

УДК 665.77

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА ИЗ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА**Е. Тилеуберди^{1,2}, А.Н. Шаропин¹, З.А. Мансуров^{1,2}, Е.И. Иманбаев^{1,2},
Е.К. Онгарбаев^{1,2}, К.К. Кудайбергенов², Б. Тулеутаев¹**¹Институт проблем горения, Алматы²Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы**Аннотация**

Для использования дешевого сырья при получении нефтяного кокса и дальнейшего его применения при выплавке синтетического чугуна, были применены высоковязкая нефть (ВВН) месторождения «Каражанбас» и нефтебитуминозные породы (НБП) месторождений «Мунайлы Мола» и «Беке». Казахстан обладает значительными запасами нефти, которая содержится в адсорбированном виде на минеральной составляющей грунтов, таких как пески и глины. Эти нефтебитуминозные породы сформировались многие миллионы лет назад и занимают значительные территории Казахстана. Из нефтебитуминозных пород экстракционным методом извлекалась и использовалась его органическая часть, содержащаяся в количестве 16 масс.% (среднее содержание). В промышленном производстве нефтяного кокса в основном используются тяжелые дистиллятные фракции, получающиеся при переработке нефти. В данной статье рассмотрены вопросы использования органической части нефтебитуминозных пород «Беке» и «Мунайлы Мола», а так же высоковязкая нефть «Каражанбас» при их совместной термообработке. К важным результатам работы можно отнести то, что еще раз подтверждена теория Г.Г. Валявина о предварительном «застудневании» раствора нефтепродуктов при коксообразовании за счет накопления асфальтенов и важности характера растворителя, которым в работе является высоковязкая нефть «Каражанбас». Высоковязкие нефти в Казахстане составляют значительную часть его нефтяных запасов и промышленное их использование затруднено, ввиду небольшого содержания в них легких нефтяных фракций, но в то же время по фракционному составу эти нефти являются ценным продуктом для производства нефтяного кокса. В данной работе ставилась цель подбор оптимального состава смеси нефтепродуктов и условий для процесса коксообразования.

Ключевые слова: нефтебитуминозная порода, нефтяной кокс, смолы, асфальтены, природный битум, фракционный состав, нефтепродукты.

Введение

Глубокий термический крекинг углеводородов с целью получения нефтяного кокса и газойлевых фракций, осуществляется при 420-560 °С. Продолжительность процесса варьируют от десятков минут до десятков часов. Сырьём для процесса служат: тяжёлые фракции перегонки нефти, остатки деасфальтизации термического и каталитического крекинга [1].

Сущность процесса состоит в последовательном протекании реакций крекинга, дегидрирования, циклизации, ароматизации, поликонденсации и уплотнения с образованием сплошного «коксового пирога». Для получения нефтяного кокса используются продукты перегонки качественной природной нефти [1].

В мире на настоящий момент остаётся всё меньше и меньше неразведанных запасов нефти. Поэтому встает задача использования месторождений, в которых нефть залегает в трудно доступных местах, на больших глубинах, имеет вязкую консистенцию или адсорбирована на залегающих минеральных и глинистых проявлениях [2, 3].

К таким нефтям относится высоковязкая нефть месторождения «Каражанбас» и нефтебитуминозные породы месторождений «Беке» и «Мунайлы Мола» в Казахстане [4-5].

Для получения нефтяных коксов с заданными свойствами необходимо подобрать соответствующий вид сырья и подготовить его к коксованию.

Следует отметить, что в практике изучения строения высокомолекулярных органических соединений нефти принят метод разделения их на ряд структурных групп (масла, смолы, асфальтены, карбоиды и др.) и последующего изучения их химического состава [4-6]

Среди всех групп наибольший интерес при исследовании процесса коксования представляют смолы и асфальтены, которые являются высокомолекулярными гетероциклическими соединениями нефти и которые считаются коксообразующими веществами.

Коксуемость сырья можно определить по данным его группового состава, при этом основными коксообразующими веществами являются асфальтены и смолы, а так же конденсированные ароматические углеводороды. Смолы и асфальтены характеризуются сложностью структуры, низкой стабильностью, высокой реакционной способностью, полярностью и поверхностной активностью [6-9]. В результате распада высокомолекулярных соединений (распад боковых и соединительных цепочек в молекулах смол и асфальтенов; разрушение нафтеновых колец – исчезновение алифатических цепочек в структуре составляющих остатков, приводящее к уплотнению, в нефтяных остатках накапливаются прочные связи, а слабые исчезают.

Этот отбор связей по прочности и определяет общее направление распада и поликонденсации составляющих остатков, таким образом, происходит непрерывное уплотнение молекулярной структуры, обуславливающее ее прочность. Накопление нужного (критического) количества асфальтенов, когда начинается коксообразование, происходит в основном за счёт рециркуляции части сырья или отдельных фракций в процессе крекинга [6, 10-11].

Нами были изучены возможности получения нефтяного кокса из высоковязкой нефти и нефтебитуминозных пород, для его применения в промышленности Казахстана.

Экспериментальная часть

Для подбора нефтяных органических составляющих в процессе коксообразования была изучена кинетика совместного кипения органической части нефтебитуминозных пород месторождений «Мунайлы Мола» и «Беке», а так же высоковязкой нефти месторождения «Каражанбас» в зависимости от состава смесей. Кипение проходило в течении 5 часов и в конце кипения определялась пикнометрическая плотность этих смесей.

Как следует из теории Г.Г. Валявина о «застудневании» раствора нефтепродуктов при достижении в нём критической концентрации асфальтенов, когда начинается в системе коксообразование, ВВН «Каражанбас» является в смеси растворителем асфальтенов, содержащем лёгкие фракции и компоненты необходимые для коксообразования.

Большое количество ВВН «Каражанбас» (растворителя) замедлит достижение критической концентрации асфальтенов в смеси. Малое количество ВВН «Каражанбас» позволит очень быстро достичь критической концентрации, но процесс коксообразования быстро закончится с небольшим его выходом.

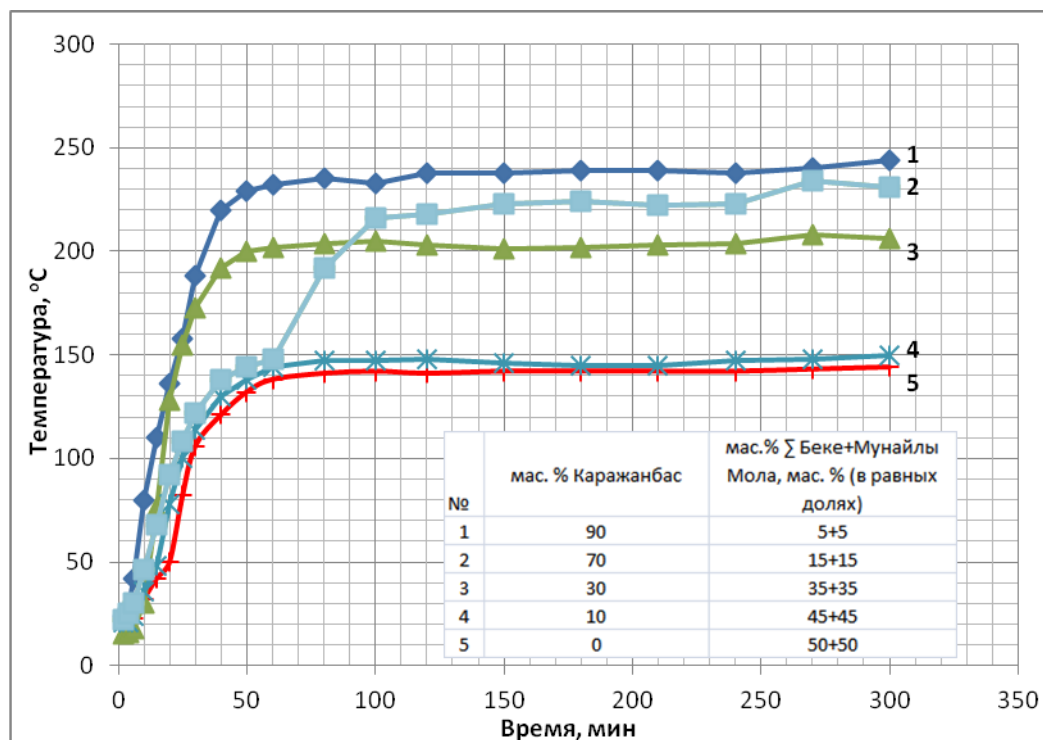
Поэтому исходя из графиков совместного кипения нефтепродуктов в смеси, наиболее близкой концентрацией ВВН «Каражанбас», когда достигается максимальная температура кипения в 246 °С (при 90 мас.% ВВН), является концентрация ВВН «Каражанбас» 30 мас.% с температурой кипения в 214 °С.

Результаты и обсуждение

Кинетика совместного кипения смеси нефтепродуктов была исследована с использованием высоковязких нефтей месторождения «Каражанбас» и нефтебитуминозных пород месторождений «Беке» и «Мунайлы Мола». Результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, с увеличением в смеси содержания ВВН «Каражанбас» растёт максимальная температура кипения (при равном % содержании органических составляющих НБП «Беке» и «Мунайлы Мола»), что подтверждается графиком зависимости максимальной температуры кипения от процентного содержания в смеси ВВН «Каражанбас» приведенном на рисунке 2.

Такое поведение в кипении полученных смесей объясняется большим содержанием в ВВН «Каражанбас» легкокипящих фракций нефтепродуктов [3]. При определении после кипения смеси величины потерь нефтепродуктов весовым методом наблюдается прямая зависимость этой потери от содержания в смеси ВВН «Каражанбас».



а) ВВН «Каражанбас»
 б) органическая часть НБП «Беке»
 в) органическая часть НБП «Мунайлы Мола»
 (органические части НБП брались в равных соотношениях)

Рис.1 – Кинетика совместного кипения смеси нефтепродуктов

Определенная после кипения смеси пикнометрическая плотность во всех случаях равнялась $1,16\text{г/см}^3$, тогда как плотность исходной ВВН «Каражанбас» была $0,93\text{г/см}^3$, а органических частей НБП «Мунайлы Мола» $0,99\text{г/см}^3$ и «Беке» $1,12\text{г/см}^3$. Уплотнение смеси происходило за счёт высоковязкой нефти «Каражанбас», что хорошо подтверждается графиком на рисунке 3, где показана зависимость величины потери смеси после окончания кипения от содержания в ней ВВН «Каражанбас». Кроме того и литературные данные [3], где приведено содержание углеводородов, определенных хромато-масс-спектрометрическим методом для высоковязких нефтей Казахстана и где показан состав отдельных фракций, указывает на наличие большого количества легко кипящих фракций.

Заключение

1. Для определения оптимального состава нефтепродуктов при получении нефтяного кокса были исследованы смеси высоковязкой нефти (ВВН) «Каражанбас» и органиче-

ской части нефтебитуминозных пород (НБП) при их совместном кипении.

Исходя из фракционного состава и графиков совместного кипения, оптимальной и достаточной будет являться смесь из 30 мас.% (ВВН) «Каражанбас», 35мас.% (НБП) «Мунайлы Мола» и 35мас.% (НБП) «Беке».

2. На начальной стадии получения нефтяного кокса идет отгонка легких фракций в основном из ВВН «Каражанбас» и рост концентрации асфальтенов до критического.

3. Плотность остатка смеси нефтепродуктов после их совместного кипения не зависит от первоначального их состава.

Литература

1. Б.М. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.
2. Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Получение битумов из органической части нефтебитуминозных пород республики Казахстан // Вестник КазНУ, серия химическая, – 2011. – № 1 (61). – С. 79-83.

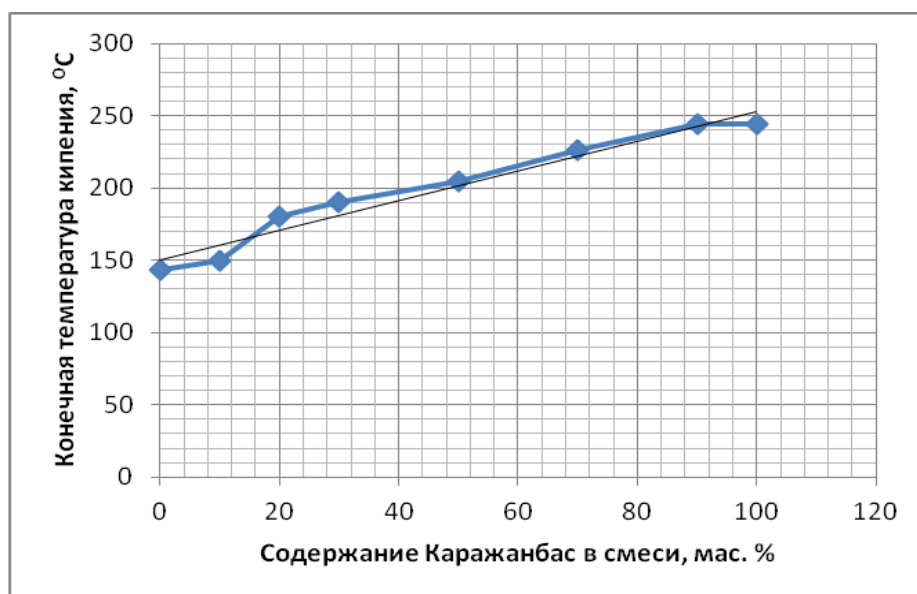


Рис.2 – Зависимость максимальной температуры кипения смеси нефтепродуктов от содержания в ней высоковязкой нефти «Каражанбас» в мас. %.

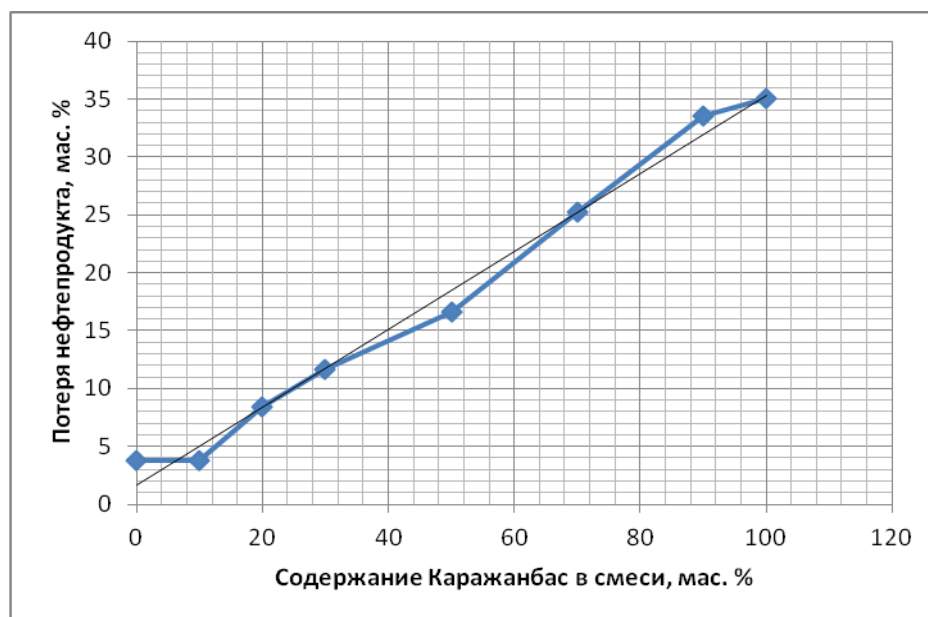


Рис.3 – Величина зависимости потери в смеси нефтепродуктов после окончания кипения от содержания в ней высоковязкой нефти «Каражанбас».

3. А.А. Полякова. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. – М.: Недра, 1973. – 184 с.

4. Г.А. Ауэзова, Г.К. Айтбаева, С.Е. Кудайбергенов. Исследование состава отдельных фракций нефтей «Кумколь» и «Каражанбас» методом хромато-масс-спектрометрии. – 2009. <http://e-lib.kaznu.kz>.

5. Ч.Б. Абланов, С.Г. Клепикова, А.Т. Батырбаев, А.А. Сгиндыков. Исследование

процесса окисления нефтяного сырья месторождения Каражанбас до битумов методом ИК-спектроскопии // Вестник КазГУ, серия химическая, – 1998. – №10 (2). – С. 89-91.

6. Р.Н. Гимаев и др. Механизм образования кокса из жидкой фазы // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №3. – С. 42-45.

7. З.И. Сюняев. Нефтяной электродный кокс // Химия и технология топлив и масел, – 1977. – №10. – С. 93-96.

8. В.А. Грузе, Д.Р. Стивенс. Технология переработки нефти. – Л.: Химия, 1964. – 609 с.

9. Р.З. Магарил. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – М.: Химия, 1976. – 143 с.

10. Sultanov F.R., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A., Khaseinov

K.A., Tuleutaev B.K., Behrendt F. Study of Asphaltene Structure Precipitated from Oil Sands // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2013. – Vol. 15, №1. – P. 77-81.

11. А.Т. Батырбаев, С.М. Родивилов, Б.А. Мырзахметов, А.Г. Томилов, З.А. Мансуров. Влияние природы сырья на технологические свойства дорожных битумов // Материалы III Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/ Нанотехнология». – Алматы, 2004. – С.210-211.

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ТҮТҚЫРЛЫҒЫ ЖОҒАРЫ МҰНАЙЛАРЫ МЕН МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАРЫНАН МҰНАЙ КОКСТАРЫН АЛУ

Е. Тілеуберді^{1,2}, А.Н. Шаропин¹, З.А. Мансуров^{1,2}, Е.И. Иманбаев^{1,2},
Е.Қ. Оңғарбаев^{1,2}, К.К. Құдайбергенов², **Б. Тұлеутаев¹**

¹Жану проблемалары институты, Алматы

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Аннотация

Арзан шикізат пайдаланып мұнай кокстерін алу және одан ары қарай синтетикалық чугун алу үшін тұтқырлығы жоғары «Қаражанбас» кен орнының мұнайын, «Мұнайлы-Мола» және «Беке» кен орындарының мұнайбитумды жыныстары пайдаланылды. Қазақстан адсорбентті түрде құм және саз сияқты топырақтың минералды негізін құрайтын мұндайдың елеулі қорына ие. Бұл мұнайбитумды жыныстар миллиондаған жылдар бұрын қалыптасқан және Қазақстан территориясының көп жеріне таралған. Мұнайбитумды жыныстардан органикалық бөлігі шаймалау әдісімен бөліп алынып бұл жұмысқа пайдаланылған, оның мөлшері орта есеппен 16%-ды құрайды. Өндірісте мұнай коксын өндіру үшін мұнай өнімдерін өндеуден кейінгі мұнайдың ауыр қалдықтары пайдаланылып келеді. Бұл жұмыста «Мұнайлы-Мола» және «Беке» кен орындары мұнайбитумды жыныстарының табиғи битумы, сондай-ақ тұтқырлығы жоғары «Қаражанбас» кен орнының мұнайын қосып термоөңдеу мүмкіндіктері қарастырылған. Жұмыстың маңызды нәтижесі ретінде Г.Г. Валявиннің теориясы асфальттеннің жинақталуы мен еріткіштің сипаттамасының маңыздылығы кокстеу кезінде мұнай өнімдерінің ерітіндісінің алдын ала "қоюлануы" тағы да дәлелденіп "Қаражанбас" тұтқырлығы жоғары мұнай болатынын көрсетті. Қазақстанның тұтқырлығы жоғары мұнайлары жалпы мұнай қорларының айтарлықтай бөлігін қамтыйды және өнеркәсіптік өңдеу жұмыстарының қиындығы олардың жеңіл фракцияларының мардымсыздығына байланысты. Дей тұрғанмен, бұл мұнайлы шикізаттардың фракциялық құрамы мұнай коксын өндіру үшін құнды өнім болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты мұнайөнімдері қоспасының оңтайлы құрамын және кокстелу шарт-жағдайын тандап алу болып табылады.

Түйінді сөздер: Мұнай битумды жыныстар, мұнай коксы, шайыр, асфальтен, табиғи битум, фракциялық құрамы, мұнай өнімдері.

PRODUCTION OF PETROLEUM COKE FROM HIGHLY VISCOUS OIL AND OIL SANDS OF KAZAKHSTAN

Ye. Tileuberdi^{1,2}, A.N. Sharopin¹, Z.A. Mansurov^{1,2}, Ye.I. Imanbayev^{1,2},
Ye.K. Ongarbayev^{1,2}, K.K. Kudaybergenov², **B. Tuleutaev¹**

¹Institute of Combustion Problems, Almaty

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

Abstract

In order to use cheap raw materials in the preparation of petroleum coke and its further use in synthetic iron smelting were used highly viscous oil of "Karazhanbas" crude oil and oil sands of deposits "Munaily Mola" and "Beke". Kazakhstan has significant reserves of oil, which is contained in the form adsorbed on the mineral component of soil, such as sand and clay. These oil sands were formed millions of years ago and occupy large areas of Kazakhstan. Organic part of oil sand was separated out by extraction method and used its organic part, which contained in an amount of 16% (average content). In the industrial production of petroleum coke mainly used heavy distillate fractions produced at petroleum refining. This article considers the issues of using the organic part of oil sands of deposits "Beke" and "Munaily Mola", as well as heavy crude oil "Karazhanbas" with their joint by heat treatment. Important results of the work is possible to carry that again confirmed the theory of G.G. Valyavina on the preliminary "gelation" petroleum solution at coke formation due to the accumulation of asphaltenes and the importance nature of the solvent, which is in the work heavy crude oil "Karazhanbas". High-viscosity oil in Kazakhstan make up a significant portion of its oil reserves and industrial use them is difficult, due to the small content of light petroleum fractions, but at the same time, the fractional composition of the oil is a valuable product for the production of petroleum coke. In the present paper aim was selection the optimal composition of the mixture of petroleum products and conditions for the coking process.

Keywords: oil sands, petroleum coke, tar, asphaltene, natural bitumen, fractional composition, petroleum products.