

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 песчаниках шишминского 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 бензольные 24,2 %, смолы спиртобензольные 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 нафтендов 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 ТЗ 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 _{D20}	Молекулярная масса, а.е.м.	Содержание серы, %	Вязкость кинематическая, м ² /с при 20°C	Вязкость кинематическая, м ² /с при 50°C	Вязкость кинематическая, м ² /с при 100°C
0,7549	1,4205	135	1,1	0,8	-	-
0,7929	1,4384	155	2,6	1,9	-	-
0,8741	1,4752	215	3,7	8,5	5,1	-
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-нафтоновым углеводородам (ПН УВ) относили углеводороды с показателем преломления n_{20D} до 1,4800, ароматические углеводороды в свою очередь условно делили на три группы: «легкие» с n_{20D} 1,4800-1,5300, «средние» - 1,5300-1,5500 и «тяжелые» свыше 1,5500. С увеличением температуры кипения фракций снижается содержание парафинонафтоновых 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 %).

а б в 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 низкипящей области n-алканов с наличием, в заметных количествах, изопреноидных алканов. Высоки кипящая область хроматограммы имеет нефтяной фон, где доминируют высокомолекулярные алканы состава C27 - C38. При сопоставлении хроматограмм нефти и её фракций 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 адиантан 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	C1	C2	C3	C4	C5	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 (C1) 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 (C4) наблюдается во фракции 350-450°C. Доля осерненности (C5), 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 сырьем 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 указывают на возможность получения из них высококачественных базовых масел. Сопоставление данных углеводородного, структурно-группового и компонентного анализа свидетельствует о том, что во фракции 350-450°С, парафинонафтеновые соединения представлены главным образом твердыми алканами и нафтеновыми углеводородами с различным числом колец, в то время как ароматические углеводороды состоят преимущественно из полициклических нафеноароматических 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°С. 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, удаленные в процессе очистки, обладают значительно большей вязкостью, чем нафтеновые углеводороды. Тогда как очистка фракции 300-350°С 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°С, 27 МПа) остаточной масляной фракции выше 240°С, 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°С (гудрон) по своим физико-механическим свойствам характеризуется низкой температурой размягчения 33°С, 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.