



ارتقاء نفت سنگین و ته‌ماند حاصل از پالایش در محیط آب فوق‌بحرانی

مرتضی حسین پور¹، شهره فاطمی^{2*}

¹ استادیار گروه پژوهشی انرژی‌های تجدید پذیر، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

² استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

دریافت: 1397/2/29 پذیرش: 1398/1/20

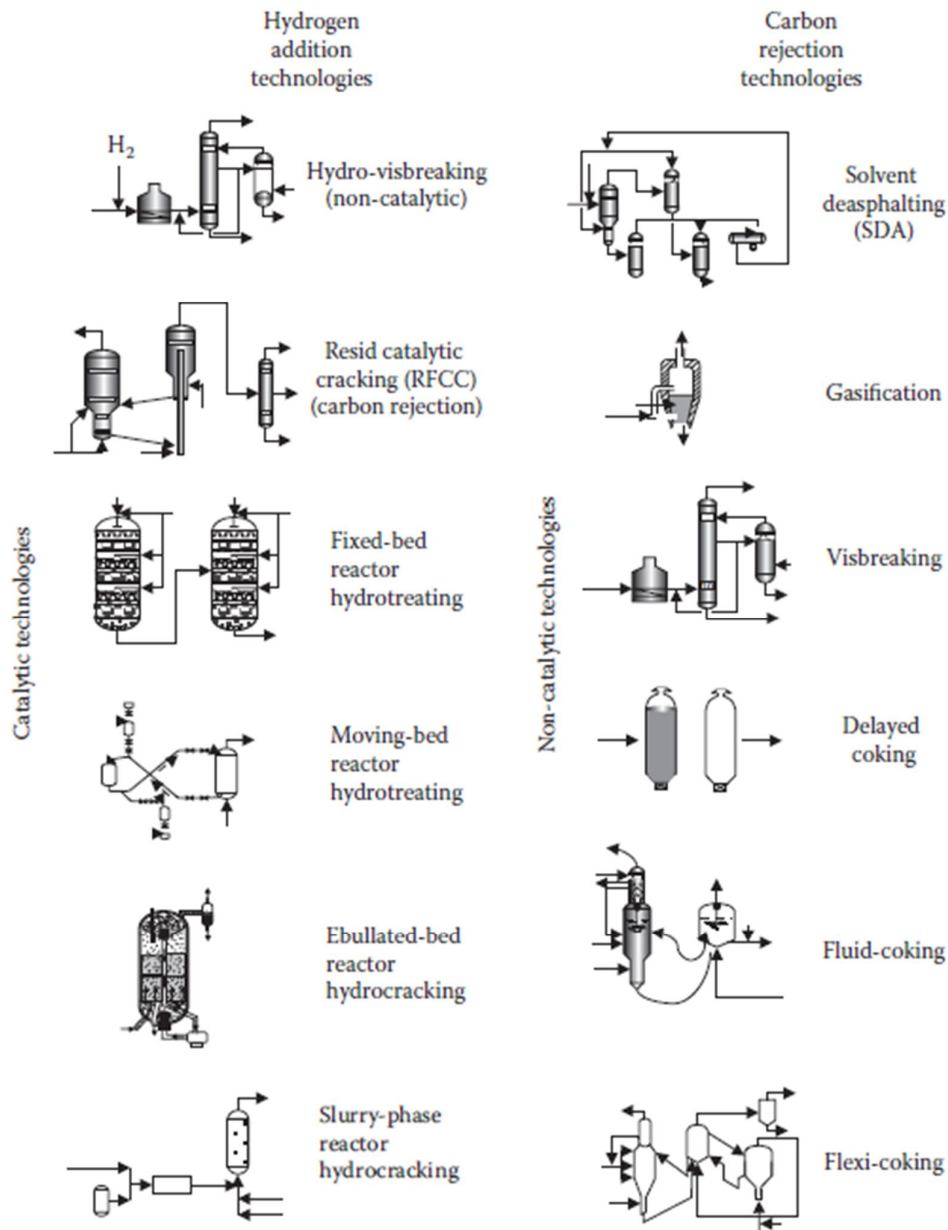
چکیده

نفت سنگین و ته‌ماند حاصل از پالایش به دلیل کیفیت نامرغوب و ناخالصی‌های گوگردی-نیتروژنی و فلزی در هنگام مصرف یا استفاده در فرایندهای دیگر با چالش مواجه می‌شوند. اخیراً، تمایل برای توسعه روشی جدید در فرایند ارتقاء کاتالیستی-غیرکاتالیستی هیدروکربن‌های سنگین در محیط آب فوق بحرانی وجود دارد. دلیل این امر تغییرات اساسی در خواص فیزیکی-شیمیایی آب به‌عنوان حلال تحت آن شرایط می‌باشد، چراکه خواص انحلالی و انتقالی آب در شرایط فوق‌بحرانی دستخوش تغییر فراوانی می‌گردد. هیدروکربن سنگین در این شرایط به راحتی در آب حل شده و مقاومت‌های انتقال جرم جهت نفوذ واکنشگر روی سطح کاتالیست حذف می‌شود. آب در شرایط فوق بحرانی دارای دانسیته و ضریب نفوذ بالایی بوده که انباشت کک تشکیل شده بر روی کاتالیست را نیز غیرممکن می‌سازد. این مقاله مروری بر تحقیقات صورت گرفته در این زمینه می‌باشد.

کلمات کلیدی: آب فوق بحرانی، نفت سنگین، ارتقاء کاتالیستی، ارتقاء غیر کاتالیستی

* shfatemi@ut.ac.ir

1-1- وضعیت حال حاضر و بازار تقاضای پالایش نفت سنگین. بنابر گزارش آژانس بین المللی انرژی، تا سال 2040 نزدیک به 8 تریلیون دلار جهت توسعه میدان‌های جدید نفتی هزینه خواهد شد تا جواب‌گوی نیاز روزافزون انرژی باشد. بخشی از این تقاضا از طریق منابع نفت خام سنگین و قیر، که تقریباً 6 تریلیون بشکه تخمین زده شده [1]، تامین خواهد گردید. با این وجود چالش موجود این است که به واسطه نگرانی‌های زیست محیطی، نیاز به سوخت‌های سبک‌تر که حاوی مقادیر کمتری از گوگرد می‌باشند، افزایش خواهد یافت و در نتیجه فشار بر روی پالایشگاه‌ها جهت تبدیل هیدروکربن‌های سنگین به سبک‌تر نیز بیش‌تر خواهد شد. انتظار می‌رود که نیاز به نفت کوره کم‌تر شده و در عوض، تقاضای گازوئیل در بین دیگر محصولات حاصل از پالایش افزایش یابد. به علاوه با افزایش درجه گوگرد نفت سنگین، مشکلات جدی بر روی کیفیت محصول و چالش‌های جدید روی شرایط عملیاتی فرایند به وجود خواهد آمد. در نتیجه توسعه راه‌حل برای ارتقای منابع نفت سنگین هم‌چون قیر طبیعی، ماسه‌قیر، نفت سنگ، ته‌مانده‌های حاصل از پالایش، که دارای درجه بالایی از گوگرد می‌باشد، برای پالایشگاه از اهمیتی بسیار بالا برخوردار خواهد گردید تا پاسخ‌گوی نیاز متغیر بازار و هم‌چنین قوانین سخت‌گیرانه زیست محیطی باشند [2،3].



شکل 1. فرایندهای مختلف ارتقاء نفت سنگین و ته‌ماندها [5].

فناوری های ارتقاء نفت سنگین از گذشته تاکنون بر مبنای بهبود نسبت هیدروژن به کربن (H/C) چه با افزایش میزان هیدروژن یا کاهش کربن استوار بوده است (شکل 1). بنابراین، فناوری ارتقاء حال حاضر به دو گروه هیدروژن‌زنی¹ و وازنی کربن² تقسیم می‌شوند. فرایند تقطیر اتمسفری یا خلاء (بسته به نوع خوراک و شرایط عملیاتی) اولین مرحله از ارتقاء نفت سنگین می‌باشد. ته‌ماند حاصل از پالایش، و در بعضی از مواقع

¹ Hydrogen addition

² Carbon rejection

مخلوطی از آن به همراه نفت سنگین فرآوری نشده، در معرض فرآوری بیش تر توسط یکی از دو فرایند نامبرده قرار گرفته تا نسبت هیدروژن به کربن آن افزایش یافته و در نتیجه سهم ترکیبات سبک تر آن بیش تر شود. به علاوه، محصول به دست آمده از برج تقطیر و دیگر فرایندهای ارتقاء، مستقیماً جهت اهداف تجاری استفاده نمی شود. فلزات سنگین و مخصوصاً ترکیبات گوگردی در نفت خام تمایل دارند در محصولات سنگین تر، که خوراک فرایند ارتقاء می باشند، تجمع نمایند. در نتیجه فرایند ثانویه ای هم چون آمایش هیدروژنی لازم است تا استانداردهای زیست محیطی را قبل از تحویل محصول به بازار رعایت نمایند. جزئیات بیش تر در مقاله مروری رانا³ و همکاران موجود می باشد [4].

فناوری های حاضر که از اضافه نمودن هیدروژن و وازنی کربن بهره می گیرند، مشکلات خاص خود را دارند. به عنوان مثال، در فناوری هایی که از تبدیل هیدروژنی بهره می جویند (شکل 1)، کاتالیست گران قیمت به راحتی با انباشت کک بر سطح آن غیرفعال شده، در نتیجه نیازمند سیستم پر هزینه ای بازیافت کاتالیست می باشد. به علاوه، فرایندهای تبدیل هیدروژنی، میزان زیادی هیدروژن مصرف می کنند که باعث افزایش هزینه نهایی فرایند می شود. با جایگزینی فرایند غیر کاتالیستی دفع کربن (فرایند گرمایی) تولید محصولات مایع کم تر و کک زیاد می شود که از لحاظ ارزش اقتصادی به اندازه محصولات مایع همچون دیزل و بنزین قابل توجه نیست [۲، ۵، ۶]. بنابراین لازم است فرایندهای جدیدی با میزان مصرف کم تر هیدروژن، دفع بهبود یافته هتروآتم ها، بهبود تبدیل (راندمان بالاتر محصولات مایع سبک تر) و کاهش تشکیل کک توسعه یابد. استفاده از آب فوق بحرانی⁴ (SCW) در فناوری های ارتقاء ممکن است استفاده کاتالیست گران قیمت یا حجم عظیم هیدروژن خارجی را غیر ضروری نماید.

1-2- استفاده از سیالات فوق بحرانی. به واسطه نیاز به توسعه و به کارگیری فرایندهای سبز، سیالات فوق بحرانی در صدد جایگزین شدن با مواد شیمیایی سنتی، سمی و گران می باشند. زمانی که دما و فشار سیالی از مقدار بحرانی آن فراتر می رود به آن سیال فوق بحرانی گفته می شود. در طی چند ده گذشته، سیالات فوق بحرانی جهت کاربردهای گسترده ای همچون استخراج محصولات طبیعی، سنتز نانومواد، و به عنوان حلال انواع مختلف واکنش های شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته اند [7-13]. مزیت های سیال فوق بحرانی عبارتند از:

- خواص ترکیبی از هر دو فاز مایع و گاز همانند ویسکوزیته متمایل به گاز و دانسیته متمایل به مایع را دارا می باشند. بازه های نوعی برای دانسیته، ویسکوزیته و دیفیوژنیویته SCW در مقایسه با حالت های مایع و گاز در جدول 1 آورده شده است.
- به واسطه تغییرات در قطبیت (ثابت دی الکتریک) و پارامترهای حلالیت هانسن (HSP)⁵، همانند مایع توانایی حل نمودن مواد آلی را دارا می باشند.

³ Rana

⁴ Supercritical water

⁵ Honsen solubility parameters



- تقریبا تنش سطحی به صفر رسیده که برای حذف کارآمد مواد از داخل حفره‌های کوچک که با روش‌های مرسوم امکان‌پذیر نیست، بسیار موثر می‌باشد.
- سینتیک واکنش می‌تواند در شرایط فوق‌بحرانی سریع‌تر باشد.
- از آنجایی که ضریب نفوذ موثر ترکیبات در شرایط فوق‌بحرانی از حلال‌های متداول بیش‌تر است، در نتیجه سرعت انتقال جرم آن بیش‌تر می‌باشد.
- دانسیته آن نسبت به تغییرات دما و فشار حساس بوده، طوری که می‌توان خواص حلال را در طی فرایند به‌میزان اندکی تغییر تنظیم نمود. این قابلیت ما را قادر می‌سازد تا با ایجاد تغییرات در دما و فشار جداسازی محصول انجام شود.
- گازها توانایی انحلال در سیال فوق‌بحرانی را داشته، طوری که غلظت بالای گاز حل شده در واکنش‌های گازی به سرعت بالاتر واکنش منجر می‌شود.

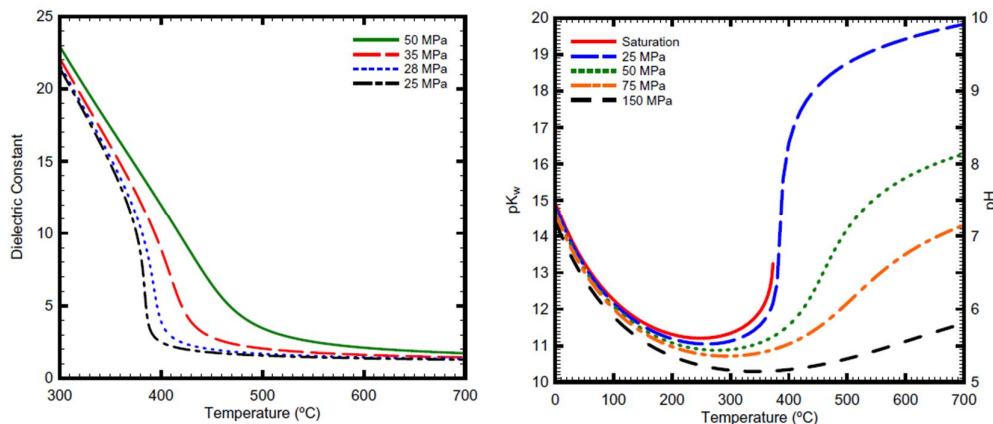
جدول 1. مقایسه خواص آب در حالت‌های مایع، گاز، و شرایط فوق‌بحرانی [11].

خاصیت	مایع	شرایط فوق‌بحرانی	گاز
دانسیته (g/cm^3)	1	0,7-0,1	10^{-3}
ویسکوزیته (Pa.s)	10^{-3}	10^{-5} - 10^{-3}	10^{-5}
ضریب نفوذ موثر (cm^2/s)	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

3-1- ارتقاء نفت سنگین. در نتیجه خواص مطلوب یاد شده، سیالات فوق‌بحرانی جهت ارتقاء نفت سنگین مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در بین انواع مختلف سیالات فوق‌بحرانی، آب فوق‌بحرانی (SCW)، هم به عنوان محیط واکنش و هم به عنوان اهداء کننده هیدروژن بسیار جذاب به نظر می‌رسد [15]. آب فوق‌بحرانی می‌تواند هیدروکربن‌های سبک، آروماتیک‌ها و گازهای سبک را در خود حل نموده [11، 16، 17]، و با راندمان بالای محصول نفتی مایع، باعث کاهش تولید کک شود [18-21]. این بهبود می‌تواند به تغییر در بعضی از خواص فیزیکی-شیمیایی آب در دما و فشار بالاتر از نقطه بحرانی نسبت داده شود. به عنوان مثال، خاصیت یونی آب (K_w)، که بیانگر غلظت یون هیدرونیوم [H_3O^+] می‌باشد، و میزان پیوندهای هیدروژنی تغییر نموده طوری که SCW را تبدیل به سیال غیرقطبی می‌نماید.

4-1- قدرت انحلال SCW. حلالیت در SCW دیگر خاصیت مهم در زمانی است که استخراج واکنشی هیدروکربن مدنظر می‌باشد. حلالیت و در نتیجه رفتار استخراجی SCW جهت ارتقاء نفت سنگین را می‌توان با ثابت دی‌الکتریک و پارامترهای حلالیت هانسن بیان نمود. ثابت دی‌الکتریک معیاری جهت سنجش قطبیت حلال می‌باشد که با افزایش دما در دانسیته ثابت کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به تخریب شبکه پیوندهای هیدروژنی آب نسبت داد [12]. به‌عنوان مثال ثابت دی‌الکتریک آب در دما و فشار به

ترتیب 298K و 0,1MPa مقدار 78 را دارا می‌باشد در حالی که آب فوق‌بحرانی در دمای 713K و در بازه فشار 20-30 MPa مقداری بین 1,45 تا 3,15 را دارا می‌باشد [22, 23]. شکل 2 تغییر ثابت دی‌الکتریک و ثابت یونیزاسیون با کاهش دانسیته آب در تمامی نواحی فوق‌بحرانی را نشان می‌دهد. در نتیجه، آب به تدریج از یک مایع قطبی به یک سیال غیرقطبی تغییر می‌یابد و تبدیل به حلال مناسبی برای ترکیبات آلی و هیدروکربنی می‌گردد.



شکل 2. ثابت دی‌الکتریک آب بر اساس تابعی از دما و فشار (چپ) [29, 30] و ثابت یونیزاسیون و pH آب بر اساس تابعی از دما و فشار (راست) [31].

پارامتر حلالیت هانسن (HSP)، که ریشه مربع دانسیته انرژی چسبیدگی حلال می‌باشد ($\text{MPa}^{0/5}$)، نیز می‌تواند جهت اندازه‌گیری رفتار انحلالی به کار رود. HSP متشکل از ترم‌هایی است که بیانگر نیروهای پراکندگی (OD)، برهم‌کنش‌های قطبی (OP) و پیوندهای هیدروژنی می‌باشد. گزارش شده است که افزایش HSP از طریق افزایش فشار در استخراج با راندمان بالای فرایند ارتقاء مطلوب نمی‌باشد [24, 25]. موریموتو⁶ و همکاران مطالعه گسترده‌ای را جهت ارائه یک الگو به منظور تعیین شرایط ارتقاء بهینه برای سیستم‌های پیچیده بر مبنای مقادیر HSP انجام داده‌اند که در شکل 3 مشاهده می‌شود [22].

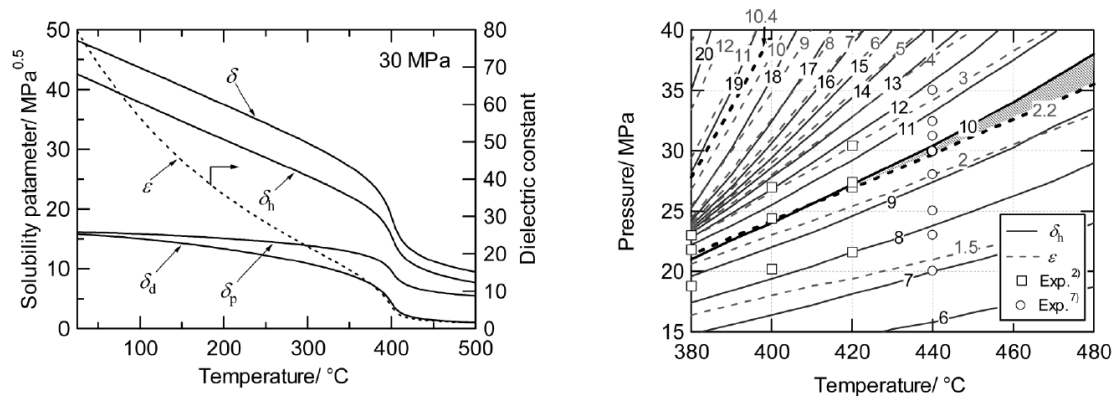
1-5-1- استخراج و واکنش هیدروکربن‌ها در محیط SCW

1-5-1-1- استخراج واکنشی توسط SCW. فرایندهایی که از استخراج شیمیایی به همراه واکنش شیمیایی بهره می‌گیرند امکان طراحی فرایندهای جدید ارتقاء را فراهم می‌سازند که در این بین آب فوق‌بحرانی کاندید مناسبی جهت استخراج واکنشی هیدروکربن‌ها می‌باشد. قدرت حلالیت SCW، به عنوان مثال، قابلیت تنظیم شونده‌ای دارد طوری که قادر خواهیم بود تا شرایط عملیاتی را جهت انجام استخراج گزینشی بهینه‌سازی نماییم [26-29]. دفع برش مطلوب از خوراک‌های مختلفی هم‌چون ماسه نفت، سنگ نفت، آسفالتن، ته‌ماند برج خلاء، قیر، نفت کوره و سوخت‌های جامد قبلاً توسط محققین مختلفی انجام شده است [30-47]. علاوه بر قدرت حلالیت تنظیم شونده، آب زیر-فوق‌بحرانی⁷ می‌تواند به عنوان کاتالیست اسیدی یا بازی (بسته به

⁶ Morimoto

⁷ Subcritical water

شرایط واکنش) محیطی برای واکنش‌های یونی یا رادیکال آزاد باشد [۹،۴۸،۴۹]. این خواص امیدوارکننده آب فوق‌بحرانی در زمینه استخراج واکنشی منابع مختلف هیدروکربنی، که در ادامه می‌آید، منجر شده است.



شکل 3. پارمترهای حلالیت تخمینی برای مخلوط آب و ته‌ماند برج خلاء، ناحیه بهینه ارتقاء معرفی شده است [22].

1-5-2- قیر و دیگر اجزاء سنگین نفتی. مفهوم ارتقاء به معنای تبدیل هر هیدروکربن سنگین نفتی فسیلی یا زیست توده کم ارزش به محصول سبک‌تر با ارزش (سوخت یا ماده شیمیایی) افزوده اطلاق می‌شود که در آن دمای جوش هیدروکربن سنگین بالاتر از 653K می‌باشد. علی‌الخصوص قیر که دارای نقطه جوش بالاتر از 798K بوده و به‌طور تقریبی حاوی 5% وزنی آسفالتن می‌باشد. نفت سنگین حاوی مالتن و آسفالتن می‌باشد. مالتن متشکل از پارافین‌ها، ترکیبات حلقوی و رزین‌ها می‌باشد. کل ترکیب سارا⁸ نامیده می‌شود. بسته به شرایط عملیاتی فرایند و خواص برش مورد نظر در عملیات پالایش، محصول به‌دست آمده از ته‌ماند برج خلاء بیش‌تر شبیه قیر بوده یا اجزاء آن شبیه به نفت کوره می‌باشد.

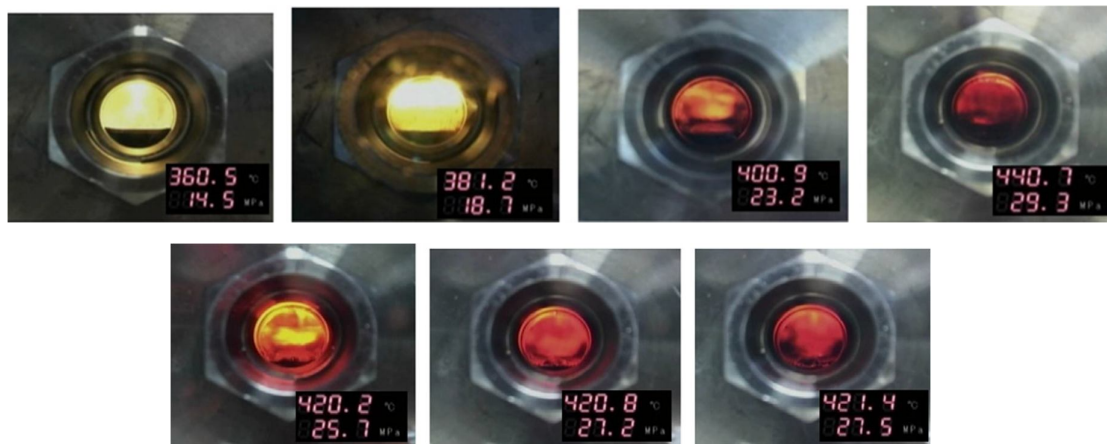
ویلکاژ⁹ و همکاران [38] رفتار مخلوطی از آب فوق‌بحرانی و قیرطبیعی را تا دمای 713K و فشار 29MPa با نسبت جرمی آب به قیر 1:2,5 مطالعه نمودند. مشاهده شد که تقریباً تمامی قیر در فاز آبی حل گردید که مرز بین دو فاز تقریباً در دمای 713K و فشار 29MPa محو گردید. به‌علاوه، افزایش ممتد در شدت رنگ حاکی از افزایش سهم قیر در فاز آبی با افزایش دما بوده است (شکل 4).

موریوتو و همکاران [22] استخراج واکنشی آسفالتن در محیط آب فوق‌بحرانی را در بازه دمایی 673 K-723 و فشار 20-35 MPa مطالعه نموده و شرایط بهینه فرایندی را ارائه نموده اند. دمای بهینه 713K تعیین گردید. در مورد فشار بهینه، راندمان استخراج آسفالتن به بیش‌ترین مقدار بهینه خود در فشار 30MPa و دمای 713K رسید. بر اساس این یافته، ثابت دی‌الکتریک و پارامترهای ثابت حلالیت عوامل اصلی کنترل استخراج معرفی شد که مقدار بهینه آنها، که بیانگر بیش‌ترین میزان امتزاج پذیری دو فاز آبی و

⁸ S (saturates) A (aromatics) R (resin) A (asphaltene)

⁹ Vilcaez

آلی (آسفالتن) می‌باشد، به ترتیب $DC=2,2$ ، $\sigma_p=6,4$ ، و $\sigma_h=9,7$ معرفی گردید. در واقع دما و فشار پیشنهادی موریموتو برای آسفالتن به دما و فشار پیشنهادی برای قیر طبیعی توسط والکاز نزدیک بوده است [38]. در همین راستا موریموتو و همکاران ثابت دی‌الکتریک و پارامتر حلالیت هانسن هر آزمایش انجام شده توسط چنگ¹¹ و همکاران [39] در ارتقاء ته‌ماند برج خلاء در محیط آب فوق‌بحرانی که در بازه دمایی 653 K - 693 K و دانسیته آب 100kg/m^3 - 200 انجام شده را تخمین زده‌اند. پارامترهای تخمینی برای شرایط بهینه ارتقاء در مطالعه چانگ ($DC=2,2$ ، $\sigma_p=6,3$ ، $\sigma_h=9,9$) بسیار نزدیک به مقادیر تعیین شده در مطالعه موریموتو ($DC=2,2$ ، $\sigma_p=6,4$ ، $\sigma_h=9,7$) یافت شد. این نتیجه گویای آن است که شرایط بهینه ارتقاء آسفالتن در محیط آب فوق‌بحرانی را می‌توان برای دیگر هیدروکربن‌های سنگین نفتی نیز به کار برد (شکل 3).



شکل 4. رفتار فازی در نسبت وزنی 2,5:1 آب به قیر در دمای مختلف (بالا). حلالیت قیر در آب فوق‌بحرانی در 693 K و نسبت وزنی 10:1 آب به قیر (پائین) [38].

واهودینو¹² و همکاران [40] نیز مایع‌سازی¹³ قیر طبیعی با استفاده از فرایند هیدروترمال/سولوترمال در غیاب کاتالیست جهت تبدیل ترکیبات سنگین به مواد شیمیایی ارزشمند را مورد مطالعه قرار دادند. علاوه بر قیر، ترکیب مدل نیز مورد مطالعه قرار گرفت. برای فرایند هیدروترمال راکتور ناپیوسته در دمای 673K و فشار بالا مورد مطالعه قرار گرفت در حالی که آمایش سولوترمال با استفاده از بنزیل الکل ($P_c=4\text{MPa}$)، در شرایط عملیاتی زیر نقطه بحرانی 523-573 K انجام گرفت. معلوم شد که راندمان در حضور آب فوق‌بحرانی با افزایش زمان واکنش بیش‌تر شده و سرعت تشکیل اجزاء حاصل از قیر با افزایش

¹⁰ Dielectric constant

¹¹ Cheng

¹² Wahyudiono

¹³ Liquefaction



دانسیتته آب در دمای ثابت بیش تر می شود. نتیجه اینکه SCW و بنزیل الکل زیر نقطه بحرانی حلال های مناسبی برای استخراج تخریبی ترکیباتی مشابه قیر سنگین می باشند. شرایط فرایندی و خوراک فرایند تقطیر در پالایشگاه بسته به نیاز بازار متغیر می باشد. این امر بر روی خواص محصول به دست آمده از ته ماند برج تقطیر خلاء همچون قیر یا محصول تقریباً سبک تر نفت کوره تاثیر می گذارد. ارتقاء ته ماند خلاء توسط چند محقق مورد مطالعه قرار گرفته است. چنگ و همکاران [39] دریافتند شرایط عملیاتی بهینه واکنش دمای 693 K، دانسیته آب $0,15 \text{g/cm}^3$ ، نسبت وزنی آب به نفت 2g/g و زمان واکنش 1 ساعت که محصولات سبک تر با نقطه جوش کمتر از 623 K با راندمان 83,3% و کک تشکیلی کمتر از 3,64% را نتیجه داد. ژائو¹⁴ و همکاران [36] نیز قبلاً به نتایج مشابهی دست یافته بودند. از طرف دیگر موریموتو و همکاران [22] نیز تفاوت چندان در خواص محصول میانی به دست آمده از ارتقاء قیر طبیعی در حضور نیتروژن و آب فوق بحرانی مشاهده نکردند. پیشنهاد شد که اثر انحلالی و رفتار فازی سیستم هیدروکربن- آب فوق بحرانی به دقت مورد مطالعه قرار گرفته تا دلیل پشت پرده رفتار متناقض درک شود.

1-5-3- ماسه نفت. ماسه نفت¹⁵ ترکیبی از قیر با ماسه، خاک رس و آب می باشد. بزرگ ترین مخازن ماسه نفت در کانادا و ونزوئلا قرار دارد. روی هم رفته میزان آن تقریباً برابر موجودی نفت خام طبیعی در سراسر جهان می باشد [43]. منگ¹⁶ و همکاران [35] استخراج با استفاده از آب زیر و فوق بحرانی نمونه از ماسه نفت را در یک سیستم نیمه پیوسته انجام دادند تا اثر دما و فشار بر روی راندمان استخراج، سرعت تشکیل و ترکیب محصولات را بررسی نمایند. معلوم شد که راندمان استخراج با افزایش فشار زیاد شده و تا مقدار بیشینه 81,1% وزنی در فشار 30 MPa می رسد. در مقابل، افزایش دما راندمان استخراج را کم کرده که احتمالاً دلیل آن کاهش دانسیته با افزایش دما می باشد. همچنین آنالیز سارا نشان می دهد که با افزایش فشار سرعت تشکیل ترکیبات اشباع و حلقوی کاهش یافته و در عوض میزان رزین افزایش می یابد. گازهای دی اکسید کربن، متان و هیدروژن، محصولات اصلی فاز بوده اما راندمان گاز تشکیل شده تقریباً کم می باشد.

1-5-4- اثر مواد افزودنی. افزودنی ها مواد شیمیایی هستند که به سیال فوق بحرانی اضافه شده تا خواص شیمیایی و فیزیکی مرتبط همچون حلالیت هیدروکربن را بهبود دهند. تاثیرات هم افزایی در ارتقاء قیر طبیعی توسط افزودنی های CO_2 ، H_2 در محیط آب فوق بحرانی توسط ساتو¹⁷ و همکاران در یک راکتور نیمه پیوسته در بازه دمایی 633-693 K و فشار 30 MPa مورد مطالعه قرار گرفت [43]. برای تهیه مخلوط آب فوق بحرانی، CO_2 و H_2 10% وزنی از مخلوط اسید فرمیک در طی فرایند پیش گرمایش تجزیه گردید تا هیدروژن و دی اکسید کربن مورد نظر به دست آیند. تشکیل کک برای فرایند ارتقاء در حضور اسید فرمیک کم تر بوده است (کم تر از 4,3% وزنی). محصول حاصل از ارتقاء در حضور اسید فرمیک حاوی محصولات با

¹⁴ Zhao

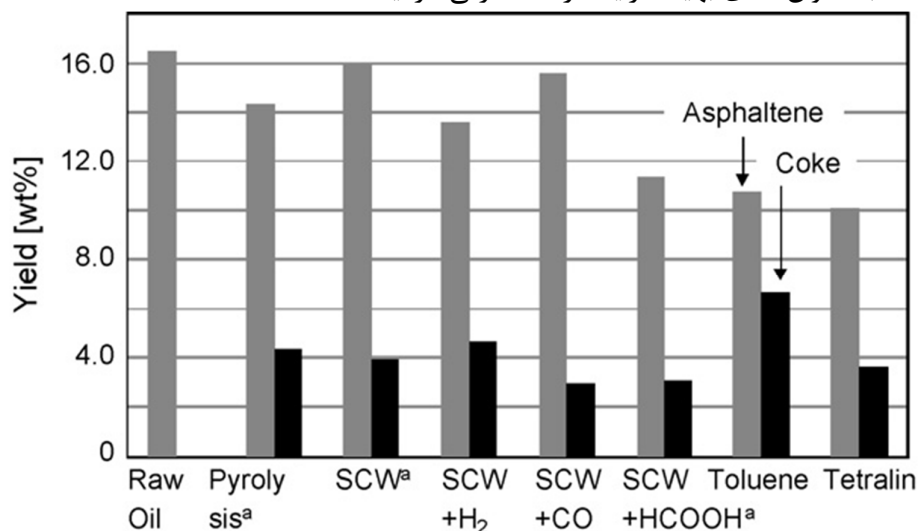
¹⁵ Sand oil

¹⁶ Meng

¹⁷ Sato

نسبت H/C بالاتر و از منومر و دیمرها تشکیل شد. کاهش کک تشکیل شده به هیدروژناسیون آسفالتن از طریق واکنش جابجایی آب-گاز نسبت داده شد.

در تحقیقی دیگر بر روی ارتقاء قیر طبیعی در آب فوق‌بحرانی اثر اضافه کردن هیدروژن، منوکسیدکربن، تولوئن، اسید فرمیک و تترا لین بر استخراج واکنشی قیر در بازه دمایی 753-673 K و نسبت آب به نفت بین 0 تا 3 مورد بررسی قرار گرفت [25]. بهبود ارتقاء به اجزاء فعال که از طریق تجزیه اسید فرمیک در آب فوق‌بحرانی به دست می‌آیند نسبت داده شده است (شکل 5). عقیده بر اینست که تشکیل هیدروژن فعالی که از واکنش جابجایی آب-گاز به دست می‌آید در جلوگیری از تشکیل کک تاثیر به‌سزایی دارد. همانند گذشته دمای 450°C به عنوان دمای بهینه فرایند ارتقاء معرفی گردید.



شکل 5. راندمان آسفالتن و کک در محیط‌های مختلف در دمای 723 K برای 30 دقیقه (پیرولیز: بدون آب، SCW: نسبت آب / نفت = 1، SCW+H₂ و SCW+CO: نسبت آب / نفت = 1 و فشار 2MPa گازها، SCW+HCOOH: نسبت آب / نفت = 1 و 1 گرم از HCOOH، تولوئن و تترا لین: نسبت حلال به روغن = 1، متوسط دو داده: a) [25].

1-5-5-5-1 اثر کاتالیست. اسکات¹⁸ و همکاران [50] از کاتالیست کربن فعال جهت ارتقاء قیر طبیعی در مقیاس نیمه‌صنعتی در یک راکتور پیوسته در حضور گاز هیدروژن و حلال غنی از هیدروژن در شرایط فوق‌بحرانی استفاده نموده و نتایج امیدوار کننده‌ای در فشار 7 MPa و بازه دمایی 723-673 K به دست آوردند. راندمان محصول مایع سبک 82-88% وزنی و درصد تشکیل کک 6-8% گزارش شد. همچنین پتنت‌هایی در ارتباط با تبدیل کاتالیستی نفت سنگین در راکتورهای جریان دوغابی نیز ثبت شده است [51]. با این وجود بررسی‌های انجام شده در ارتباط با ارتقاء کاتالیستی نفت سنگین در محیط آب فوق‌بحرانی بسیار محدود می‌باشد.

¹⁸ Scott



فونای¹⁹ و همکاران [47]، کاتالیست اکسید آهن هماتیت (Fe_2O_3) بر پایه اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) به منظور ارتقاء ته‌ماند اتمسفری (AR)، ته‌ماند خلاء (VR) و اریمولسیون (مخلوطی از قیر، آب و سورفکتانت) در محیط بخار مورد بررسی قرار داده اند. مطابق با این تحقیق، سایت‌های فعال در تجزیه این ترکیبات سنگین، اکسیژن‌های شبکه آهن می‌باشد. به دلیل اینکه اکسیژن شبکه در طی واکنش مصرف می‌شوند، کاتالیست FeO_x بدون ZrO_2 براحتی غیر فعال شده که شاهد تغییر فاز کریستالی از هماتیت به مگنتایت بوده است. دلیل اینکه ZrO_2 دارای قابلیت تولید اکسیژن فعال از H_2O می‌باشد، کمبود اکسیژن شبکه توسط اکسیژن فعال آب جبران می‌گردد. مطابق با این تحقیق تجزیه اکسیداسیونی در کاتالیست $\text{ZrO}_2\text{-FeO}_x$ بدون تشکیل هیچ ته‌ماند کربنی رخ داده که به راندمان بالایی از هیدروکربن‌های سبک‌تر انجامیده است. به علاوه جا دادن Al_2O_3 بین کریستال‌های FeO_x در کاهش اندازه FeO_x موثر بوده و در برابر سخت شدن کاتالیست مقاومت می‌کند.

فدیاوا²⁰ و همکاران [46] در تحقیقی از طریق عبور آب فوق بحرانی ($T=400^\circ\text{C}$, $P=30\text{MPa}$) از روی توده قیر طبیعی کانادایی بیش از 50 درصد هیدروکربن‌ها را از قیر استخراج کردند. با اضافه کردن تراشه‌های روی و آلومنیوم به قیر نسبت اتمی H/C تا نزدیک 2 برای محصولات زیاد شد و میزان ته‌ماند بر اساس میزان تبدیل تا دو برابر کاهش یافت که با افزایش قابل توجهی از هیدروژناسیون قیر و تغییر در ترکیب محصولات همراه بوده است.

کلارک²¹ و همکاران [47] در تحقیقی ارتقاء قیر طبیعی کانادایی را با آب و کاتالیست‌های حل شده نمک کلرید روتنیوم و سولفات آهن در دمای $375\text{-}415^\circ\text{C}$ مورد بررسی قرار دادند. هر دو کاتالیست روتنیوم (Ru) و آهن (Fe) به عنوان تسریع‌کننده واکنش فرایند رفرمینگ بخار و واکنش جابجایی آب-گاز شناخته شده می‌باشند. مطالعه توزیع اندازه ذرات آسفالتن آشکار نمود که تغییر اندازه چشم‌گیری در اندازه مولکولی رخ داده که به کاهش شدید ویسکوزیته منجر می‌شود. استفاده از محلول آهن تشکیل کک (نا محلول) را در دمای بالای 400°C به حداقل می‌رساند. در حالی که، آمایش با محلول روتنیوم در مقایسه با شرایط عملیاتی مشابه به افزایش تشکیل آن منجر شده است. استفاده از هیدروژن مولکولی با محلول روتنیوم شدیداً تشکیل مواد نامحلول را کاهش می‌دهد (این کاتالیست گزینه خوبی جهت بررسی کراکینگ هیدروژنی درجا می‌باشد). بر اساس این مشاهدات نتیجه می‌شود که آهن از واکنش جفت شونده‌گی، که به تشکیل مواد نامحلول منجر می‌شود، جلوگیری می‌نماید و احتمالاً انتقال H را تسریع می‌نماید.

1-5-6- اکسیداسیون در SCW. در بین واکنش‌های متعددی که می‌تواند در محیط SCW رخ دهد، اکسیداسیون در SCW نیز تحت بررسی است چرا که قابلیت آن در تخریب مواد آلی در جریان‌های پساب صنعتی و تبدیل به آب و CO_2 در یک مخلوط تک‌فازی بسیار بالا می‌باشد [48, 49].

¹⁹ Funai

²⁰ Fedyaeva

²¹ Clarck

در بررسی‌های مختلف اکسیداسیون ناقص ترکیبات متنوع همچون متان [۵۲، ۵۳]، پروپان [۵۴]، زایلن [۵۵] و پلیمرها [۵۶، ۵۷] در محیط SCW مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این اکسیداسیون ناقص هیدروکربن‌های مختلف همچون قیر طبیعی نیز توسط محققین انجام شده است [۵۸، ۵۹]. مطالعه مقایسه‌ای برای ارتقای آسفالتن در آب فوق‌بحرانی و اکسیداسیون در آب فوق‌بحرانی در بازه دمایی 613-673 K، و دانسیته آب $0,5-0\text{g/cm}^3$ تحت محیط آرگون و نیتروژن صورت گرفته است [۵۹]. سرعت گوگردزایی و تبدیل آسفالتن با افزایش دما در دانسیته آب $0,5\text{ g/cm}^3$ افزایش یافت. روند مشابهی برای آسفالتن و راندمان دی‌اکسیدکربن با افزایش دانسیته در دمای ثابت 673 K مشاهده شد. آزمایشی که در محیط آرگون و در دمای 673 K در مقایسه با محیط هوا انجام شد حاکی از میزان بیش‌تر تبدیل آسفالتن اما میزان کم‌تر گوگردزایی بود. اکسیداسیون ناقص قیر طبیعی در محیط آب فوق‌بحرانی در ادامه توسط ساتو و همکاران [60] بیش‌تر مطالعه شد تا درک بهتری از تاثیر دانسیته آب و فشار هوا بر روی سینتیک واکنش به‌دست آید. بازه دمایی عملیاتی عبارت بوده از 653-723 K، نسبت آب به نفت 0 تا 3 و فشار هوای اولیه 5,1MPa در طی واکنش تمامی اکسیژن در همان 30 دقیقه ابتدایی مصرف شده و محتویات راکتور به دو فاز غنی آبی و غنی آلی تقسیم شده است. محصولات گازی حاوی منوکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و متان بوده که نسبت $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ ، که بیان‌گر درجه پیشرفت در اکسیداسیون ناقص است، بالا بوده است. به‌علاوه، تشکیل کک در دمای پایین متوقف شده است. نسبت $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ به بیش‌ترین میزان خود در دمای 653K رسید. زمانی که نسبت آب به نفت از مقدار 0,5 به 3 افزایش یافت، کاهش قابل توجهی در کل مقدار گاز تولید شده و افزایش دو برابری در نسبت $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ رخ داد. بر خلاف آن، با افزایش فشار اولیه هوا راندمان CO و CO_2 افزایش یافته در حالی که $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ کاهش یافت. این مشاهده بر لزوم افزایش نسبت آب به نفت در اکسیداسیون ناقص انتخابی جهت تولید بیش‌تر CO تاکید دارد.

1-5-7- دفع هترواتم‌ها. علاوه بر قابلیت تنظیم‌شوندگی در قدرت حلالیت آب، توانایی استخراج گزینشی، آب فوق‌بحرانی می‌تواند در دفع هترواتم‌ها در حین فرایند ارتقای نفت سنگین کمک کند. مکانیزم دفع هترواتم در طی ارتقاء هیدروکربن‌ها در محیط آب فوق‌بحرانی دارای جزئیات دقیقی در مراجع نیست. با این وجود، عقیده بر اینست که واکنش آمایش هیدروژنی در فرایندهای صنعتی پالایش، کاتالیست‌های فلزی بر روی پایه‌های اسیدی هستند که مقدار قابل توجهی هیدروژن مصرف نموده تا در نهایت محصول گازی همچون H_2S تولید شود. بنابراین هیدروژن در جای حاصل از واکنش جابجایی آب-گاز یا حاصل از تفکیک آب در طی ارتقاء در محیط آب فوق‌بحرانی می‌تواند هیدروژن لازم برای واکنش‌های مرتبط با آمایش هیدروژنی را مهیا نماید. همچنین سرعت انتقال جرم بالا به همراه دیفیوژیویته بالا در مقایسه با دیگر حلال‌های سنتی می‌تواند واکنش دفع هترواتم‌ها را در غیاب کاتالیست مهیا کند. ژائو و همکاران [37] روش مشابهی که ادعا می‌کند H^+ که غلظت آن در آب فوق‌بحرانی بالاست می‌تواند به باندهای گوگرد-کربنی (C-S) که انرژی پیوند آن در مقایسه با $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{S}-\text{H}$ ، کم‌ترین است حمله نماید. این ایده وقتی با پیشنهاد



واکنش کلی زیر ترکیب می‌شود، تا حدی شکست پیوند C-S، تشکیل گاز H₂S و کاهش گوگرد در محصول مایع را توضیح می‌دهد:



1-6-1- ترمودینامیک، سینتیک و تعادل فازی ارتقاء نفت سنگین در محیط SCW. به‌منظور فهم مکانیزم واکنش، کنترل سرعت واکنش، و پیش‌بینی تبدیل و توزیع محصولات به عنوان توابعی از شرایط عملیاتی، و طراحی فرایندهای جدید یا اصلاح فرایندهای موجود، و در نهایت تخمین خواص شیمیایی و فیزیکی مخلوط هیدروکربنی و آب، لازم است مطالعاتی بر روی ترمودینامیک، سینتیک و رفتار فازی مخلوط نفت سنگین و آب انجام گیرد. ثابت دی‌الکتریک، پیوند هیدروژنی، ثابت حلالیت، تمایل آب فوق‌بحرانی به اهداء هیدروژن / یون هیدرونیوم به واکنش ارتقاء هیدروکربن (رفتار اسیدی)، خواصی از آب هستند که بر روی ترکیب فاز تعادلی اثرگذارند [16] تعدادی از این خواص در بخش‌های قبلی عنوان شدند و مابقی آن در این بخش توضیح داده خواهد شد.

1-6-1-1- انتقال هیدروژن از آب. پیشنهاد شده که تشکیل منوکسیدکربن و سپس واکنش جابجایی آب-گاز مسئول تولید هیدروژن در جایی است که با رایکال‌های حاصل از واکنش ارتقاء واکنش داده و به تولید محصولات سبک‌تر مایع می‌انجامد [61، 62]. روش مشابهی نیز برای اکسیداسیون ناقص هیدروکربن‌ها پیشنهاد شده که به تولید منوکسیدکربن و سپس تولید هیدروژن فعال از طریق واکنش جابجایی آب-گاز می‌انجامد [63]. ویلکاز و همکاران [38] اخیراً مطالعه بر روی ارتقای استخراجی هیدروترمال قیر طبیعی انجام داده و نتایجی موافق با منابع به‌دست آوردند که حاکی از امکان هیدروژناسیون نفت سنگین از طریق انتقال هیدروژن درجا آب در شرایط نزدیک نقطه بحرانی می‌باشد. عقیده بر اینست که هیدروژناسیون مولکول نفت سنگین از طریق واکنش جابجایی آب-گاز در شرایط زیر و فوق‌بحرانی از هیدروژن مولکولی فعال‌تر است [58، 59].

با این حال نتایج متناقضی در منابع وجود دارد که حاکی از آن است که آب نمی‌تواند به طور مستقیم در واکنش ارتقا شرکت کرده و فقط به عنوان حلال عمل می‌نماید. چنگ و همکاران [39] به‌عنوان نمونه ارتقای ته‌ماند برج خلاء را در محیط آب فوق‌بحرانی بررسی نمودند. طیف منوکسیدکربن در آنالیز فرسوخ مشاهده نگردید. نتیجه آنکه فرایند ارتقا، هیدروژن مورد نظر خود را از واکنش چگالش تامین می‌نماید. مشابه نتایج چنگ، اهدای هیدروژن توسط آب فوق‌بحرانی در دیگر تحقیقات که بر روی پیرولیز C₃₂H₆₆ [64]، تجزیه ترت-بوتیل بنزن [65]، و واکنش تبدیل پلی اتیلن [66] مشاهده نشد. یان²² و همکاران [67] مطالعه دینامیک مولکولی برای آنالیز حلالیت هیدروکربن در آب زیر و فوق‌بحرانی انجام داده و گزارش کردند که هیدروژنی که از آب در واکنش شرکت می‌نماید از واکنش هیدراسیون آلکن بوده تا واکنش تامین هیدروژن از آب. از طرفی دیگر دوتا²³ و همکاران [68] با استفاده از روش مسیریابی ایزوتوپی با D₂O، اهداء هیدروژن توسط بخار در واکنش با نفت سنگین را مطالعه نموده و پیشنهاد دادند که بخار در طی واکنش ارتقای یک محیط

²² Yuan

²³ Dutta

بی اثر نیست. نتایج مشابهی [69] در منابع دیگر نیز گزارش شده است. این مطالعات که در یک راکتور دوغابی به منظور ارتقاء نفت سنگین در محیط آب فوق بحرانی انجام شده اند، پیشنهاد کرده اند که هیدروژن از آب فراهم می گردد [70].

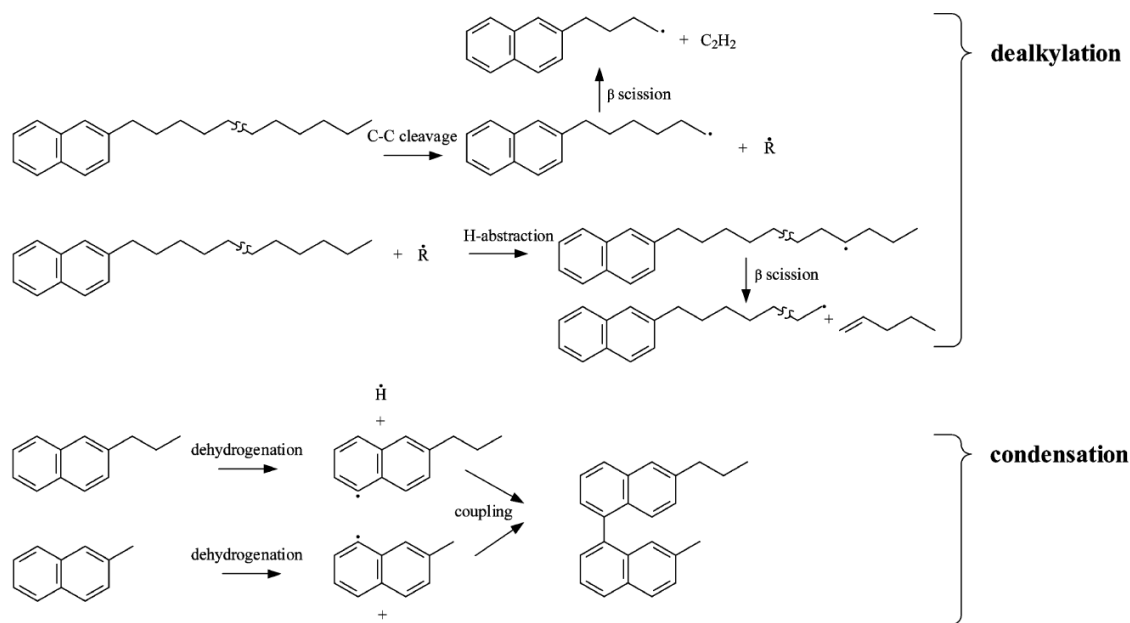
1-6-2- مکانیزم ارتقاء و مطالعات تئوریک. بر اساس یافته های تجربی [39]، پیشنهاد می شود که افزایش کراکینگ به دست آمده در محیط آب فوق بحرانی به عنوان محیط واکنش از دو دلیل زیر نشات می گیرد:

- **اثر انحلالی:** به واسطه خواص انحلالی و انتقالی تنظیم شونده در محیط SCW، محصولات سبک تر مایع تحت شرایط کراکینگ آسفالتن به راحتی می توانند به فاز سیال فوق بحرانی (نفوذ و انحلال) وارد شده که در نهایت افزایش سرعت واکنش و راندمان بالاتر محصولات مایع می انجامد.
- **اثر پراکندگی:** آسفالتن، یکی از اجزاء سارا، مولکولی با ساختار نسبت بزرگ و پیچیده است که بخشی از آن در آب فوق بحرانی حل می شود. بنابراین تشکیل پراکندگی بالایی از میکرو-ایمولسیون های ضروری به نظر می رسد. این امولسیون ها تشکیل کک را به تعویق انداخته و همچنین سطح تماس بیش تری را تولید می کنند که انتقال جرم را بهبود بخشیده و راندمان محصول مایع را افزایش می دهند.

هر چند واکنش پذیری آب فوق بحرانی در مطالعات چنگ و همکاران در نظر گرفته نشده، چندین تحقیق که اثر شیمیایی آب بر روی مکانیزم واکنش ارتقا را مورد مطالعه قرار داده اند، پیشنهاد کرده اند که آب غلظت رادیکال های OH را افزایش می دهد [36، 39]. این رادیکال ها سرعت واکنش را افزایش داده و وزن مولکولی واکنش گر ها کاهش یافته و در نهایت سهم محصولات مایع افزایش می یابد. علاوه بر مکانیزم واکنش بر پایه تشکیل رادیکال های OH، یکی دیگر از مکانیزم هایی که بیش تر مورد قبول است، بر مبنای هیدروژناسیون از طریق هیدروژن آب استوار است. جزئیات آن این گونه است که تشکیل منوکسید کربن با واکنش جابجایی آب-گاز ادامه یافته که به تولید هیدروژن ختم می شود. هیدروژن تولید شده و رادیکال های حاصل از واکنش ارتقاء واکنش داده و راندمان محصول مایع حاوی مولکول های سبک تر افزایش می یابد.

عقیده بر این است که شکست حرارتی از طریق مکانیزم شکست رادیکالی در واکنش های ابتدایی که در شکل 6 نشان داده شده رخ می دهد. شکست پیوند کربن-کربن و شکست در محل بتا به عنوان واکنش های تک مولکولی طبقه بندی می شوند و انتظار نمی رود که آب زیر یا فوق بحرانی تاثیر عمده ای بر روی این واکنش ها داشته باشد [71]. دیگر واکنش های ابتدایی، همانطور که مشاهده می شود، می تواند تحت تاثیر محیط فوق بحرانی باشد. در طی ایزومریزاسیون، اولین مرحله حلقه زنی زنجیره اصلی کربن رادیکال است. مرحله بعد برداشت هیدروژن بین انتهای رادیکال و زنجیره اصلی حلقه شده می باشد. برای مابقی واکنش های ابتدایی که برداشت هیدروژن و اضافه شدن به اولفین می باشند، می توانند تحت شکل گیری حالت گذرا با دیگر واکنش گر ها کامل شوند. مشاهده می شود که مکانیزم واکنش رادیکال تنها به سینتیک واکنش تنظیم

نمی شود بلکه سینتیک نفوذی رادیکال نیز شامل می شود در نتیجه برای یک رادیکال هیدروکربن ممکن است شامل تعداد متغیری از واکنش های ابتدایی باشد.



شکل 6. واکنش های کلیدی که در ارتقاء ته ماند نقش دارند [71].

7-1- جمع بندی. آب فوق بحرانی در بین دیگر سیالات فوق بحرانی کاندید امیدوارکننده ای جهت ارتقای نفت سنگین می باشد. هر چند بحث های ممتدی بر روی جزئیات نقش آب زیر و فوق بحرانی در فرایند ارتقاء وجود دارد، با این وجود مطالعات متعدد نشان می دهد که در دما و فشار بالا آب دارای خواص فیزیکی و شیمیایی تنظیم شونده ای است که می تواند راندمان محصول مایع را افزایش داده، تشکیل کک را متوقف نماید. همچنین ازدیاد دفع هترو اتم، استخراج گزینشی محصول و در نهایت حذف نیاز به هیدروژن یا کاتالیست در این محیط انتظار می رود.

منابع

- [1] Diaz, O.C., Modares ghazani, J., Satyro, M.A., Yarranton, H.W. (2011). Modeling the phase behavior of heavy oil and solvent mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 304, 74–85.
- [2] Zhao, S., Sparks, B.D., Kotlyar, L.S., (2007). Correlation of process ability and reactivity data for residua from bitumen, heavy oils and conventional crudes: characterization of fractions from super-critical pentane separation as a guide to process selection, *Catalyst Today*, 125, 122–136.
- [3] Luis C. Castañeda, José A.D. Muñoz, Jorge Ancheyta, (2014) Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils Luis, *Catal. Today*, 222, 248– 273.
- [4] Rana, M.S., Samano, V., Ancheyta, J., Diaz, J.A.I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel*, 86, 1216–1231.
- [5] Ancheyta, J., (2011). Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [6] Oelderik, J.M., (1989). Progress in the catalysis of the upgrading of petroleum residue – a review of 25 years on residue hydroconversion technology. *App. Catal.* 47, 1–24.
- [7] Bozbag, S.E., Sanli, D., Erkey, C., (2012). Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part II. Chemical transformations, *J. Mat. Science*, 47, 3469–3492.
- [8] Clifford, T., Bartle, K. (1996). Chemical reactions in supercritical fluids. *Chemistry and Industry (London)*, 12, 449–452.
- [9] Krammer, P., Vogel, H., (2000). Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *J. Supercritical Fluids* 16, 189–206.
- [10] Sanli, D., Bozbag, S.E., Erkey, C., (2012). Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part I. Physical transformations, *J. Mat. Science*, 47, 2995–3025.
- [11] Savage, P.E., (1999). Organic chemical reactions in supercritical water. *Chem.Rev.* 99, 603–621.
- [12] Shaw, R.W., Brill, T.B., Clifford, A.A., Eckert, C.A., Franck, E.U., (1991). Supercritical water – a medium for chemistry. *Chem&EngNews*, 69, 26–39.
- [13] Subramaniam, B., Mchugh, M.A., 1986. Reactions in supercritical fluids – a review. *Ind. Eng. Chem.Process Des.and Develop.*, 25, 1–12.
- [14] Starling, K.E., 1978. In: Reid, Robert C., Prausnitz, John M., Sherwood, Thomas K. (Eds.), *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York City (1977, 688 pages, 27.50. *AIChE Journal* 24, 1142–1142).
- [15] Broll, D., Kaul, C., Kramer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H., (1999). Chemistry in supercritical water. *Ang. Chemie Int .Edition*, 38, 2999–3014.
- [16] Akiya, N., Savage, P.E., (2002). Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. . *Chemical Review*. 102, 2725–2750.
- [17] Sato, S., Takanohashi, T., (2010). Effect of supercritical water on upgrading reaction of oils and bitumen. *J. Supercrit.Fluids*, 55, 223–231.



- [18] Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., (2002). Hydrothermal visbreaking of bitumen in supercritical water with alkali. *J. the Japan Petr. Institute*. 45, 361–367.
- [19] Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., 2003. Upgrading of bitumen by hydrothermal visbreaking in supercritical water with alkali. *J. Japan Petroleum Institute*. 46, 215–221.
- [20] Tago, T., Masuda, T., 2010. Heavy oil upgrading in supercritical water using iron based catalyst. In: 20th Annual Saudi–Japan Symposium, Dhahran, Saudi Arabia.
- [21] Watanabe, M., Kato, S., Ishizeki, S., Inomata, H., Smith, R.L., (2010). Heavy oil upgrading in the presence of high density water: basic study. *J. Super Fluids*. 53, 48–52.
- [22] Morimoto, M., Sugimoto, Y., Saotome, Y., Sato, S., Takanohashi, T., (2012). Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water. *J. Super Fluids*, 68, 113–116.
- [23] Uematsu, M., Franck, E.U., 1980. Static dielectric-constant of water and steam. *J. Phys. Chem Ref Data*, 9, 1291–1306.
- [24] Redelius, P.G. (2000). Solubility parameters and bitumen. *Fuel*, 79, 27–35.
- [25] Sato, T., Mori, S., Watanabe, M., Sasaki, M., Itoh, N., (2010). Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water, *J. Sup Fluids* 55, 232–240.
- [26] Chung, K.H., Xu, C.M., Hu, Y.X., Wang, R.N., 1997. Supercritical fluid extraction reveals resid properties. *Oil Gas J.* 95, 66–69.
- [27] Peng, C.L., Wang, R.A., Fan, Y.H., Yang, G.H., 1988. Fractional destruction of non-volatile residue. In: Proceedings of the International Sympo. on Supercritical Fluids, Nice, France, p. 899.
- [28] Sato, M., Goto, M., Hirose, T., (1996). Supercritical fluid extraction on semi batch mode for the removal of terpene in citrus oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1906–1911.
- [29] Yang, G.H., Fan, Y.H., Wang, R.N., Jia, S.S., 1991. The Extraction of Petroleum Residua with Light-Hydrocarbon Fractions under Supercritical Conditions. Int. Academic Publ., Beijing.
- [30] Canel, M. (1994). Extraction of solid fuels with sub- and supercritical water. *Fuel*, 73, 1776–1780.
- [31] El harfi, K., Bmennouna, C., Mokhlisse, A., Ben Chanâa, M., Lemée, L., Joffre, J., Amblès, A., (1999). Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water. *J. Anal. and App Pyrolysis*, 50, 163–174.
- [32] Han, L.-N., Zhang, R., Bi, J.-C., (2008). Upgrading of coal-tar pitch in supercritical water. *J. Fuel Chem and Technol.*, 36, 1–5.
- [33] Han, L.N., Zhang, R., Bi, J.C., (2009). Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water. *Fuel Proc. Techno.* 90, 292–300.
- [34] Tucker, J., Masri, B., Lee, S., (2000). A comparison of retorting and supercritical extraction techniques on El-Lajjun oil shale. *Energy Sources*, 22, 453–463.

- [35] Meng, M., Hu, H., Zhang, Q., Ding, M., (2006). Extraction of Tumuji oil sand with sub- and supercritical water. *Energy Fuel* 20, 1157–1160.
- [36] Zhao, L.Q., Cheng, Z.M., Ding, Y., Yuan, P.Q., Lu, S.X., Yuan, W.K., (2006). Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water. *Energy Fuel* 20, 2067–2071.
- [37] Antal, M.J., Brittain, A., Dealmeida, C., Ramayya, S., Roy, J.C., (1987). Heterolysis and homolysis in supercritical water. *ACS Symposium Series*. 329, 77–86.
- [38] Vilcaez, J., Watanabe, M., Watanabe, N., Kishita, A., (2012). Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without tcoke formation. *Fuel* 102, 379–385.
- [39] Cheng, Z.-M., Ding, Y., Zhao, L.-Q., Yuan, P.-Q., Yuan, W.-K., 2009. Effects of supercritical water in vacuum residue upgrading. *Energy Fuel*, 23, 3178–3183.
- [40] Wahyudiono Shiraishi, T., Sasaki, M., Goto, M., 2011. Non-catalytic liquefaction of bitumen with hydrothermal/solvothermal process. *J. Super. Fluids*, 60, 127–136.
- [41] Kozhevnikov, I.V., Nuzhdin, A.L., Martyanov, O.N., 2010. Transformation of petroleum asphaltene in supercritical water. *J. Super. Fluids*, 55, 217–222.
- [42] National Energy Board, 2006. Canada's Oil Sands – Opportunities and Challenges to 2015: An Update – June (2006). National Energy Board.
- [43] Sato, T., Tomita, T., Trung, P.H., (2013). Upgrading of bitumen in the presence of hydrogen and carbon dioxide in supercritical water. *Energy Fuel* 27, 646–653.
- [44] Banerjee, D.K., 12 April 2011. Supercritical water processing of extra heavy crude in slurry-phase up-flow reactor system. Publication no. US7922895 B2.
- [45] Funai S., Fumoto E. (2010), Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide. *Chem. Eng Sci.*, 65, 60 – 65.
- [46] Fedyeva O.N., (2012), Hydrogenation of bitumen in situ in supercritical water flow with and without addition of zinc and aluminum. *J. Super Fluids*, 72, 100– 110.
- [47] Clark, P. D., Kirk, M. J. (1994), Studies on the upgrading of bituminous oils with water and transition metal catalysts, *Energy and Fuels*, 8380-387.
- [48] Modell, M., 1989. In: Freeman, H.M. (Ed.), *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. McGraw-Hill, New York.
- [49] Zhang, X., Savage, P.E., (1998). Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water. *Catalyst Today*, 40, 333–342.
- [50] Scott, D.S., Radlein, D., Piskorz, J., Majerski, P., de Bruijn, T.J.W., 2001. Upgrading of bitumen in supercritical fluids. *Fuel* 80, 1087–1099.
- [51] Kawasaki, H., 2002. Refining method of heavy carbon resources by supercritical water oxidation. Japanese Patent 2002155286.
- [52] Lee, J.H., Foster, N.R., (1996). Direct partial oxidation of methane to methanol in supercritical water. *J. Supercritical Fluids*, 9, 99–105.
- [53] Sato, T., Watanabe, M., Smith, R.L., Adschiri (2004). Analysis of the density effect on partial oxidation of methane in supercritical water. *J. Super Fluids*, Fluids 28, 69–77.
- [54] Armbruster, U., Martin, A., Krepel, A., (2001). Partial oxidation of propane in sub- and supercritical water. *J. Super Fluids*, 21, 233–243.



- [55] Kim, Y.L., Kim, J.D., Lim, J.S., Lee, Y.W., Yi, S.C., (2002). Reaction pathway and kinetics for uncatalyzed partial oxidation of p-xylene in sub- and supercritical water, *Ind Eng Chem Res.*, 41, 5576–5583.
- [56] Lilac, W.D., Lee, S., (2001). Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation. *Adva in Env Res*, 6, 9–16.
- [57] Watanabe, M., Mochiduki, M., Sawamoto, S., Adschiri, T. (2001). Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water. *J. Super Fluids*, 20, 257–266.
- [58] Adschiri, T., Shibata, R., Sato, T., Watanabe, M., Arai, K., 1998. Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water. *Ind & Eng Chem Res*, 37, 2634–2638.
- [59] Arai, K., Adschiri, T., Watanabe, M., 2000. Hydrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. *Ind & Eng Chem Res*, 39, 4697–4701.
- [60] Sato, T., Trung, P.H., Tomita, T., Itoh, N., (2012), Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water. *Fuel* 95, 347–351.
- [61] Sato, T., Adschiri, T., Arai, K., Rempel, G.L., Ng, F.T.T., (2003). Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water. *Fuel* 82, 1231–1239.
- [62] Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993. High-pressure thermal-cracking of n-hexadecane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1853–1863.
- [63] Yuan, P.-Q., Cheng, Z.-M., Jiang, W.-L., (2005). Catalytic desulfurization of residual oil through partial oxidation in supercritical water *J. Super Fluids*, 35, 70–75.
- [64] Leif, R.N., Simoneit, B.R.T., (2000). The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale. *Organic Geochemistry*. 31, 1189–1208.
- [65] Ederer, H.J., Kruse, A., Mas, C., Ebert, K.H., (1999). Modelling of the pyrolysis of tert-butylbenzene in supercritical water. *J. Super Fluids*, 15, 191–204.
- [66] Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Adschiri, T., Arai, K., (1998). Polyethylene conversion in supercritical water. *J. Super Fluids*, 13, 247–252.
- [67] Yuan, P.Q., Zhu, C.C., Liu, Y., Bai, F., Cheng, Z.M., 2011. Solvation of hydrocarbon radicals in sub-CW and SCW: an ab initio MD study. *J. Super Fluids* 58, 93–98.
- [68] Dutta, R.P., McCaffrey, W.C., Gray, M.R., (2000). Thermal cracking of Athabasca bitumen: influence of steam on reaction chemistry. *Energy Fuel* 14, 671–676.
- [69] Katritzky, A.R., Nichols, D.A., Siskin, M., Murugan, R., Balasubramanian, M., (2001). Reactions in high-temperature aqueous media. *Chem Rev*, 101, 837–892.
- [70] Moriya, T., Enomoto, H., 1999. Role of water in conversion of polyethylene to oils through supercritical water cracking. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 25, 940–946.
- [71] Zhu, D.O., Liu, Q.K., Tan, X.C., Yangm J.Y, Yuan P.Q, Cheng, Z.M, Yuan, W.K., (2013), Structural Characteristics of Asphaltenes Derived from Condensation of Maltenes in Supercritical Water, *Energy Fuels*, 2015, 29 (12), 7807–7815.
- [72] Hosseinpour M, Fatemi S, Ahmadi SJ. (2016), Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking. *J. Supercrit. Fluids*; 107, 278–285.
- [73] Hosseinpour, M., Fatemi, S., Ahmadi, S.J. (2016), Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II:

- Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide. *J. Supercrit. Fluids*; 110, 75–82.
- [74] Hosseinpour, M., Fatemi, S., Ahmadi S.J. (2015), Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules. *Fuel*; 159, 538–549.
- [75] Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S. (2015), Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: suppression of coke deposition. *J. Supercrit. Fluids* 100, 70–78.
- [76] Yan T., Xu J., Wang L., Liu Y., Yang C. , Fang T., (2015), A review of upgrading heavy oils with supercritical fluids, ***RSC Adv.* 5**, 75129-75140
- [77] Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J. L., Hellgardt, K., M. Millan (2017), Application of Water in Hydrothermal Conditions for Upgrading Heavy Oils: A Review. *Energy Fuels*, 31, 4571–4587.