

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО
СЫРЬЯ**

А.Д. Стреляев, П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В связи с истощением запасов лёгкого углеводородного сырья, которое является основным источником нефтяной промышленности, в мире остро стоит вопрос о вовлечении в переработку нетрадиционных источников углеводородов. В первую очередь это касается высоковязких нефтей и природных битумов. Мировые запасы тяжёлой нефти значительно превышают запасы традиционных нефтей и по данным 2018 г. составляют около 4 трлн. барр. [4].

Вовлечение тяжёлого сырья в переработку требует модернизацию имеющихся схем и разработку новых технологий, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта – лёгких дистиллятов. Проблема переработки тяжёлых нефтей не нова, но по-прежнему остаётся актуальной. На данный момент на российских НПЗ до сих пор нет приемлемых технологий переработки тяжёлых нефтей, которые могли бы обеспечить достаточно эффективные технико-экономические показатели при переработке тяжёлых видов сырья.

Основными проблемами при добыче и переработке таких нефтей являются их реологические свойства такие как низкая текучесть, высокие показатели вязкости и плотности, осложняющие процесс транспортировки сырья, а так же осаждение высокомолекулярных компонентов на стенках скважин и трубопроводов без возможности регенерации данных сооружений [2].

Смолисто-асфальтеновые вещества, которые являются основными высокомолекулярными компонентами нефти, играют решающую роль в выборе пути переработки тяжёлого углеводородного сырья, поэтому изучение процессов их взаимодействия в нефтяных системах является важным вопросом при выборе процессов облагораживания углеводородного сырья [1,3].

Целью данной работы является исследование поведения асфальтеновых агрегатов и влияния растворителя на структуру выделенных смолисто-асфальтеновых веществ.

Для проведения исследования в качестве объектов выбраны прямогонный мазут и тяжёлая нефть Их физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект	
	Сырая нефть	Мазут прямогонный
Плотность, кг/м ³	837,8	934,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с:		
при 20 °С	4,6582	384,7
при 50 °С	2,8937	169,5
Содержание серы, % мас.	0,397	0,542
Массовая доля асфальтенов, % мас.	2,57	2,76
Массовая доля смол, % мас.	3,84	9,85

Осаждение асфальтенов проводили в 40-кратном избытке выбранного лёгкого растворителя, в котором растворяли навеску образца. В качестве растворителей использовались н-пентан, н-гексан, н-гептан. Производили измерения массы колбы с раствором в течении 24 часов. Значение массы фиксировали в первые секунды образования агрегатов и по истечении 5 минут, 30 минут, 60 минут, 24 часов.

При наблюдении образования асфальтеновых агрегатов была отмечена скорость осаждения, размер частиц, образующихся в первые секунды взаимодействия навески образца и растворителя, и размер частиц (визуально) асфальтенов по прошествии суток.

При взаимодействии пентана с навеской образца происходит образование крупных, хлопьевидных структур, которые равномерно распределялись по всему объёму маточного раствора. Образование агрегатов происходит в первые секунды. Также было отмечено изменение массы колбы с раствором, что связано с начальной стадией самоструктурирования асфальтеновых агрегатов. Спустя полчаса частицы, постепенно осаждаясь, равномерно заполнили дно колбы. Агрегаты, будучи изначально большими хлопьями, плавающими в растворе, осев на дно колбы, превратились в мелкодисперсные частицы.

При взаимодействии н-гексана и навески образование агрегатов происходило немного медленнее, нежели с н-пентаном. Первые агрегаты образовывались в течении 30 секунд. Однако, стоит заметить, что размер образовавшихся агрегатов, был меньше. Далее происходило самоструктурирование асфальтеновых частиц, которые с течением времени становились меньше. За 30 минут эксперимента часть частиц опустилась на дно колбы, а часть оставалась во взвешенном состоянии в растворе. После 60 минут эксперимента визуально было отмечено укрупнение агрегатов, большая часть частиц находилась на дне колбы в осадке, а часть оставалась в растворе. После 24 часов было отмечено, что частицы, находящиеся в растворе, имели больший размер, чем осадившиеся.

Взаимодействие н-гептана с навеской не приводило к образованию асфальтовых агрегатов в первые секунды, как в случаях, описанных выше. Образование частиц при взаимодействии мазута и растворителя происходило в течении первых 5 минут, а при взаимодействии н-гептана с навеской сырой нефти – лишь в течении 30 минут. В случае с нефтью агрегаты были крупные и равномерно распределились по всему объёму раствора. Из мазута образовывались мелкодисперсные асфальтовые агрегаты.

По истечении 24 часов производили выделение асфальтенов по «холодному» методу Гольде. Смолы экстрагировали на аппарате Сокслета. Внешний вид смолисто-асфальтовых веществ представлен на рисунке 1.

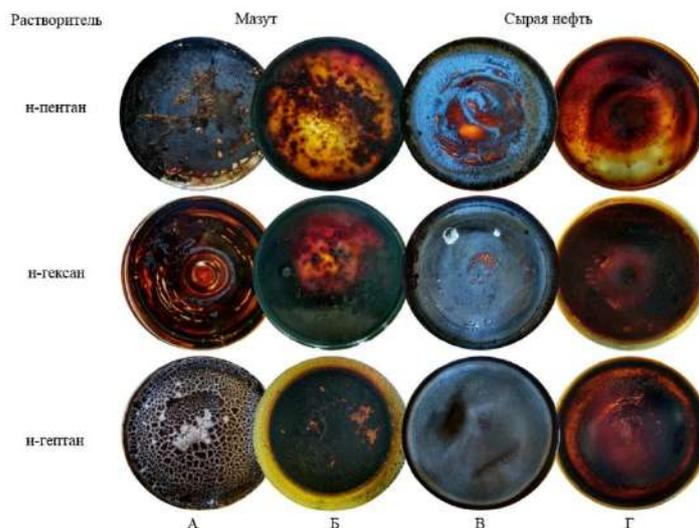


Рис. 1 Внешний вид асфальтенов (А, В) и смол (Б, Г), выделенных с помощью различных растворителей-осадителей

Выделенные асфальтены имели нативную, игольчатую структуру и характерный металлический блеск. Цвет образцов варьировался от тёмно-коричневого до чёрного, что может свидетельствовать о возможности взаимного осаждения смол и асфальтенов, а также об адсорбции смол на поверхности асфальтенов. Данные эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные выделения смолисто-асфальтовых веществ

	Сырая нефть			Мазут		
	Гептан	Гексан	Гептан	Пентан	Гексан	Гептан
Масса навески, г	2,03	2,03	2,02	2,02	2,02	2,03
Объём растворителя, мл	160	160	160	160	160	160
Асфальтены						
Масса асфальтенов, г	0,0351	0,0408	0,0311	0,0507	0,0527	0,0365
Содержание асфальтенов, % мас.	1,74	2,01	1,54	2,51	2,61	1,80
Смолы						
Масса смол, г	0,1112	0,1358	0,1393	0,1273	0,1861	0,2274
Содержание смол, % мас.	5,50	6,69	6,90	6,30	9,21	11,20

Была выявлена зависимость между скоростью образования, оседания, самоструктурирования асфальтовых агрегатов и растворителем, которым осуществляется осаждение. При взаимодействии образца с более низкомолекулярным растворителем процесс образования ассоциатов протекает быстрее. Полученные образцы асфальтенов имеют различные структуры, что свидетельствует о существовании различных фракций данных компонентов нефти. Отмечено, что с увеличением молекулярной массы растворителя уменьшается массовое количество выделенных асфальтенов, а количество смол – увеличивается.

Литература

1. Qiao P., Tchoukov P. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling // Energy and Fuels. 2017. Т. 31. № 4. С. 3330-3337.
2. Баландин Л.Н., Елашева О.М. Исследование и подбор растворителей АСПО // Булатовские чтения. 2017. Т. 2. С. 23-26.
3. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479-486.
4. Чигарев Б.Н. Тяжёлая нефть: некоторые аспекты библиометрического анализа для выявления перспективных научных исследований // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. 2018. № 8. С. 32-39.