

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.637.7

А. Ш. Акжигитов, Н. Г. Джумамухамбетов

ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАФИНОВ ИЗ НЕФТЕЙ ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАНГЫШЛАКА

Ключевые слова: Высокопарафинистая нефть, парафин, карбамидная депарафинизация, низкотемпературная кристаллизация, n-алканы.

В данной статье описываются методы получения парафинов из белых высокопарафинистых нефтей Мангышлака. Путем низкотемпературной кристаллизации парафинов возможно выделение твердых парафинов из сырой нефти непосредственно в промысловых условиях, в результате чего нефть превращается в ньютоновскую жидкость.

Keywords: High-paraffinaceous oil, paraffin, carbamide dewaxing, low temperature crystallization, n-alkanes.

In this article the methods of receipt of paraffins are described from white high-paraffinaceous oils of Mangyshlak. By low temperature crystallization of paraffins the selection of hard paraffins is possible from crude oil directly in commercial terms, as a result oil grows into a newtonian liquid.

В республике Казахстан добываются значительные объемы высокопарафинистых нефтей, в настоящее время их доля в общем объеме добываемых нефтей составляет около 25%. Основу этой значительной доли добываемой высокопарафинистой нефти составляют нефти месторождения Узень, Жетыбай, Дунга, частично триасовые нефти малых месторождений на Мангышлаке с одной стороны и нефти Южного Казахстана с месторождения Кумколь, Акшабулак и другие, с другой. Кроме них, практически неисчерпаемыми источниками производства парафинов могут служить нефти и нефтегазоконденсаты подсоловых месторождений Прикаспия (Тенгиз, Карачаганак и другие).

Нефтеперерабатывающие заводы Казахстана по назначению имеют топливный профиль, в их составе отсутствуют установки по выделению как жидких, так и твердых парафинов. Поэтому при переработке на этих заводах высокопарафинистых нефтей имеющиеся в нефти упомянутые парафины остаются в составе летних дизельных топлив, топочных высокопарафинистых мазутов и сгорают в топках. Парафины и получаемые из них нефтехимические и технические продукты в республике являются традиционно импортируемыми товарами.

Теоретические и практические аспекты процессов депарафинизации дистиллятных фракций нефти в основном достаточно разработаны и многосторонне апробированы в практике нефтеперерабатывающих заводов. Однако технологии этих процессов достаточно сложны, энергоемки, что повышают общие затраты нефтепереработки [1,2].

В случае раздельного сбора для переработки бессмолистых высокопарафинистых нефтей процессы выделения парафина можно существенно упростить и удешевить.

Исследованиями многих авторов и промышленной практикой депарафинизации дистиллятных фракций на НПЗ установлено отрицательное влияние содержания смолистых веществ, гетероатомсодержащих гибридных углеводородов на процессы извлечения парафина. Согласно, ранее проведенных нами исследований нефти триасовых отложений Мангышлака малосернистые, высокопарафинистые и в них практически отсутствуют асфальтено-смолистые вещества.

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики нефтей месторождений Ашиагар, Долинное, Аксаз, Караоба и четырех проб Северо-Ракушечных нефтей. По совокупности характеристик они близки между собой, хотя их температуры застывания в пределах довольно широкого интервала (от минус 8,5° до плюс 25°C). Более общими признаками для них являются: малое содержание серы и асфальтено-смолистых веществ, а также высокое содержание парафина. Содержание светлых фракций в нефтях высокое.

В качестве объекта исследования по выделению парафина взята нефть месторождения Аксаз. В ней смолисто-асфальтеновые вещества отсутствуют, содержание парафина 16% масс и застывает при 7°C.

При разгонке в аппарате АРН-2 до 200°C выкипает 34%, а до 350°C – 65% масс. Нефть легкая (относительная плотность при 20°C – 0,7831 г/см³) и маловязкая. При нормальных условиях нефть представляет собой суспензию парафина. Измерение кинематической вязкости нефтей месторождений Долинное (скв 1), Караоба (скв 1) и Аксаз (скв 1) показывает, что при охлаждений (ниже 15°C) их значение резко возрастает и свидетельствует об образовании в них объемной структуры кристалликов парафина.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики триасовых нефтей Мангышлака

Месторождение (№ скважины)	Интервал перфорации, м	Т _з , °С	Вязкость, мм ² /с		ρ_{40}^{20} ρ_{50}^{20}	Содержание, % масс				Кокеуемость, %	Кислотное число, мгКОН на 1 г. нефти	Выход фракции по ГОСТ 2177-82, % об.	
			V ₄₀	V ₅₀		Парафин (t _{пл} , °С)	Сера	Смолы силикагелевых	Асфальтены			до 200°С	до 300°С
Северо-ракушечное (21)	3774-3828	26	18,4	7,8	(0,8094)	19 (52°С)	0,20	2,0	0,06	0,27	0,018	22	42
Северо-ракушечное (21)	3748-3753	-7	2,0	-	(0,6169)	2,7 (42°С)	0,15	следы	отс	-	-	56	75
Северо-ракушечное (119)	3790-3838	14	10,2	-	(0,8109)	10,7 (47°С)	-	2,83	отс	0,18	-	31	54
Северо-ракушечное (смесь нефтей)	-	10	2,6	2,1	(0,7805)	7,0 (53°С)	0,16	отс	отс	-	0,013	40	62
Ащыгар (4)	3887-3894	28	43,2	6,5	(0,8223)	19,1 (62°С)	0,03	0,53	1,22	0,09	0,42	26	42
Долинное (1)	3631-3652	-8,5	3,8	3,1	(0,8010)	5,0 (44°С)	0,2	2,33	0,01	0,3	0,053	34	56
Аксаз(1)	4248-4273	7	2,6	2,1	(0,7831)	16,0 (53°С)	0,15	отс	отс	-	0,051	34	65
Караоба (1)	4378-4382	3	8,8	6,1	(0,8357)	12,0 (58°С)	0,17	отс	0,16	0,1	0,064	20	40

Групповые углеводородные составы фракции, выкипающих до 200°С нефтей м.Аксаз показали, что содержание парафиновых углеводородов составляет от 83,80% (фракция 150-200°С) до 91,0% (фракция Н.К.-62°С) при незначительных содержаниях ароматических и нафтеновых углеводородов.

В таблице 2 представлен групповой углеводородный состав фракций, выкипающих

выше 200°С. Здесь при предварительной депарафинизации из фракции 350-440°С был выделен 58% твердого парафина с температурой плавления 47°С. На основе этих данных заключаем, что все дистиллятные фракции нефти состоят преимущественно из парафино-нафтеновых углеводородов, в бензиновых фракциях от 86,1 до 100%, а в высококипящих дистиллятах от 93,2 до 96,3%.

Таблица 2 - Групповой углеводородный состав фракций, выкипающих выше 200°С

Температура отбора фракции, °С	Содержание углеводородов, % масс				Промежуточные фракции и смолы, %
	Парафино-нафтеновых	Ароматических, I гр	Ароматических, II+III гр	Ароматических, IV гр	
200-250	96,3	1,2	2,3	-	0,1
250-300	93,8	2,5	3,6	-	0,1
300-350	95,0	1,0	3,3	-	0,6
350-440	93,2	3,5	1,27	2,03	-

Для определения количественного содержания n-алканов были проведены опыты по депарафинизации ими 20-градусных фракций, выкипающих выше 300°С, путем комплексообразования с карбамидом, комплексообразование проведено при соотношении фракция: карбамид 1:2 с применением в качестве растворителя и активатора изопропилового спирта,

при температуре 20°С и времени контактирования 60 мин. Выходы выделенных из фракции парафинов (n-алканов) высокие (33,8-46,2%). Температура плавления выделенных парафинов повышается по мере роста пределов выкипания фракций, а температура застывания фракции в результате отделения из их состава n-алканов заметно снижается. Так, при выделении из фракции 300-

320°C н-алканов её температура застывания стала минус 7°C против 12°C (для исходной).

Необходимо отметить, что при проведении этих экспериментов по карбамидной депарафинизации высококипящих фракций основной целью была не стремление добиваться максимального снижения температур застывания фракций, а установление содержания н-алканов в них, их распределение по фракциям с возрастающим интервалом выкипания. С учетом полученных результатов были проведены эксперименты по комплексообразованию с карбамидом самой сырой нефти Аксаз. При использовании вышеупомянутых условий комплексообразования из нефти была выделена н-алканы в количестве 28,5% масс со

следующими характеристиками: $n_{25}^{20} = 1,4458$; $n_{25}^{30} = 0,7938$; $t_{пл} = 37^\circ\text{C}$; $M = 263$. В результате выделения н-алканов денормализат (депарафиненная нефть Аксаз) имел следующие характеристики: $n_{25}^{20} = 1,4468$; $n_{25}^{30} = 0,8219$; $t_3 \leq -10^\circ\text{C}$; $M = 229$. Следовательно, депарафиненная нефть при нормальных условиях представляет обычную ньютоновскую нефть без аномалии вязкости.

В таблице 3 приведены результаты экспериментов по комплексообразованию с карбамидом нефти Аксаз при соотношении нефть:карбамид 1:0,3 с растворителем и без растворителя.

Таблица 3 – Характеристика парафинов, выделенных из нефти Аксаз путем комплексообразования с карбамидом

Соотношение нефть:карбамид	Растворитель	Температура контактирования, °C	Время контактирования, мин	Характеристика выделенного парафина			Выход парафина, %
				n_{25}^{20}	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	M	
1:1	изопропанол	23	60	1,4564	44	312	18,4
1:0,3	изопропанол	23	60	1,4534	54	347	6,5
1:0,3	без растворителя	35	10	1,4484	30	223	24
1:0,3	без растворителя	50	10	1,4472	35	219	19,6

Из первых двух экспериментов следует, что снижение соотношения нефть:карбамид приводит выделению меньшего количества парафина с более высокой температурой плавления. В последних экспериментах по комплексообразованию без применения растворителя выделены заметно больше парафина, но с более низкой температурой плавления.

Следующим этапом исследования является выделение парафина из самой сырой нефти Аксаз,

применив частично схему промышленного производства парафина, а именно, грозненскую схему двухступенчатой фильтрации. Нефть нагревали до +40°C, затем охлаждали до комнатной температуры равной 23°C и 20°C и фильтровали вакуум-насосом при этих температурах. Третью пробу охлаждали от 40° до 15°C и фильтровали под вакуумом. Основные характеристики выделенных из нефти Аксаз парафина приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика парафинов выделенных из нефти Аксаз при различных температурах фильтрации

Температура фильтрования, °C	Характеристика парафина					Выход на нефть, %	Значения $10^3 \cdot n_{25}^{30}$	
	n_{25}^{20}	n_{25}^{30}	M	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	R_w		Для парафинов	Для н-алканов
23	1,4498	0,8123	267	29	22,3	12,9	762,63	740,38
20	1,4500	0,8128	240	41	26,3	10,3	760,14	733,80
15	1,4493	0,8059	247	34	16,7	37,8	752,31	735,60

Плотность полученных проб парафина больше плотности н-алканов с такой же как и для парафина молекулярной массой. В этом легко можно убедиться рассчитывая $10^3 \cdot n_{25}^{30}$ по формуле для н-алканов [3]:

$$10^3 \cdot n_{25}^{30} = 511 + 311 \frac{M}{M - 98}$$

и сравнивая полученные значения со значениями плотности выделенных парафинов при 90°C.

Таким образом, выделенные низкотемпературным фильтрованием из нефти

Аксаз парафина содержат кроме н-алканов и примеси циклоалканов. Среднее число нафтеновых колец в составе усредненной молекулы парафина может быть оценена по формуле [3]:

$$R_n = 0,284 [(n_{25}^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{0,86}$$

Расчеты по известным значениям n_{25}^{20} и M для рассматриваемых проб парафина для R_n дают следующие значения 0,53; 0,73 и 0,61, соответственно.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показывают возможность выделения основной части высокомолекулярных парафинов из белых нефтей триасовых отложений Мангистауской области в промышленных условиях путем простого фильтрования охлажденной до температур 15-23°C нефти без применения растворителя. Вопросы очистки и фракционирования выделенного парафина нами не рассматривались, они известны и реализованы во многих нефтеперерабатывающих заводах, связанных с производством парафина.

Литература

1. Попов Ю.В., Леденёв С.М., Ускач Я.Л., Панарин М.А. Нефтепереработка и нефтехимия. -2010.-№4.-С.7-8.
2. Попов Ю.В., Леденёв С.М., Ускач Я.Л., Петрухина Е.В. Нефтепереработка и нефтехимия. -2012.-№2.-С.6-7.
3. Переверзова А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.Н. Производство парафинов.-М.: Химия, 1973. -243с.

© **А. Ш. Акжигитов** – канд. хим. наук, проф. Атырауского института нефти и газа, aman.aing@rambler.ru;
Н. Г. Джумамухамбетов – д-р физ.-мат. наук, проф. Атырауского института нефти и газа, nasikhan_d@mail.ru.

© **A. Sh. Akzhigitov** - is a candidate of chemical sciences, professor of the Atyrau institute of oil and gas, aman.aing@rambler.ru;
N. G. Jumamukhambetov - is a doctor of physics-matematics sciences, professor of the Atyrau institute of oil and gas, nasikhan_d@mail.ru.