

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.6.035.6

Р. А. Абдрахманов, А. Ю. Копылов, И. И. Салахов,
И. Р. Сафина, Л. Ю. Мосунова

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ КАК МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Ключевые слова: высоковязкая нефть, вязкость, асфальтены, деасфальтизация, экстрагент.

Исследован процесс деасфальтизации сверхвязких нефтей с использованием комплексного экстрагента. Для оценки качества полученных деасфальтизатов определены вязкость и содержание асфальтенов как ключевого компонента, влияющего на реологические свойства нефтей.

Keywords: viscous oil, viscosity, asphaltenes, deasphalting, extractant.

The process of extractional deasphalting super-viscous crude oils with complex extractant was studied. To assess the quality of the obtained deasphalted oils viscosity and asphaltene content as a key component affecting the rheology of these oils were evaluated.

Важнейшей составляющей сырьевой базы нефтяной отрасли России и ряда других нефтедобывающих стран мира являются запасы высоковязких тяжелых нефтей и природных битумов. По разным оценкам их суммарные мировые запасы составляют от 790 млрд. т. до 1 трлн. т., что в 5–6 раз больше остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющих примерно 162 млрд. тонн. [1-3].

По мнению ведущих международных экономических организаций, в 2020-2025 гг. будет достигнут пик добычи традиционной нефти, после которого начнется ее спад ввиду исчерпания основных запасов этого вида энергоносителей. Завершение эры дешевой нефти и газа требует более рациональной политики по использованию потенциала нетрадиционной нефти, поскольку Международным энергетическим агентством прогнозируется увеличение мирового спроса на энергию и энергоносители к 2030г. на 60% [4]. Поэтому с каждым годом растет актуальность задач по разработке и совершенствованию технологий подготовки, транспорта и переработки тяжелых и сверхвысоковязких нефтей.

Наиболее обширные запасы высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ) в Канаде и Венесуэле. Значительные ресурсы нетрадиционной нефти обнаружены в нескольких странах Азии и других регионах мира. Геологические запасы высоковязкой нефти и битумов в России составляет от 6 до 75 млрд. тонн [5,6]. Запасы ВВН и ПБ распространены в основном на европейской территории России: Волго-Уральский, Прикаспийский и Тимано-Печорский бассейны. Исключение составляет Енисейско-Анабарский бассейн с высоковязкими нефтями, который находится в Восточной Сибири. Из них можно выделить наиболее известные, изученные и разрабатываемые месторождения: Усинское и Ярегское (Республика Коми), Гремихинское, Мишкинское, Лиственское (Удмуртия), Южно-Карское, Зыб-

за-Глубокий Яр, Северо-Крымское (Краснодарский край), Ашальчинское и Мордово-Кармальское (Республика Татарстан) [7].

Татарстан располагает крупнейшим в России ресурсным потенциалом высоковязких нефтей и природных битумов [8-9].

Особенности состава и свойств ВВН и ПБ, связанные с геологическими условиями их залегания степенью биохимической преобразованности, усложняют и удорожают подготовку, транспорт и переработку.

Необходимо создание научных основ для разработки инновационных, энергосберегающих и безотходных технологий добычи и комплексной переработки нетрадиционного углеводородного сырья, позволяющих снизить его вязкость, т.е. сделать легкоподвижным, близким по свойствам к традиционному сырью нефтепереработки [10].

Одним из перспективных месторождений для промышленного освоения высоковязкой битуминозной нефти на территории Татарстана является Ашальчинское месторождение [11].

Тяжелые высоковязкие нефти отличаются от обычных нефтей высокими значениями плотности и вязкости, что связано с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Эти нефти также отличаются комплексным составом: они содержат нафтеновые кислоты, сульфоксиды и сульфокислоты, комплексы металлов и другие гетероатомные соединения в высоких концентрациях [12].

В отличие от традиционных нефтей высоковязкие битуминозные нефти имеют низкое содержание бензиновой фракции. Некоторые из этих нефтей и природных битумы совсем не содержат фракции, выкипающие до 200 °С, и в природных условиях являются нетекучими. Очевидно, что вязкость и плотность наряду с фракционным и групповым составом являются важными характеристиками нефтяного сырья, по которым осуществляется его клас-

сификация. Согласно [13-14], высоковязкой является нефть при вязкости 30-200 мПа·с и плотности менее 1000 кг/м³;

- сверхвязкая нефть – 200-1000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м³);

- сверхвысоковязкая тяжелая нефть – 1000-10000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м³);

- сверхвысоковязкая сверхтяжелая нефть – 1000-10000 мПа·с (при плотности более 1000 кг/м³);

- битуминозная нефть – более 10000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м³);

- природные битумы – более 10000 мПа·с (при плотности более 1000 кг/м³).

Актуальной задачей является создание новых технологий снижения вязкости для подготовки к транспорту и переработки высоковязкой нефти. Одним из вариантов такой подготовки является процесс деасфальтизации.

Целью данной работы является совершенствование процесса деасфальтизации применительно к различным видам высоковязких тяжелых нефтей для повышения их качества и улучшения реологических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве сырья процесса деасфальтизации использовались (по вышеприведенной классификации): предварительно отбензиненные сверхвысоковязкие нефти (СВВН) Ашальчинского месторождения Республики Татарстан, Ярегского месторождения (Республика Коми) и сверхвязкая нефть (СВН) месторождения Новруз (Центральная Азия). Физико-химические характеристики нефтей приведены в таблице 1.

Для проведения деасфальтизации применялся комплексный экстрагент мицеллярного типа на основе полярного органического растворителя ацетона и неионогенного ПАВ. Как установлено ранее, применение ПАВ с его концентрацией в экстрагенте 0,005-0,5 % позволяет проводить деасфальтизацию СВН и СВВН при низком соотношении растворителя к сырью с высокой селективностью разделения [15].

Перед проведением деасфальтизации из СВВН была отогнана фракция н.к.-180°С вместе с остаточной водой методом простой перегонки. Образец СВН Новруз после отбензинивания содержит значительное количество эмульгированной воды, не удаляемой традиционными методами из-за присутствия нативных эмульгаторов.

Деасфальтизацию проводили при температуре 55°С и кратности комплексного экстрагента к сырью, равной 3. При этих параметрах процесса имеет место оптимальная растворяющая способность экстрагента, что обеспечивает эффективное разрушение сольватного слоя и, соответственно, благоприятствует максимально возможному растворению масляных компонентов сырья. В таких условиях основа ассоциатов (САВ) не растворяется в экстрагенте и осаждается в виде асфальтной фазы [15-16].

Процесс осуществлялся в ранее подобранных оптимальных условиях, перемешивание сырья с экс-

трагентом осуществлялось электромешалкой, затем полученная смесь отстаивалась при температуре экстракции. Температурный режим поддерживался с помощью термостата ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Таблица 1 - Физико-химические характеристики образцов нефтей

Содержание, % масс.	СВВН Ашальчинского месторождения	СВВН Ярегского месторождения*	СВН месторождения Новруз
Плотность при 20°С, кг/м ³	962,0	945,0	959,7
Кинематическая вязкость, мм ² /с при:	2742,0	3376,4	1044,0
	366,0	398,5	262,0
	78,0	62,0	31,6
Содержание воды, % масс.	0,21	0,15	2,00
Групповой состав, % масс.: асфальтены смолы парафины	7,50	2,50	12,00
	23,80	21,40	20,70
	2,82	1,45	1,60
Температура начала кипения, °С	120	130	115

* Авторы выражают благодарность руководству ОАО «Нижнегородниинепфтепроект» за предоставленный образец Ярегской нефти.

В результате разделения декантацией двух образовавшихся фаз получали раствор деасфальтизата, состоящий в основном из растворенных в экстрагенте парафино-нафтенно-ароматических компонентов, мальтенов; и раствор асфальта, состоящий преимущественно из асфальтенов и смолс небольшим количеством экстрагента. У полученных деасфальтизатов определены следующие физико-химические показатели: плотность при 20°С (ГОСТ 3900-85), кинематическая вязкость при 20°С, 50°С и при 100°С (ГОСТ 33-2000), содержание асфальтенов и мальтенов (по методу Маркуссона).

Результаты и их обсуждение

Процесс деасфальтизации основан на свойствах определенных растворителей вызывать коагуляцию асфальтенов и избирательно растворять одни группы углеводородов, а другие (высокомолекулярные, коллоидно-неустойчивые) осаждать. Таким образом, при деасфальтизации протекает два процесса: коагуляция асфальтенов и избирательное рас-

творение алкановых, а так же ароматических и нафтеновых углеводородов с небольшим числом колец [17].

Получение деасфальтизата заданных качеств, при малой потере ценных компонентов в асфальт, зависит от выбора экстрагента, его соотношения к сырью, температуры процесса, химического и фракционного состава перерабатываемого сырья, ряда других факторов.

Принципиальная схема предлагаемого процесса первичной переработки СВВН приведена на рисунке 1.

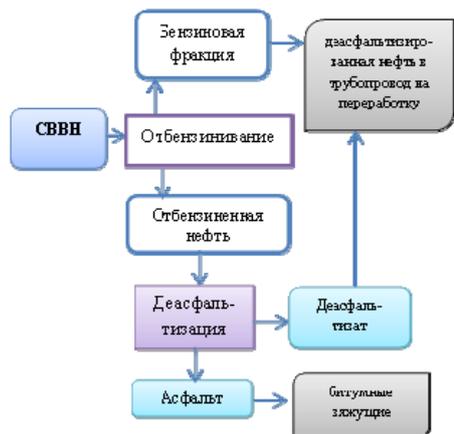


Рис. 1 - Принципиальная схема экстракционной переработки сверхвысоковязкой нефти

В данной работе исследовали процесс деасфальтизации СВН и СВВН с использованием комплексного экстрагента различного состава для установления его влияния на реологические свойства и содержание асфальтенов в полученных деасфальтизатах (ДА).

Ниже приведены принятые обозначения полученных деасфальтизированных продуктов:

- ДА₁ (из Ярегской СВВН);
- ДА₂ (из СВН Новруз);
- ДА₃ (из Ашальчинской СВВН);
- ДА₄ (из Ашальчинской СВВН, композиция ПАВ в составе экстрагента);
- ДА₅ (из Ашальчинской СВВН, композиция ПАВ и до 5% воды в составе экстрагента).

Результаты деасфальтизации приведены в таблице 2, сопоставительные данные по плотности и кинематической вязкости сырья и продуктов - на рисунках 2-3. Результаты исследований продуктов показывают, что при экстракции СВН и СВВН комплексным экстрагентом могут быть получены деасфальтизаты с достаточно высоким выходом и минимальным содержанием асфальтенов. При этом кинематическая вязкость всех полученных деасфальтизированных нефтей снижается не менее чем в 1,5–2 раза.

Характеристики полученных деасфальтизатов даны без учета выделенной из нефти бензиновой фракции (выход которой составляет около 2-5 % масс.). Отсюда следует, что в смеси с бензиновой

фракцией плотность и вязкость деасфальтизированных нефтей будет еще ниже.

Таблица 2 - Результаты деасфальтизации нефтей

	Выход деасфальтизата, % масс.	Содержание асфальтенов, % масс.	Содержание мальтенов, % масс.
ДА ₁	60,16	0,10	2,94
ДА ₂	50,30	0,34	3,09
ДА ₃	66,46	0,23	3,35
ДА ₄	63,96	0,09	2,51
ДА ₅	31,45	0,16	2,82

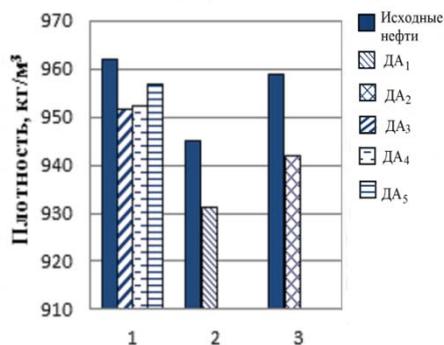


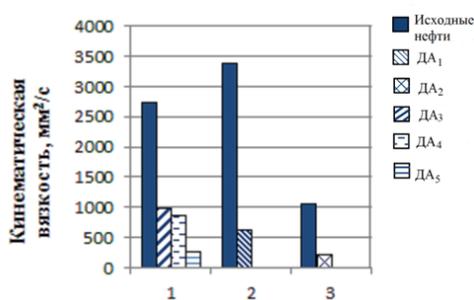
Рис.2 - Сопоставительные данные плотности (при 20⁰С) исходных и деасфальтизированных нефтей: 1 - Ашальчинская СВВН, 2 - Ярегская СВВН, 3 - СВН Новруз

На примере Ашальчинской СВВН установлено, что при использовании в составе экстрагента композиции ПАВ отмечается незначительное снижение выхода ДА (см ДА₄) но при этом снижается кинематическая вязкость, вероятно, за счет уменьшения остаточного содержания асфальтенов и мальтенов. Отсюда можно заключить, что поверхностно-активные вещества в составе экстрагента, формируя надмолекулярные ассоциаты, активно участвуют в разрушении структурного каркаса, созданного в объеме нефтяной фазы асфальто-смолистыми веществами и высокомолекулярными парафинами. Мицеллоподобная структура экстрагента, вероятно, повышает эффективность разрушения внутренних сольватных оболочек нефтяной дисперсной системы, высвобождая в рафинатную фазу большее количество парафино-нафтеновых углеводородов. Таким образом, композиция ПАВ в экстрагенте способствует более избирательному пере-распределению компонентов между фазами с улучшением реологических свойств деасфальтизатов.

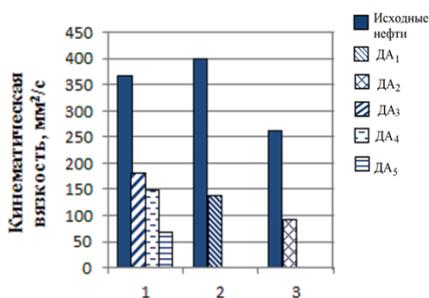
Можно также отметить общую тенденцию снижения плотности деасфальтизатов по сравнению с исходными нефтями. Однако плотность, являясь интегральной характеристикой нефти, меняется у деасфальтизатов не столь значительно, как вязкость, и не вполне коррелирует с остаточным содержанием асфальтенов.

Многие высоковязкие нефти, как, например, СВН Новруз, поступают на подготовку в виде высокообводненных стабильных эмульсий. При этом

зачастую классические методы обезвоживания не гарантируют снижения содержания воды в подготовленной нефти до требуемого уровня. В этой связи представляет интерес изучение влияния на экстракцию асфальтенов воды как неорганического растворителя, хорошо растворимого в применяемом экстрагенте. На примере Ашальчинской СВВН установлено, что при введении в состав комплексного экстрагента воды в количестве до 5% масс. существенно снижается вязкость деасфальтизата (см. ДА₅), но при этом его выход падает почти вдвое. Как и можно было ожидать, при добавлении воды снижается растворяющая способность экстрагента и в раствор асфальта переходит значительная часть конденсированных нафтено-ароматических компонентов сырья. Отсюда следует вывод, что при подготовке к транспорту деасфальтизацией обводненных ВВН целесообразно проводить предварительное глубокое обезвоживание, например, экстракцией полярным органическим растворителем [16].



А



Б

Рис. 3- Сопоставительные данные по кинематической вязкости исходных и деасфальтизированных нефтей при температурах: А) 20°С, Б) 50°С; 1 - Ашальчинская СВВН, 2 - Ярегская СВВН, 3 - СВН Новруз

Известно, что асфальтены нефти влияют на ее термическую стабильность. При оценке термостабильности по методике ВНИИУС установлено, что деасфальтизированная Ашальчинская нефть имеет порог термостабильности на 30°С выше, чем смесь карбоновой нефти и Ашальчинской СВВН с содержанием асфальтенов около 7% масс. Соответственно, при переработке не содержащей асфальтены нефти увеличивается глубина отбора дистиллятов и снижается скорость коррозии оборудования за счет

снижения содержания продуктов термолитиза сероорганических соединений.

Проведенные исследования показали, что деасфальтизированная нефть является легко транспортабельным улучшенным сырьем НПЗ (по сравнению с исходной сверхвысоковязкой асфальтеносодержащей нефтью), и может использоваться при производстве качественных смазочных масел, как сырье каталитического и гидрокрекинга.

Помимо получения деасфальтизированной нефти, СВН и СВВН являются перспективным сырьем для производства качественных битумных вяжущих. Это связано с тем, что в таких нефтях низкое содержание парафиновых углеводородов нормальной структуры, а групповой состав соответствует условию:

$$A+C-2,5P \geq 8,$$

где А, С, Р – содержание асфальтенов, смол и парафинов, % масс. [18-19].

Полученный при деасфальтизации комплексным экстрагентом асфальт подвергали модификации органическим реагентом «сшивающего» действия. Исследованный модифицированный образец асфальта соответствует основным показателям ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие».

В заключении отметим, что основной причиной повышенной вязкости исследуемых высоковязких нефтей является высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ, формирующих сложный надмолекулярный пространственный «каркас». Компаундирование таких нефтей может привести к аномальным реологическим проявлениям, как показано в [20].

Как следует из результатов проведенных исследований, изменением группового состава нефтей путем снижения концентрации смол и асфальтенов при экстракции можно регулировать вязкость и другие важные для переработки свойства СВН и СВВН различных месторождений.

Для проведения исследований были взяты высоковязкие нефти различных регионов мира, отличающиеся по физико-химическим характеристикам. В данной работе показано, что из этих нефтей могут быть получены приемлемые для транспортировки и переработки деасфальтизированные нефти со сходными значениями вязкости и остаточного содержания асфальтенов. Таким образом, предлагаемый метод при использовании комплексного экстрагента с подобранным композиционным составом имеет перспективы широкого промышленного применения.

Литература

1. Ш.Ф. Тахаутдинов, Р.С. Хисамов, Р.Р. Ибатуллин, *Нефтяное хозяйство*, 7, 34-37 (2009).
2. А.А. Щепалов, *Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья*, Нижегородский госуниверситет, Нижний Новгород, 2012, 93с.
3. И. В. Николин, *Наука-фундамент решения технологических проблем развития России*, 2, 54-55 (2007).
4. Р.С. Хисамов, И.Е. Шаргородский, *Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан*, «ФЭН» АН РТ, Казань, 2007, 295с.

5. Е. Данилова, *The Chemical Journal*, 12, 34-37 (2008).
6. Р.З. Мухаметшин, С.А. Пунанова, *Нефтяное хозяйство*, 3, 28-32 (2012).
7. А.Ф. Яртиева, *Вестник Казанского технологического университета*, 12, 293-297 (2012).
8. Н.У. Маганов, Т.С. Айнуллово, Р.Д. Ремпель, Р.З. Сахбутдинов, С.Н. Судькин, Э.Г. Теляшев, Р.Г. Теляшев, *Территория Нефтегаз*, 2, 60-63(2014).
9. Р.С. Хисамов., Н.С. Гатиятуллин, И.Е. Шаргородский, *Нефтяное хозяйство*, 2, 43-46 (2006).
10. В.Ю. Алекперов, *Нефть новой России*, Москва, 2007, 174с.
11. Р.Р. Ибатуллин., А.В. Насыбуллин., О.В. Салимов, *Нефтяное хозяйство*, 4, 94-97 (2011).
12. С.Р. Сергиенко, Б.А. Таймова, Е.И.Талалаев, *Высокомолекулярные соединения нефти*, Химия, Москва, 1979, 541с.
13. В.Н. Макаревич, Н.И. Искрицкая., С.А. Богословский, *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2, 55-60 (2010).
14. Р. С. Хисамов, *Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан*, Фэн Академии наук РТ, Казань, 2007, 295 с.
15. А.Ю. Копылов, дисс. докт. техн. наук, Казанский гос. тех. ун-т, Казань, 2010, 396с.
16. А.Ю. Копылов, дисс. канд. техн. наук, Казанский гос. тех. ун-т, Казань, 2000, 161с.
17. Л.П. Казакова, *Физико-химические основы производства нефтяных масел*, Химия, Москва, 1978, 320с.
18. Г.П. Курбский, *Тез.докл. Всесоюзной конф. по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей*, Казань, 1991, 41-42.
19. Р.Б. Гун, *Нефтяные битумы*, Химия, Москва, 1973, 432 с.
20. Копылов А.Ю., Р.А. Ефремов, Р.А. Абдрахманов, А.М. Мазгаров, О.А. Сайтова, *Вестник Казанского государственного технологического университета*, 3, 205-208 (2013).

© Р. А. Абдрахманов – рук. службы проектирования ОАО «ТАТНЕФТЬ», ramil.abdrakhmanov@gmail.com; А. Ю. Копылов – д-р техн. наук, проф. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, kopylov.2008@gmail.com; И. И. Салахов – дир. по технической поддержке ОАО «ТАНЕКО», ilshat.salakhov@gmail.com; И. Р. Сафина - магистрант каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ; Л. Ю. Мосунова – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ООО «НПФ НЕФТЕПРОЦЕССИНГ», nefterprocessing@mail.ru.