

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ВО ФРАКЦИЯХ ИТК НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Г. Н. АЛЕШИН, Л. Г. ГЛУХОВ, Г. М. РЫЖОВА, В. Н. СЕМЕНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр  
химико-технологического факультета)

Наибольший интерес из всех микроэлементов, содержащихся в нефти, представляет ванадий. Это объясняется тем, что он является постоянным компонентом нефтяной золы и распространен также в битумах, сланцах, каменных углях и торфах [1, 14].

Количественное содержание его и ряда других микроэлементов в нефти в современной геохимии принимается за критерий определения ее возраста [5, 6], а также может быть использовано в качестве оценки для генетической классификации нефти в определенных районах ее добычи [14].

Присутствие ванадия в сырье каталитического крекинга приводит к отложению его на катализаторе, что снижает активность и селективность последнего. Это ведет к уменьшению выхода бензина и увеличению кокса и газа [2, 3].

Таблица 1

Характеристика типовых нефтей и нефтей Самотлорского и Варь-Еганского месторождения

Нефть	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, % вес	Молекуляр- ный вес	Кинематичес- кая вязкость	Содержание, % вес		
					асфальте- нов	серы	смола силн- качелевых
Самотлорского месторождения	0,8525	0,017	213	7,39	0,71	0,95	8,53
Типовая 1975 года	0,8473	0,029	186	7,07	0,80	0,88	5,90
Типовая 1980 года	0,8512	0,028	190	3,74	0,60	0,66	7,00
Варь-Еганско- го месторож- дения	0,8552	0,016	208	9,73	0,90	0,47	6,70

Содержание данного элемента в тяжелых остаточных топливах способствует высокотемпературной коррозии аппаратуры, наблюдающейся при температуре выше 600°C. Так, ванадиевой коррозии подвержены в значительной мере рабочие и направляющие лопатки газовых

турбин [4, 8]. Представляет также интерес промышленное извлечение ванадия из тяжелых нефтяных фракций, в которых сосредоточено его основное количество.

Целью данного исследования, проводимого на кафедре химической технологии топлива, было изучение содержания ванадия и выявление закономерности его распределения в нефтях и фракциях ИТК нефтей месторождений Западной Сибири. В качестве объекта исследования были взяты типовые нефти 1975 и 1980 годов, а также нефти Самотлорского и Варь-Еганского месторождений, характеристика которых дана в табл. 1.

Таблица 2

Содержание ванадия во фракциях ИТК типовых нефтей 1975 и 1980 годов и нефти Варь-Еганского месторождения

Типовая нефть 1975 года		Типовая нефть 1980 года		Нефть Варь-Еганского месторождения	
Температурные пределы отбора фракций, °С	Содержание ванадия во фракциях, % вес $\times 10^{-3}$	Температурные пределы отбора фракций, °С	Содержание ванадия во фракциях, % вес $\times 10^{-3}$	Температурные пределы отбора фракций, °С	Содержание ванадия во фракциях, % вес $\times 10^{-3}$
75—97	0,012	55—77	0,038	34—65	0,028
97—116	0,019	77—95	0,0407	65—80	0,058
116—133	0,059	95—111	0,047	80—92	0,102
133—150	0,133	111—124	0,090	92—110	0,184
150—167	0,023	124—142	0,145	110—130	0,558
167—182	0,018	142—158	0,136	130—144	0,067
182—199	0,028	158—174	0,148	144—159	0,109
199—214	0,213	174—192	0,107	159—175	0,323
214—230	0,314	192—207	0,342	175—193	0,165
230—246	—	207—225	0,372	193—210	0,281
246—263	0,135	225—240	0,308	210—230	0,685
263—280	—	240—258	0,318	230—250	0,875
280—298	0,292	258—280	0,326	250—269	0,614
298—315	0,258	280—298	0,282	269—284	0,605
315—334	0,391	298—312	—	284—299	1,792
334—353	0,154	312—329	0,338	299—317	0,706
353—373	0,328	329—343	0,256	317—334	1,186
373—392	0,351	343—363	0,341	334—353	—
392—411	0,235	363—380	—	353—370	0,655
411—430	—	380—402	—	370—390	0,480
430—450	0,258	402—420	0,209	390—408	2,265
—	—	420—438	0,267	408—425	1,520
—	—	438—454	0,205	425—445	3,365
—	—	454—472	0,108	445—465	—
—	—	472—490	—	465—480	—
—	—	490—500	0,206	—	—
Остаток	1,25	Остаток	1,390	—	—

Количественное определение ванадия в нефтях и фракциях ИТК проводилось нейтронно-активационным методом в секторе радиоактивного анализа НИИ ЯФЭА при ТПИ [13]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что ванадий присутствует во всех фракциях исследуемых нефтей. Это подтверждает многочисленные факты того, что ванадий не является в нефти случайной примесью. Присутствие ванадия во всех фракциях ИТК может быть объяснено летучестью соединений нефти, с которыми связан ванадий.

Распределение ванадия по фракциям ИТК неравномерно. Для них характерен скачкообразный рост его в интервале температур 200—380°C. Можно предположить, что это могут быть соединения ванадила. Поскольку от  $1/2$  до  $1/3$  летучих соединений ванадия обнаруживается в газойле не только в виде соединений металл-порфиринового комплекса, но в виде соединений ванадила [9].

Следует также отметить, что во фракциях ИТК Варь-Еганского месторождения содержится значительно меньше ванадия, чем во фракциях ИТК типовых нефтей 1975—1980 годов.

Максимум содержания ванадия при ИТК разгонке нефтей приходится на остаточные фракции, что может быть объяснено концентрированием его смолисто-асфальтовыми веществами [7, 11, 12].

Проведено исследование содержания ванадия в двадцатиградусных фракциях самотлорской нефти, предварительно подвергнутой облучению  $\gamma$ -квантами. Доза облучения изменялась в интервале  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  рад. Результаты даны в табл. 3.

Таблица 3

Содержание ванадия в двадцатиградусных фракциях самотлорской нефти

Температурные пределы отбора фракций, °С	Содержание ванадия, г/мл · 10 <sup>-6</sup>			
	Необлученная нефть	Нефть, облученная до дозы 1 рад		
		1,6 · 10 <sup>-6</sup>	1,92 · 10 <sup>7</sup>	1,06 · 10 <sup>8</sup>
100—120	1,24	2,17	2,31	2,54
140—160	1,21	1,71	0,78	1,79
180—200	0,24	0,45	0,63	0,27
220—240	0,49	0,29	0,76	0,88
260—280	0,68	0,98	1,91	3,26
300—320	1,45	2,31	2,82	5,46
340—360	0,17	0,73	0,59	1,58

Данные табл. 3 показывают, что  $\gamma$ -излучение оказывает влияние на распределение ванадия в двадцатиградусных фракциях самотлорской нефти. С ростом величины дозы наблюдается увеличение содержания микроэлемента в них. Это указывает на чувствительность к  $\gamma$ -квантам определенной части соединений нефти, связанных с ванадием [10].

### Выводы

1. Определено содержание ванадия во фракциях ИТК типовых нефтей 1975—1980 годов, нефти Варь-Еганского месторождения и в

двадцатиградусных фракциях предварительно облученной  $\gamma$ -квантами самотлорской нефти.

2. Ванадий присутствует во всех фракциях ИТК.

3. Отмечается скачкообразный рост содержания ванадия во фракциях ИТК, выкипающих в температурных пределах 200—380°C.

4. Гамма-излучение оказывает влияние на распределение ванадия в 20°C фракциях самотлорской нефти. Оно зависит от величины дозы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Зульфугарлы. Геохимическое исследование каустобиолитов. Ученые записки Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, № 4, 1967, стр. 27—35.
2. Р. М. Масагутов, Б. Ф. Борзов, Р. А. Данилова. Отравление металлами и старение катализаторов крекинга. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968.
3. Р. М. Масагутов, Г. А. Берг, Р. А. Данилова. Влияние ванадия на качество алюмосиликатного катализатора и показатели каталитического крекинга. «Химия и технология топлив и масел», М., 1967, № 9, стр. 14—16.
4. К. И. Иванов, К. Е. Зегер, А. А. Лужецкий. О требованиях к качеству высокосернистых (топочных) мазутов. В кн.: «Проблемы переработки высокосернистых нефтей». М., «Химия», 1966, стр. 239—244.
5. А. И. Богомоллов. Основные направления развития исследования нефтей и нефтяной геохимии. Материалы IX совещания работников лабораторий геохимических организаций. Вып. 6, 1965.
6. Г. Н. Бланкова, Б. Н. Бочкарев. Нейтронно-активационный анализ микроэлементов нефтей с полупроводниковой гамма-спектрометрией. В кн.: «Новые методы и приборы ядерной геофизики». Новосибирск, «Наука», 1970.
7. Д. И. Зульфугарлы. Изучение содержания микроэлементов в отдельных фракциях нефтей. Ученые записки Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1966, № 4, стр. 41—44.
8. К. И. Иванов, К. Е. Зегер. О качестве и составе жидких котельных топлив. М., «Химия», 1961.
9. Я. Б. Чертков. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. М., «Химия», 1964.
10. А. В. Котова, В. Г. Беньковский, В. Б. Булгаков. Разрушение металл-порфириновых комплексов под действием гамма-излучений на нефть и нефтепродукты. «Химия и технология топлив и масел», 1966, № 8, стр. 22—24.
11. Д. И. Зульфугарлы. Парагенезис гетерогенных и органических компонентов нефти. Ученые записки Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1966, № 3, стр. 18—22.
12. С. П. Сергиенко. Высокомолекулярные соединения нефти. М., «Гостоптехиздат», 1959.
13. Р. А. Кузнецов. Активационный анализ. М., «Атомиздат», 1967.
14. Д. И. Зульфугарлы. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку, изд-во Азерб. ун-та, 1960.