

С. М. Петров, Д. А. Халикова, Я. И. Абдельсалам,
Р. Р. Закиева, Г. П. Каюкова, Н. Ю. Башкирцева

ПОТЕНЦИАЛ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Ключевые слова: тяжелая нефть, фракционный состав, хроматография нефти.

Изучены фракционный, компонентный, структурно-групповой, углеводородный состав и физико-химические свойства высоковязкой нефти и её фракций. Исследована возможность применения вторичных процессов нефтепереработки для получения товарных нефтепродуктов или ценного сырья для нефтехимии.

Keywords: heavy oil, fractional composition, crude oil chromatography.

Studied fractional, component, structural group, the hydrocarbon composition and physico-chemical properties of heavy oil and its fractions. Analysed the possibility of using secondary refining processes to produce oil products or a valuable raw material for the petrochemical industry.

Запасы тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов в несколько раз превышают запасы кондиционных нефтей и являются перспективной частью сырьевой базы нефтяной отрасли. Для их освоения все больше разрабатываются высокоэффективные, и вместе с этим дорогостоящие методы добычи, отличные от методов добычи лёгких и маловязких нефтей, что обусловлено их составами и свойствами, а также нестандартными фильтрационно-емкостными параметрами вмещающих коллекторов. Тяжелые нефти и битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими показателями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью, что приводит к практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам, и нерентабельной нефтепереработке по классическим вариантам. Экономически целесообразным освоение высоковязких нефтей и природных битумов представляется возможным благодаря развитию ресурсосберегающих технологий их переработки с получением товарных нефтепродуктов с высокой конкурентоспособностью на рынке [1].

Разработанные в мире технологии по переработке тяжелого нефтяного сырья, как правило, на начальной стадии включают блоки атмосферной и вакуумной перегонки, в случае с природным битумом может быть использован процесс деасфальтизации, в то время как в качестве основных процессов применяются: висбрекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг, акватермолиз, гидропиролиз, замедленное коксование, флексикокинг. На завершающей стадии, полученные нефтяные фракции подвергаются гидроочистке от сернистых соединений и металлов с получением ценного сырья для нефтехимической промышленности.

Целью настоящей работы является изучение состава и свойств тяжелой высоковязкой нефти для определения рациональных решений по выбору оптимальных схем её переработки. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Ашальчинского месторождения, расположенного на западном склоне Южно-Татарского свода, где в верхней части разреза уфимского яруса верхней перми (глубина в

среднем до 110 м от дневной поверхности) в песчаных шпильминского горизонта (уфимский ярус) во многих скважинах получен приток сверхтяжелой нефти промышленного значения [2]. В настоящее время добыча нефти ведется компанией ОАО «Татнефть» по парогравитационной технологии с применением пары горизонтальных скважин (термогравитационный метод), с дебитом более 53 тонн в сутки [1]. Добытая нефть характеризуется плотностью 0,9715 г/см³ и следующим групповым составом: масла 54,4 %, смолы бензолные 24,2 %, смолы спиртобензолные 13,3%, асфальтены 7,5 %, с содержанием механических примесей 0,6 % и общим содержанием воды 2,5 % на нефть. По химической классификации Ал.А. Петрова нефть относится к типу Б², который показывает преобладание в её составе разветвленных алканов над нормальными, с общим содержанием наftenов до 60 %. Согласно ГОСТ Р 51858-2002 данная нефть имеет высокую плотность и относится к битуминозному типу. К нефтям этого типа относятся тяжелые нефти с плотностью более 0,8993 г/см³. По технологической классификации нефтей ГОСТ 912-66, шифр ашальчинской нефти следующий: III Т₃ М₁ И₂ П₁, и указывает на её высокий потенциал для производства минеральных масел.

Истинные температуры кипения представлены на рис. 1.

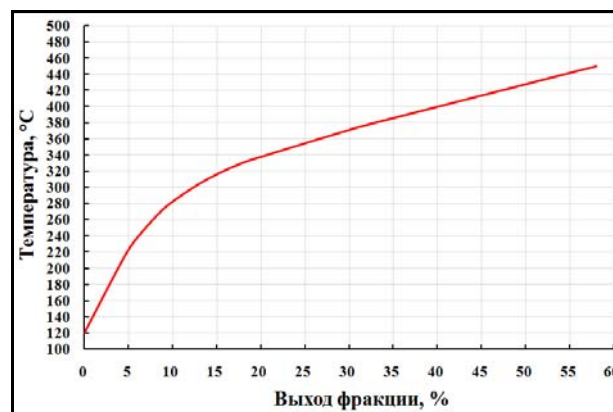


Рис. 1 - ИТК нефти

Температура начала кипения исследуемой нефти соответствует 120°C. С увеличением температуры кипения выход отдельных фракций увеличивается. В нефти практически отсутствуют легкие бензиновые и керосиновые фракции, в то время как содержание дизельной фракции (200-350°C) достигает 25 %, а выход широкой масляной фракции (350-450°C) составляет 22 %. Обращает на себя внимание высокий выход мазута – 78 % и гудрона – 34 %. Общие свойства прямогонных фракций нефти представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура выкипания фракции, °C	Плотность при 20°C, г/см ³	Коэффициент преломления, n_D^{20}	Молекулярная масса, а.е.м.	Содержание серы, %	Вязкость кинематическая, м ² /с		
					при 20°C	при 50°C	при 100°C
120-200 (бензиновая)	0,7549	1,4205	135	-	1,1	0,8	-
120-240 (керосиновая)	0,7929	1,4384	155	-	2,6	1,9	-
200-350 (дизельзельная)	0,8741	1,4752	215	3,7	8,5	5,1	-
350-450 (масляная)	0,9552	1,5305	335	3,9	-	45,8	8,9

С увеличением температуры кипения фракций закономерно увеличиваются плотность, показатель преломления, молекулярная масса и кинематическая вязкость в зависимости с градиентом по температуре. Высокая плотность топливных фракций нефти выходит за характерные пределы плотности у аналогичных фракций традиционных нефтей (бензиновая 0.710-0.750 г/см³, керосиновая 0.750-0.780 г/см³, дизельная 0.800-0.850 г/см³). Это может косвенно свидетельствовать о большем содержании в их составе ареновых и циклоалкановых соединений. Кинематическая вязкость фракций нефти так же превосходит значения, соответствующие фракциям легких нефтей. Вместе с тем индекс вязкости узких масляных фракций в интервале температур кипения 350-450°C достаточно высок и изменяется в пределах от 108 до 116. Необходимо так же отметить неудовлетворительно высокое содержание серы, как в самой нефти, так и в её фракциях.

Компонентный состав масляных фракций нефти полученный вытеснительной хроматографии на силикагеле АСКГ представлен на рис. 2.

К парафино-нафтеновым углеводородам (ПН УВ) относили углеводороды с показателем преломления n_D^{20} до 1,4800, ароматические углеводороды в свою очередь условно делили на три группы: «лег-

кие» с n_D^{20} 1,4800-1,5300, «средние» - 1,5300-1,5500 и «тяжелые» свыше 1,5500. С увеличением температуры кипения фракций снижается содержание парафинонафтеновых углеводородов от 99 % для фракции 120-240°C до 42 % во фракции 200-350°C (рис. 2). Резко возрастает содержание ароматических углеводородов при переходе от фракции 200-350°C (60 %) к фракции 350-450°C (99 %).

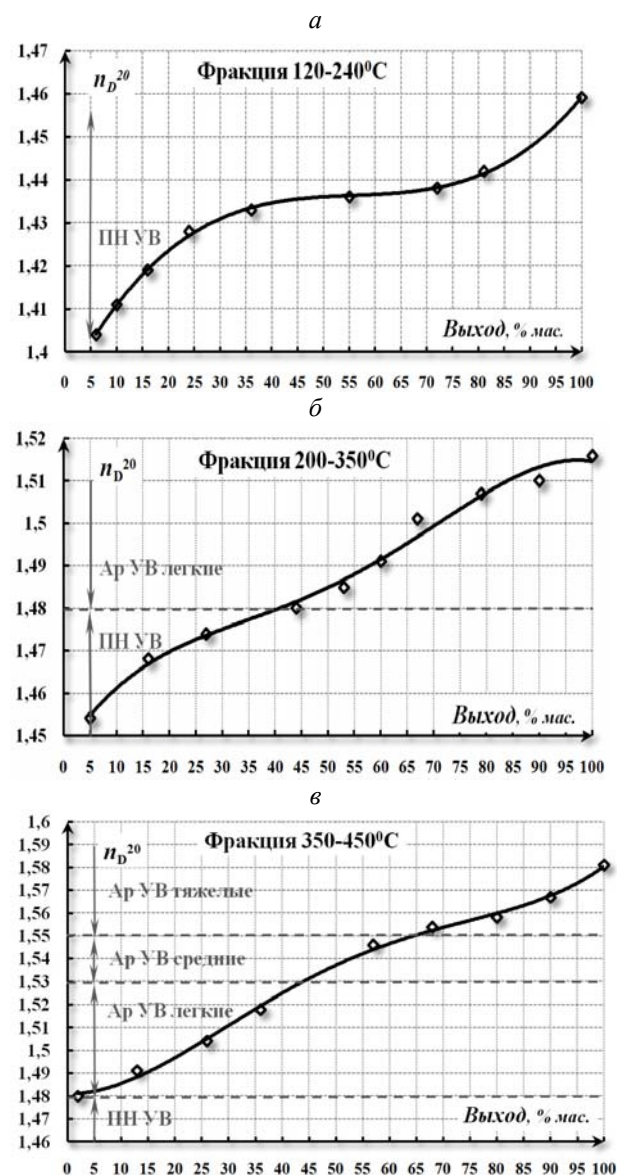


Рис. 2 - Компонентный состав по показателю преломления фракций нефти

Исследование углеводородного состава нефти и её фракций проводилось методом газовой хромато-графии-масс-спектрометрии на газожидкостном хромато-масс-спектрометре PerkinElmer TurboMass Gold GS/MS. Так, хроматограмма ашальчинской нефти (рис. 3) [3] отличается от хроматограмм легких нефтей отсутствием в низкокипящей области n -алканов с наличием, в заметных количествах, изопреноидных алканов. Высококипящая область хроматограммы имеет нафтеновый фон, где доминируют высокомолекулярные алканы состава C_{27} - C_{38} . При сопоставлении хроматограмм нефти и её фрак-

ций заметно налегание температур кипения последних.

По данным газовой хромато-масс-спектрометрии в составе фракций 220-300°C, характеризующих среднюю часть нефти, практически

отсутствуют *n*-алканы, основные пики на хроматограммах принадлежат структурам изопреноидного типа состава C₁₄-C₂₀, высокие пики – пристан *pr* (C₁₉) и фитан *ph* (C₂₀).

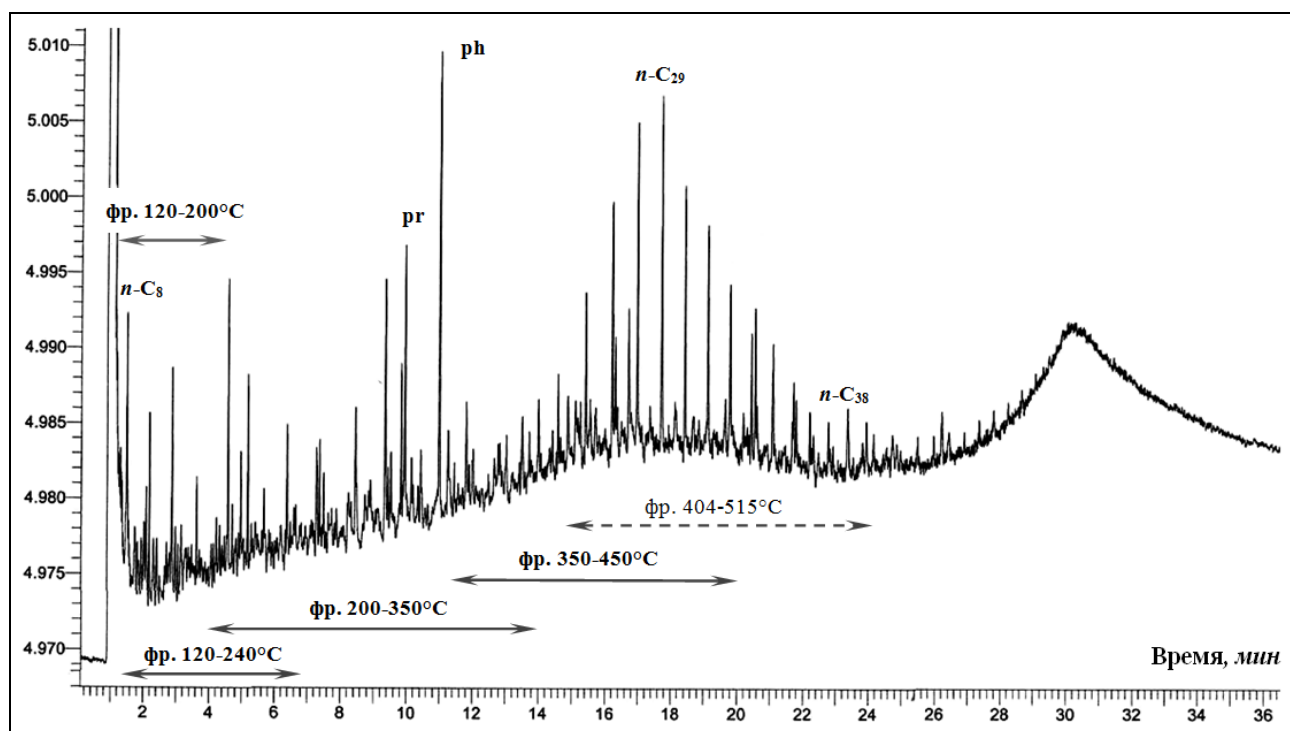


Рис. 3 - Хроматограмма нефти

В хроматограммах фракции 120-200°C были обнаружены и другие высокооктановые компоненты, такие как метилбензол и этилбензол, 1-метил-1-пропилбензол. Как следует из хроматограммы в составе масляной фракции 350-450°C появляются *n*-алканы C₂₆-C₃₁. Это указывает на неудовлетворительные низкотемпературные свойства масел и необходимости включения в схему переработки процесс депарафинизации. В данной фракции в больших количествах так же содержатся высокомолекулярные пентациклические структуры – гопаны состава C₂₇-C₃₅, наиболее же высокие концентрации среди последних приходятся на адиянтан C₂₉ и гопан C₃₀.

Исследование структурного состава полученных фракций ашальчинской нефти проводили методом инфракрасной спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре «Tensor-27» (Bruker), с определением относительной интенсивности полос поглощения, характерных для колебаний парафиновых структур при 720 см⁻¹ (метиленовые группы CH₂ > 4), ароматических структур при 1600 см⁻¹ (C=C связи), кислородсодержащих соединений: при 1710 см⁻¹ (карбонильные C=O-группы в кислотах), 1740 см⁻¹ (карбоксилатные COO-группы в эфирах), при 1030 см⁻¹ (сульфоксидные S=O-группы), с последующим расчетом спектральных коэффициентов (табл. 2).

Таблица 2 - Характеристика фракций нефти по данным ИК Фурье спектроскопии

Температура выкипания фракции, °C	Пиковая интенсивность в максимуме поглощения ν , см ⁻¹							Спектральные коэффициенты*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Нефть	0,021	0,032	0,094	0,682	0,400	0,071	0,082	11,4	0,47	5,86	51,2	1,04
120-200	0,022	0,021	0,028	0,710	0,402	0,054	0,049	5,71	0,29	5,66	161	0,76
120-240	0,024	0,017	0,030	0,710	0,401	0,057	0,050	6,00	0,24	5,65	150	0,80
200-350	0,016	0,018	0,058	0,801	0,455	0,055	0,036	16,11	0,22	5,68	84,6	0,69
350-450	0,008	0,013	0,052	0,547	0,302	0,048	0,051	10,19	0,24	5,52	67,8	0,88

*Спектральные коэффициенты: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = D₇₂₀+D₁₃₈₀/D₁₆₀₀ (алифатичности), C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности).

Исследованные фракции нефти по данным ИК-Фурье спектроскопии отличаются различной

интенсивностью характеристических полос в спектрах и характеризуются различными значениями

спектральных коэффициентов (табл. 2). Наиболее высоким уровнем ароматичности (C_1) характеризуется фракция 200-350°C, что подтверждается данными компонентного состава (рис. 2) и свидетельствует о высоком содержании в ней ароматических структур. Наименьшее содержание парафиновых фрагментов (C_4) наблюдается во фракции 350-450°C. Доля осерненности (C_5), отражающая долю S=O-связей в сульфоксидных фрагментах, во фракциях достаточно высока, за исключением фракции 200-350°C. Наиболее высокий показатель «алифатичности», показывающий долю C-H-связей в алифатических структурах по отношению к ароматическим C=C-связям, зафиксировано во фракциях 120-200°C и 120-240°C.

Характерной особенностью светлых фракций ашальчинской нефти является высокая концентрация в них разветвленных алканов, непредельных углеводородов и алкилбензолов. Содержание алкенов снижается с увеличением средней температуры кипения фракций, их наличие характерно для продуктов крекинга, что свидетельствует о деструктивных методах добычи данной нефти и служат основной причиной низкого качества топливных фракций. К недостаткам топливных фракций так же можно отнести большое содержание серы, и высокие показатели вязкости, характеризующие прокачиваемость полученных на их основе топлив. Вместе с тем изоалканы и алкилбензолы содержащиеся в топливных фракциях имеют высокие октановые числа. Целесообразнее для фракций от 120 до 300°C применение процесса гидроочистки с последующим фракционированием на более узкие фракции 120-140°C (сырьё для производства бензола) и 120-240°C (ценный компонент бензиновых и керосиновых фракций).

Общая дизельная фракция 200-350°C из ашальчинской нефти, с выходом 25%, вследствие своего углеводородного состава (практическое отсутствие парафиновых углеводородов и высокое содержание серы) обладает низким значением цетанового числа, в сравнении с дизельным топливом из традиционных нефтей. Поскольку наиболее высокими цетановыми числами обладают нормальные парафиновые углеводороды, причем с повышением их молекулярной массы оно повышается, а по мере разветвления — снижается. Таким образом, для получения дизельного топлива из фракции ашальчинской нефти 200-350°C, после обязательной стадии гидроочистки (ввиду большого содержания серы) необходимо компаундирование присадками или компонентами, повышающими цетановое число. Преимуществом же дизельной фракции нефти, является отсутствие в её составе высокомолекулярных *n*-алканов, что может свидетельствовать о хороших низкотемпературных свойствах. Фракция нефти 350-450°C, несмотря на высокий их выход, являются наименее ценным сырьём для установок каталитического крекинга ввиду больших концентраций полициклических ароматических углеводородов и серы, что приводит к высокой коксуемости и к резкому снижению активности используемых в процессе катализаторов.

Физико-химические характеристики и углеводородный состав вакуумных фракций нефти ука-

зывают на возможность получения из них высококачественных базовых масел. Сопоставление данных углеводородного, структурно-группового и компонентного анализа свидетельствует о том, что во фракции 350-450°C, парафинонафтеновые соединения представлены главным образом твердыми алканами и нафтеновыми углеводородами с различным числом колец, в то время как ароматические углеводороды состоят преимущественно из полициклических нафтенароматических структур с короткими боковыми цепями. Достаточно большое содержание ароматических углеводородов в высокотемпературных фракциях, приводит к заключению о невозможности использования для улучшения их качественного состава, традиционных процессов селективной очистки, т.к. будет безвозвратно потеряна значительная их часть. Экстракционные процессы очистки селективными растворителями целесообразнее использовать для маловязких фракций с температурами кипения до 350°C. Тем не менее базовые масла, полученные перколяционным методом (в качестве адсорбента использовали крупнозернистый силикагель марки АСКГ и отбеливающую глину) из высокотемпературных масляных фракций ашальчинской нефти, характеризовались меньшей кинематической вязкостью по сравнению с исходными фракциями, но большими значениями ИВ. Этот факт можно объяснить тем, что полициклические ароматические углеводороды, удалённые в процессе очистки, обладают значительно большей вязкостью, чем нафтеновые углеводороды. Тогда как очистка фракции 300-350°C незначительно отразилась на ее вязкостных характеристиках.

Высокое содержание смол и ароматических углеводородов с отрицательным индексом вязкости в высококипящих масляных фракциях, а также большое содержание серы (от 2 до 6 %) указывает на необходимость включения в схему получения масел на их основе гидрокаталитических процессов. Гидроочистка (350°C, 27 МПа) остаточной масляной фракции выше 240°C, протекающая в две стадии, в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора с введением в реакционную зону кислородсодержащих органических соединений до 5 %, приводит к снижению в полученном масле сернистых соединений с 1,66 до 0,28 % [4]. Полученное масло после двух стадий гидроочистки, по классификации API соответствует III группе.

Тяжелый нефтяной остаток ашальчинской нефти выше 450°C (гудрон) по своим физико-механическим свойствам характеризуется низкой температурой размягчения 33°C, высоким значением пенетрации – 101 мм⁻¹, незначительным изменением массы после прогрева – 0,19%, и имеет следующий компонентный состав: асфальтены 11,2 %, смолы 58 % и углеводороды 30,8 % [5, 6]. Введение в гудрон, в качестве модифицирующей добавки, 1% сополимера этилена с винилацетатом (с содержанием эфирных групп до 27 %) привело к соответствию его эксплуатационных показателей требованиям ГОСТ 22245-90 на битумы дорожного назначения.

Литература

1. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан / *Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Н.И. и др.* – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2012. -396 с.
2. *Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.* Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов// Вестник КНИТУ. 2013. № 3. С.217-221.
3. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана / *Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Г. Лукьянова и др.* -М.: Изд-во ГЕОС, 2009, 487с.
4. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Романов Г.В.* Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжелой нефти ашальчинского месторождения // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 9-15.
5. *Сираев Р.Ф., Петров С.М., Каюкова И.И., Вандюкова И.И., Романов Г.В.* Получение модифицированного битума на основе вакуумного остатка высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения // Вестник КНИТУ. 2011. № 9. С.196-200.
6. *А. В. Дмитриев, Г. Ю. Климентова* Повышение эффективности установки АВТ/ *А. В. Дмитриев, Г. Ю. Климентова*// Вестник КНИТУ №11-2012г., 193-194 с.

© **С. М. Петров** – канд.техн. наук, доцент КНИТУ, psergeim@rambler.ru ; **Д. А. Халикова** – канд. хим. наук, доц. каф. ХТПНГ КНИТУ, khalidina@mail.ru, **Я. И. Абдельсалам** – магистр КНИТУ; **Р. Р. Закиева** - бакалавр КНИТУ; **Г. П. Каюкова** – д-р хим.наук, в.н.с. ИОФХ Каз НЦ РАН; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ХТПНГ КНИТУ.