

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, Зыбза-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 нефть 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 природные 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 классификация. Согласно [13-14], высоковязкой является нефть при вязкости 30-200 мПа·с (плотности менее 1000 кг/м<sup>3</sup>); - сверхвязкая нефть - 200-1000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м<sup>3</sup>); - сверхвысоковязкая тяжелая нефть - 1000-10000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м<sup>3</sup>); - сверхвысоковязкая сверхтяжелая нефть - 1000-10000 мПа·с (при плотности более 1000 кг/м<sup>3</sup>); - битуминозная нефть - более 10000 мПа·с (при плотности менее 1000 кг/м<sup>3</sup>); - природные битумы - более 10000 мПа·с (при плотности более 1000 кг/м<sup>3</sup>). 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 процесс 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 (СВВ) не растворяется в экстрагенте и осаждается в виде асфальтной фазы [15-16]. Процесс осуществлялся в ранее подобранных оптимальных условиях, перемешивание сырья с экстрагентом осуществлялось электромешалкой, затем полученная смесь отстаивалась при температуре экстракции. Температурный режим поддерживался с помощью термостата ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ).

Содержание, % масс.	СВВН Ашальчинского место-рождения	СВВН Ярегско-го место-рождения*	СВН место-рождения Новруз
Плотность при $20^\circ\text{C}$ , кг/м <sup>3</sup>	962,0	945,0	959,7
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с при:			
$20^\circ\text{C}$	2742,0	366,0	78,0
$50^\circ\text{C}$	3376,4	398,5	62,0
$80^\circ\text{C}$	1044,0	262,0	31,6
Содержание воды, % масс.	0,21	0,15	2,00
Групповой состав, % масс.:			
асфальтены	7,50	2,50	12,00
смолы	23,80	21,40	20,70
парафины	2,82	1,45	1,60
Температура начала кипения, $^\circ\text{C}$	120	130	115

\* Авторы выражают благодарность руководству ОАО «Нижегородниинепфтепроект» 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  $20^\circ\text{C}$  (ГОСТ 3900-85), кинематическая вязкость при  $20^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  и при  $100^\circ\text{C}$  (ГОСТ 33-2000), содержание асфальтенов и мальтенов (по методу Маркуссона).

Результаты и их обсуждение Процесс деасфальтизации основан на свойстве определенных растворителей вызывать коагуляцию асфальтенов и избирательно растворять одни группы углеводородов, а другие (высокомолекулярные, коллоидно-неустойчивые) осаждают. Таким образом, при деасфальтизации протекает два процесса: коагуляция асфальтенов и избирательное растворение алкановых, а так же ароматических и нафтенных 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 деасфальти-зированных нефтей будет еще ниже. Таблица 2 - Результаты деасфальтизации нефтей

Выход деасфальти-зата, % масс.	Содержа-ние асфальте-нов, % масс.	Содержа-ние мальтенов, % масс.	ДА1	ДА2	ДА3	ДА4	ДА5
60,16	0,10	2,94	50,30	0,34	3,09	66,46	0,23
63,96	0,09	2,51	31,45	0,16	2,82		

Рис.2 - Сопоставительные данные плотности (при 200С) исходных и деасфальтизированных нефтей: 1 - Ашальчинская СВВН, 2 - ЯрегскаяСВВН, 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 перераспределению 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 высоко обводненных 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 асфальтенсодержащей 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, P - 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.