



ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КАЧЕСТВА ТЯЖЕЛОЙ ЯРЕГСКОЙ НЕФТИ НА ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Н.К.КОНДРАШЕВА¹, ХОРХЕ АНЧИТА²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Национальный политехнический институт, Мексиканский институт нефти, Мексика

В работе приведены исследования физико-химических свойств и состава тяжелой нефти Ярекского месторождения и получаемого из нее вакуумного остатка – гудрона. В результате капиллярной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии определен подробный групповой углеводородный состав тяжелой ярекской нефти и выделенных из нее компонентов, подтвердивший ее принадлежность к высокосмолистым сернистым нефтям нафтено-ароматического основания. На основании сравнительного анализа состава и качества сырья рассмотрена возможность получения высококачественного игольчатого кокса с низким содержанием серы и металлов из тяжелой нефти Ярекского месторождения и выделенного из нее вакуумного остатка. Предложена комплексная схема переработки тяжелой ярекской нефти, включающая процессы предварительной деасфальтизации и деметаллизации, гидроочистки, замедленного коксования и термодеструктивные процессы или газификацию.

Ключевые слова: тяжелая нефть, ярекская нефть, вакуумный остаток, игольчатый кокс, деасфальтизация, деметаллизация, химический состав, замедленное коксование.

Как цитировать эту статью: Кондрашева Н.К., Анчита Хорхе. Влияние химического состава и качества тяжелой ярекской нефти на выбор технологии ее переработки // Записки Горного института. 2016. Т. 222. С. 833-838. DOI 10.18454/PMI.2016.6.833

Введение. Серьезной проблемой современной нефтяной отрасли является повышение уровня добычи тяжелой нефти, которая содержит значительное количество примесей (асфальтены, сера, металлы), а перегонка дает больше тяжелого остатка, нежели светлых дистиллятов, что таким образом снижает ценность применения этих углеводородов. Основные трудности при использовании тяжелой нефти создаются ее низкой подвижностью как в пластовых условиях, так и на поверхности. Ее добыча, транспортировка и переработка на нефтеперерабатывающих заводах связаны с решением огромного числа нетрадиционных технических и технологических сложных задач, большими капитальными и эксплуатационными затратами на их реализацию [3].

Одним из наиболее эффективных и недорогостоящих процессов переработки тяжелого нефтяного сырья является процесс замедленного коксования. Цель данного процесса – углубление переработки нефти с получением нефтяных коксов и дистиллятных продуктов. По данным [2] производство нефтяного кокса в 2012 г. составило: в мире – 60 млн т, в США – 36 млн т, в России – 1 млн т. Помимо США, ведущие позиции в мире по мощностям коксования занимают Китай (15,4 млн т), Венесуэла (8,8 млн т) и Германия (5,7 млн т). По данным за 2011-2012 г. 59 из 134 американских НПЗ имеют установки для получения кокса, производя от 15 до 30 % кокса из 1 барреля тяжелой нефти, что составило 61,5 млн т.

В России основным назначением процесса замедленного коксования до недавнего времени было получение малосернистого нефтяного кокса в соответствии с требованиями ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые» [6], который устанавливает восемь марок нефтяных коксов в зависимости от технологии изготовления и области применения (производство углеродных конструкционных материалов, графитированной продукции, абразивов и использование в алюминиевой промышленности). К исследуемым показателям для оценки качества нефтяного кокса относятся: содержание влаги, летучих веществ, серы, кремния, железа, ванадия, зольность, истираемость, действительная плотность после прокаливания.

Для увеличения выработки нефтяного кокса установки эксплуатировались при высоком давлении и коэффициенте рециркуляции, длительных циклах заполнения коксовых камер, а для удовлетворения нормативных требований к качеству получаемого кокса осуществлялся тщательный подбор и подготовка сырья коксования и даже раздельная переработка сернистых и малосернистых нефтей [3, 7, 11]. В связи с этим установки замедленного коксования строились только на тех НПЗ, где была доступна местная малосернистая нефть (Баку, Красноводск, Гурьев, Херсон, Волгоград, Фергана) или была обеспечена поставка западно-сибирских малосернистых нефтей (Ангарск, Омск, Павлодар).

В настоящее время на российские заводы нефть поставляется, главным образом, по системе магистральных нефтепроводов АК «Транснефть», в которых смешиваются нефти, обладающие различным составом и физико-химическими свойствами, особенно содержанием серы.

С целью снижения данного показателя в получаемых нефтепродуктах возможно использование методов, позволяющих предварительно извлечь серу из продуктов переработки нефти (гидробессеривание, гидрокрекинг, экстракция), но это значительно усложняет технологическую цепочку процессов и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Коксы, получаемые из остатков сернистой нефти, вызывают коррозию оборудования, повышенное количество трещин в электродных изделиях, разрушение огнеупорной кладки печей прокаливания, что ограничивает сферу их использования.

При анализе изменения качества получаемого кокса на отечественных НПЗ выявлено повышение содержания серы, что подтверждается данными «World Energy Outlook» (2014), по оценкам которых добыча тяжелых сернистых и высокосернистых высоковязких нефей возрастает с каждым годом и к 2035 г. составит более 50 %.

В зарубежных странах термические процессы, особенно замедленное коксование, являются наиболее популярными процессами для переработки тяжелых нефей, большая часть которых поступает на рынок из Мексики, Венесуэлы и Канады.

Российская Федерация также обладает значительными ресурсами тяжелых нефей и природных битумов, основные запасы которых приходятся на Волго-Уральскую, Западно-Сибирскую и Тимано-Печорскую нефтегазоносные провинции.

В данной работе рассматривается возможность получения высококачественного нефтяного кокса из вакуумного остатка (выкипающего выше 530 °C) тяжелой нефти Ярегского месторождения, расположенного в Тимано-Печорской провинции.

Методология и методы. Объектом исследования является тяжелая нефть Ярегского месторождения и выделенный из нее вакуумный остаток (выкипающий выше 530 °C) путем перегонки на вакуумном дистилляционном анализаторе MP 632 Herzog. Основные физико-химические свойства исследуемых систем определены стандартными методами в соответствии с требованиями ГОСТа.

Динамическая вязкость исследовалась в лабораторных условиях на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 в терmostатированной ячейке в интервале температур от 10 до 80 °C. Принцип действия вискозиметра основан на измерении напряжения сдвига в исследуемом образце, помещенном между двумя коаксиальными цилиндрами. Содержание металлов определяли с использованием рентгенофлюоресцентного энергодисперсионного спектрометра Elipson 3.

Капиллярная хроматография проводилась по известной методике, включающей в себя растворение пробы нефти 40-кратным объемом гексана, фильтрование через 16 ч, заполнение хроматографической колонки силикагелем марки СКГ, адсорбцию мальтенов нефти из раствора в гексане на силикагеле, экстрагирование с силикагеля фракции парафино-нафтеновых углеводородов путем вымывания гексаном, экстрагирование ароматических веществ смесью гексана и бензола, экстрагирование смолистых веществ смесью бензола и этилового спирта при объемном соотношении растворителей 1:1. Далее был исследован химический состав выделенных компонентов ярегской нефти с использованием метода хромато-масс-спектрометрии, основанного на ионизации молекулы органического соединения с последующей его идентификацией.

Результаты исследований и их интерпретация. Основные физико-химические свойства тяжелой нефти Ярегского месторождения и выделенного из нее вакуумного остатка приведены в табл.1.

Следует отметить, что начало кипения ярегской нефти приходится на 220 °C (рис.1), а сама нефть содержит незначительное количество дизельных фракций (30 % по объему), в то время как бензиновые фракции в ней полностью отсутствуют.

При определении зависимости динамической вязкости от температуры выявлено резкое снижение данного показателя с 5000 до 100 мПа·с при температуре от 10 до 80 °C (рис.2) [4].

Поскольку на качество получаемых нефтепродуктов большое влияние оказывает химическая природа нефти, особенно содержание углеводородных и неуглеводородных компонентов, в том числе в тяжелых нефтяных остатках, и их состав, целесообразно было провести определение и анализ химического состава ярегской нефти (табл.2), для которого использовали препаративную хроматографию и хромато-масс-спектрометрию [8, 12]. Ввиду незначительного содержания парафиновых углеводородов дистиллятные фракции ярегской нефти обладают низкими температурами застывания и начала кристаллизации.

Таблица 1

Характеристика ярегской нефти и ее вакуумного остатка

Показатель	Ярегская нефть	Вакуумный остаток ярегской нефти
Выход на нефть, % по массе	—	61,2
Плотность, кг/м ³ , при температуре 20 °C	944	984
Содержание серы, % по массе	1,23	1,18
Температура застывания, °C	−18	35
Температура вспышки, °C:		
открытый тигель	—	296
закрытый тигель	142	—
Коксуемость по Кондрадсону, % по массе	—	16,8
Содержание насыщенных соединений, % по массе	24	24
Содержание ароматических соединений, % по массе	36	33
Содержание смол, % по массе	23	21
Содержание асфальтенов, % по массе	17	22

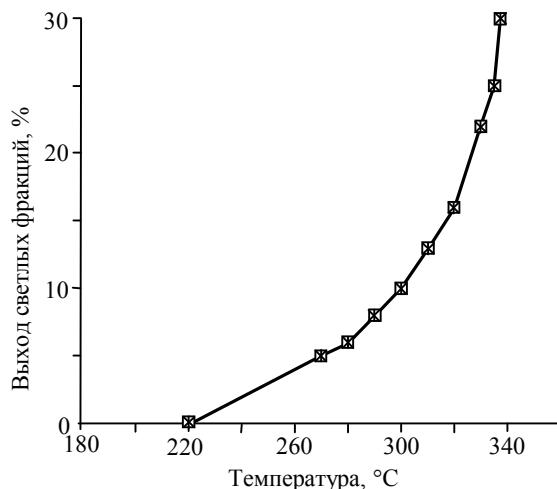


Рис.1. Зависимость выхода светлых фракций ярегской нефти от температуры

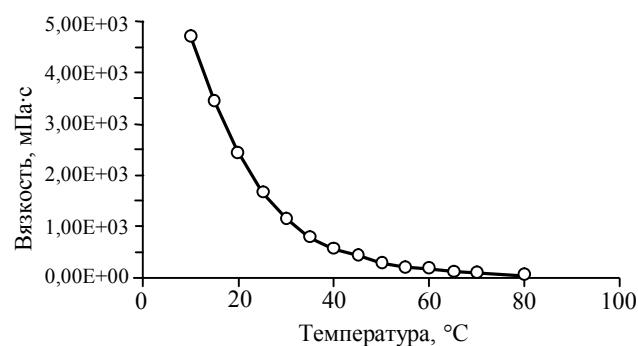


Рис.2. Зависимость динамической вязкости ярегской нефти от температуры

Таблица 2

Химический состав ярегской нефти

Соединение	Содержание, % по массе
Линейные парафины	3,78
Изопарафины	8,97
Ароматические соединения (производные бензола)	12,58
Ароматические соединения (производные нафтилина)	7,59
Ароматические соединения (гибридные производные бензола и нафтилина)	6,57
Антрацен, фенантрен	9,85
Гетероатомные соединения	10,39
Изопреноидные соединения	9,95
Нафтеновые соединения с 1 кольцом	5,97
Нафтеновые соединения с 2 кольцами	10,56
Нафтины со спиростроением	10,89
Нафтеновые соединения с 3 кольцами	2,9



На основании табл.1 и 2 можно сделать вывод о том, что нефть Ярегского месторождения относится к нафтеноароматическому типу нефти.

Как известно, наиболее склонны к реакциям уплотнения и образования кокса ароматические углеводороды. Предельные или парафиновые углеводороды способны только к реакциям распада и не вступают в реакции уплотнения. Нафтены занимают промежуточное положение. Непредельные углеводороды играют значительную роль в процессах коксообразования, особенно когда они вступают в реакции присоединения с ароматическими углеводородами. Конденсированные ароматические соединения, находясь в зоне высоких температур, продолжают уплотняться, и таким образом появляются еще более высокомолекулярные соединения, представляющие собой смолы, асфальтены и, наконец, карбены и карбоиды (кокс). Ввиду значительного содержания ароматических соединений в исходном сырье, кокс, полученный из ярегской нефти, вероятно, будет обладать довольно высоким качеством.

Следует отметить, что не только асфальтены являются прекурсорами образования кокса. Было обнаружено [4, 12], что кокс, полученный из тяжелого газойля, содержит больше кислорода и азота, чем кокс, полученный из битума. Это объясняется наличием в тяжелом газойле гетероциклических структур, содержащих О и N, которые и могли являться прекурсорами кокса.

Сравнение физико-химических свойств основных видов сырья для производства игольчатого кокса [12] со свойствами вакуумного остатка из ярегской нефти (табл.3) показало, что при незначительном снижении содержания серы вакуумный остаток из ярегской нефти может явиться хорошим сырьем для получения высококачественного нефтяного кокса. Плотность предлагаемого сырья ниже плотности нефтепродуктов, указанных в табл.3, а содержание асфальтенов практически одинаково, что подтверждает факт возможного использования вакуумного остатка из ярегской нефти в качестве исходного сырья для получения высококачественного кокса.

Таблица 3

Сравнительная характеристика свойств основных видов сырья для производства игольчатого кокса, используемых зарубежными фирмами, с вакуумным остатком из ярегской нефти

Показатель	Дистиллятный крекинг-остаток	Декантоль	Тяжелая смола пиролиза	Мягкий пек очищенной каменноугольной смолы	Вакуумный остаток из ярегской нефти
Плотность, г/см ³	1,044-1,076	1,014-1,044	1,044-1,085	1,17-1,28	984
Коксуемость, % по массе	15-20	3-4	15-20	20-35	—
Содержание серы, % по массе	0,4-0,6	0,3-0,6	0,1-0,4	0,2-1,0	1,18
Содержание азота, % по массе	0,05-0,1	0,05-0,1	0,1-0,15	0,2-1,0	—
Зольность, % по массе	<0,02	0,03-0,05	<0,01	<0,03	—
Содержание асфальтенов, % по массе	10-20	1-6	8-18	10-20	22

Содержащиеся в ярегской нефти металлы (ванадий, никель и др.) при высокотемпературных процессах практически полностью переходят в конечный продукт – кокс. Исследование содержания металлоорганических соединений в ярегской нефти и вакуумном остатке (табл.4) и сравнение полученных результатов с требованиями по содержанию металлов в нефтяном коксе показало, что содержание кремния и железа в вакуумном остатке значительно ниже необходимых норм, в то время как значения ванадия выше.

Таблица 4

Содержание металлов в ярегской нефти и ее вакуумном остатке

Содержание, ppm	Ярегская нефть	Вакуумный остаток ярегской нефти
Сера	1,23	1,1857
Алюминий	0,007	0,0063
Кремний	0,007	0,008
Ванадий	0,016	0,032
Железо	0,0047	0,0092
Никель	0,0047	0,0102

Поскольку макрочастицы асфальтенов, особенно металлоносных нефей типа ярегской, наиболее богаты металлоорганическими микроэлементами, вопрос предварительной деасфальтизации и деметаллизации сырья коксования является наиболее актуальным для снижения в конечном продукте концентрации ванадия, что, в

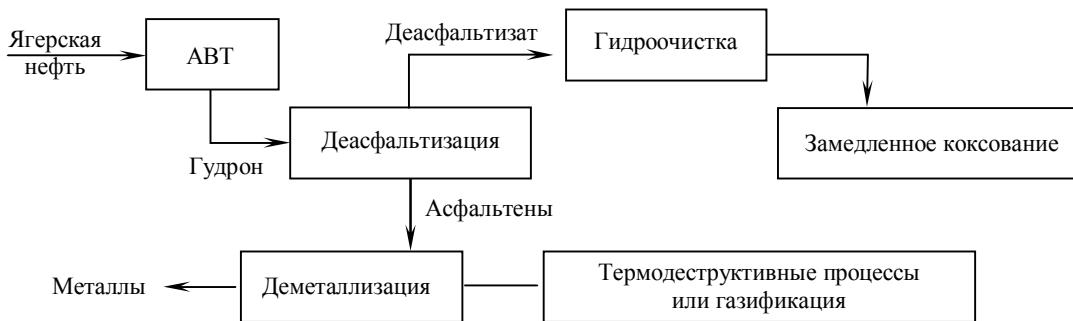


Рис.3. Схема переработки ягерской нефти

свою очередь, приведет не только к получению высококачественного нефтяного кокса для алюминиевой промышленности, но и концентратов металлов с последующим выделением из него высококачественных компонентов – ванадия, титана и др.

Извлечение металлов из структуры нефти и нефтяных остатков является важной задачей нефтепереработки [5, 9]. Для этого в настоящее время используются различные современные методы [1]:

- экстракционный (удаление металлов в составе смолисто-асфальтеновых веществ, отделяемых от нефтяного сырья с помощью коагулянтов);
- адсорбционный (выделение металлов из нефтяного сырья с помощью адсорбентов, дополненное термообработкой);
- катализитический (разрушение металлосодержащих соединений в присутствии расщепляющего катализатора и осаждение металлов на нем);
- гидрогенизационный (разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой и осаждение металлов на катализаторе);
- термический (термическое разрушение металлосодержащих соединений и концентрирование металлов в остатках термолиза, в коксе);
- комбинированный (разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой без катализатора).

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема переработки тяжелой ярегской нефти (рис.3) с целью получения высококачественного нефтяного кокса для алюминиевой промышленности, которая включает в себя первичную вакуумную перегонку нефти с последующей деасфальтизацией и деметаллизацией гудрона. Далее полученный деасфальтизат после предварительной гидроочистки может подвергаться процессу замедленного коксования, а выделенные асфальтены – служить сырьем для последующего получения металлов и сырья процессов термодеструктивной переработки (термического крекинга, пекования, коксования и окисления) или газификации.

Выводы

1. Рассмотрены состояние и перспективы развития комплексного использования тяжелых нефтей на примере нефти Ярегского месторождения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции России, включая ее вакуумный остаток.

2. Подробно изучен химический состав и качество ярегской нефти и выделенного из нее вакуумного остатка, в результате чего установлено следующее:

- нефть Ярегского месторождения относится к нафтено-ароматическому типу сернистых высокосмолистых нефтей ввиду высокого содержания в ней ароматических (36,59 % по массе) и нафтеновых (30,32 % по массе) углеводородов, смол (23 % по массе) и асфальтенов (17 % по массе);
- начало кипения ярегской нефти при температуре 220 °C, в ней полностью отсутствуют бензиновые фракции и содержится незначительное количество дизельных фракций (30 % по объему);
- ввиду невысокого содержания линейных парафиновых углеводородов (3,78 % по массе) дистиллятные фракции ярегской нефти обладают низкими температурами застывания и начала кристаллизации;



- содержащиеся в ярегской нефти асфальтены и металлы (ванадий, никель и др.) при высокотемпературных термических процессах практически полностью переходят в конечный продукт – кокс, поэтому процесс замедленного коксования был выбран одним из основных наиболее эффективных способов химической переработки тяжелых (вакуумных) остатков из ярегской нефти;
- в результате сравнительного анализа качества основных видов сырья для производства игольчатого кокса, используемых зарубежными фирмами, с вакуумным остатком из ярегской нефти подтверждена принципиальная возможность его использования в данном направлении;
- исследование содержания асфальтенов и металлоорганических соединений в ярегской нефти и ее вакуумном остатке и сравнение полученных результатов с существующими требованиями по содержанию металлов в нефтяном коксе показало, что содержание кремния (0,008 ppm) и железа (0,0092 ppm) в вакуумном остатке значительно ниже необходимых норм, в то время как значения ванадия в нем выше (0,032 ppm).

3. На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки тяжелой ярегской нефти с целью получения высококачественного нефтяного кокса для алюминиевой промышленности, включающая первичную вакуумную перегонку нефти с предварительной деасфальтизацией и деметаллизацией вакуумного остатка ярегской нефти – гудрона; полученный деасфальтизат после предварительной гидроочистки может подвергаться процессу замедленного коксования, а выделенные асфальтены – служить сырьем для последующего получения металлов и сырья процессов термодеструктивной переработки (термического крекинга, пекования, коксования и окисления) или газификации.

Благодарность. Авторы выражают благодарность аспирантке Санкт-Петербургского горного университета кафедры химических технологий и переработки энергоносителей А.А.Бойцовой за проведение экспериментальных работ. Исследования выполнены в рамках реализации гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00017).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов А.Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / А.Ф.Ахметов, Ю.В.Красильникова // Башкирский химический журнал. Т. 18. № 2. 2011. С.93-98.
2. Ахметов С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. СПб: Недра, 2009. 832 с.
3. Бойцова А.А. Исследование изменения структурно-механических свойств тяжелой нефти Ярегского месторождения в результате ректификации / А.А.Бойцова, Н.К.Кондрашева // Neftegaz.ru. № 7-8. 2016. С. 76-83.
4. Бойцова А.А. Изменение свойств тяжелой ярегской нефти под действием магнитных полей и СВЧ / А.А.Бойцова, Н.К.Кондрашева // Химическая технология. 2016. № 1. С. 14-18.
5. Надиров Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К.Надиров, А.В.Котова, В.Ф.Камынов. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
6. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г.Валягин, В.П.Запорин, Т.И.Габбасов, Т.И. Калимуллин // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2011. № 8. С. 44-48.
7. Перспективы развития производства и применения нефтяного электродного кокса / А.С.Эйгенсон, С.М.Слуцкая, В.В.Фрязинов и др. // Проблемы развития производства электродного кокса: Сб. трудов Баш НИИ НП. Уфа, 1975. Вып. 13. С. 7-13.
8. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р.Сергиенко, Б.А.Таймова, Е.И.Талалаев. М.: Наука, 1979. 269 с.
9. Хаджиев С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С.Н.Хаджиев, М.Я.Шпирт. М.: Наука, 2012. 222 с.
10. Ancheyta J.J. Asphaltenes. Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils / J.J.Ancheyta, F.Trejo, M.S.Rana. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis, 2009. Vol. 20. 441 p.
11. Precipitation of asphaltenes from Maya crude in a pressurized system / G.Centeno, F.Trejo, J.Ancheyta, A.Carlos // J. Mex. Chem. Soc. 2004. Vol. 48. N 3. P. 186-195 [In Spanish].
12. Furimsky E. 1978. Chemical origin of coke deposited on catalyst surface // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1978. Vol. 17. N 4. P. 329-331.
13. Islas-Flores C.A. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography / C.A.Islas-Flores, E.Buenrostro-Gonzalez, C.Lira-Galeana // Fuel. 2006. Vol. 85. N 12-13. P. 1842-1850.

Авторы: Н.К.Кондрашева, д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой, natalia_kondrasheva@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Хорхе Анчита, д-р техн. наук, профессор, руководитель проекта Мексиканского института нефти (Национальный политехнический институт, Мехико, Мексика).

Статья принята к публикации 28.09.2016.