твердому катализатору.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь представляет собой эмульсию, образованную путем соединения тяжелой нефти с водой, твердым катализатором и какими-либо другими компонентами в необходимых пропорциях. В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелую нефть сначала соединяют с твердым катализатором и перемешивают до добавления воды или другой жидкости, поскольку такой порядок добавления может обеспечивать получение эмульсии с меньшей вязкостью, чем другой порядок смешивания. В альтернативных вариантах осуществления изобретения тяжелую нефть сначала соединяют с водой или другой жидкостью (например, рассолом, подкисленной водой и т.п.), перемешивают, после чего соединяют с твердым катализатором и перемешивают с получением эмульсии.

В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелую нефть соединяют с водой и твердым катализатором с образованием исходной смеси при температуре от, примерно, 25°C до, примерно, 100 °C. В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелую нефть соединяют с каталитической системой при температуре от, примерно, 30°C до, примерно, 60°C.

Как показано на фиг. 3, устройство 100, которое может быть использовано для приготовления исходной смеси в соответствии с

некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения, включает смесительный резервуар 102А, оборудованный мешалкой 104А, которая может приводиться в действие двигателем 106А. Если нужно, резервные насосы 108А, 110А могут быть снабжены линиями с клапанами с целью селективной рециркуляции и перекачки в необязательный перепускной резервуар 112 и/или напрямую в реактор 114. Если нужно, вторая технологическая линия 116 смешивания, включающая смесительный резервуар 102В, мешалку 104В, двигатель 106В и насосы 108В, 110В, может быть предусмотрена с целью облегчения периодического, полупериодического или непрерывного приготовления исходной смеси.

При периодическом режиме работы тяжелую нефть 118, воду 120 и каталитические частицы 122 загружают в смесительный резервуар 102А (или 102В) в любом порядке, предпочтительно, путем подачи в смесительный резервуар тяжелой нефти, затем каталитических частиц и затем - воды при непрерывном перемешивании мешалкой 104А (или 104В) и/или проведении перемешивания до и/или после каждой операции добавления. Один из насосов 108А, 110А (108В, 110В) может рециркулировать смесь по снабженной клапаном линии 111А (111В) при одновременном перемешивании с целью облегчения смешивания. Когда смесь готова, при помощи насосов 108А, 110А (108В, 110В) смесь может быть подана в перепускной резервуар 112 по снабженной клапаном линии 124А (124В) или напрямую в реактор по снабженными клапанами линиям 126А (126В) и 128.

Если нужно, тяжелая нефть 118 может быть нагрета или смешана с углеводородным разжижителем для снижения вязкости и облегчения перекачивания и перемешивания. Вода 120 и/или каталитические частицы 122 также могут быть, необязательно, нагреты для облегчения перемешивания. Кроме того, если нужно, резервуары 102А, 102В, 112 и связанные с ними линии и насосы также могут быть нагреты для поддержания низкой вязкости смеси; однако, в некоторых вариантах осуществления изобретения смесь обладает меньшей вязкостью, чем тяжелая нефть 118, поэтому можно сохранять температуру смеси более низкой или исключить нагревание. Кроме того, операция перемешивания может быть

экзотермической и являться внутренним источником тепла для смеси. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления изобретения эмульсия исходной смеси является стабильной, поэтому она может быть приготовлена заранее, например, за несколько дней или более и храниться до использования без разделения фаз до тех пор, пока она не будет перекачана в резервуар 112 и/или реактор 114. Эмульсия также может быть приготовлена вне данного производственного участка и перекачана или доставлена грузовым транспортом на участок пиролиза. Устройство для приготовления исходной смеси, показанное на фиг. 3, может быть использовано в любом или с любым из вариантов осуществления изобретения, как показано на фиг. 4-8.

В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь может быть перемешана с использованием встроенной мешалки (мешалок) и/или произведена на месте в камере пиролиза (реакторе пиролиза) путем добавления, по меньшей мере, одного из компонентов: тяжелой нефти, воды и/или твердого катализатора непосредственно в камеру пиролиза и/или путем добавления воды и/или добавления твердого катализатора непосредственно в камеру пиролиза, в зависимости от состава тяжелой нефти и назначения нефтепродукта каталитического пиролиза.

Как показано на фиг. 4, одним из вариантов осуществления изобретения обеспечивается система 140, в которой исходную смесь 142, описанную выше, и тепло 144 подают в реактор 146 пиролиза, также именуемый в настоящем документе камера пиролиза, реактор, зона пиролиза, реакционная зона и т.п., с целью получения продукта 148 пиролиза. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходную смесь 142 нагревают в реакторе 146 при температуре, давлении и в течение периода времени, которых достаточно для получения на выходе из реактора 146 паровой фазы пиролизата, которую выводят как выходящий поток 148.

В некоторых вариантах осуществления изобретения паровая фаза пиролизата может конденсироваться с образованием более легкой, нежели тяжелая нефть, нефтяной фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения давление в реакторе достаточно низкое, а температура достаточно высокая, так что

пиролизат выходит из реактора в виде паровой фазы или, преимущественно, в виде паровой фазы, например, по меньшей мере, 70% вес. извлекаемых углеводородов, предпочтительно, по меньшей мере, 80% вес. или, по меньшей мере, 90% вес. или, по меньшей мере, 95% вес. или, по меньшей мере, 98% вес. или, по меньшей мере, 99% вес. или, по меньшей мере, 99,9% вес. или 100% вес. извлекаемых углеводородов выходят из реакторе 146 в паровой фазе относительно общего веса извлекаемых углеводородов. Вообще, выходящий поток 148 пиролизата, преимущественно или по большей части, является газофазным, образованным углеводородами, паром и, в случае прямого нагрева, топочными газами, такими как диоксид или монооксид углерода, азот, дополнительный пар и т.д., однако, может захватывать относительно небольшое количество капель жидкости и/или небольших (тонкодисперсных) твердых частиц, которые могут быть удалены путем фильтрации, при помощи циклонного сепаратора и/или конденсации вместе с извлеченными углеводородами, когда их в дальнейшем конденсируют с целью получения нефтепродукта каталитического пиролиза.

В одном из вариантов осуществления изобретения абсолютное давление в реакторе 146 составляет, примерно, от 1 до 1,5 атм абс., например, от, примерно, 1 атм до, примерно, 1,5 атм или до, примерно, 1,1 атм, и паровая фаза пиролизата 148 выходит из реактора при температуре более 200°C, например, более 300°C или от, примерно, 300°C до, примерно, 500°C или до, примерно, 600°C или до, примерно, 700°C или от, примерно, 350°C до, примерно, 425°C.

Как показано на фиг. 3, исходную смесь линии 128 нагревают в камере пиролиза горячим газом 130, например, топочным газом или другим газом с температурой от, примерно, 300°C или 600°C до, примерно, 1200°C, либо напрямую по линии 132, либо косвенно по линии 134. В некоторых вариантах осуществления изобретения горячий газ 130 включает топочный газ горения с избытком топлива, например, содержащий менее, примерно, 1% об. молекулярного кислорода, или другой выходящий поток с достаточно низким содержанием кислорода, чтобы ингибировать горение в

реакторе 114. При прямом нагреве горячий газ 130 с температурой на входе в реактор от, примерно, 300°C до, примерно, 1200°C приводят в контакт или непосредственно смешивают с исходной смесью или продуктами ее реакции, и горячий газ выходит из реактора 114 вместе с пиролизатом в выходящем потоке 136. При косвенном нагреве горячий газ 130, предпочтительно, подаваемый при температуре на входе от, примерно, 600°C до, примерно, 1200°C, поступает в теплообменник 137 внутри камеры 114 пиролиза, а охлажденный газ 138 отводится из выпуска теплообменника. Твердая фаза 140, накапливающаяся в реакторе 114, может периодически или непрерывно выводиться на захоронение или рециркуляцию в процесс (повторное использование в качестве каталитических частиц) с регенерацией или без нее.

Как показано на фиг. 5 и 6, где представлены варианты осуществления реактора 210 пиролиза с косвенным нагревом, реакционная камера 212 заключена в технологическом аппарате, в целом обозначенном 210. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходная смесь поступает в камеру 212 пиролиза через впуск 214. Косвенный нагрев камеры 212 пиролиза осуществляется посредством одной или нескольких огневых труб 216 или другого теплообменника, поверхность теплопередачи которого находится в камере 212 пиролиза. Фиг. 6 представляет собой вид сверху реактора 210, на котором показано расположение огневых труб 216 двумя concentрическими окружностями. Горячие топочные газы подают в трубы 216, расположенные в камере 212 пиролиза, через впуск 218 газа, предпочтительно, при температуре более, примерно, 500°C или более, примерно, 600°C и до, примерно, 1200°C или, примерно, 1500°C или, примерно, 2000°C и отводят по выходному каналу 220, предпочтительно, при температуре менее, примерно, 500°C или менее, примерно, 400°C или менее, примерно, 300°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения продукт 222 каталитического пиролиза отводят из технологического аппарата 210 через выходное отверстие или канал 224 при температуре более, примерно, 150°C или более, примерно, 200°C или

более, примерно, 250°C или более, примерно, 300°C или более, примерно, 350°C или более, примерно, 400°C или более, примерно, 450°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения продукт 222 каталитического пиролиза отводят из технологического аппарата у выпуска 24 камеры при температуре менее, примерно, 1000°C или менее, примерно, 800°C или менее, примерно, 600°C или менее, примерно, 500°C.

В некоторых вариантах осуществления изобретения в камере или реакторе пиролиза создан турбулентный режим, и может находиться слой твердых инертных частиц 226, которые могут включать оксид кремния, оксид алюминия, песок или их сочетание, и/или могут включать нелетучие остатки ранее обработанных смесей, такие как зола, кокс и/или длинноцепочечные углеводороды (например, состоящие из 40 атомов углерода или более). Эти остатки могут накапливаться и/или могут непрерывно или периодически выводиться из камеры пиролиза. В некоторых вариантах осуществления изобретения исходную смесь подают в камеру или реактор пиролиза через впуск 228 в точке, находящейся ниже слоя 226, таким образом, обеспечивая псевдооживление слоя, и/или исходная смесь может поступать непосредственно над слоем через впуск 214 на нижний отбойник 230 (неподвижный или частично псевдооживленный слой), откуда более летучие соединения сразу поднимаются, а менее летучие соединения превращаются в более летучие в слое 226.

Как показано на фиг. 7, технологическая установка, соответствующая вариантам осуществления изобретения, в целом обозначенная 300, может включать мешалку 310, в которой соединяют тяжелую нефть (и/или субстрат на нефтяной основе), воду и катализатор с целью приготовления исходной смеси 312, которую затем по линии 314 подачи подают в камеру 313 пиролиза, которая находится в косвенном термическом контакте с топочным газом 315, подаваемым в огневые трубы 316 с целью получения парообразного выходящего потока (т.е., продукта 322 каталитического пиролиза), который выходит из камеры 313 пиролиза через выпуск 324 и который затем может быть направлен в

один или несколько конденсаторов 326 и 328, из которых нефть и/или воду собирают в резервуары 330, 332, и/или парообразный выходящий поток (неконденсирующиеся газы) направляют на дальнейшую обработку, например, через вытяжной вентилятор 334. Таким образом, в вариантах осуществления изобретения продукт каталитического пиролиза не вступает в непосредственный контакт с топочным газом в камере 313 пиролиза, т.е., исходную смесь и/или камеру 313 пиролиза нагревают топочными газами 315 путем косвенного нагрева.

Как показано на фиг. 8, в другом варианте осуществления изобретения исходная смесь 500 поступает в реактор 502 пиролиза и нагревается горячим газом 504, подаваемым по линиям 506 и/или 508 для прямого или косвенного нагрева. Для прямого нагрева горячий газ по линии 506 подают непосредственно в камеру 502 пиролиза, например, при температуре более, примерно, 500°C или более, примерно, 600°C и до, примерно, 1500°C или, примерно, 2000°C и выводят вместе с паровой фазой пиролизата по линии 510, например, при температуре менее, примерно, 700°C или менее, примерно, 600°C или менее, примерно, 500°C или менее, примерно, 400°C или менее, примерно, 300°C. Для косвенного нагрева горячий газ из линии 508 пропускают через теплообменник или змеевик 512, где он охлаждается, после чего отводят по отводящей линии 514.

В некоторых вариантах осуществления изобретения топочные газы, используемые в качестве горячего газа 504 в любом из описываемых в настоящем документе способов, особенно в вариантах осуществления с прямым нагревом, имеют достехиометрический состав относительно кислорода (обедненные кислородом/обогащенные топливом), так что концентрация молекулярного кислорода  $O_2$  в реакторе составляет менее, примерно, 1% об. или менее 0,1% об., или топочный газ, по существу, не содержит молекулярный кислород. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения атмосфера в реакторе 502 пиролиза восстановительная.

В некоторых вариантах осуществления изобретения реактор 502 предназначен либо для прямого, либо для косвенного нагрева, но не для того и другого, т.е., предусматривается наличие только

одной из линий 506 или 508; в некоторых других вариантах осуществления изобретения могут иметься обе линии 506 и 508 с целью смешанного прямого/косвенного нагрева путем подачи соответствующих порций горячего газа 504 по каждой из линий 506 и 508. В любом случае, в некоторых вариантах осуществления изобретения в реакторе 502 создается турбулентный режим, при котором исходная смесь, по меньшей мере частично, псевдоожигена паром, парообразным пиролизатом и/или, при прямом нагреве, горячим газом 502. В некоторых вариантах осуществления изобретения твердую фазу 516 непрерывно или периодически выводят из реактора 502, например, путем самотечного дренажа или отделения в циклонном сепараторе. Твердая фаза 516, как правило, содержит отработанные или использованные каталитические частицы, остатки от тяжелой нефти (например, асфальтены, кокс, минеральная твердая фаза и т.д.), а также может включать, вообще, инертные частицы, такие как кварцевый песок, который, необязательно, может быть добавлен, например, для облегчения пусковых операций.

Парообразный выходящий поток 518, отводимый из реактора 502 по линии 510, может быть направлен на соответствующую обработку, например, в сепаратор 520 для удаления захваченных тонкодисперсных частиц 522 и/или в сепаратор 524 для удаления воды 526 и одной или нескольких нефтяных фракций 528 и для выпуска неконденсирующихся газов 530. Сепаратор 520 может включать циклонный сепаратор, фильтр, такой как тканевый рукавный фильтр, электростатический пылеуловитель и т.д. Сепаратор 524 может включать конденсаторы для извлечения конденсата и устройства гравитационного разделения, например, центрифугу или резервуар разделения нефти и воды для фазового разделения конденсата, содержащего смеси нефти и воды. Неконденсирующиеся газы, если нужно, могут быть подвергнуты дополнительной обработке для извлечения легких углеводородов, например, метана, этана и пропана, водорода, топливного газа и т.п. с использованием криогенного способа, мембранных сепараторов и т.д.

Как показано на фиг. 9, способ 600, соответствующий

некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения, включает мешалку 602 для соединения тяжелой нефти 604, воды 606 и каталитических частиц 608 с получением эмульсии, как описано со ссылкой на фиг. 3 и 7. Эмульсию насосом 610 подают в реактор 612 пиролиза. Источник 614 кислорода, такой как воздух, кислород или обогащенный кислородом воздух, соединяют с топливом 616 в горелке 618 с целью подачи продуктов горения по линии 620 в реактор 612, как описано ранее в настоящем документе со ссылкой на фиг. 4-8. Система управления 621 предназначена для управления рабочими условиями в реакторе 612, например, путем манипулирования или регулирования расхода(ов) и/или скорости горения с целью поддержания в зоне пиролиза температуры, давления и времени пребывания, которые обеспечивают образование паровой фазы пиролизата. В случае косвенного нагрева отводят холодный газ 622; в ином случае топочные газы смешаны с паром и паровой фазой пиролизата, их отводят по выходной линии 624. Твердую фазу выводят из реактора 612 непрерывно или периодически.

Выходящий поток из линии 624 подвергают обработке в устройстве 628 удаления тонкодисперсных частиц с целью отделения тонкодисперсных частиц 630, включая какие-либо капли жидкости или другие твердые частицы, а оставшийся пар может быть подан либо непосредственно в процесс 632 добычи тяжелой нефти (см. фиг. 11), либо после кондиционирования, направленного на удаление каких-либо нежелательных компонентов, введения необходимых дополнительных компонентов, сжатия до давления закачки, нагревания до заданной температуры закачки и/или охлаждения с целью отведения сбросного тепла.

В качестве альтернативы или дополнительно, оставшийся пар может быть охлажден в теплообменнике 634, и углеводородный конденсат 636 отведен из сепаратора 638. Рабочая температура в теплообменнике 634 и сепараторе 638, предпочтительно, выше точки росы воды, так что конденсат 636, по существу, не содержит воду, например, содержит менее 1% вес. Пар из сепаратора 638 затем охлаждают в теплообменнике 640, и конденсат отводят из сепаратора 644. Рабочая температура в теплообменнике 640 и

сепараторе 644, предпочтительно, ниже точки росы воды, поэтому конденсат 642 представляет собой смесь воды и нефти, которая может быть дополнительно разделена в сепараторе 646, который может представлять собой центрифугу или устройство гравитационного разделения, например, для получения, соответственно, потоков нефтепродукта и воды 648 и 650. Головной пар сепаратора 644, содержащий неконденсирующиеся газы, может быть выпущен и/или использован в качестве топливного газа, либо может быть, необязательно, дополнительно направлен в теплообменник 652 для охлаждения и разделен в сепараторе 654 на неконденсирующиеся газы 656 и или продукт 658, состоящий из одного или нескольких потоков водорода, метана, этана, этилена, пропана, пропилена, диоксида углерода, топливного газа, включая их сочетания. Сепаратор 654 может представлять собой любой один или надлежащее сочетание криогенного сепаратора, мембранного сепаратора, фракционирующей колонны, устройства экстракции растворителем, абсорбции при переменном давлении и т.п.

Как показано на фиг. 10, способ 700 включает реактор 702, напрямую нагреваемый топочными газами, подаваемыми из горелки 704, расположенной в топочной камере 706, по каналу 708. Исходная смесь 710 может быть приготовлена, например, как описано в настоящем документе со ссылкой на фиг. 1, 3 и 7. Исходную смесь 710 подают в сопло 712 с целью формирования конического факела распыла 714 в реакторе 702.

Сопло 712 направлено вниз и может быть расположено вблизи верхнего конца реактора, например, на  $1/3$  вниз от верха реактора. Сопло 712, предпочтительно, сконструировано и расположено так, что факел распыла 714 излишне не соударяется со внутренними поверхностями реактора 702, что могло бы вести к коксованию и/или накоплению твердой фазы на стенках. Таким образом, исходную смесь 710 подают противоточно относительно топочного газа с целью интенсификации смешивания и быстрого нагревания для облегчения преобразования и испарения углеводородов.

Паровая фаза пиролизата выходит из реактора 702 вместе с топочным газом и паром, образовавшимся из воды исходной смеси,

по каналу 716. Восходящий поток газов в реакторе 702, в некоторых вариантах осуществления изобретения, достаточно мал, чтобы исключить избыточный захват твердых частиц. Твердые частицы падают на дно реактора 702 и могут периодически и/или непрерывно выводиться, например, через вращающийся клапан 718 на захоронение и/или регенерацию и рециркуляцию для приготовления суспензии. В некоторых вариантах осуществления изобретения регенерация может быть проведена путем приведения твердой фазы в контакт с кислородсодержащим газом при высокой температуре для ускорения выгорания углеводородного остатка и кокса из частиц.

В некоторых вариантах осуществления изобретения газы из реактора 702 направляют в циклон 720 на удаление тонкодисперсных частиц. Тонкодисперсные частицы могут периодически и/или непрерывно выводиться из циклона 720, например, через вращающийся клапан 726. В некоторых вариантах осуществления изобретения обедненные твердой фазой газы затем пропускают через конденсаторы 722 и 724. В первом конденсаторе 722 при температуре выше точки росы воды, предпочтительно, конденсируются углеводороды с относительно более высокой температурой кипения, чем у воды, так что сконденсировавшаяся жидкая синтетическая нефть 728 содержит мало воды, например, по существу, не содержит воду, так что отделение воды не требуется. Во втором конденсаторе 724, предпочтительно, конденсируются углеводороды и вода, и отбираемая жидкая синтетическая нефть 730, если нужно, может быть разделена на нефтяную фазу и водную фазу, например, путем гравитационного осаждения, центрифугирования и т.п. Извлеченная вода в этом и любом из других описанных в настоящем документе вариантов осуществления изобретения, если нужно, может быть рециркулирована на стадию приготовления исходной смеси. Неконденсирующиеся газы выводят из верхней части конденсатора 724.

В некоторых вариантах осуществления изобретения в камере или реакторе пиролиза создан турбулентный режим. В некоторых вариантах осуществления изобретения в камере или реакторе пиролиза присутствует менее, примерно, 1% об. кислорода или менее, примерно, 0,1% об. кислорода, если он вообще

присутствует. Следовательно, в вариантах осуществления изобретения парообразный выходящий поток содержит меньшее или равное, примерно, 1% об. количество кислорода (т.е., двухатомного кислорода) или менее, примерно, 0,1% об. кислорода или, по существу, не содержит кислород.

В некоторых вариантах осуществления изобретения парообразный выходящий поток содержит меньшее или равное, примерно, 98% вес. или 95% вес. или 90% вес. или 80% вес. количество воды относительно изначально присутствовавшего в исходной смеси и/или более 70% вес. нефти, изначально присутствовавшей в исходной смеси, и/или которую добавили в процесс. Таким образом, в этих вариантах осуществления способа вода расходуется.

В некоторых вариантах осуществления изобретения парообразный выходящий поток реактора пиролиза с косвенным нагревом, содержащий продукт каталитического пиролиза, содержит менее 10% вес. или менее 5% вес. или, по существу, не содержит, т.е., содержит менее 1% вес. неконденсирующегося газа, например, двухатомного азота, углеводородов  $C_1-C_4$ , кислорода и т.п. В некоторых вариантах осуществления изобретения парообразный выходящий поток реактора пиролиза с прямым нагревом, содержащий продукт каталитического пиролиза и топочные газы или другой нагревающий газ, содержит менее 10% вес. или менее 5% вес. или, по существу, не содержит, т.е., содержит менее 1% вес. неконденсирующихся газов, выбранных из углеводородов  $C_1-C_4$ . Предпочтительно, менее 5% вес. или менее 4% вес. или менее 3% вес. или менее 2% вес. или менее 1% вес. тяжелой нефти превращается в углеводороды  $C_1-C_4$ .

Каталитический пиролиз, соответствующий описанным в настоящем документе вариантам осуществления изобретения, предусматривает значительно уменьшенную потребность в энергии и позволяет получить нефтепродукты каталитического пиролиза с улучшенными свойствами, по сравнению с другими способами добычи сырой нефти. Кроме этого, остаточное тепло также может быть использовано на вытеснение нефти из пласта растворителями/теплом для повышения добычи и достижения лучших показателей качества,

нереализуемых в других формах добычи нефти.

Без связи с какой-либо теорией полагают, что относительно низкие температуры и низкие давления в раскрытых вариантах осуществления изобретения являются причиной снижения образования длинноцепочечных соединений углерода при одновременном сведении к минимуму и/или исключении образования различных неконденсирующихся газообразных продуктов (т.е.,  $C_1-C_4$ ) и примесей, таких как соединения серы и азота, обычно присутствующие в продуктах известных процессов пиролиза.

Продукты каталитического пиролиза, получаемые, когда тяжелую нефть обрабатывают в соответствии с раскрытыми в настоящем документе вариантами осуществления изобретения, содержат различные средние фракции соединений, включающих от, примерно, 12 до, примерно, 30 атомов углерода, и различные легкие фракции нефти, примерно, от 6 до 12 атомов углерода.

В некоторых вариантах осуществления изобретения масса нефтепродукта каталитического пиролиза, полученного данным способом, больше, примерно, 50% вес. массы нефти, изначально присутствующей в исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество нефтепродукта каталитического пиролиза, полученного данным способом, больше или равно, примерно, 60% вес. или 70% вес. или 80% вес. или 90% вес. или 95% вес. массы тяжелой нефти, изначально присутствующей в исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения нефтепродукт каталитического пиролиза, полученный (произведенный) данным способом, характеризуется низким содержанием органического азота (т.е., менее, примерно, 1% вес.) и/или низким содержанием органической или элементарной серы (т.е., менее, примерно, 1% вес.).

В некоторых вариантах осуществления изобретения тяжелая нефть характеризуется плотностью API менее  $22,3^\circ$  или менее  $20^\circ$ , а нефтепродукт каталитического пиролиза характеризуется плотностью API более  $22,3^\circ$  или более  $20^\circ$ , соответственно. В некоторых вариантах осуществления изобретения нефтепродукт каталитического пиролиза может характеризоваться присутствием асфальтенов с

большей растворимостью в нефтепродукте каталитического пиролиза, чем в тяжелой нефти при той же температуре.

В некоторых вариантах осуществления изобретения асфальтены обладают большей растворимостью в нефтепродукте каталитического пиролиза, полученном (произведенном) данным способом, чем растворимость асфальтенов в тяжелой нефти, присутствующей в исходной смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения асфальтены, по меньшей мере, на 2% или 5% или 7% или 10% более растворимы в нефтепродукте каталитического пиролиза, полученном (произведенном) данным способом, по сравнению с растворимостью тех же асфальтенов в тяжелой нефти, изначально присутствующей в исходной смеси. Благодаря этому нефтепродукт каталитического пиролиза может быть использован в качестве разжижителя тяжелой нефти, например, от 5 до 100 вес. частей пиролизной нефти на 100 вес. частей тяжелой нефти с целью транспортировки тяжелой нефти без необходимости нагревания или при необходимости меньшей степени нагревания, чем требовалось бы в ином случае, для поддержания текучести тяжелой нефти.

Нефтепродукт каталитического пиролиза, произведенный данным способом, относительно тяжелой нефти может характеризоваться преобразованием тяжелой нефти в сырую нефть средней плотности и легкую сырую нефть благодаря, по меньшей мере отчасти, наличию доступного свободного  $H_2$  и/или  $CO$  в присутствии твердого катализатора в ходе пиролиза. Полагают, что  $H_2$  и/или  $CO$  вступает в реакцию с электронодефицитным углеродом, образующимся в камере пиролиза, когда ароматические кольца и/или связи гетероциклических молекул во время пиролиза подвергаются диссоциации.

Таким образом полагают, что замечательные результаты, достигаемые настоящим способом, объясняются тем, что процесс пиролиза идет одновременно с процессом катализа. В этих объединенных процессах используется сочетание реакции конверсии водяного газа, пиролиза углеводородов и/или разложения молекулы воды под действием температуры, промотируемое каталитической системой, с получением нефтепродуктов каталитического пиролиза, которые, главным образом, состоят из алифатических соединений,

ароматических соединений с низким содержанием углерода и парафиновых соединений и которые характеризуются существенно уменьшенным количеством гетероатомов, например, азота и серы по сравнению с тяжелой нефтью, используемой в качестве исходного материала. В результате, нефтепродукты каталитического пиролиза, произведенные в соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения, характеризуются высоким, почти как у алифатических соединений, стехиометрическим отношением Н к С и, кроме этого, значительным уменьшением вязкости по сравнению с тяжелой нефтью, присутствующей в исходной смеси.

Как показано на фиг. 11, в вариантах осуществления, соответствующих изобретению, выходящий газ 802, отводимый из любого из реакторов пиролиза, описанных в настоящем документе (см. фиг. 4-10), например, паровая фаза пиролизата, необязательно, содержащий пар и/или топочные газы и/или неконденсирующиеся газы, особенно, пар и один или оба из диоксида углерода и неконденсирующихся углеводородов, может быть сжат до давления закачки в компрессоре 804. В конкретном варианте осуществления изобретения, перед сжатием могут быть удалены тонкодисперсные частицы, например, как показано на фиг. 9. Затем, сжатую текучую среду обработки пристволенной зоны закачивают в нагнетательную скважину 806, расположенную вблизи добывающей скважины 808 при температуре, давлении и в количестве, достаточных для создания потока углеводородов 810 к добывающей скважине 808. В дополнительном или альтернативном варианте осуществления изобретения нефть 812, отведенная из любого реактора пиролиза, описанного в настоящем документе (см. фиг. 4-10), может быть сжата до давления закачки насосом 814.

Выходящий газ 802 и/или отведенная нефть 812 или один из их компонентов, могут быть использованы в качестве растворителя, модификатора вязкости, источника тепла, пара, диоксида углерода, неконденсирующегося газа и т.п. в одном из способов добычи тяжелой нефти, таком как, например, нагнетание пара или горячей воды, вытеснение растворителями (включая нагнетание в пласт в сочетании с растворителем одного или нескольких из пара, воды,

диоксида углерода, неконденсирующегося газа и т.д.), циклическая закачка растворителя (CSI), извлечение растворителями в парообразном состоянии (VAPEX), циклическая добыча с непрерывной закачкой растворителя (CPCSI) и т.п.

Список вариантов осуществления изобретения

Е1. Способ, включающий: подачу в реактор исходной смеси, содержащей 100 вес. частей нефти, предпочтительно, тяжелой нефти ( $API < 22,3$ , предпочтительно,  $API < 20$ ), примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц, включающих минеральный носитель, предпочтительно, вступающий в реакцию с кислотой минерал или глину, и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; и нагревание исходной смеси в реакторе при температуре, давлении и в течение периода времени, которых достаточно для получения на выходе из реактора паровой фазы пиролизата, конденсирующейся с образованием более легкой нефтяной фазы, чем нефть в исходной смеси.

Е2. Способ варианта осуществления 1 (Е1), в котором абсолютное давление в реакторе составляет от 1 до 1,5 атм.

Е3. Способ варианта осуществления 1, в котором паровая фаза пиролизата выходит из реактора при температуре более  $200^{\circ}\text{C}$ .

Е4. Способ варианта осуществления 1, в котором абсолютное давление в реакторе составляет, примерно, от 1 до 1,5 атм, и паровая фаза пиролизата выходит из реактора при температуре более  $200^{\circ}\text{C}$ .

Е5. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е4, в котором паровая фаза пиролизата выходит из реактора при температуре более  $300^{\circ}\text{C}$ .

Е6. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е5, в котором паровая фаза пиролизата выходит из реактора при температуре от, примерно,  $300^{\circ}\text{C}$  до, примерно,  $500^{\circ}\text{C}$ .

Е7. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е6, в котором каталитические частицы включают частицы, выведенные из процесса термодесорбции, в котором загрязненный нефтью субстрат, содержащий поддающийся пептизации матричный компонент, выбранный

из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, был приведен в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата, а пептизат смешан с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более 200°C с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы, из которой извлекают каталитические частицы.

Е8. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е7, дополнительно включающий: приведение загрязненного нефтью субстрата, содержащего поддающийся пептизации матричный компонент, выбранный из вступающих в реакцию с кислотой глини и минералов, в контакт с кислотным реагентом с образованием пептизата; смешивание пептизата с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1 объемного процента кислорода, в турбулентных условиях при температуре более 200°C с образованием легкой фазы, содержащей десорбированную нефть, и плотной фазы; извлечение твердой фазы из легкой фазы, плотной фазы или их сочетания; и введение извлеченной твердой фазы в качестве каталитических частиц в исходную смесь, подаваемую в реактор.

Е9. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е8, в котором каталитические частицы или их компонент, особенно глина, были обработаны кислотой.

Е10. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е9, в котором каталитические частицы или их компонент (который может быть тем же самым или отличным от обработанного кислотой компонента) подвергнуты термической обработке при температуре более 200°C.

Е11. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е10, дополнительно включающий приведение пре-каталитического материала, предпочтительно глины, в контакт с кислотным реагентом с целью кислотной обработки пре-каталитического материала и введение обработанного кислотой материала в каталитические частицы.

Е12. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е11, дополнительно включающий термическую активацию пре-

каталитического материала (который может быть тем же самым (до или после кислотной активации) или отличным от обработанного кислотой материала) при температуре более 200°C и введение прошедшего термическую обработку материала в каталитические частицы.

E13. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E12, в котором каталитические частицы включают сульфат кальция, сульфат бария, карбонат кальция или их сочетание.

E14. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E13, в котором каталитические частицы включают полевошпатный минерал, кварц или их сочетание.

E15. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E14, в котором каталитические частицы включают плагиоклазовый полевой шпат, содержащий среднюю молярную фракцию альбита, по меньшей мере, 0,65 и имеющий общий состав, соответствующий формуле  $\text{Na}_{\text{Ab}}\text{Ca}_{(1-\text{Ab})}\text{Al}_{(1+\text{Ab})}\text{Si}_{(3-\text{Ab})}\text{O}_8$ , в которой Ab означает число от 0,65 до 1,0, соответствующее средней фракции альбита в полевом шпате.

E16. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E15, в котором каталитические частицы включают глину.

E17. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E16, в котором каталитические частицы включают бентонит.

E18. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E17, в котором металл включает железо, свинец, цинк или их сочетание.

E19. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E18, в котором металл включает переходный металл.

E20. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E19, в котором металл включает железо, кобальт, никель или их сочетание.

E21. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E20, в котором металл включает железо (III), предпочтительно,  $\text{FeCl}_3$ .

E22. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E21, в котором исходная смесь содержит от, примерно, 20 до, примерно, 50 вес. частей воды.

E23. Способ любого из вариантов осуществления E1 - E22, в котором исходная смесь содержит от, примерно, 5 до, примерно, 10

вес. частей каталитических частиц.

Е24. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е23, в котором исходная смесь содержит от, примерно, 20 до, примерно, 50 вес. частей воды и от, примерно, 5 до, примерно, 10 вес. частей каталитических частиц.

Е25. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е24, дополнительно включающий, сначала, смешивание исходной (тяжелой) нефти и каталитических частиц и, затем, смешивание воды со смесью исходной (тяжелой) нефти и каталитических частиц с получением исходной смеси.

Е26. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е25, дополнительно включающий подачу (например, перекачку насосом) исходной смеси по линии в реактор.

Е27. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е26, в котором исходная смесь включает эмульсию, характеризующуюся электрической стабильностью более 1600 В при измерении в соответствии с API 13В-2 при 130°C.

Е28. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е27, в котором исходная смесь включает эмульсию, характеризующуюся кажущейся вязкостью при 30°C и 100 с<sup>-1</sup>, по меньшей мере, на 30% меньше, чем только (тяжелая) нефть исходной смеси.

Е29. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е28, в котором нагревание исходной смеси включает пропускание исходной смеси во взаимоотношении теплообмена с топочным газом.

Е30. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е29, в котором нагревание исходной смеси включает пропускание исходной смеси во взаимоотношении косвенного теплообмена с нагревающей средой, подаваемой с температурой на входе от, примерно, 600°C до, примерно, 1200°C.

Е31. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е30, в котором нагревание исходной смеси включает пропускание исходной смеси во взаимоотношении прямого теплообмена с топочным газом, содержащим менее, примерно, 1% об. молекулярного кислорода и имеющим температуру на входе от, примерно, 300°C до, примерно, 1200°C.

Е32. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е31, в котором нефть исходной смеси характеризуется плотностью АРІ менее  $22,3^\circ$ , и паровая фаза пиролизата включает конденсат, при охлаждении характеризующийся общей плотностью АРІ более  $22,3^\circ$ .

Е33. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е32, дополнительно включающий охлаждение паровой фазы пиролизата с образованием конденсата и сбор конденсата, при этом, конденсат характеризуется общей плотностью АРІ более  $20^\circ$  или более  $22,3^\circ$ .

Е34. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е33, в котором асфальтены (тяжелой) нефти исходной смеси обладают большей растворимостью при температуре  $30^\circ\text{C}$  в углеводородах, сконденсировавшихся из пиролизата, чем в тяжелой нефти.

Е35. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е34, в котором паровая фаза пиролизата содержит углеводороды в количестве, извлекаемом путем конденсации при  $30^\circ\text{C}$ , по меньшей мере, около 70 вес. частей (предпочтительно, 80 вес. частей, более предпочтительно, 90 вес. частей) на 100 вес. частей (тяжелой) нефти исходной смеси.

Е36. Способ любого из вариантов осуществления Е1 - Е35, в котором паровая фаза пиролизата содержит менее 5% об. неконденсирующихся ( $30^\circ\text{C}$ ) газообразных углеводородов относительно общего объема углеводородов в паровой фазе пиролизата (на сухое вещество).

Е37. Способ, включающий: приготовление каталитических частиц, содержащих минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы, при этом, приготовление включает приведение первого пре-каталитического материала в контакт с кислотным реагентом с целью кислотной обработки пре-каталитического материала и термическую активацию при температуре более  $200^\circ\text{C}$  второго пре-каталитического материала, который может быть тем же самым, что и первый пре-каталитический материал до или после кислотной активации или который является материалом, отличным от первого обработанного кислотой материала, и, если первый и второй пре-каталитические материалы различны, соединение первого и второго пре-

каталитических материалов с образованием каталитических частиц; подачу в реактор исходной смеси, содержащей 100 вес. частей нефти, предпочтительно, тяжелой нефти (API<22,3, предпочтительно, API<20), примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц, содержащих минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; и нагревание исходной смеси в реакторе при температуре, давлении и в течение периода времени, которых достаточно для получения на выходе из реактора паровой фазы пиролизата, способной конденсироваться с образованием более легкой, чем нефть исходной смеси, нефтяной фазы.

Е38. Паровая фаза пиролизата, произведенная в соответствии со способом любого из вариантов осуществления Е1 - Е37.

Е39. Конденсат паровой фазы пиролизата, произведенный в соответствии со способом любого из вариантов осуществления Е1 - Е39.

Е40. Нефть, произведенная путем нагревания исходной смеси, содержащей тяжелую нефть и каталитическую систему, включающую воду и твердый катализатор, в камере пиролиза под давлением, примерно, от 1 до 1,5 атм в течение периода времени, достаточного для образования парообразного выходящего потока с температурой от, примерно, 300°C до, примерно, 500°C, содержащего нефтепродукт каталитического пиролиза и пар; и конденсации парообразного выходящего потока для извлечения нефтепродукта каталитического пиролиза.

Е41. Устройство для обработки тяжелой нефти, включающее: источник нефти, предпочтительно, источник тяжелой нефти (API<22,3, предпочтительно, API<20); источник воды; источник каталитических частиц, при этом, каталитические частицы содержат минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 3-16 группы; зону смешивания для соединения 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно, от 5 до 100 вес. частей воды и, примерно, от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц и получения исходной смеси, содержащей эмульсию; линию перекачки

для подачи эмульсии из зоны смешивания в зону пиролиза; источник топочного газа для подачи топочного газа с целью нагревания зоны пиролиза; систему управления для поддержания в зоне пиролиза температуры, давления и времени пребывания с целью получения паровой фазы пиролизата; и паровую линию для приема паровой фазы пиролизата из зоны пиролиза.

#### ПРИМЕРЫ

Каталитические материалы: В нижеследующих примерах были использованы каталитические материалы, соответствующие настоящему изобретению, и сравнительные каталитические материалы. Соответствующие изобретению твердые каталитические материалы были получены из бурового шлама на нефтяной основе (OBDC), содержащего, в среднем, 12% вес. нефти, 12% вес. воды и 76% вес. твердой фазы относительно веса OBDC, который был подвергнут химической и термической обработке и получен как твердая фаза с низким содержанием нефти из второго реактора («CAT-A») или тонкодисперсная фаза, полученная из твердофазного выходящего потока циклонного сепаратора («CAT-B») в соответствии со способом, описанным в US 8641895. Для получения твердого катализатора OBDC предварительно обработали при расходе 11 мет. тонн в час в первом реакторе (пептизаторе) концентрированной серной кислотой в количестве 2 вес. процента относительно веса OBDC с получением пептизата с температурой 85°C и pH от 6 до 7,5, который подали во второй реактор (десорбер), где его смешали с горячим обедненным кислородом топочным газом при 1000° - 1100°C, т.е. продуктом горения с избытком топлива, при котором получается топочный газ с низким содержанием кислорода, с целью достижения рабочей температуры на выходе второго реакторе 280° - 300°C. CAT-A содержал 1,5% вес. углеводов и 1,5% вес. воды. CAT-B содержал 2% вес. углеводов и 5% вес. воды. Затем твердые катализаторы подвергли рентгеноструктурному (XRD) и микроскопическому анализу и определению параметров. Содержание металлов в продукте выщелачивания и кристаллографические свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1

Катализатор	САТ-А	САТ-В
Элемент	Избранный XRD элементный состав, твердая фаза (% вес. общего содержания твердой фазы)	
Si	11,55	11,54
Ba	10,02	15,56
Ca	11,26	8,34
S	3,84	4,1
Al	3,98	4,25
Fe	3,25	3,91
Mg	1,22	1,27
Na	1,21	0,59
K	1,12	1,03
Sr	0,91	0,93
Pb	0,27	0,57
Минерал	Компоненты кристаллической фазы (% вес. кристаллической фазы)	
BaSO <sub>4</sub>	17	15
SiO <sub>2</sub>	8	4
CaCO <sub>3</sub>	27	16
CaSO <sub>4</sub>	8	4
Альбит	40	64
Минерал	Размер кристалла	
BaSO <sub>4</sub>	0.5-45 мкм	0.5-45 мкм
SiO <sub>2</sub>	37-500 мкм	37-45 мкм
CaCO <sub>3</sub>	45-100 мкм	45-100 мкм
CaSO <sub>4</sub>	1-37 мкм	1-10 мкм
Альбит	0,25-350 мкм	0,25-35 мкм

Образцы САТ-А и САТ-В подвергли обжигу при 580°C и получили САТ-А2 и САТ-В2, соответственно, САТ-А2А получили путем нагревания САТ-А до 100°C и выдерживания при этой температуре 20 минут, последующего нагревания до 150°C и выдерживания 60 минут и нагревания до 700°C со скоростью 5°C/мин и выдерживания при 700°C 3 часа.

САТ-А3 получили путем промывки САТ-А водой и сушки перед использованием с целью исследования эффекта удаления водорастворимой соли, которая, как полагают, присутствует на поверхности твердого катализатора.

Образец OBDC непосредственно после получения (19,75% вес. воды, 16,59% вес. нефти) промыли гексаном (13,53% вес. воды, 3,79% вес. нефти) и сушили в печи при 80°C два часа, получив САТ-D (4,21% вес. воды, 3,16% вес. нефти). Таким образом, САТ-D представлял собой OBDC ни обработанный кислотой, ни подвергнутый термической обработке путем пептизации/десорбции.

Другие сравнительные каталитические материалы в форме частиц, использованные в нижеследующих примерах, включали цеолит

ZSM-5 (Aldrich) («CAT-C»); бентонитовую глину (Aldrich) («CAT-E»); концентрированную серную кислоту; металлический кобальт; металлический никель; металлический молибден; оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); и/или соль ( $\text{NaCl}$ ), которые были использованы после покупки без дополнительной обработки.

CAT-F получили путем нанесения  $\text{Fe(III)}$  на бентонит. Бентонит представлял собой обработанный кислотой кальциевый бентонит и был получен путем смешивания бентонита непосредственно после получения (100 меш) с 1М водным  $\text{NaCl}$  в весовом отношении 1:2 (1 вес. часть бентонита, 2 вес. части рассола), перемешивания в течение 1 часа и отстаивания смеси 16-24 часа. Избыток рассола удалили, бентонит промыли 5 вес. частями дистиллированной воды на 1 вес. часть бентонита. Избыток воды удалили, бентонит сушили при  $135^\circ\text{C}$  4-6 часов и размолотили до размера частиц, проходящих сквозь сито 40 меш.

$\text{Fe(III)}$  приготовили путем смешивания 3 вес. частей стружек углеродистой стали размером 100 меш с 1 вес. частью царской водки (1 вес. часть азотной кислоты, 3 вес. части соляной кислоты, 2 вес. части воды) при постоянном перемешивании. Добавили две дополнительные аликвоты царской водки (1 вес. часть каждая) и увеличили температуру до  $95^\circ\text{C}$ . Суспензию отфильтровали, отделенную твердую фазу высушили в печи при  $100^\circ\text{C}$ , размолотили до размера частиц, проходящих сквозь сито 100 меш, суспендировали в соотношении 1 вес. часть окисленного железа на 24 вес. части дистиллированной воды. Затем 2 вес. части суспензии  $\text{Fe(III)}$  смешали с 3 вес. частями высушенного бентонита 40 меш, полученную суспензию сушили при  $400^\circ\text{C}$  2 часа в печи, твердую фазу охладили и размолотили до размера частиц, проходящих сквозь сито 60 меш.

Содержание металлов в CAT-A, CAT-A2, CAT-B, CAT-B2: Твердые каталитические материалы затем проанализировали на содержание различных металлов с использованием микроволнового кислотного гидролиза кремнийсодержащих матриц и матриц на основе органических материалов в сочетании с атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой по EPA 3052/6010.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Относительное количество металлов по ЕРА 3052/6010

Элемент	САТ-А (мг/кг)	САТ-А2 обожженный (мг/кг)	САТ-В (мг/кг)	САТ-В2 обожженный (мг/кг)	САТ-Д (мг/кг)
Cd	2	2	2,8	2,7	2
Pb	413,04	448,45	553,33	632,36	734,39
Ag	2,43	5,01	3,18	3,91	2
Cr	41,96	44,64	31,38	34,87	35,31
Cu	79,17	85,99	108,00	104,01	94,59
Fe	21314,46	21001,00	15353,85	14108,22	13510,2
Sn	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00
Zn	376,14	388,39	558,67	564,13	195,92
Bi	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00

Как видно из представленных данных, содержание металлов в образцах твердого катализатора и необработанного катализатора САТ-Д подобны несмотря на предысторию термической обработки. Эти данные указывают также на очень небольшую разницу между обожженными образцами САТ-А2 и САТ-В2 и необожженными образцами САТ-А и САТ-В. Сравнение САТ-А с САТ-В (более крупные частицы в противоположность мелкодисперсным частицам) показывает увеличение концентрации свинца, серебра, меди и цинка на 30-45% в тонкодисперсных частицах (САТ-В) и уменьшение почти на 25% концентрации железа и хрома в тонкодисперсных частицах (САТ-В) по сравнению с более крупными частицами (САТ-А). То же справедливо для соответствующих обожженных образцов. Эти данные также показывают, что основным металлическим элементом является железо. Без связи с какой-либо теорией полагают, что изменения состава обработанной твердой фазы (САТ-А, САТ-В) по сравнению с необработанным ОБДС (САТ-Д) могут быть, по меньшей мере отчасти, причиной улучшенного каталитического эффекта, проявляемого в отношении получения из тяжелой нефти углеводородов более высокого качества, как описано ниже.

В дополнительных испытаниях использовали два других образца САТ-А и САТ-В, приготовленных, как описано выше. Эти испытания провели с целью определения концентрации других содержащихся в следовых количествах металлов в соответствии с ЕРА3050М0Д/6010 и обнаружили дополнительное присутствие никеля, серебра и ванадия. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Относительные количества металлов по ЕРА3050MOD/6010

Элемент	САТ-А влажное вещество (мг/кг)	САТ-А сухое вещество (мг/кг)	САТ-В влажное вещество (мг/кг)	САТ-В сухое вещество (мг/кг)
Cd	4,10	4,15	4,50	4,57
Pb	1845,00	1865,52	1617,00	1638,21
Ag	6,40	6,47	6,00	6,10
Cr	38,70	39,13	51,90	52,74
Cu	90,30	91,30	88,40	89,84
Fe	16210,00	16390,29	17870,00	18160,57
Sn	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00
Zn	587,60	594,14	604,20	614,02
Bi	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00
Ni	47,10	47,62	49,30	50,10
Ag	6,40	6,47	6,00	6,10
V	24,70	24,97	31,70	32,22

Стабильность и свойства эмульсии: Подача эмульсии сырой нефти в устройство перегонки/пиролиза в соответствии с вариантами осуществления изобретения, описываемого в настоящем документе, облегчается благодаря способности твердого катализатора легко соединяться с тяжелой нефтью и/или тяжелой нефтью и водой с образованием смеси с пониженной вязкостью по сравнению с тяжелой нефтью. Смешивание тяжелой нефти с твердым катализатором снижало вязкость, облегчая перекачку или перемещение материала другим способом при намного более низких температурах, чем требовались бы для перекачки тяжелой нефти. В некоторых случаях, например, добавление твердого катализатора в тяжелую нефть позволяет получить поддающуюся перекачке смесь при температуре от 25°C до, примерно, 40°C.

В вариантах осуществления изобретения твердый катализатор, предпочтительно, добавляют в сырье (тяжелую нефть или тяжелую нефть с водой) до подачи смеси в устройство пиролиза. Поэтому было определено соотношение температуры и вязкости образца при соединении с различными количествами катализатора.

Образец тяжелой сырой нефти соединяли с 5% вес. (относительно нефти) САТ-А и различными количествами воды. Электрическую стабильность (в вольтах) эмульсии в соответствии с АРІВ-2 и вязкость каждой смеси определяли при трех различных величинах температуры. Результаты приведены в таблице 4А.

Таблица 4А. Вязкость и стабильность эмульсии

Температура	40°C		130°C		250°C	
	Вязкость (мПа·с)	Стабильность (В)	Вязкость (мПа·с)	Стабильность (В)	Вязкость (мПа·с)	Стабильность (В)
0	10480	1818	1652	2000	32	2000
20	8380	1239	256	2000	32	2000
30	7048	712	210	2000	32	2000
40	6264	598	164	1902	32	2000
50	5664	539	158	1680	32	2000

Как явствует из представленных данных, вязкость смеси резко снижается при увеличении температуры. Кроме того, количество воды, добавляемой в нефть, влияет как на вязкость, так и на стабильность эмульсии. Эти данные также показывают, что наиболее сильное снижения вязкости при наименьшем изменении стабильности происходит при температуре около 130°C и концентрации воды, примерно, 20% вес. (относительно нефти). Следовательно, были проведены дополнительные испытания при концентрации воды от, примерно, 20% вес. до, примерно, 50% вес. (относительно нефти).

Испытания были проведены для определения влияния порядка добавления на конечную вязкость эмульсии тяжелая сырая нефть/вода/катализатор. Сначала определили вязкость образца тяжелой сырой нефти. В первом примере к тяжелой сырой нефти сначала добавили 30% вес. воды (относительно нефти) и перемешивали в смесителе 5 минут. Затем определили вязкость (Брукфилд, шпиндель 6 или 7). Затем добавляли 5% вес. (относительно нефти) САТ-А и перемешивали 5 минут. Затем определяли вязкость. Полученную эмульсию 1 затем оставили для охлаждения до 34°C и снова определили вязкость. Во втором примере САТ-А сначала соединяли с тяжелой сырой нефтью, затем добавляли воду. Затем вычисляли уменьшение вязкости тяжелой сырой нефти, приведенное в соответствие с температурой. Эти данные приведены в таблице 4В.

Таблица 4В. Влияние порядка добавления

Пример	Порядок добавления	Вязкость (мПа·с)	Конечная Т (°C)	Дельта Т (°C)	Снижение вязкости* (%)
Тяжелая сырая нефть	NA	30100	32	0	0
1	Вода	12560	38	6	29,1
	САТ-А	5760	46	8	42,5
	Эмульсия	14480	34	0	41,3

	1				
2	САТ-А	6240	46	14	68,4
	Вода	13280	42	-4	32,8
	Эмульсия 2	19280	34	0	0

\* % снижения вязкости относительно вязкости сырой тяжелой нефти при той же температуре, что и в таблице 4С; NA=неприменимо

Эти данные показывают, что немного меньшую вязкость можно получить, если смешивать сначала воду и тяжелую нефть, а затем к смеси нефть-вода добавлять САТ-А. Вязкость образца тяжелой сырой нефти и соответствующей эмульсии 1 определяли в температурном диапазоне от 30°C до 60°C. Эти данные приведены в таблице 4С.

Таблица 4С. Вязкость эмульсии и тяжелой сырой нефти в зависимости от температуры

Температура (°C)	Вязкость эмульсии 1 (мПа·с)	Вязкость тяжелой сырой нефти (мПа·с)	% снижения вязкости
30	19760	35000	43,5
32	17920	29539*	40,4
34	16080	24658*	34,8
38	12400	17703*	30,0
40	10560	14200	25,6
42	9568	13140*	27,2
46	7590	10020*	24,3
50	5600	7200	22,2
60	3200	4500	28,8

\* Величина вязкости тяжелой нефти экстраполирована на основании аппроксимации данных, полученных при 30, 40, 50 и 60°C, в соответствии со степенным уравнением  $\text{вязкость} = 9E+08 * (\text{темп.}^\circ\text{C})^{(-2.979)} T$ ;  $R^2=0.9984$ .

Рост температуры во время добавления отчасти происходил за счет перемешивания. Однако, эти данные также указывают на экзотермический процесс при добавлении САТ-А, поэтому понятно, что добавление САТ-А оказывает выраженное влияние на вязкость даже без добавления воды.

В нижеследующих примерах смесь тяжелая нефть/катализатор/вода нагревали в периодическом режиме в ретортном реакторе, оборудованном конденсатором для конденсации головных паров. В некоторых испытаниях, как указано, в нижнюю часть реактора помещали слой кварцевого песка. Образец тяжелой нефти сначала смешивали с водой и надлежащим катализатором, и загружали эмульсию в реактор. Эмульсию готовили с указанной

долей каталитических частиц, общего количества воды (добавленная вода плюс вода, содержащаяся в образце нефти) и нефти (чистая нефть в образце с поправкой на воду и твердую фазу в образце тяжелой нефти). Затем реактор нагревали до указанной температуры в течение указанного периода времени, на протяжении которого продукт каталитического пиролиза конденсировали, собирали и взвешивали. Выход нефти рассчитывали относительно общего количества нефти, изначально присутствовавшего в образце тяжелой нефти с поправкой на добавленную твердую фазу, например, твердый катализатор и/или песок. Эти данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

Испыт.	Условия в реакторе и загрузка						Результаты	
	Время мин	Диапаз. Т, °С	Вода, % вес.*	Кат.	Тверд. фаза, % вес.*	Другие , % вес.*	Выход нефти, % вес.*	Чистый остаток, % вес.*
BL 1	70	23-522	0	0			52	25
BL 2	95	23-465	0	0			60	23
1	60	32-513	30	0			72	24,4
2	105	23-500	50	D	5		59	19,4
3	110	23-500	25	A	5		62	22,6
4	100	25-375	50	A	5		81	ND
5	76	25-500	50	A	10		80	ND
6	50	25-375	50	A	5		88	ND
7	91	25-500	25	A2	2,5	SB	74	15,6
8	100	25-500	30	A2A	5		82	17
9	95	25-500	30	A3	5		72	15
10	100	25-500	50	B	10		81	ND
11	120	25-500	50	B	10	SB	60**	ND
12	188	36-275	25	C	2,5		49	35
13	173	25-600	25	C	5	A <sup>-</sup> , 0,5	63	27
14	170	25-490	50	C	5	A <sup>-</sup> , 1	61	ND
15	188	36-275	50	C	5	SB	63	ND
16	95	25-500	30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NaCl	1/1		70	15
17	188	36-275	50	E	5	SB	62	ND
18	95	25-500	50	Co/Ni	1/1		62	ND
19	95	25-500	50	Co/Mo	1/1		61	ND
20	95	25-500	50	Co	1		62	ND

Примечания: \* Все данные в % вес. относительно нефти;  
 \*\* накопление твердой фазы в реакторе;  
 BL=базовое испытание; A<sup>-</sup>=H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; SB=слой песка; ND=не определено

Базовое испытание, пиролиз тяжелой сырой нефти без добавления воды или катализатора: Образец тяжелой сырой нефти (вязкость 31,6 кПа при 25°C; плотность 0,989 г/см<sup>3</sup>) подали с небольшой ретортный реактор, оборудованный электронагревателем сопротивления и конденсатором головных паров. Нагреватель включили, и нагрели реторту до температуры 500°C за 70 минут.

Выход нефти составил 52% в базовом испытании 1 и 60% в повторном базовом испытании 2.

Испытание 1 (сравнительное), пиролиз тяжелой сырой нефти, 30% вес. воды: Эмульсию нефть/вода приготовили путем смешивания тяжелой сырой нефти, примерно, с 30% вес. воды без каких-либо каталитических частиц. Эмульсию подали в ретортный реактор, который нагрели до температуры 500°C через 60 минут. Выход нефти увеличился до 72%.

Испытание 2, пиролиз тяжелой сырой нефти, 30% вес. воды и 5% вес. САТ-D: Эмульсию нефть/вода приготовили путем смешивания 200,10 г тяжелой сырой нефти (вязкость 31,6 кПа при 25°C; плотность 0,989 г/см<sup>3</sup>), 100,23 г воды и 10,30 г САТ-D. Эмульсию (181,17 г) подали в реторту, которая при нагревании достигла температуры 500°C через 105 мин. Наблюдалось, что в головной фракции до 220°C присутствовала только вода. Большую часть нефти получили, приблизительно, при 350°C. Присутствие серы было очевидно из-за темного цвета и запаха более низкотемпературных фракций. Более высокотемпературные фракции постепенно становились темнее. Эти результаты подобны полученным при использовании только воды в испытании 1, полученная нефть была не лучше, чем в базовом испытании.

Испытания 3-6, пиролиз тяжелой сырой нефти, 25-50% вес. воды и 5-10% вес. САТ-A: В этих испытаниях тяжелую сырую нефть смешали с САТ-A (5-10% вес.) и водой (25-50% вес.) и поместили в ретортный реактор, который при нагревании достиг указанной температуры через указанный период времени, в течение которого собирали головные фракции. В этих испытаниях до 200°C получили два отчетливо различающихся погона, сначала эмульсию, затем легкую нефть, что указывает на то, что САТ-A способствовал образованию низкокипящей углеводородной фракции. Меньшее, по сравнению с тяжелой сырой нефтью, присутствие серы также было очевидно, о чем свидетельствовал светло желтый цвет нефти, отводимой из реактора, а также отсутствие запаха серы у отведенных фракций. Это резко контрастировало с САТ-D, который, по существу, не оказывал действия на получаемую нефть. Кроме

того, выход нефти в испытаниях 4-6 был выше, чем с OBDC (ср. с испытанием 2, 5% вес. САТ-D, 50% вес. воды). Испытание 4 с 50% вес. воды и 5% вес. САТ-A показало резкое увеличение количества полученной нефти (81% вес.) относительно только тяжелой сырой нефти и/или смеси тяжелая сырая нефть/вода. Результаты испытания 5 с 50% вес. воды и 10% вес. САТ-A были сравнимы с испытанием 4 даже при том, что в испытании 5 количество САТ-A было удвоено. САТ-A проявлял заметно иные каталитические свойства, нежели САТ-D, при этом, каталитические свойства явно активировались в результате кислотной пептизации и/или термической обработки OBDC горячим, обедненным кислородом топочным газом.

Испытания 7 и 8, пиролиз тяжелой сырой нефти, 25-30% вес. воды и 2,5% вес. САТ-A2 или 5% вес. САТ-A2A: Результаты испытаний 7 и 8 с обожженным САТ-A были сравнимы с результатами испытаний 3-6. САТ-A2A, обожженный при более высокой температуре, обеспечил более высокий выход нефти, чем обожженный при более низкой температуре САТ-A2.

Испытание 9, пиролиз тяжелой сырой нефти, 30% вес. воды и 5% вес. САТ-A3: Промытый САТ-A продемонстрировал небольшое снижение выхода нефти, таким образом, указывая на положительное влияние присутствия и/или добавления соли. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления твердый катализатор дополнительно включает соль, либо присутствующую на поверхности твердого катализатора, либо добавляемую в процесс.

Испытания 10 и 11, пиролиз тяжелой сырой нефти, 50% вес. воды и 10% вес. САТ-B: Результаты испытания 10[7] с 50% вес. воды и 10% вес. САТ-B были сравнимы с результатами испытаний 5 и 6, указывая на то, что тонкодисперсные частицы, вообще, эквивалентны САТ-A. Испытание 11[8] повторяло испытание 10[7] при наличии слоя песка, помещенного в ретортный реактор, однако, имевшее место заметное снижение выхода нефти относят за счет накопления твердой фазы в реакторе.

Испытания 12-15, пиролиз тяжелой сырой нефти с САТ-C: В испытании 12 САТ-C (цеолит) с водой дал не лучшие результаты, чем только тяжелая сырая нефть без воды. Добавление серной кислоты или использование слоя песка с САТ-C (испытания 13-15)

также дали не лучшие результаты, чем пиролиз только с водой и/или необработанным OBDC в испытаниях 1 и 2.

Испытание 16, пиролиз тяжелой сырой нефти, вода с  $Fe_2O_3$  и  $NaCl$ : В испытании 16 САТ-А был заменен на  $NaCl$  и  $Fe_2O_3$ , основные компоненты твердого катализатора в соответствии с анализом состава, результаты которого приведены выше. Однако, выход нефти был аналогичен полученному в испытании 1 с использованием одной воды.

Испытания 17-20, пиролиз тяжелой сырой нефти, вода с другими катализаторами: Испытания 17-20 с бентонитовой глиной (САТ-Е), кобальтом, никелем и/или молибденом также дали результаты, полученные при пиролизе тяжелой нефти отдельно или с водой и/или OBDC в базовых испытаниях 1-2. Бентонит был выбран как обычная добавка к буровому раствору, присутствующая в OBDC, тогда как металлы, никель, кобальт и молибден, присутствуют в САТ-А.

Как явствует из этих данных, в примерах, соответствующих изобретению, достигнуто увеличение количества нефти, получаемой как продукт каталитического пиролиза, с 60% вес. до более, чем 80% вес. относительно нефти, изначально присутствующей в содержащем нефть материале. Кроме того, в ходе процесса расходуется вода.

В некоторых вариантах осуществления изобретения настоящим способом получена нефть, характеризующаяся значительно улучшенными свойствами по сравнению с исходным материалом тяжелой сырой нефти. Физические свойства тяжелой нефти и продукта каталитического пиролиза, соответствующего одному из вариантов осуществления изобретения (т.е., головной фракции, полученной из реактора пиролиза в испытании 4), приведены ниже в таблице 6.

Таблица 6

Свойство	Единицы	Тяжелая нефть	Пиролизат испытания 4
Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,977	0.85
Вязкость при 25°C	Па-с	13,58-19	0,020-0,30
Плотность API	°API	13	35
Температура кипения	°C	95	>200
Температура	°C	66	>90

Свойство	Единицы	Тяжелая нефть	Пиролизат испытания 4
воспламенения			
Анилиновая точка	°C	ND	>68

ND – не определено

Результаты масс-спектрометрического анализа исходной тяжелой нефти, нефти, полученной в качестве пиролизата в испытании 1, и нефти, полученной в качестве пиролизата в испытании 3, приведены на фиг. 12, 13 и 14, соответственно. Эти данные показывают, что каталитическая система, соответствующая вариантам осуществления настоящего изобретения, производит трансформацию более легких углеводородов в более тяжелые углеводороды посредством катализа, пиролиза и, возможно, гидрогенизации вследствие реакции конверсии водяного газа с участием воды. Эти данные указывают на снижение концентрации и более легких, и более тяжелых углеводородов по сравнению с тяжелой сырой нефтью и соответствующее увеличение концентрации углеводородов в диапазоне от C<sub>8</sub> до C<sub>15</sub>. Таким образом, эти данные позволяют предположить, что данная каталитическая система отвечает за преобразование и легких, и тяжелых углеводородов в углеводороды среднего диапазона, снижая, таким образом, вязкость и улучшая свойства получаемой нефти по сравнению с тяжелым сырьем.

Исследование содержания предельных углеводородов, ароматических соединений, смолистых веществ и асфальтенов (saturates, aromatics, resins, asphaltenes – SARA): Это исследование произведено в отношении сырой нефти и пиролизата, полученного из смеси 100 вес. частей сырой нефти, 30 вес. частей воды и 5 вес. частей САТ-А, как описано для испытания 4 выше. Эти исследования проводили для смеси 100 вес. частей тяжелой нефти, 30 вес. частей воды и 5 вес. частей САТ-А. Как показано в таблице 7, пиролизат характеризовался более низким содержанием смолистых веществ и асфальтенов и более высоким содержанием ароматических соединений.

Таблица 7

Компонент SARA	Сырая нефть	Пиролизат смеси САТ-А/Вода
Предельные, % вес.	56,2	55,4

Компонент SARA	Сырая нефть	Пиролизат смеси САТ-А/Вода
Ароматические, % вес.	12,0	36,1
Смолистые, % вес.	22,4	8,0
Асфальтены, % вес.	9,4	0,5

Термогравиметрический, калориметрический и микропиролитический анализ: Эти исследования проводили для смеси 65 вес частей тяжелой нефти, 30 вес. частей воды и 5 вес. частей САТ-А. Термогравиметрический анализ подтвердил, что смесь выделяет больше летучих соединений, чем базовая тяжелая нефть сама по себе. Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявил значительный экзотермический эффект при непрерывном нагревании смеси выше температуры кипения воды, что указывает на экзотермическую химическую реакцию, тогда как у базовой тяжелой сырой нефти такой эффект отсутствует. Микропиролитический анализ также подтвердил, что выход алканов  $C_8 - C_{18}$  из смеси тяжелая нефть/САТ-А/вода заметно выше, чем из одной тяжелой нефти, тогда как наблюдаемая концентрация более легких углеводородов очень мала для смеси и очень велика для одной тяжелой нефти.

Термический анализ водной суспензии САТ-Г (без нефти): Для этого анализа суспензии из 5 вес. частей САТ-Г, смешанного с 30 вес. частями воды, использовали лабораторный реактор. Реактор нагревали извне (косвенно) топочным газом, проходящим вокруг наружной части дна заключенного в кожух реактора. Выпускной трубопровод реактора был соединен с конденсатором для сбора конденсата из дренажного отверстия в колбу и сбора неконденсирующихся газов из выпускного отверстия в пластиковый мешок. После начала нагревания с целью нагрева реактора интенсивность нагревания не изменяли на протяжении всего исследования. Герметизированный реактор нагрелся до температуры 480-500°C, и дальнейшего роста температуры не наблюдалось.

Затем суспензию САТ-Г инжестировали при комнатной температуре из сосуда давления (2 кг/см<sup>2</sup>) в сопло, направленное в реакторе вниз и расположенное на 1/3 расстояния от верха до низа реактора. В одном испытании расход инъекции составлял 6,7 мл/мин, температура в верхней части реактора постепенно возросла

на 50°C за 12 минут, в мешок были собраны неконденсирующиеся газы. Неконденсирующиеся газы показали положительный результат при испытании на воспламеняемость, когда небольшой поток выпускали из мешка через сопло в сторону желтого углеводородного пламени, на что указывало перемещение пламени по потоку к мешку; а изменение цвета пламени с желтого на голубовато-белое позволило предположить присутствие водорода или другого газа с высокой воспламеняемостью.

В другом испытании при большем расходе инъекции 7,2 мл/мин в течение 14 мин и 20 мл/мин в течение 21 минуты температура увеличивалась медленнее (7,2 мл/мин) или уменьшалась (20 мл/мин), соответственно. Эти результаты показывают, что имела место экзотермическая реакция с участием катализатора и/или воды и катализатора, в которой образовывался легко воспламеняющийся газ, и позволяют предположить, что в происходящих процессах с участием САТ-F и воды в соответствии некоторыми вариантами осуществления изобретения мог участвовать водород.

Испытание в установившемся режиме пиролиза: Для этих испытаний использовали опытно-промышленный реактор, соответствующий конструкции с прямым нагревом, показанной на фиг. 10, за исключением того, что использовали только один теплообменник по потоку после циклона и не отводили твердую фазу из реактора, так что твердая фаза накапливалась на дне реактора во время испытания. Реактор нагревали топочным газом, поступающим через стенку реактора у дна. Сопло для инъекции суспензии, направленное вниз (противоточно к топочному газу), было размещено на 1/3 расстояния от верха до низа реактора и обеспечивало конический факел распыла. Реактор был оборудован термopарами, расположенными в камере сгорания, внутри реактора, в верхней части реактора и в циклоне.

Эмульсию тяжелой сырой нефти ( $API < 10^\circ$ ) приготовили путем нагревания сырой нефти до 70°C, добавления воды и перемешивания подвешной мешалкой в течение 10 минут, затем, добавления каталитических частиц и перемешивания еще 5 минут. Полученная эмульсия состояла из 5 вес. частей каталитических частиц, 30

вес. частей воды (добавленной плюс вода в образце тяжелой нефти) и 65 вес. частей нефти (тяжелая нефть минус вода и твердая фаза). Реактор довели до установившегося режима при температуре в реакторе от 400°C до 600°C, поддерживая равномерное горение при 1100°C – 1200°C, регулируя скорость подачи эмульсии так, чтобы получить заданную температуру, и собирая жидкий пиролизат из конденсатора.

Типичные рабочие условия для этих испытаний с использованием эмульсий, приготовленных с САТ-А, показаны на фиг. 15. В этом случае показано, что температуру реакции поддерживали, вообще, от 400°C до 600°C, температура на выходе реактора составляла, вообще, от 300°C до 400°C, температура в циклоне составляла от 200°C до 300°C. Отметим, что скорость подачи суспензии падала до 0 всякий раз, когда инжекционное сопло временно закупоривалось. Реактор нагрели до рабочей температуры топочным газом только перед началом подачи суспензии (не показано), затем температура в реакторе медленно снижалась, пока спустя 1-2 часа не был достигнут установившийся режим с температурой около 400°C. При увеличении скорости подачи суспензии от, примерно, 400 мл/ч до 600 мл/час увеличивалась температура в реакторе, указывая на экзотермичность реакции.

Когда подачу суспензии повторили с использованием САТ-Г с тяжелой нефтью и водой, которые подавали в опытно-промышленный реактор, получаемая нефть представляла собой жидкость с низкой вязкостью, низкой плотностью ( $API > 30^\circ$ ), соответствующую выходу 90% вес. нефти суспензии, тогда как неконденсирующиеся газы составляли только 4% вес. нефти суспензии. Это благоприятный результат по сравнению с типичным выходом 80-85% вес. нефти при использовании САТ-А.

Изобретение было описано со ссылкой на многочисленные варианты его осуществления и конкретные примеры. В свете приведенного описания специалистам в данной области будут очевидны многие изменения. Все подобные очевидные изменений входят в полный предполагаемый объем прилагаемой формулы изобретения.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ, включающий:

подачу в реактор исходной смеси, содержащей эмульсию из 100 вес. частей тяжелой нефти, примерно от 5 до 100 вес. частей воды и примерно от 1 до 20 вес. частей твердых каталитических частиц, содержащих минеральный носитель и оксид или соль присоединения кислоты металла 8-10 группы, где металл включает железо, и где подача включает пропускание исходной смеси через линию в реактор;

нагревание исходной смеси в реакторе при температуре от 400°C до 600°C и при абсолютном давлении от 1 до 1,5 атм, в течение периода времени, достаточного для получения на выходе из реактора паровой фазы пиролизата, конденсирующейся с образованием более легкой нефтяной фазы, чем нефть в исходной смеси.

2. Способ по п.1, в котором каталитические частицы включают глину.

3. Способ по п.1, в котором каталитические частицы включают обработанную кислотой глину.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий приведение пре-каталитического материала в контакт с кислотным реагентом для кислотной обработки пре-каталитического материала и введение обработанного кислотой материала в каталитические частицы.

5. Способ по п.1, в котором каталитические частицы включают бентонит.

6. Способ по п.1, в котором металл включает Fe (III), предпочтительно FeCl<sub>3</sub>.

7. Способ по п.1, в котором оксид или соль присоединения кислоты включает продукт реакции, полученный при приведение источника железа в контакт с HCl и азотной кислотой.

8. Способ по п.1, в котором исходная смесь содержит от примерно 20 до примерно 50 вес. частей воды и от примерно 5 до примерно 10 вес. частей каталитических частиц.

9. Способ по п.1, дополнительно включающий подачу (например, перекачку насосом) исходной смеси по линии в реактор.

10. Способ по п.1, в котором исходная смесь включает

эмульсию, характеризующуюся электрической стабильностью более 1600 В при измерении в соответствии с API 13В-2 при 130°C.

11. Способ по п.1, в котором нагревание исходной смеси включает прямой теплообмен пропускаемой исходной смеси с топочным газом, содержащим менее примерно 1% об. молекулярного кислорода и имеющим температуру на входе от примерно 300°C до примерно 1200°C.

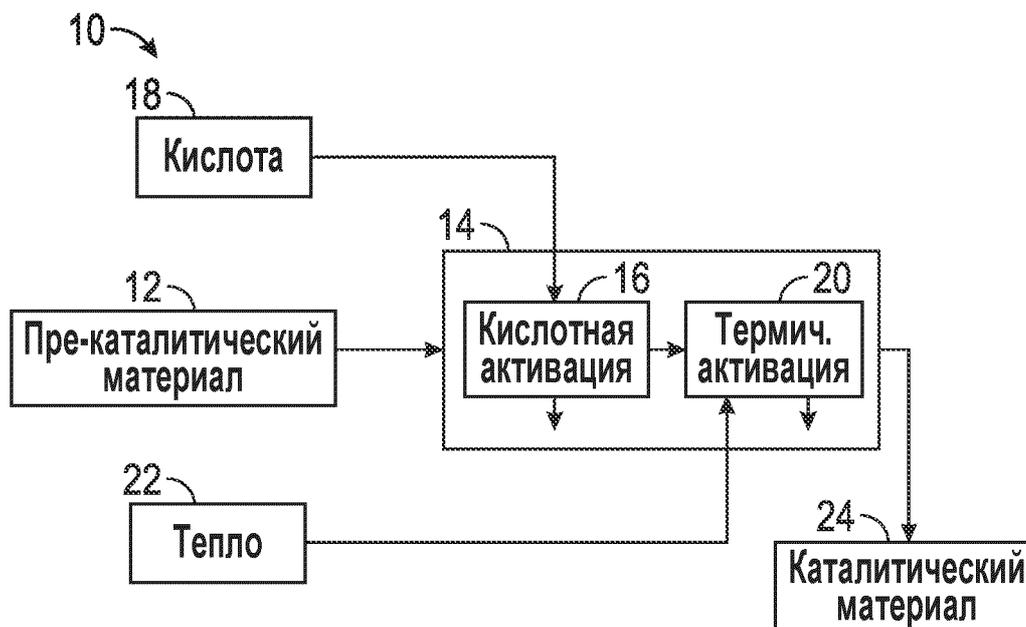
12. Способ по п.11, включающий распыление исходной смеси в потоке топочного газа.

13. Способ по п.1, в котором паровая фаза пиролизата включает конденсат, который при охлаждении характеризуется общей плотностью API более 22,3°.

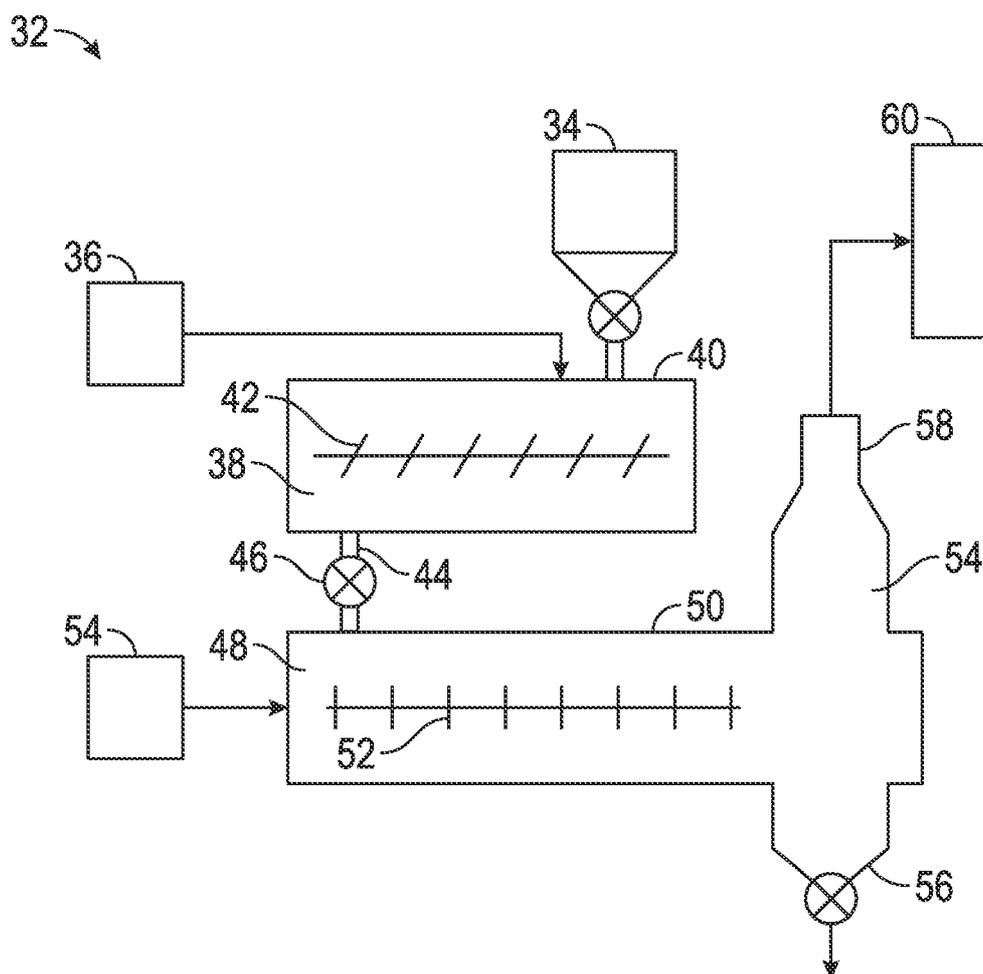
14. Способ по п.1, в котором паровая фаза пиролизата содержит углеводороды в количестве, извлекаемом путем конденсации при 30°C, по меньшей мере примерно 70 вес. частей (предпочтительно 80 вес. частей, более предпочтительно 90 вес. частей) на 100 вес. частей тяжелой нефти.

15. Способ по п.1, в котором паровая фаза пиролизата содержит менее 5% об. неконденсирующихся (при 30°C) газообразных углеводородов в расчете на общий объем углеводородов в паровой фазе пиролизата (в расчете на сухое вещество).

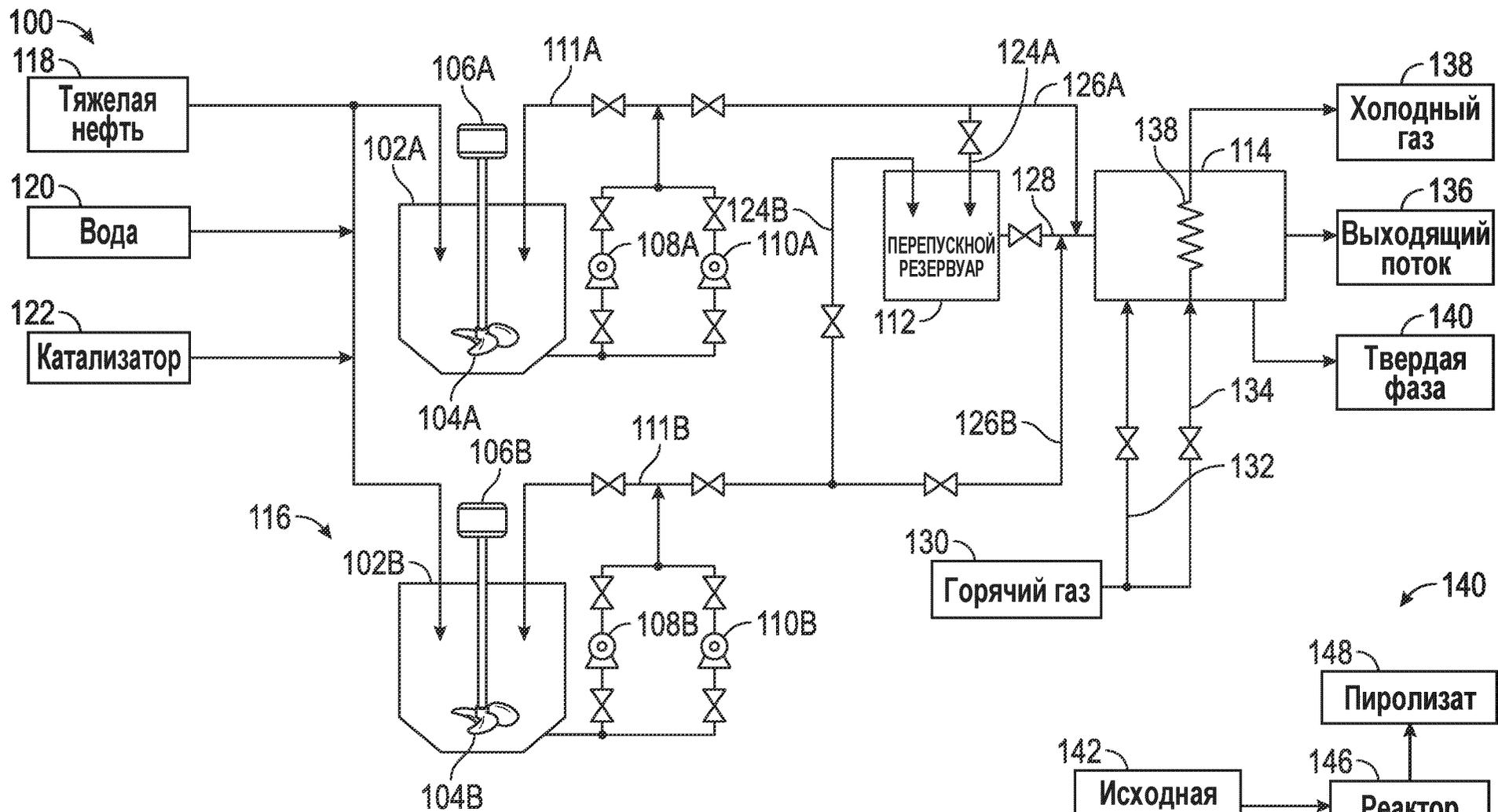
По доверенности



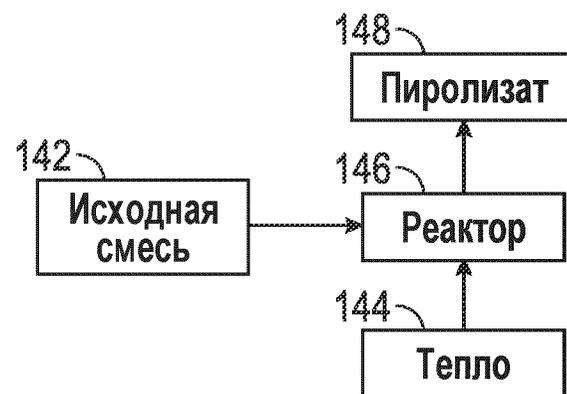
ФИГ.1



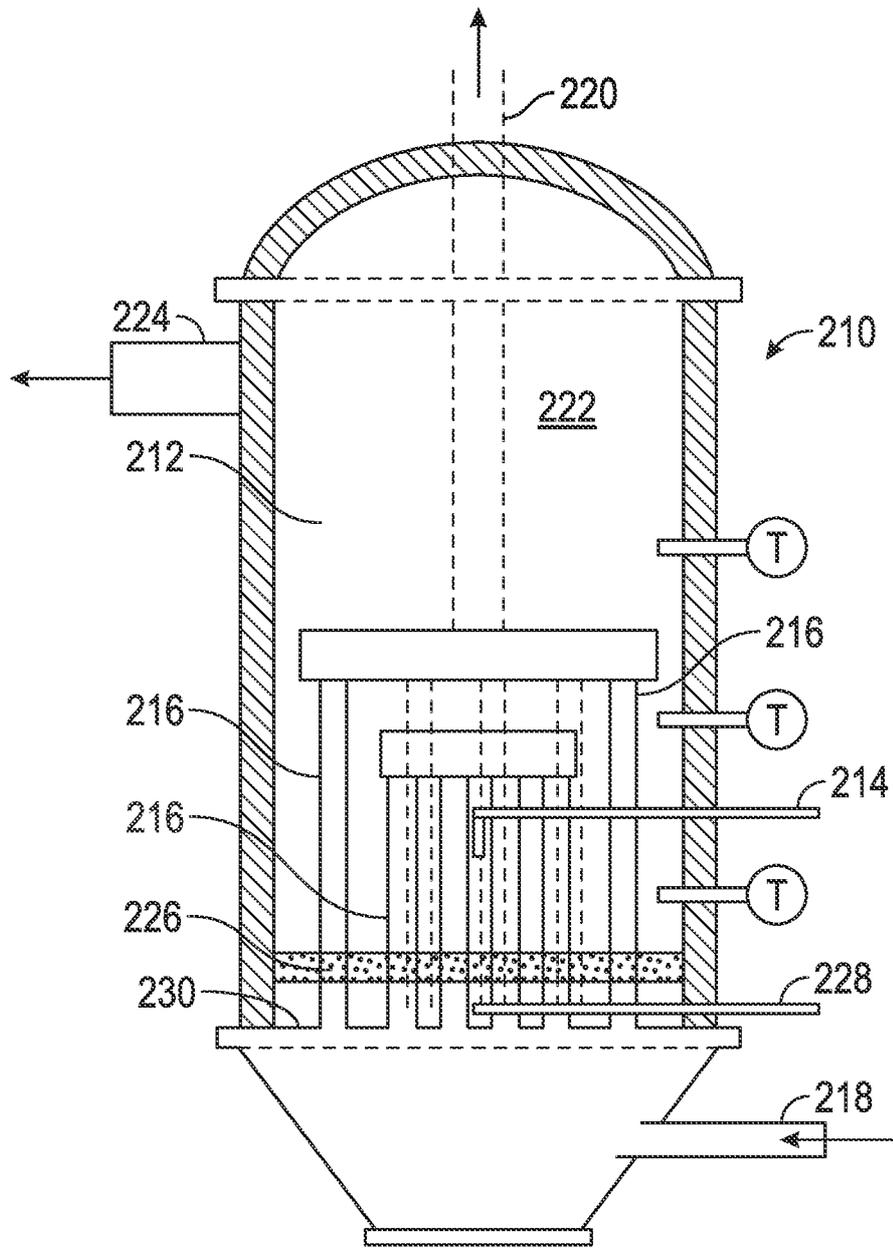
ФИГ.2



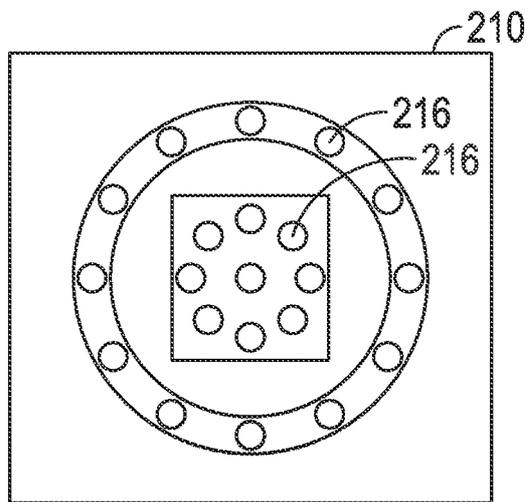
ФИГ.3



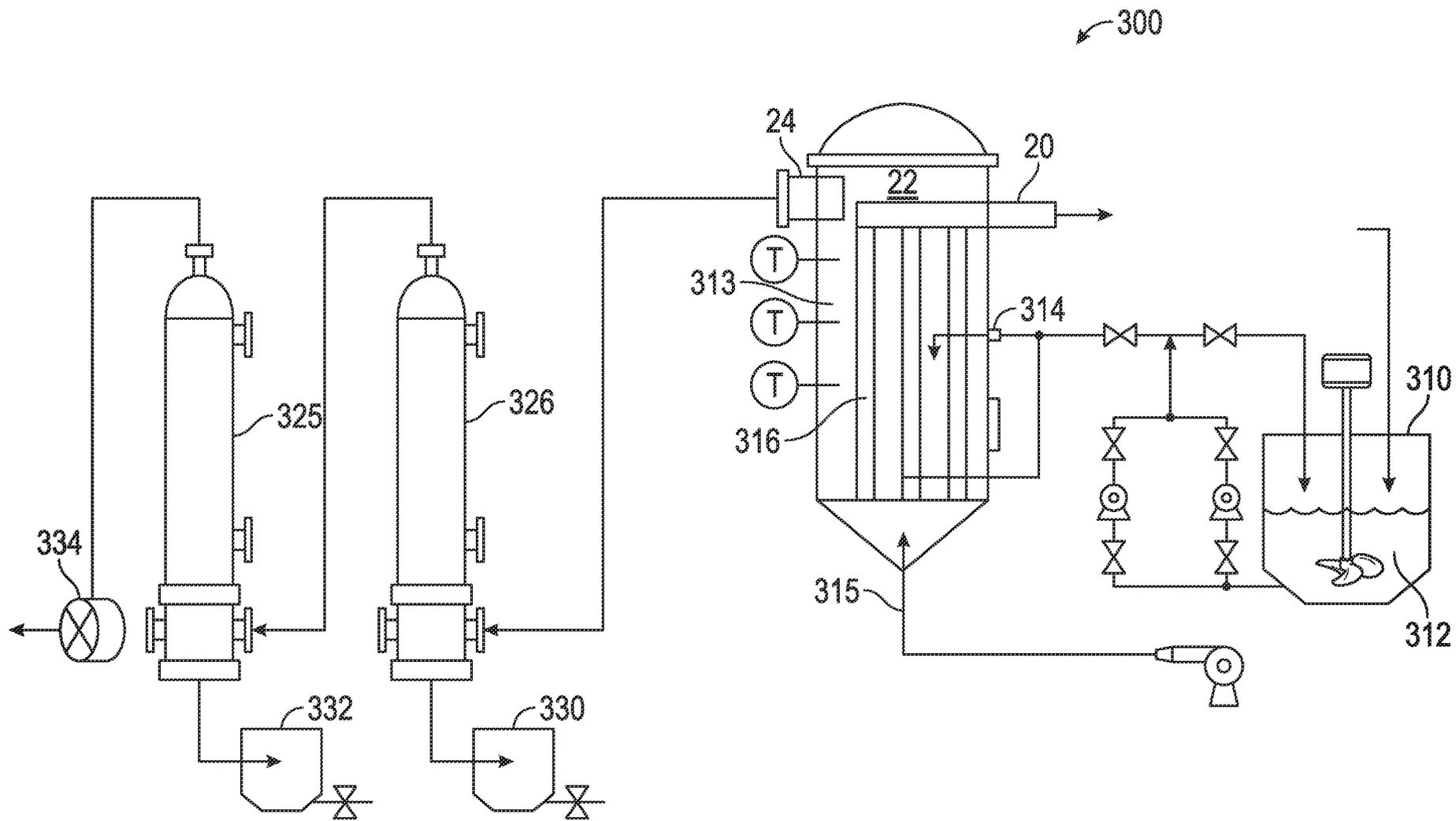
ФИГ.4



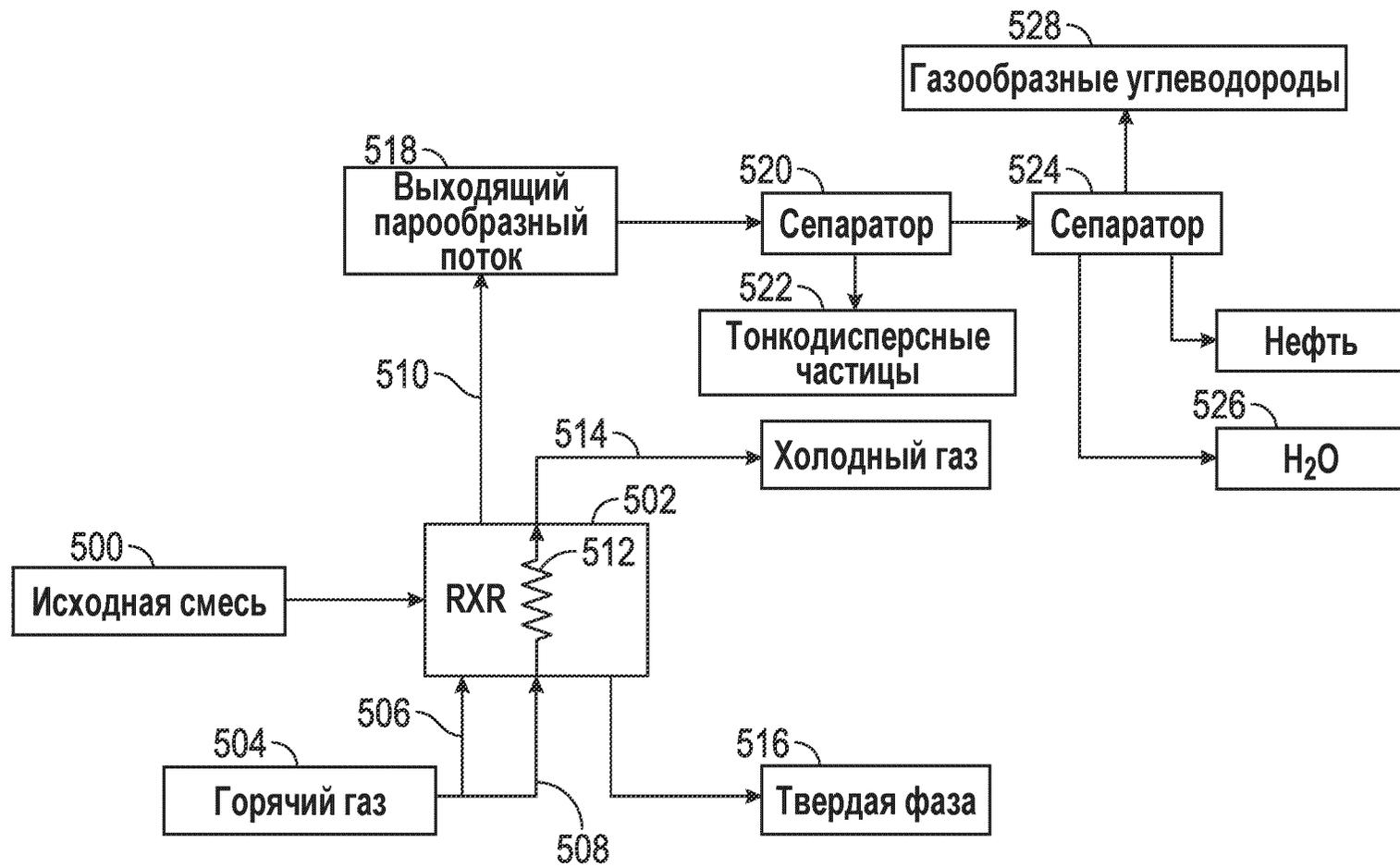
ФИГ.5



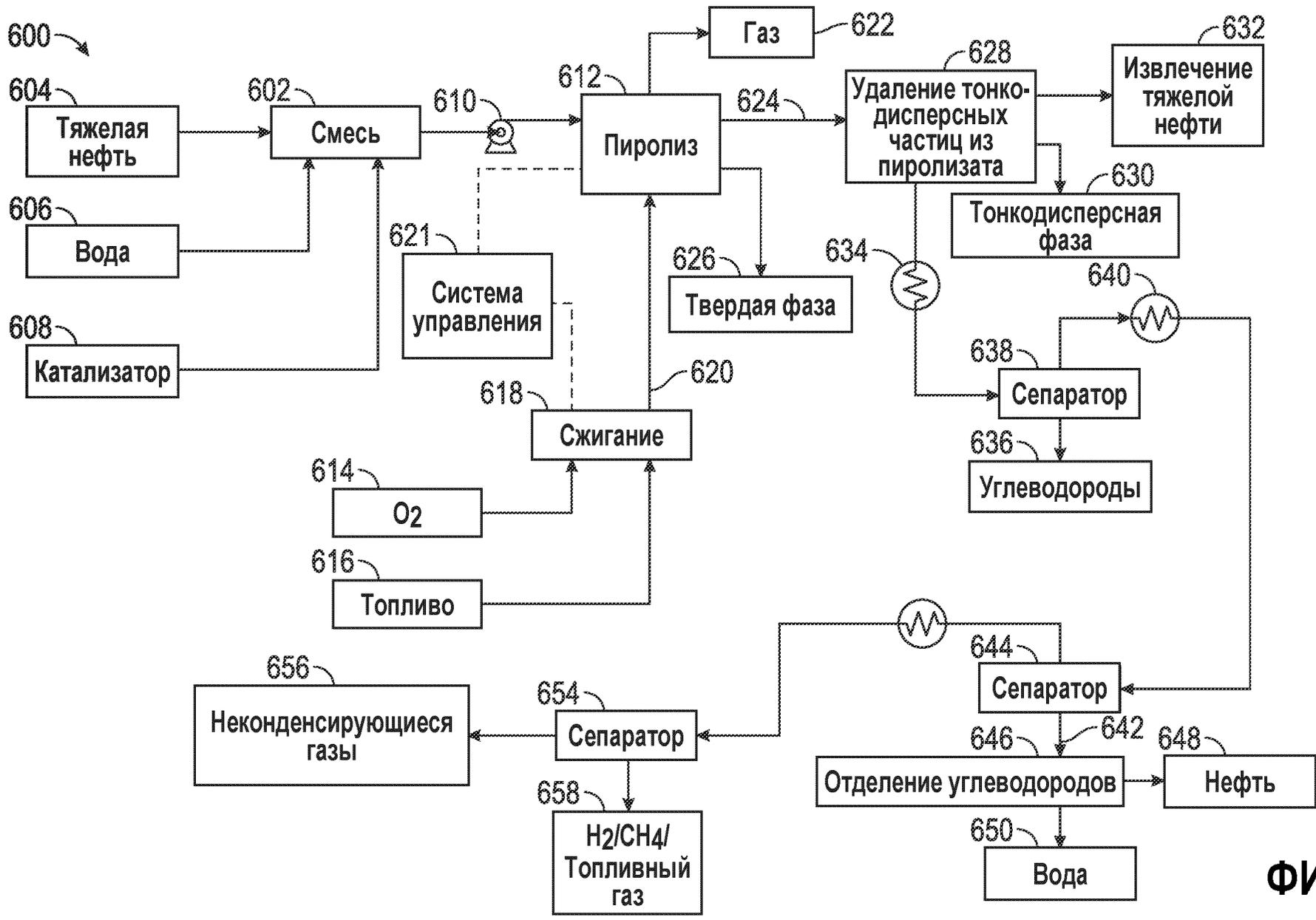
ФИГ.6



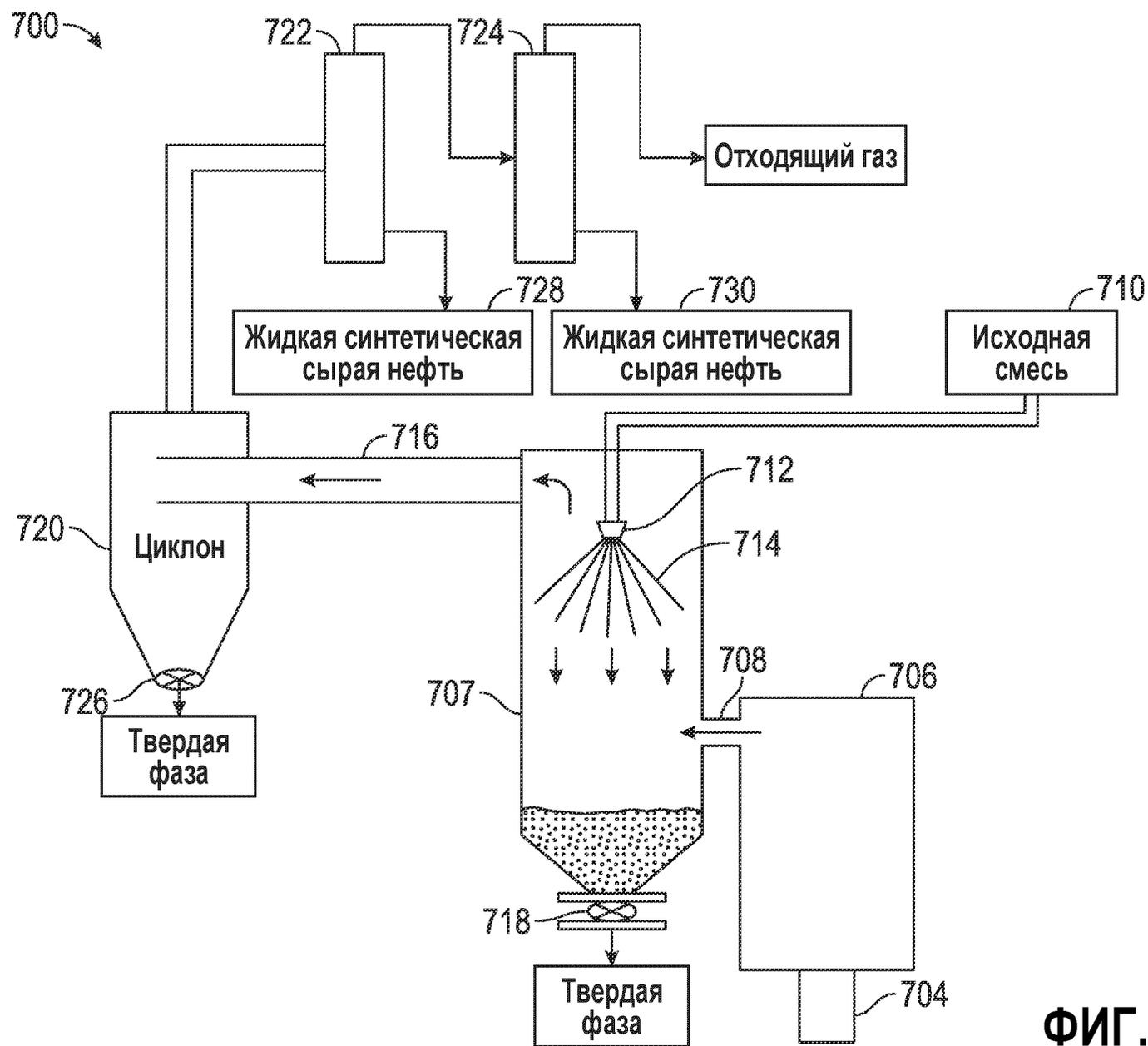
ФИГ.7



ФИГ.8

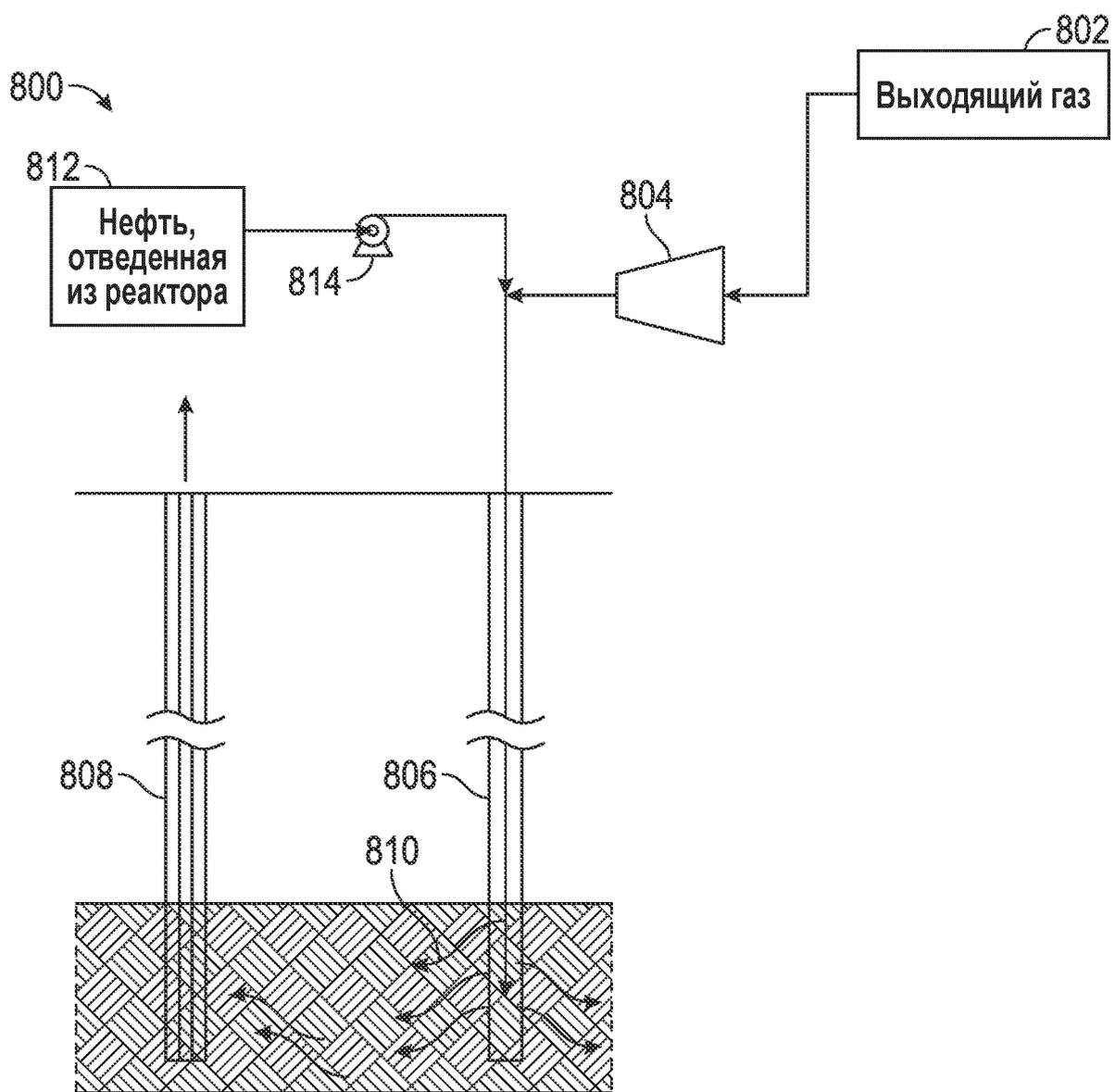


ФИГ.9



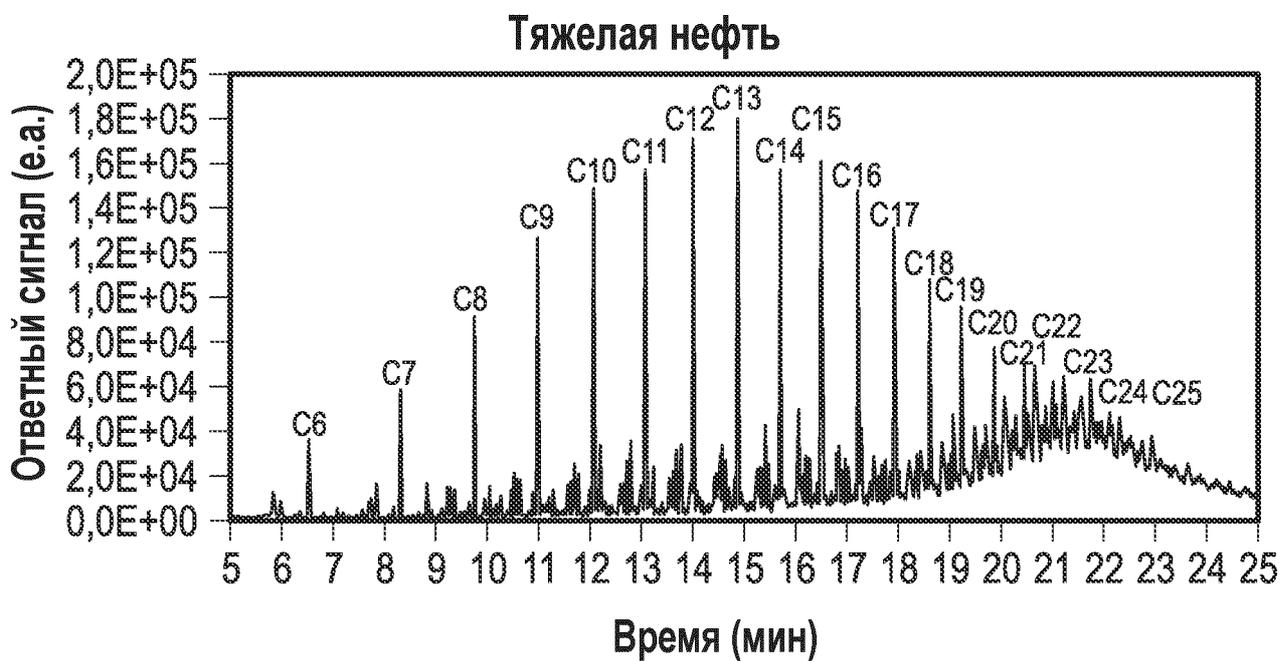
7/11

ФИГ.10

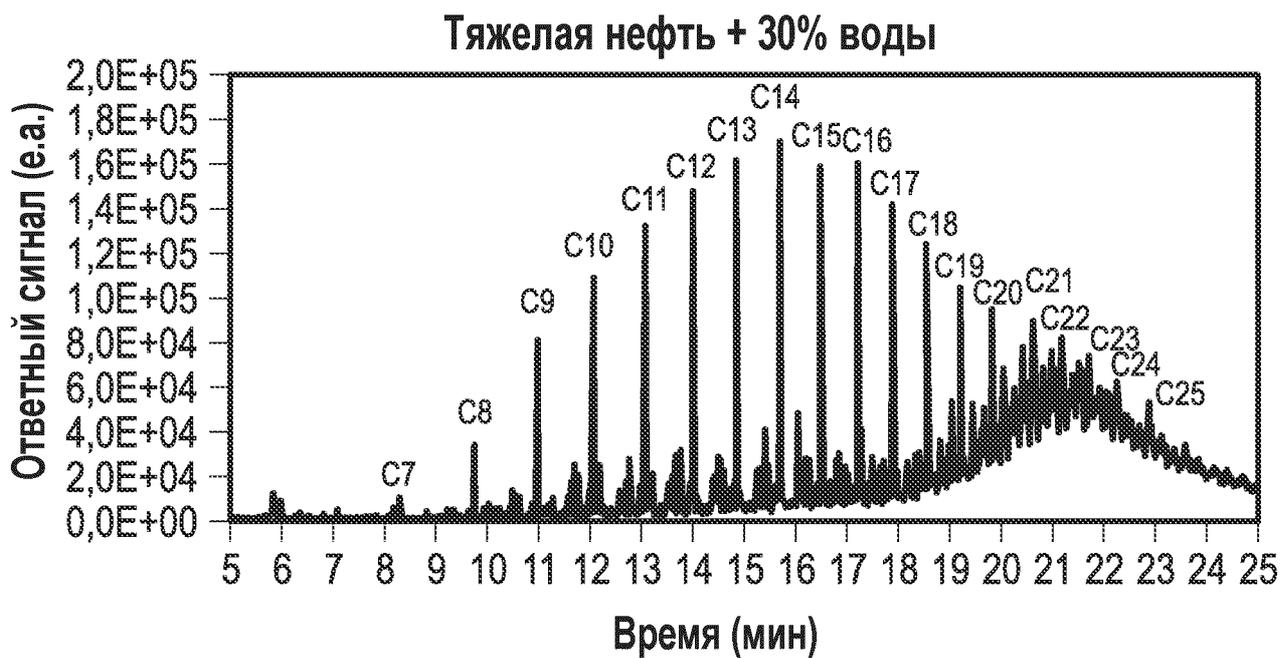


ФИГ.11

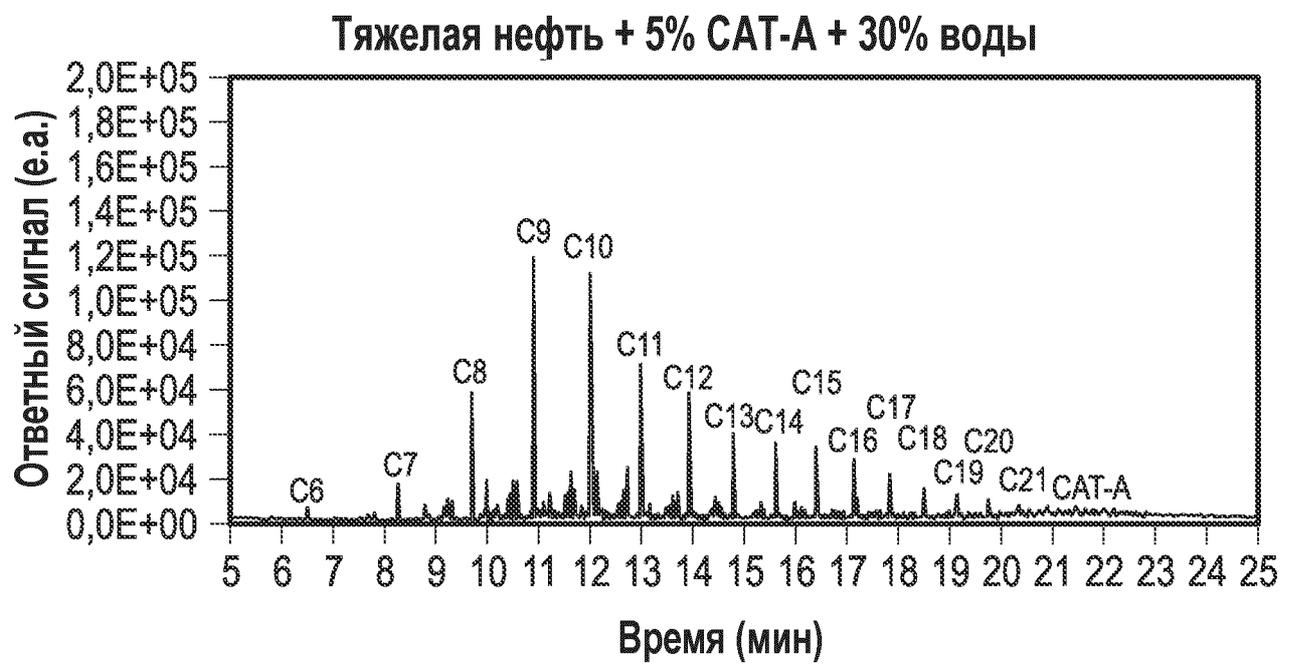
9/11

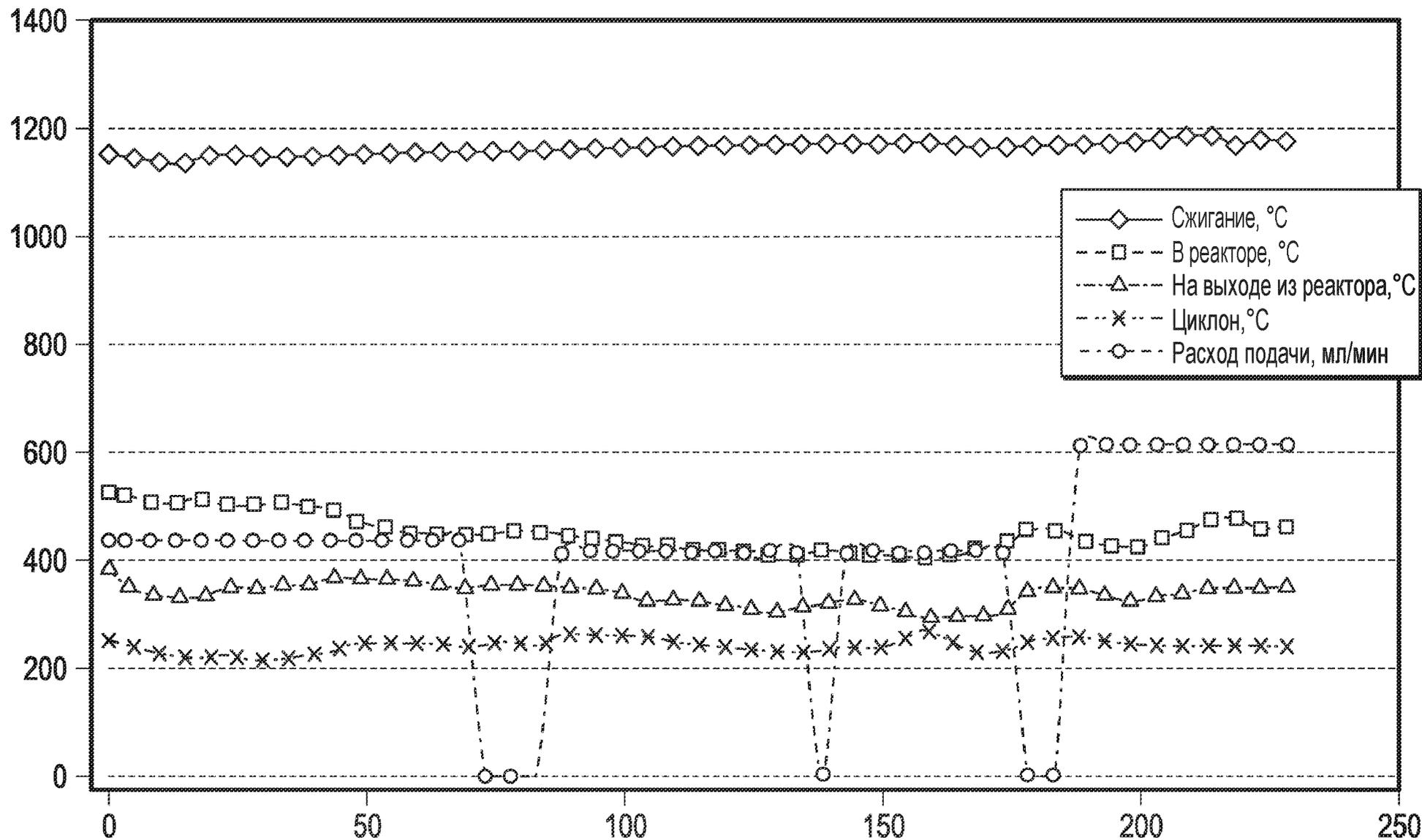


**ФИГ.12**



**ФИГ.13**

**ФИГ.14**



11/11

Время (мин)

ФИГ.15