

Таблица 2

Рецептуры смешения товарных бензинов, % мас.

Потоки	Премиум-95	Супер-98
Риформат 1	31,0	–
Риформат 1.2	–	31,5
Бензин каталитического крекинга	–	21,0
Бензин каталитического крекинга 2	24,0	–
Изомеризат 1	23,9	11,4
Изопентан	–	12,0
Алкилат	17,1	18,3
н-бутан	4,0	–
МТБЭ	–	5,8

Далее было рассмотрено влияние состава компонентов на характеристики товарных бензинов. Зависимость была рассмотрена на примере влияния состава вовлекаемых риформатов на рецептуру смешения товарного бензина марки Премиум-95 – риформат 1 был заменен на риформаты другого состава, с отличными от данного характеристиками, в неизменном процентном содержании (31 % мас.) Результат компаундирования представлен в табл. 3.

Таблица 3

Рецептура смешения бензина марки Премиум-95 с вовлечением риформатов различного состава

Характеристики товарных бензинов	Риформат 1	Риформат 1.1	Риформат 1.2
ОЧИ	95,0	95,3	94,9
ДНП, кПа	54,8	53,3	54,7
Содержание бензола, % мас.	0,99	0,68	0,99
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	29,68	30,41	29,74

Проанализировав полученные данные, имеем, что качество и состав вовлекаемого риформата существенно влияет на ведущие характеристики товарных бензинов. Отсутствие учета различий в составе потоков может привести к получению бензина с октановым числом меньше нормы (как в случае риформата 1.2), что приводит к вынужденным дополнительным затратам ресурсов.

Также было рассмотрено влияние состава вовлекаемого изомеризата на рецептуру смешения товарного бензина марки Супер-98. В представленную ранее рецептуру были введены потоки изомеризата, имеющие иные характеристики, но в таком же процентном соотношении (11,4 % мас.) Результат смешения представлен в табл. 4.

Таблица 4

Рецептура смешения бензина марки Супер-98 с вовлечением изомеризатов различного состава

Характеристики товарных бензинов	Изомеризат 1	Изомеризат 1.1	Изомеризат 1.2
ОЧИ	98,1	98,2	97,8
ДНП, кПа	51,6	51,5	51,4
Содержание бензола, % мас.	1,00	1,00	1,00
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	31,73	31,73	31,73

Приведенные результаты показывают, что рецептуры смешения бензина при использовании изомеризатов различных составов различаются. Так, при производстве бензина марки Супер-98 класса Евро-5, вовлекаемый изомеризат 1.2 по своим параметрам незначительно уступает изомеризату 1, но в результате вовлечения данного изомеризата ОЧИ бензина снижается на 0,2 пункта, что не позволяет получить бензин, соответствующий по октановому числу заявленной марке. Выходом из данной ситуации является использование антидетонационных присадок. При добавлении в рецептуру бензина марки Супер-98 класса Евро-5 при использовании изомеризата 1.2 0,045 % мас. присадки монометиланилин (ММА), ОЧИ бензина вновь приобретает значение 98. Однако вовлечение присадки потребует значительных затрат на ее приобретение. Применение присадок является достаточно затратным методом, целесообразнее разрабатывать рецептуру бензина, учитывая состав вовлекаемых в смешение потоков.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что одним из основных параметров, влияющих на свойства и рецептуру смешения бензина, является состав вовлекаемых потоков. Невозможно создать единую рецептуру бензина, используя потоки, отличающиеся по составу и характеристикам. Подход к каждой разработке каждой рецептуры должен быть индивидуальным и определяется свойствами вовлекаемых потоков.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева

Научный руководитель профессор А. К. Головкин
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

В настоящее время в мировой нефтепереработке четко наметилась тенденция к увеличению доли тяжелых нефтей в общем объеме перерабатываемого углеводородного сырья [3]. Тяжелые нефти и природные битумы содержат в своем составе значительные количества смол и асфальтенов (высокомолекулярных

гетероатомных соединений), наличие которых обуславливает проблемы в процессах переработки, связанные с высоким содержанием в них гетероатомов и металлов, являющихся каталитическими ядами (V, Ni, Fe и т.д.) [1]. На данный момент существует много вопросов, связанных с качественными и структурными изменениями этих компонентов в термических процессах, а также об их взаимном влиянии. Особый интерес вызывает исследование превращений молекул асфальтенов, т.к. их структура не имеет постоянного состава и строения. Важное место в исследовании высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти имеет структурно-групповой анализ, основанный на данных об элементном составе, молекулярной массе и спектрометрии протонного магнитного резонанса (ПМР) [4]. Данный метод позволяет определять значения структурных параметров средней молекулы, на основании которых можно прогнозировать и выявлять закономерности поведения высокомолекулярных гетероатомных компонентов в термических процессах.

Целью данной работы является исследование направленности структурных изменений молекул асфальтенов тяжелого углеводородного сырья в термических процессах.

Эксперименты проводились с использованием трех тяжелых нефтяных систем, таких как среднесмолистая нефть Барсуковского месторождения с низким содержанием асфальтенов ($\rho = 886 \text{ кг/м}^3$), высокосмолистый природный битум Ашальчинского месторождения с высоким содержанием асфальтенов ($\rho = 978 \text{ кг/м}^3$) и модельная нефтяная система, полученная смешением эквивалентных масс нефти и битума. Данные образцы существенно различаются по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ: значения для смол варьируются от 11,2 % до 25,9 % мас., для асфальтенов – в диапазоне 0,9-7,7 % мас. (таблица).

Таблица

Вещественный состав исходных образцов

Образец	Содержание, % мас.		
	Смоли	Асфальтены	Масла
Нефть	11,2	0,9	87,9
Модельная смесь	16,0	4,2	79,8
Битум	25,9	7,7	66,4

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в исходных нефтяных системах определялось по стандартной методике [2]. Навеска образца растворялась н-гексаном в массовом соотношении 1:40, и данный раствор выдерживался в темном месте в течение суток. Выпавшие в осадок асфальтены, представляющие собой взвешенные частицы, фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента», который далее помещался в бумажный патрон и в аппарате Сокслета отмывался гексаном от мальтенов (масел и смол) в течение 48 часов. Затем асфальтены из патрона вымывались хлороформом и сушились до постоянного веса. Полученный раствор мальтенов в гексане концентрировался путем испарения растворителя, и далее навеска мальтенов наносилась на хроматографическую колонку, где в качестве адсорбента был загружен силикагель в 15-кратном избытке по отношению к массе навески. Масла выделялись из колонки гексаном, после чего этанол-бензольной смеси (1:1) вымывались смолистые вещества. Затем полученные масла и смолы сушились до постоянного веса. Асфальтены нефтяных смесей после термоллиза выделялись по той же схеме, что и асфальтены исходных образцов.

Термоллиз нефтяных систем проводился в реакторах объемом 12 см³. Масса навески образца составляла 7 г. Эксперименты проводились при температуре 450 °С в течение 2 часов в инертной среде.

Структурно-групповой анализ асфальтенов исходных нефтяных систем показал, что средние молекулярные массы (ММ) асфальтенов барсуковской нефти (А1), модельной смеси (А2) и ашальчинского битума (А3) составляют 1175, 1539, 1094 а.е.м. соответственно. Относительное содержание углерода в средней молекуле снижается с увеличением доли асфальтенов в сырье с 86 до 78,5 %, в то время как содержание водорода во всех образцах находится на уровне 7,2-7,4 %. Это говорит о том, что наибольшую протонодефицитность испытывают молекулы асфальтенов А1. Следует отметить, что во всех представленных типах молекул по мере увеличения содержания асфальтенов в нефтяной системе возрастает доля гетероатомов с 7% до 14 % для А1 и А3, соответственно, причем возрастает не только суммарное, но и индивидуальное содержание каждого гетероэлемента. Таким образом, от А1 к А3 увеличивается содержание азота на 0,3 %; кислорода на 1,9 % и серы на 5,3 %.

Важной особенностью исследуемых образцов является снижение фактора ароматичности с 46% (А1) до 42,5 % (А3), при этом доля углерода алифатических цепей в молекулах асфальтенов типа А1 в 2 раза ниже чем в молекулах асфальтенов типа А2 и А3 (рисунок). Кроме того, молекулы асфальтенов характеризуются увеличением степени замещенности ароматических фрагментов от А1 к А3, а также в этом ряду возрастает доля пятичленных колец в циклических системах с 0,11 % до 0,21%.

Диапазон значений молекулярных масс термически обработанных молекул асфальтенов составил 1106 (А3) – 1707 (А1) а.е.м., причем масса молекул типа А2 и А3 практически не изменилась, в то время как средняя молекулярная масса А1 возросла приблизительно на треть. По данным элементного состава, при термоллизе во всех образцах наблюдается снижение содержания водорода приблизительно на 1 %, несмотря на

практически неизменное содержание углерода в молекулах. Не менее важно и то, что относительное содержание гетероатомов в молекулах возросло на 0,5 – 1%.

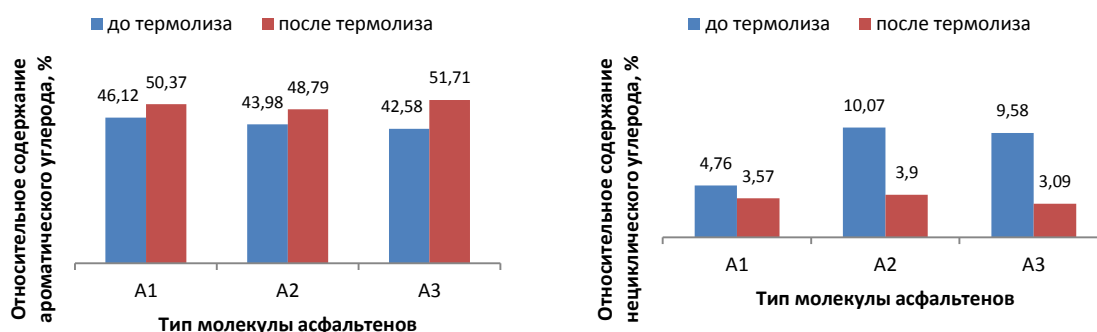


Рис. Изменение относительного содержания углерода средних молекул асфальтенов в процессе термолиза

Анализ структурных характеристик усредненных асфальтеновых молекул показал, что в процессе термолиза во всех образцах наблюдается увеличение фактора ароматичности на 4 – 9 % и снижение доли алифатического углерода на 2 – 7% (рисунок). Доля пятичленных колец в процессе термолиза несколько снизилась для молекул A2 и A3, в то время как для A1 осталась неизменной. Также возросло количество структурных блоков асфальтенов A1 на 30 %, A3 – на 12 %, при этом для A2 число структурных блоков осталось прежним.

Установлено, что молекулы типа A1 подвержены, главным образом, реакциям конденсации без разрушения алифатических цепей; молекулы типа A2 склонны, в первую очередь, к реакциям циклизации алифатических фрагментов, а также к реакциям дегидрирования и разрушения нафтеновых циклов с образованием ароматических систем и алифатических цепей, соответственно. Молекулы типа A3 преимущественно участвуют в реакциях конденсации с другими молекулами, а также в реакциях дегидрирования нафтеновых систем и циклизации алифатических фрагментов.

Литература

1. Везиров Р.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г. Новая жизнь термических процессов. // Химия и технология топлив и масел, 2006. – №2. – С. 5-9.
2. Головкин А.К. Природные битумы и тяжелые нефти. / А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов, Л.В. Горбунова. // Сборник материалов международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург: Недра, 2006. – С. 64.
3. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромысловое дело, 2004. – № 5. – С. 47-50.
4. Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти. / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков. // Нефтехимия, 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443-449.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НЕФТИ В РЕЗЕРВУАРЕ

А.А. Крутей

Научный руководитель доцент Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Ежегодное увеличение объема добычи нефти приводит к увеличению количества резервуарных парков, а, следовательно, к необходимости более эффективно проводить процесс промышленной подготовки, в частности, этап хранения, который является одним из ключевых. Залог успеха в проведении стадии хранения нефти заключается в рациональном использовании промышленного оборудования, в частности, нефтяных резервуаров, основной проблемой при эксплуатации которых являются нефтяные (донные) отложения, накапливающиеся со временем на дне резервуара. Донные отложения уменьшают полезную емкость резервуара, поэтому проблема их размыва становится актуальной и требует рационального решения.

Физически, отложения представляют собой плотную не текучую массу, располагающуюся по дну резервуара крайне неравномерно, состоящую в основном из парафина. Уровень осадка может колебаться от 0,3 до 3 метров, а объем – от 300 до 6000 м³. Осадок препятствует движению нефти и перемешиванию различных ее слоев в резервуаре, одновременно происходит уменьшение рабочего (полезного) объема резервуара.

В настоящее время для борьбы с донными отложениями на днищах стальных вертикальных резервуаров с нефтью используют устройства предотвращения и размыва осадка – размывочные головки, устройства «Диоген», «Гайфун» и т.п. Они предназначены для размыва и перемешивания отложений подвижной струей нефти в резервуарах различной емкости [2].

Целью работы являлось моделирование процессов перемешивания нефти и расчет гидродинамических характеристик потока жидкости в резервуаре, оснащенный устройствами для размыва донных отложений