

Вивчені основні властивості важкої високосірчистої нафти Орховицького родовища та виділених з неї фракцій. Запропоновані напрямки переробки цих фракцій та залишку з метою одержання товарних нафтопродуктів. Запропоновано одержані результати використовувати і для інших важких високосірчистих нафт

Ключові слова: важка високосірчиста нафта, бітум, окиснення, модифікація

Изучены основные свойства тяжёлой высокосернистой нефти Орховицкого месторождения и выделенных из неё фракций. Предложены направления переработки этих фракций и остатка с целью получения товарных нефтепродуктов. Предложено полученные результаты использовать и для других тяжёлых высокосернистых нефтей

Ключевые слова: тяжёлая высокосернистая нефть, битум, окисление, модификация

ХАРАКТЕРИСТИКА И НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ

О. Б. Гринишин

Доктор технических наук, доцент*

E-mail: hrenik@yandex.ru

Мохаммад Шакир Абд Ал-Амери

Аспирант**

Ю. Я. Хлибишин

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра технологии органических продуктов**

*Кафедра химической технологии

переработки нефти и газа

**Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С.Бандеры, 12, г. Львов, 79013

1. Введение

Нефти различных месторождений отличаются между собой по физическим (плотность, вязкость, фракционный состав, цвет, запах и др.) и химическим (содержание серы, смол, парафина, групповой состав и др.) свойствам. Именно эти свойства и определяют дальнейшее направление переработки нефти и существенно влияют на качество получаемых нефтепродуктов [1 – 3].

Ожидается, что пик добычи и переработки традиционных лёгких нефтей будет достигнут всего через 10-15 лет. В результате снижения её запасов дальше следует снижение темпов переработки таких нефтей.

Разведанные огромные запасы тяжелой (нетрадиционной) нефти содержатся в месторождениях битуминозных источников, которые сейчас почти не разрабатываются. С учетом этого факта, а также нетрадиционных ресурсов нефти, которые в большинстве случаев не включаются в статистические данные, запасов нефти вероятно будет достаточно для обеспечения мирового спроса на нее еще на несколько столетий. Поэтому нефтеперерабатывающая промышленность должна будет переходить на переработку нетрадиционной низкокачественной нефти. И для удовлетворения спроса на высококачественные топлива с минимальными выбросами вредных веществ в окружающую среду необходимо совершенствовать существующие и создавать новые направления переработки нефти.

2. Анализ исследований и публикаций

В мире существует достаточно большое количество нефтей с уникальными свойствами, характеризую-

щиеся, например, очень высоким содержанием серы, высокой плотностью или вязкостью. Для переработки таких нефтей разрабатывались отдельные направления и технологии, которые существенно отличаются от классических вариантов переработки нефти, описанных выше.

Основными проблемами при переработке сернистых нефтей является необходимость усовершенствования процессов первичной переработки нефти, а также необходимость применения комплекса гидрогенизационных процессов для очистки от серы всех получаемых нефтепродуктов. Кроме этого возникают большие технологические трудности с переработкой остатков термическими и каталитическими методами, возникает вопрос рационального применения большого количества элементной серы, получаемой на НПЗ, повышается угроза загрязнения окружающей среды, значительно повышаются капитальные и эксплуатационные затраты на переработку нефти. Решение этих проблем требует или реконструкции действующих НПЗ, или построения новых заводов, ориентированных именно на переработку сернистых нефтей [4 – 7].

Одним из методов переработки высокосернистых тяжёлых нефтей является предварительное разложение нефти методом легкого гидропириролиза в присутствии мелкодисперсного суспендированного катализатора – концентрата металлов, полученного при газификации тяжелого остатка после перегонки нефти в смешанной плазме синтез-газа и водяного пара [8]. Другим методом переработки подобных нефтей является предварительный окислительный термолиз. Показано, что этот метод является эффективным для переработки тяжёлых нефтей, позволяющим получать основу для нефтяных вяжущих [9]. Существенным недостатком указанных методов, на наш взгляд, явля-

ется нерациональное использование потенциального содержания отдельных фракций в нефти, поскольку в результате проведения предварительной термической обработки нефти характеристика дистиллятов значительно ухудшается.

Известно, что в Украине также есть такие нефти. Они добываются на Орховицком, Кохановском, Бугруватовском месторождениях [10]. Поскольку проблема переработки тяжёлых высокосернистых актуальна во всём мире, то одним из направлений её решения является исследование одной из нефтей данной группы и создание вариантов её переработки.

Целью данной работы является изучение свойств тяжёлых высокосернистых нефтей, а также полученных из них фракций, и определение дальнейших методов их переработки.

3. Экспериментальная часть

Для исследований в качестве прототипа была выбрана тяжёлая высокосернистая орховицкая нефть, добываемая в Львовской обл.

В процессе битумного производства использовали тяжёлую смолу пиролиза (ТСП) – побочный продукт процесса пиролиза углеводородного сырья. Характеристика ТСП: плотность при 15 °С – 1,085 г/см³; температура застывания – 5 °С; температура вспышки – 89 °С; коксуемость – 15,1 %; содержание серы – 0,04 % масс.; содержание воды – 0,12 % масс.; зольность – 0,01%.

Для модификации битума использовали латекс Butonal NS 198 с такими характеристиками: рН = 4,0-4,5; плотность – 0,94 г/см³.

Для разделения нефти на фракции и для проведения анализов нефти и её фракций использовали стандартные методики. Процесс получения окисленных битумов проводили на лабораторной установке, которая состоит из реакторного блока, системы подачи воздуха и системы охлаждения и улавливания лёгких продуктов окисления. Модификацию битумов проводили на установке смешения при повышенных температурах. Процесс висбрекинга проводили в стеклянном реакторе, находящемся в печи и оборудованном системой сбора лёгких продуктов.

4. Свойства и направления переработки орховицкой нефти

Для того, чтобы выбрать вариант переработки тяжёлых высокосернистых нефтей необходимо детально изучить свойства одной нефти из данной группы в качестве прототипа и на основании полученных результатов предложить оптимальные направления её переработки.

Для изучения была выбрана нефть Орховицкого месторождения, открытого в 1999 году. Оно находится в Львовской обл. (Украина). Дебит нефти составляет до 12 м³/сутки. Несмотря на сравнительно небольшую производительность данного месторождения, орховицкую нефть можно использовать в качестве прототипа для изучения тяжёлых высокосернистых нефтей с целью их дальнейшей переработки с максимальной

эффективностью. Характеристика нефти приведена в табл. 1. Индекс орховицкой нефти согласно технологической классификации имеет вид: Ш Т₃ М₄ И₂ П₂.

Характерной особенностью орховицкой нефти является очень низкое содержание светлых фракций, выкипающих до 350 °С – всего 21,0 % масс. Значит, данную нефть необходимо перерабатывать, обратив особое внимание на темную часть (>350 °С). Ещё одна особенность нефти – чрезмерно высокое содержание серы 6,3 % масс. и асфальтенов 19,8 % масс. Поэтому можно сделать предварительный вывод, что для её переработки будут необходимы глубокие гидрогенизационные процессы, а также процессы деасфальтизации или битумное производство.

Таблица 1

Характеристика орховицкой нефти

Показатель	Ед.изм.	Величина
Плотность при 20°С	кг/м ³	973,8
Молекулярная масса	–	385
Вязкость при 50°С	сст	203,4
Температура застывания	°С	–6
Температура вспышки	°С	78
Содержание парафина	%	2,3
Температура плавления парафина	°С	62
Содержание серы	%	6,3
Содержание асфальтенов	%	19,8
Содержание воды	%	0,7
Коксуемость	%	10,7
Зольность	%	0,14
Выход фракций до 200°С	%	8,5
Выход фракций до 350°С	%	21,0

С целью выбора оптимального набора технологических процессов для переработки орховицкой нефти на аппарате АРН при атмосферном давлении и под вакуумом проводили разгонку нефти. Отбор масляной фракции осуществляли до 450 °С (в пересчёте на нормальные условия), поскольку при более высоких температурах перегонки начинался термический распад углеводородов нефти. В результате получили следующие фракции:

- широкая бензиновая фракция (н.к.–200 °С);
- широкая дизельная фракция (200–350 °С);
- широкая масляная фракция (350–450 °С);
- остаток – гудрон (>450 °С).

Для широкой бензиновой фракции н.к.–200 °С определяли общепринятые показатели качества, используя стандартные методики. Результаты исследований приведены в табл. 2. Как видно из полученных результатов, в бензине содержится 0,7 % масс. общей серы, а октановое число по моторному методу составляет 51. Поэтому бензиновую фракцию необходимо направлять на процессы гидроочистки и повышения октанового числа (каталитический риформинг, каталитическая изомеризация).

Для широкой дизельной фракции 200–350 °С, выделенной из орховицкой нефти, также определяли общепринятые показатели качества (табл. 3). Установлено, что широкая дизельная фракция содержит 2,85 % масс. общей серы. Её низкотемпературные свойства харак-

теризует сравнительно высокая температура застывания (-7°C).

Таблица 2

Характеристика широкой бензиновой фракции орховицкой нефти

Показатель	Ед.изм.	Величина
Выход на нефть	% масс.	8,5
Плотность при 20°C	кг/м ³	745,5
Фракционный состав н.к.	$^{\circ}\text{C}$	58
10 %	$^{\circ}\text{C}$	86
50 %	$^{\circ}\text{C}$	145
90 %	$^{\circ}\text{C}$	187
Содержание углеводородов ароматических	% масс.	8,5
нафтеновых	% масс.	17,3
парафиновых	% масс.	74,2
Содержание серы	%	0,7
Кислотность	мг КОН/100см ³	0,7
Октановое число	–	51

Таблица 3

Характеристика фракции дизельного топлива орховицкой нефти

Показатель	Ед.изм.	Величина
Выход на нефть	% масс.	12,5
Плотность при 20°C	кг/м ³	860
Вязкость при 20°C	сст	4,95
Вязкость при 50°C	сст	2,67
Фракционный состав	$^{\circ}\text{C}$	
10 %	$^{\circ}\text{C}$	212
50 %	$^{\circ}\text{C}$	269
90 %	$^{\circ}\text{C}$	328
98 %	$^{\circ}\text{C}$	341
Содержание углеводородов		
ароматических	% масс.	17,9
нафтеновых	% масс.	22,4
парафиновых	% масс.	59,7
Содержание серы	%	2,85
Кислотность	мг КОН/100мл	6,9
Цетановое число	–	49
Температура помутнения	$^{\circ}\text{C}$	2
Температура застывания	$^{\circ}\text{C}$	-7
Температура вспышки	$^{\circ}\text{C}$	71
Анилиновая точка	$^{\circ}\text{C}$	74

При выборе технологии переработки дизельной фракции необходимо учитывать следующее. Учитывая чрезмерно высокое содержание серы необходимо использовать существующие технологии гидроочистки. При этом предполагается также снижение зольности и уменьшение содержания в дизельной фракции ароматических углеводородов. Для получения зимних марок дизельного топлива необходимо предусмотреть процесс гидроизомеризации или любую из существующих технологий депарафинизации. Только после этого можно получить топливо, отвечающее по качеству мировым стандартам.

Для широкой масляной фракции определяли эксплуатационные показатели качества (табл. 4), а также групповой углеводородный состав (табл. 5). Как показали полученные результаты, широкая масляная фракция орховицкой нефти характеризуется очень высоким содержанием общей серы (4,4 % масс.), высокой температурой застывания ($+19^{\circ}\text{C}$) при индексе вязкости равном 100.

Таблица 4

Характеристика широкой масляной фракции орховицкой нефти

Показатель	Ед. изм.	Величина
Потенциальное содержание в нефти	% масс.	10,0
Плотность	г/см ³	0,9278
Молекулярная масса	–	356
Показатель преломления, n_D^{20}	–	1,5198
Вязкость, при температуре		
50 $^{\circ}\text{C}$	сст	17,8
100 $^{\circ}\text{C}$	сст	4,6
Соотношение вязкостей η_{50}/η_{100}	–	3,9
Индекс вязкости	–	100
Температура вспышки	$^{\circ}\text{C}$	192
Температура застывания	$^{\circ}\text{C}$	+19
Содержание серы	% масс.	4,4

Таблица 5

Групповой-углеводородный состав широкой масляной фракции орховицкой нефти

Содержание компонентов	Ед. изм.	Величина
Парафино-нафтеновые, n_D^{20} до 1,49	% масс.	35,28
Ароматические моноциклические, $n_D^{20} = 1,49-1,53$	% масс.	44,96
Ароматические бициклические, $n_D^{20} = 1,53-1,59$	% масс.	14,40
Ароматические полициклические, $n_D^{20} > 1,59$	% масс.	5,36
Асфальтено-смолистые вещества	% масс.	–

Установлено, что основу масляной фракции составляют парафино-нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды. Это объясняет её высокую температуру застывания, а также высокий индекс вязкости.

Для дальнейшего практического применения широкой масляной фракции орховицкой нефти существует как минимум два пути. Её можно использовать как сырьё для производства базовых масел или направить на процессы крекинга после проведения предварительной гидроочистки.

Основной частью орховицкой нефти является остаток. Его количество в нефти достигает 65-70 % масс. в зависимости от глубины отбора дистиллятных фракций. Поэтому от эффективности переработки остатка будет зависеть вся экономическая составляющая переработки орховицкой нефти, а также других известных

тяжёлых высокосернистых нефтей. Характеристика остатка приведена в табл. 6.

Таблица 6

Характеристика остатка (>450°C) орховицкой нефти

Показатель	Ед.изм.	Величина
Выход на нефть	% масс.	69,0
Плотность при 20°C	кг/м ³	983,8
Вязкость условная ВУ ₁₀₀	–	185,5
Температура застывания	°С	37
Температура вспышки	°С	254
Содержание серы	% масс.	7,8
Коксуемость	%	32
Содержание:		
масляных компонентов	% масс.	44,2
смола	% масс.	26,1
асфальтенов	% масс.	29,7
Глубина проникновения иглы (пенетрация) при температуре 25°C	0,1 мм	106
Температура размягчения по кольцу и шару	°С	37
Растяжимость (дуктильность) при температуре 25°C	см	>100
Температура хрупкости	°С	-17
Температура вспышки	°С	254

Анализируя характеристику остатка можно предположить, что его лучше всего направлять на переработку на процесс коксования. Однако, получаемый при этом кокс также будет содержать высокое количество серы, и скорее всего, не сможет использоваться даже как твёрдое топливо. Поэтому оптимальными направлениями переработки высокосернистых тяжелых остатков являются неглубокая термическая деструкция (висбрекинг) или битумное производство.

Закономерности процесса висбрекинга остатка орховицкой нефти изучали в температурном интервале 410-450°C. Характеристика остатка висбрекинга представлена в табл. 7. Установлено, что с повышением температуры висбрекинга значительно снижается условная вязкость остатка. При этом наблюдается также незначительное уменьшение его плотности и температуры вспышки, а также снижение температуры застывания.

Таблица 7

Характеристика остатка висбрекинга

Показатель	Ед.изм.	Показатель остатка, полученного при температуре процесса		
		410°C	430°C	450°C
Выход на сырье	% масс.	86,8	80,5	72,4
Плотность при 20°C	кг/м ³	971,4	965,2	952,9
Вязкость условная ВУ ₁₀₀	–	128,4	102,9	85,3
Температура застывания	°С	24	15	8
Температура вспышки	°С	243	234	229

В результате изучения основных закономерностей процесса висбрекинга остатка орховицкой нефти установлено, что основные показатели качества остатка

висбрекинга удовлетворяют требованиям к топливным мазутам. Однако, содержание серы не позволяет использовать этот продукт по назначению. Кроме этого в газах висбрекинга находится большое количество сероводорода, что усложняет их дальнейшую переработку и использование. Поэтому процесс висбрекинга нельзя рассматривать как самостоятельную и окончательную стадию переработки остатка орховицкой нефти. Для получения товарных нефтепродуктов обязательно потребуются процессы углубленной переработки (например гидрокрекинг остаточного сырья, гидроочистка полученных дистиллятов и моноэтанольная очистка газов висбрекинга).

Одним из наиболее оптимальных направлений переработки остатка орховицкой нефти является битумное производство. Метод прямого окисления остатка орховицкой нефти не позволяет получить качественный битум, отвечающий современным требованиям [11]. Поэтому необходимо использовать другие методы: совместное окисление остатка с другими нефтепродуктами или модификацию битума полимерами.

Установлена принципиальная возможность получения товарного дорожного битума совместным окислением остатка орховицкой нефти и тяжелой смолы пиролиза. Результаты исследований приведены в табл. 8.

Из полученных результатов следует, что использование 11-13 % масс. тяжелой смолы пиролиза в качестве компонента сырья для окисления вместе с остатком орховицкой нефти позволяет получить битум, который по основным показателям качества удовлетворяет требованиям к дорожному битуму марки БНД 60/90 согласно ДСТУ 4044-2001. При применении большего количества ТСП наблюдается «разжижение» полученного окисленного битума.

Таблица 8

Характеристика битумов, полученных совместным окислением остатка орховицкой нефти и тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Содержание ТСП в сырье, % масс.		
	5,0	10,0	15,0
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	52	50	45
Дуктильность при 25°C, см	>100	85	48
Глубина проникновения иглы (пенетрация) при 25°C, 0,1 мм	38	57	84
Сцепление со стеклом, %	44	39	35

Примечания. Температура окисления – 250 °С, продолжительность окисления – 6 час., объёмная скорость подачи воздуха – 2,5 хв⁻¹.

Изучен процесс модификации остаточного битума, полученного при переработке орховицкой нефти, полимерным латексом Butonal. NS 198 Этот тип модификаторов часто используется в промышленной практике для получения высококачественных дорожных битумов.

Проведенные исследования показали (табл. 9), что полимербитумы на основе остаточного битума орховицкой нефти и катионного латекса Butonal NS 198, отвечают существующим требованиям. Улучшение основных показателей модифицированных битумов

при введении такого модификатора в зависимости от его количества и температуры приготовления свидетельствует о возможности регулирования свойств в условиях промышленного производства.

Таблица 9

Зависимость свойств модифицированного битума от количества Butonal NS 198 и продолжительности модификации

Продолжительность модификации, час.	Пенетрация при 25°C, 0,1 мм при содержании Butonal NS 198		Температура размягчения, °C при содержании Butonal NS 198		Эластичность, % при содержании Butonal NS 198	
	2 % масс.	4 % масс.	2 % масс.	4 % масс.	2 % масс.	4 % масс.
0	106	106	37	37	31	31
1	101	96	44	45	65	73
2	97	90	47	49	71	75
4	89	83	48	52	72	76
6	77	74	49	54	73	77

Проведено сравнение эксплуатационных свойств полученных битумов с требованиями стандартов

(ДСТУ 4044-2001 Битумы нефтяные дорожные вязкие). Установлено, что при модификации остаточного битума орховицкой нефти полимерным латексом Butonal (2-3 % масс.) при температуре 180°C на протяжении 2-6 час. можно получать битум, который отвечает требованиям к марке БНД-60/90.

5. Выводы

Впервые детально изучены характеристика и свойства дистиллятных фракций и остатка тяжёлой высокосернистой орховицкой нефти и предложены перспективные варианты их использования.

В результате изучения основных закономерностей процессов висбрекинга и производства битумов из остатка орховицкой нефти установлено, что битумное производство является более оптимальным вариантом. Показано, что методом совместного окисления остатка орховицкой нефти и тяжёлой смолы пиролиза, а также методом модификации битума полимерным латексом Butonal NS 198 можно получить товарные дорожные битумы высокого качества.

Предложенные направления переработки могут быть использованы также для других тяжёлых высокосернистых нефтей с аналогичными свойствами.

Литература

- Сахаев, В. Тенденции мирового рынка нефти: спрос, добыча, транспорт [Текст] / Сахаев В. // Нефть и газ. – 2003. – №6. – С. 86-90.
- Обеспеченность запасами нефти стран мира [Текст] // Терминал. – 2003. – № 27. – С. 16.
- Пономарчук, Т. Ф. Анализ ресурсной базы нефтегазодобывающей промышленности стран мира [Текст] / Т. Ф. Пономарчук, Г. С. Пономаренко // Теоретичні та прикладні проблеми нафтогазової геології. – Київ, 2000. – Т. 1. – С. 308-314.
- Соркин, Я. Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды [Текст] / Я. Г. Соркин. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
- Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты [Текст] / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
- Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы [Текст] / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
- Абросимов, А. А. Экология переработки углеводородных систем [Текст] / А. А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
- Пат 2187536 Россия, МПК⁷ C10G47/02. Способ переработки высоковязкой высокосернистой нефти [Текст] / Гарифзянова Г. Г., Гарифзянов Г. Г., Тухватуллин А. М., Яруллин М. Р.; заявитель и патентообладатель ООО Фирма "Плазмохим". – № 2001113544/04; Заявл. 16.05.2001; Оpubл. 20.08.2002.
- Табаров, С. Л. Тяжелые нефти Республики Таджикистан и возможные пути их переработки [Текст] / С. Л. Табаров, С. С. Савдрахмонов // Наука и технология углеводородов. – 2003. – №2. – С. 7-14.
- Павлюх, Й. С. Нафтові поклади Орховицького родовища у контексті загальної нафтоносності Зовнішньої зони Передкарпатського прогину [Текст] / Й. С. Павлюх, О. Й. Павлюх // Нафтова і газова промисловість. – 2005. – №3. – С. 15-19.
- Мохаммад Шакир Ал-Амері, Одержання бітумів окисненням залишку перегонки нафти орховицького родовища [Текст] / Мохаммад Шакир Ал-Амері, О. Б. Гринишин // Вісник НУ"ЛП". – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – №700. – С. 452-454.