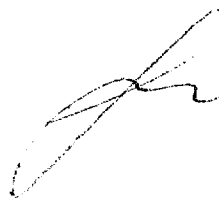


На правах рукописи

БУДЯКОВ ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ И МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ И НЕФТЯНЫХ ОТОРОЧЕК
ЗАПОЛЯРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

02.00.13 - нефтехимия

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a final horizontal stroke.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2006

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор

С.В. Леванова

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

И.К. Моисеев

доктор технических наук, профессор

Т.Н. Шабалина

Ведущая организация: Уфимский государственный нефтяной
технический университет (г. Уфа)

Защита состоится 12 сентября 2006 г. в 13.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 в Самарском государственном университете по адресу: г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета.

Отзывы, заверенные гербовой печатью направлять по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. СамГТУ, ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан 10 августа 2006г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, кандидат
химических наук, доцент



Саркисова В.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Важнейшая проблема, стоящая перед газовой отраслью России – развитие мощностей по переработке газовых конденсатов (ГК) – ценнейшего углеводородного сырья для нефтехимии.

В конце 2001г. началась промышленная эксплуатация Заполярного газонефтеконденсатного месторождения (ЗГНКМ), которое по запасам газа считается одним из крупнейших в стране.

В настоящее время ведется освоение Сеноманской залежи ЗГНКМ (балансовые запасы газа в ней составляют 2601, 74 млрд.м³), начало промышленной эксплуатации Валанжинской залежи планируется в 2006 – 2007г.г., добыча Тазовской нефти в количестве 44млн.т/год – в ближайшей перспективе.

В газе Валанжинской залежи содержание конденсата (ВГК) оценивается в количестве 130 – 190мг/м³, интервал кипения: 30 – 305°C; его переработка на настоящем этапе предполагает лишь выделение фракции 125 – 305°C для выработки дизельного топлива (ДТ); фракция с пределами выкипания 30 – 125°C, которая составляет до 60% всего конденсата, пока не находит квалифицированного использования. Добыча конденсата из Сеноманской залежи проектом не была предусмотрена, поэтому накопление его в значительных количествах (8 – 12м³/сутки) явилось серьезной проблемой. Недостаток информации о составе конденсата не позволил найти ему рационального применения.

Интересна с потребительской точки зрения и Тазовская нефть: малосернистая, малосмолистая, высоковязкая. Проекта разработки этого месторождения еще не существует.

Современные тенденции в газонефтедобывающей отрасли – создание простейших установок (мини-заводов) по переработке ГК в местах добычи сырья, труднодоступных, удаленных от промышленных центров и нефтеперерабатывающих комплексов.

Все указанное выше предопределяет актуальность и практическую значимость исследований жидкого углеводородного сырья, добываемого на ЗГНКМ, с целью установления составов, анализа их особенностей и определения областей возможного использования без применения традиционных термokatалитических и гидрогенизационных технологий.

Цель работы – изучение и уточнение составов ГК, а также нефти из оторочек Тазовского месторождения (ТМ). Поиск путей их практического использования.

Для достижения поставленной цели необходимо было: разработать и реализовать алгоритм проведения комплекса физико-химических, химических и расчетных методов анализа, позволяющий определить составы сложных углеводородных смесей; определить основные физико-химические свойства, фракционный, групповой и, по возможности, угле-

водородный составы конденсатов и нефти; исследовать влияние химического состава ГК и нефти на важнейшие физико-химические и эксплуатационные свойства изучаемых объектов; определить возможные составы и области применения продуктов, которые можно получать на их основе; наработать представительные образцы продуктов, исследовать их физико-химические и эксплуатационные характеристики; предложить схему комплексного использования и переработки исследуемых полезных ископаемых.

Автор защищает:

- результаты исследования составов: Сеноманского газового конденсата (СГК), легкой (бензиновой) фракции Валанжинского газового конденсата (ЛФВГК) и нефти оторочек Тазовского месторождения (Тазовской нефти, ТН);
- выявленные особенности углеводородных составов изученных объектов;
- возможные направления переработки данного углеводородного сырья.

Научная новизна

Установлено, что газовые конденсаты ЗГНКМ не содержат непредельных и сернистых соединений; содержание ароматических углеводородов 2-3%.

Установлено, что СГК содержит >75% наftenов, представленных в основном би- (50-60%) и три- (20-30%) циклическими соединениями.

Методом химического анализа установлено наличие в составе СГК трициклических углеводородов: трициклодеканов, метилтрициклодеканов, диметилтрициклодеканов, трициклоундеканов, пергидрофлуоренов, пергидроаценафтен.

Установлено, что СГК почти во всем температурном интервале ($\geq 80\%$ отгона) имеет низкую вязкость при 20°C ($3,7-5,7\text{ мм}^2/\text{с}$), которая резко возрастает при $t > 270^\circ\text{C}$, что связано с концентрацией трициклических структур в последних фракциях; имеет низкую летучесть ($t_{\text{кип}} > 200^\circ\text{C}$); температуру вспышки $> 95^\circ\text{C}$, что обеспечивает пожаро- и взрывобезопасность продукта.

Идентифицирован 41 индивидуальный компонент, входящий в состав легкой фракции ВГК ($30 - 125^\circ\text{C}$): это в основном алканы $\text{C}_5 - \text{C}_8$ с небольшим преобладанием (в 1,7 раза) изо- над линейными структурами и низким индексом Томпсона ($\Sigma \text{ЦГ} / \Sigma \text{ЦП} = 1,6$), что исключает возможность использования фракции в качестве добавки к бензинам без дополнительной стабилизации.

Экспериментально выявлены и математически описаны зависимости основных физико-химических свойств фракций Тазовской нефти от средней температуры их кипения, что позволяет прогнозировать эти свой-

ства для любого экспериментально труднодоступного температурного интервала.

Экспериментально исследованы и установлены зависимости физико-химических свойств изученных продуктов и эксплуатационных характеристик от химического состава, что позволило предложить варианты их практического использования.

Практическая значимость

Обоснованы пути переработки изученных объектов: СГК – в качестве разбавителя поливинилхлоридных пластизолой, в качестве базовых компонентов СОТС и легких масел; легкой фракции (30 –125°С) ВГК – в качестве растворителей типа «Нефрас»; Тазовской нефти – в базовые масла на местах добычи сырья; определены оптимальные режимы и наработки представительные образцы продуктов, испытаны их физико-химические и эксплуатационные характеристики. Основные результаты могут быть рекомендованы для испытания и тиражирования на пилотных и промышленных установках.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 3 Международных конференциях: VIII Международной конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара. 2003 (2 тезиса); IX Международной конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара 2004; «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». Самара. 2004.

Публикации

По результатам выполненных исследований в соавторстве опубликованы: 3 статьи в центральных изданиях; 4 тезисов докладов на 3 Международные конференции.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 159 стр., состоит из введения, 5 глав, выводов; включает 49 таблиц, 40 рисунков, списка литературы. Список цитированной литературы содержит 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Пробы СГК, использованные в данной работе, представляют собой суммарный продукт, отделяемый от газа в разделителях и сепараторах установки комплексной подготовки газа (УКПГ-1С ЗГНKM), к которой подключены более, чем 100 газовых скважин.

Пробы ВГК, были отобраны из скважины №241 24 куста газовых скважин Валанжинской залежи.

Пробы нефти из оторочек Тазовского месторождения были отобраны из центральной зоны оторочки южной залежи.

Во всех трех образцах содержание сернистых соединений, мех. примесей и воды – отсутствие.

2. Методики анализов, применяемые в работе.

Для определения составов и свойств образцов был разработан алгоритм комплексного исследования, включающий совокупность стандартных и инструментальных методов анализа: фракционные разгонки, определение физико-химических характеристик, методы анилиновых точек, хромато-масс спектрометрии и хроматографии, ИК-спектроскопии, а также расчетные методы по n-d-m.

Фракционную разгонку проб СГК и ВГК проводили при атмосферном давлении, Тазовской нефти - в вакууме при остаточном давлении 15-20 мм рт. ст., кроме первой фракции 25. – 180°C, отобранной при атмосферном давлении.

ИК-исследования выполняли на ИК-спектрометре Shimadzu FTJ 8400 S в диапазоне 4400 – 600 см⁻¹.

Анализ методом хромато-масс спектрометрии ГХ/МС проводили на приборе Finnigan Trace DSO с использованием колонки RTX5MS длиной 15м.; температура колонки 60 – 320°C (15°C/мин.).

Хроматографический анализ был выполнен на программно-аппаратном хроматографическом комплексе «Хроматек-Аналитик» с применением кварцевой капиллярной колонки с привитой неподвижной фазой DB-1, длиной 100м и внутренним диаметром 0,25мм.

При идентификации соединений использовали эталонные индивидуальныс углеводороды, индексы удерживания Ковача и базу данных «Газолин». Последняя предназначена для идентификации и обработки компонентов газовых и бензиновых фракций.

Химические методы анализа.

Для определения структур трициклических нафтенов, входящих в состав СГК, в качестве модельного теста мы использовали реакцию изомеризации. Известно, что адамантан и его производные обладают наибольшей устойчивостью среди трициклических углеводородов, поэтому при изомеризации трициклические нафтенны, если они присутствуют в конденсате, должны изомеризоваться в адамантан или его алкилзамещенные.

Исследование изомеризации СГК выполняли в реакторе с мешалкой или в ампулах, с использованием AlCl₃ в качестве катализатора в количестве 2 – 10% масс., при температуре 70°C в течение 10 часов.

Растворенный катализаторный комплекс дезактивировали водой. Органические продукты экстрагировали из воды диэтиловым эфиром или бензолом. Экстракт промывали водой до нейтральной реакции, сушили над безводным сульфатом натрия и анализировали хроматографически.

3. Результаты и их обсуждения

3.1 Анализ состава СГК

Определение фракционного состава позволило установить, что примерно 75 – 80% углеводородов СГК выкипают в интервале 226 – 270°C (табл. 1).

Таблица 1

Результаты фракционной разгонки и некоторые характеристики СГК

Отгон, % об.	T _б , °C	Плот- ность d ₂₀	Показатель преломле- ния n ₂₀	Вязкость v ₂₀ /v ₅₀ мм ² /с ²	T _{всп} , °C
н.к.	226	0,879	1,4764	4,870/2,925	91
10	240	0,8705	1,4719	3,730/2,267	85,3
20	242	0,8734	1,4731	3,940/2,556	90,0
30	247	0,8747	1,4742	4,120/2,814	96,5
40	250	0,876	1,4741	4,395/2,864	99,2
50	254	0,8772	1,4754	4,772/2,981	
60	258	0,8786	1,4757	5,01/2,867	105,5
70	262	0,8801	1,4766	5,158/3,134	
80	269	0,8811	1,4772	5,662/3,399	
90	278	0,8814	1,4784	6,412/3,729	
100	320	0,8862	1,4811	10,05/4,994	

Полученное значение средней молярной массы $M_r = 196,1$ г/моль соответствует углеводородам, содержащим в молекуле 12 – 17 атомов углерода.

По литературным данным была проведена выборка и анализ физико-химических характеристик (плотности, молярной массы, показателя преломления) УВ, содержащих 10 – 17 атомов углерода парафинового, ароматического и нафтенового рядов, который показал, что исследуемый конденсат соответствует, в основном, насыщенным углеводородам.

Аналогичный результат получен при анализе ИК-спектров проб СГК (рис.1).

В ИК-спектре получены полосы в двух областях: 2800 – 3000 см⁻¹ и 1300 – 1500 см⁻¹, что соответствует валентным и деформационным колебаниям групп –CH₂–; отсутствие сигналов 1500 – 1600 см⁻¹ и 770 – 900 см⁻¹, характерных для ароматических соединений доказывает, что в исследуемом конденсате их нет (или имеются незначительные количества).

Используя структурно-групповой метод (n-d-m) и метод анилиновых точек, мы получили общую групповую характеристику СГК (табл.2), которая показывает, что данный конденсат является конденсатом нафтенового типа с содержанием нафтеновых углеводородов ~ 75%, со средним

числом колец в молекуле 2; содержание парафинов 22-23%, количество ароматических – 2,2 - 2,3%.

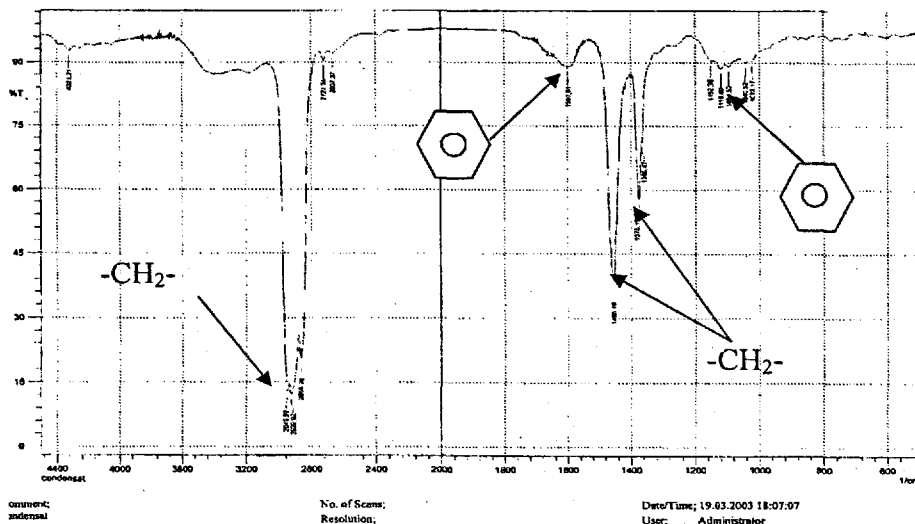


Рис.1 ИК- спектр СГК

Таблица 2

Результаты структурно-группового анализа СГК

Углеводородные группы	Анилиновая точка, %	n – d- M, %	Средние значения, %
Парафиновые	23,0	22,5	22,75
Нафтеновые	74,8	75,3	75,0
Ароматические	2,2	2,3	2,25
Ср. ч. нафт. колец		2,0	

Методом хромато-масс спектроскопии определен состав фракции нафтеновых углеводородов, %-масс.: моно- 5,0; би- 49; трициклических – 21,0. Результаты хроматографического анализа СГК приведены на рис.2. С помощью индивидуальных компонентов были идентифицированы: парафины C_{10} - C_{13} ; пики, соответствующие парафинам C_{14} - C_{17} перекрываются полициклическими углеводородами. В нафтеновой фракции обнаружено 4 изомера пергидроароматена.

Имея результаты группового, хроматографического, ГХ / МС и литературного анализа мы предположили наличие в конденсате других трициклических структур.

Для доказательства этого предположения использовали реакцию изомеризации (70°C , $10\% \text{ AlCl}_3$, $t-10\text{час.}$), в результате которой при наличии в исходном продукте трициклических структур в изомеризате должны были появиться адамантан и (или) его алкилзамещенные.

Сравнение ИК-спектров СГК, его изомеризата и модельных смесей метиладамантанов показало, что в изомеризате наметился пик на длине волны 1365 см^{-1} при отсутствии такового в исходном продукте, близкий к пику 1355 см^{-1} в эталонной смеси; более отчетливо заметны изменения на волне $2680-2920 \text{ см}^{-1}$.

Используя эталонные углеводороды и индексы Ковача на хроматограммах были идентифицированы: адамантан; 1-метил-; 1,3-диметил-; 1,3,5-триметиладамантаны.

В табл. 3 приведены структуры трициклических нафтен, которые в соответствии с полученными результатами, присутствуют в исходном СГК.

Таблица 3

Соответствие продуктов реакции возможным исходным углеводородам.

Углеводород, полученный в результате реакции	Исходные трициклические углеводороды
адамантан	трициклодеканы
1-метиладмантан	метилтрициклодеканы; трициклоундеканы
1,3-диметиладмантан	пергидроацнафтен; диметилтрициклодеканы
1,3,5-триметиладмантан	пергидрофлуорен

В соответствии с литературными данными температуры кипения перечисленных трициклических нафтен находятся в интервале $260-300^{\circ}\text{C}$, т.е. они, очевидно, концентрируются во фр. с $t_{\text{кип}} > 280^{\circ}\text{C}$, что объясняет увеличение вязкости высококипящих фракций.

Проведение комплексного исследования и сравнение составов СГК и газовых конденсатов 20 месторождений РФ (рис.4) показали их существенные различия.

Следует выделить следующие специфические особенности СГК:

- ✓ отсутствие сернистых, непредельных и малое содержание ароматических углеводородов ($2,2 - 2,3\%$);
- ✓ низкую кинематическую вязкость ($\nu_{20} = 3,7-5,7 \text{ мм}^2/\text{с}$), мало меняющуюся, как в пределах фракционного состава (в интервале 80% отгона), так и с температурой. Вязкостно-температурная зависимость является важной эксплуатационной характеристикой углеводородных фракций: известно, например, что масла с пологой температурной кривой вязкости наиболее качественны.

Страница 1

3:27:04

ХРОМАТОГРАММА

0:00:00

50.659

ПИД-1.МВ

29.907

Date: 5.08.03. Время: 12:01:34. Файл: c:\gaslink\conden-1\cx30_2 anl

пергидроаренафены

парафины

Ц11-ПА

C13

Ц11-ПА

Ц11-ПА

C12

C11

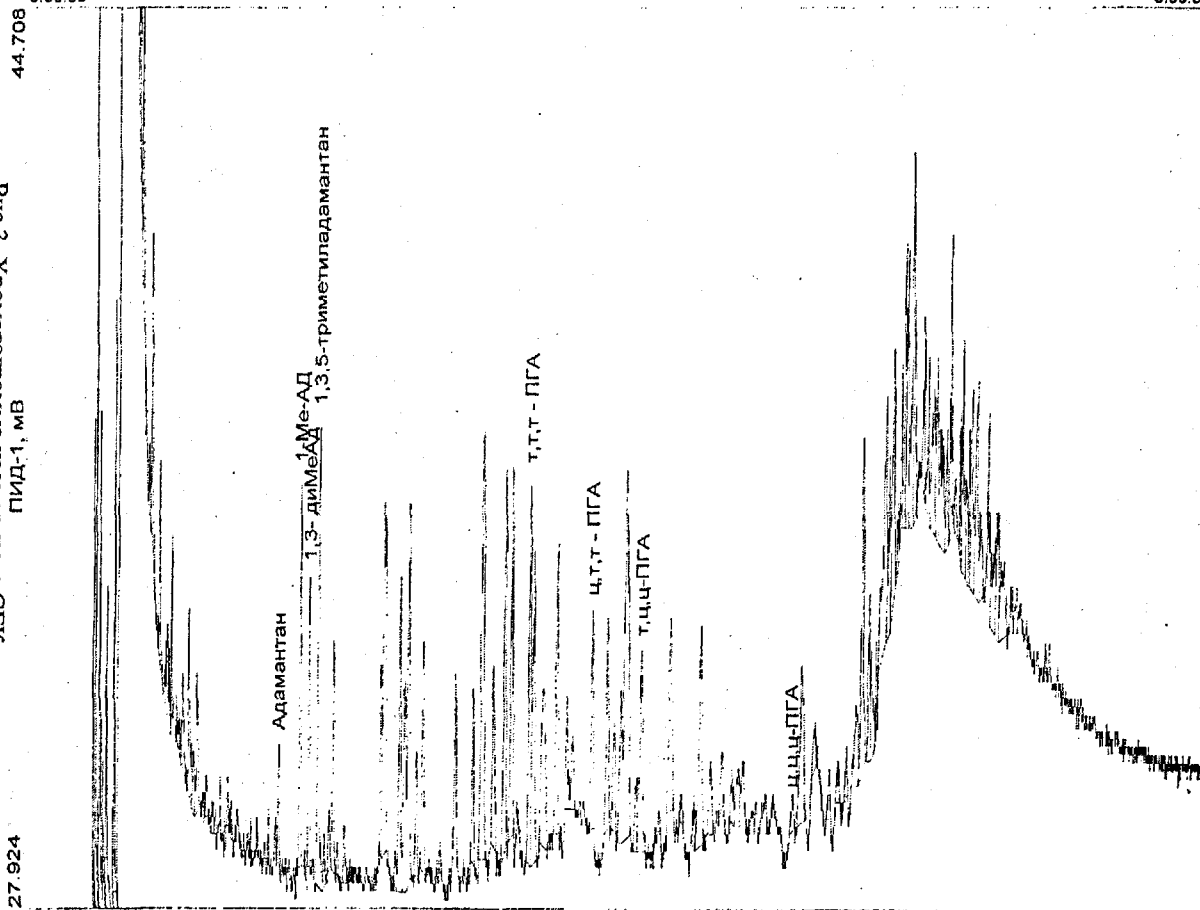
C10

Рис 2. Хроматограмма Сеноманского газового конденсата.

ΧΡΟΜΑΤΟΓΡΑΜΜΑ

0:00:00

3:33:50



Адамантан

¹Me-AD

АД
1,3,5-триметиладамантан

Т,Т,Т - ПГА

μ, τ, γ - ΠΓΑ

Г.И.У-ПГА

И.И.И-ИГА

27.924

- Низкую летучесть ($t_{\text{кип.}} > 200^\circ\text{C}$) и повышенную ($> 95^\circ\text{C}$) температуру вспышки, обеспечивающие пожаро- и взрывобезопасность продукта; устойчивость к низким температурам ($\leq -30^\circ\text{C}$).

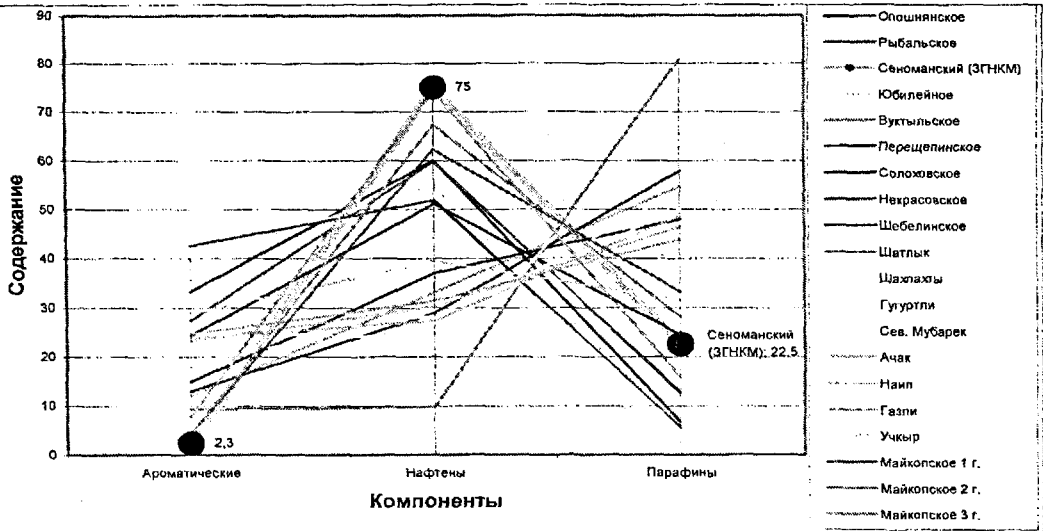


Рис.4. Групповые составы конденсатов

3.2. Исследование Тазовской нефти

В образцах Тазовской нефти определено: содержание серы $\leq 0,22\%$ механических примесей — $0,03\%$; температура застывания $< -25^\circ\text{C}$; молярная масса (средняя) — $296-305$ г/моль.

Из образца Тазовской нефти выделены и изучены узкие дистиллятные фракции, выкипающие до 355°C (при 20 мм.рт.ст.), табл.4.

Таблица 4.

Фракционная разгонка ТН.

Фракция, $t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Отгон, % масс	Фракция, $t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Отгон, % масс	Фракция, $t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Отгон, % масс
н.к.-280/атм	5,5	225 – 245	6,8	285 – 305	6,8
185 – 205	7,0	245 – 265	6,8	305 – 325	7,0
205 – 225	6,5	265 – 285	6,3	325-355	6,8

Остаток — $40,8\%$.

Обращает на себя внимание равномерность долей отогнанных фракций от температуры. В среднем доля отгона составляет $6,5\%$ на 20°C . Можно предположить, что такая тенденция сохранится и при $t > 355^\circ\text{C}$ ($p = 20$ мм рт. ст.), и, установив зависимости физико-химических свойств фракций от средней температуры в исследованном интервале, описав их

классическими трехпараметрическими уравнениями, можно воспользоваться ими для прогнозирования свойств для высоких, экспериментально труднодостижимых температурных интервалов.

Результаты структурно-группового анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Структурно-групповой анализ фракций Тазовской нефти

Фракция $t_{\text{кип.}}$ (20мм.рт.ст)	Содержание углеводородов			Среднее число колец	
	Ароматических	Нафтеных	Парафиновых	$K_{\text{аром.}}$	$K_{\text{нафт.}}$
185-205(атм.)	9,4	45,4	45,2	0,35	2,5
205-225	10,8	65,1	24,1	0,42	2,7
225-245	12,5	63,3	24,2	0,58	2,8
245-265	15,4	58,6	26,0	0,85	2,7
265-285	22,0	25,4	52,6	1,3	1,5
285-305	24,6	20,8	54,6	1,6	1,2
305-325	24,8	20,8	54,5	1,6	1,2
325-355	25,8	19,2	55,1	1,8	1,1

Как видно из табл. 5 легкий погон Тазовской нефти 205 – 265°C по составу близок к СГК: он содержит до 65% нафтенных УВ и не более 15% ароматических; с утяжелением фракции увеличивается содержание ароматических углеводородов, с одновременным уменьшением нафтенных.

ИК-исследования были выполнены для двух фракций: 185 – 205°C и 285 – 305°C и подтвердили результаты n-d-m метода.

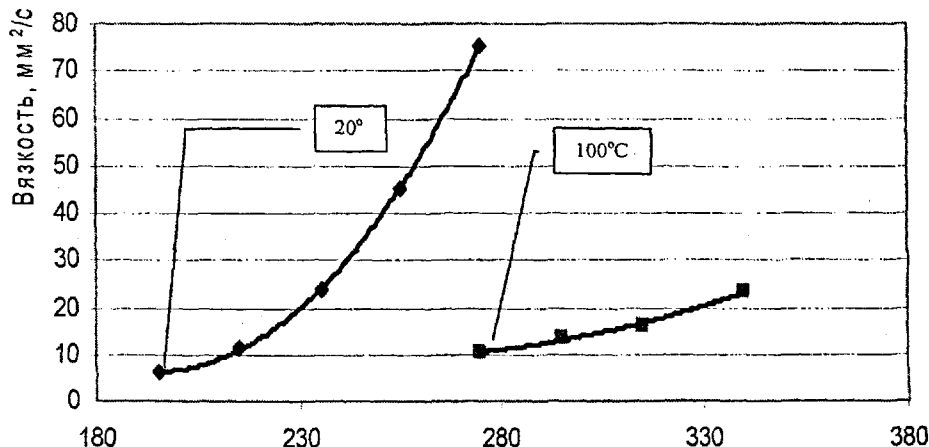


Рис. 5. Зависимость кинематической вязкости фракций ТН от температуры

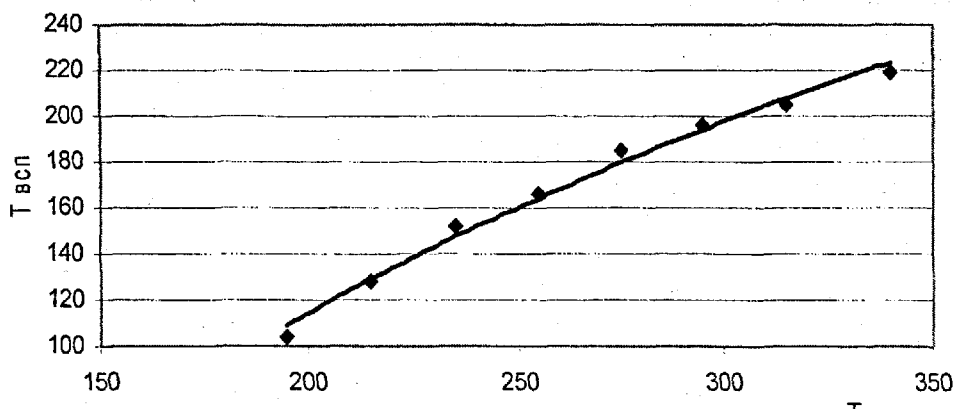


Рис. 6. Зависимость температуры вспышки в открытом тигле фракций ТН от температуры.

Полициклические углеводороды со средним числом колец $\sim 3,0$ концентрируются во фракциях 205 – 265°C (при $P=20\text{ мм.рт.ст.}$); для этого интервала отмечено резкое возрастание кинематической вязкости (рис.5).

Важной эксплуатационной характеристикой нефтяных фракций является зависимость температуры вспышки в открытом тигле от фракционного состава (рис.6). Индекс вязкости для ТН высокий $\sim 110 - 120$.

3.3 Исследование Валанжинского газового конденсата.

Как отмечалось выше, объектом нашего исследования была легкая фракция ВГК с пределами выкипания 30 – 125°C, которая составляет 60% от всего объема ВГК. В табл. 6 приведены результаты фракционной разгонки ВГК 30 – 125°C.

Таблица 6

Фракционная разгонка ВГК 30 - 125C

Фракция	30-63	63-75	75-80	80-120	120-125
Количество, % масс.	18,0	22,5	10,5	40,7	8,2

ИК-исследования легкой фракции ВГК показали, что в ней присутствуют только насыщенные углеводороды.

В хроматограмме ЛФВГК идентифицирован 41 индивидуальный компонент, что составляет 76,8 % общего состава (табл.7).

Как видно из таблицы 7, данная фракция представлена набором алкановых и циклановых углеводородов. В алкановом ряду содержатся в основном углеводороды $C_5 - C_8$ ($\sim 70\%$), причем отмечено небольшое преобладание изо-алканов над линейными алканами ($\Sigma i\text{-alk} / \Sigma n\text{-alk} = 1,7$).

Компонентный состав ЛФВГК

Название компонента	%, масс	Название компонента	%, масс	Название компонента	%, масс
н-пентан	3,43	<i>транс</i> -1,3-диметил-циклопентан	0,93	3-этилгептан	0,11
циклопентан	1,08	3-этилпентан	1,35	н-нонан	2,96
2,3-диметил-бутан	2,77	н-гептан	4,84	2,5-диметил-октан	0,60
3-метилпентан	1,70	2,2-диметил-гексан	13,07	3-этилоктан	0,35
н-гексан	4,98	2,2,3-триметилпентан	1,06	(2 метилпропил)цикло-гексан	0,31
2,2-диметил-пентан	0,17	4-метилгептан	1,37	н-декан	2,44
метилцикло-пентан	3,25	3,4-диметил-гексан	0,43	н-ундекан	1,75
2,4-диметил-пентан	0,26	3-этилгексан	1,06	н-додекан	1,26
бензол	0,56	<i>транс</i> -1,4-диметил-циклогексан	3,38	н-тридекан	0,95
циклогексан	4,72	<i>транс</i> -1,2-диметил-циклогексан	1,23	н-тетрадекан	0,67
2-метилгексан	1,74	н-октан	3,89	н-пентадекан	0,47
2,3-диметил-пентан	0,49	<i>цис</i> -1,4-диметил-циклогексан	0,78	н-гексадекан	0,28
3-метилгексан	1,70	4,4-диметил-гептан	2,20	н-гептадекан	0,19
<i>цис</i> -1,3-диметил-циклопентан	0,88	2,4-диметил-гептан	1,18	Неидентифицированные компоненты	23.16

Индекс Томпсона ($\Sigma \text{ЦГ} / \Sigma \text{ЦП}$) равен 1,7. Эти два показателя указывают на «низкую зрелость» исходного сырья и свидетельствуют об ограниченной возможности использования фракции в качестве добавки к бензинам без предварительной подготовки. В то же время суммарное содержание ЦГ и МЦП составляет ~ 18-20%, что соответствует требованиям на легкие растворители типа «Нефрас».

Было проведено направленное фракционирование ЛФВГК на три фракции и определены их некоторые эксплуатационные характеристики (табл.8).

Таблица 8.

Свойства фракций, полученных из ЛФВГК.

t _{кип.} , °C	Выход, %	Октановое число	
		ММ	ИМ
ЛФВГК	100	71	73,6
30 – 80	42	67,2	69,0
80 – 120	44	74,0	77
120 - 125	9		

Фракция 80 – 120°C (–80% отгона) имеет ОЧ на 3–3,5п. выше, чем исходный продукт и может быть направлена на компаундирование бензинов.

4. Возможные пути переработки изученных продуктов

Основное требование – поиск возможных путей переработки изучаемого сырья непосредственно на месте добычи, с использованием несложных технологических приемов разделения и компаундирования.

На основе анализа углеводородных составов и свойств ГК и Тазовской нефти ЗГНКМ были предложены и аргументированы принципиальные схемы переработки изученных продуктов (рис. 7-9). Определение товарных качеств полученных лабораторных образцов производили на основе экспериментальных данных по плотности, вязкости, температурам вспышки и застывания. Далее проводилось сравнение полученных результатов с требованиями нормативных документов (ГОСТ, ТУ) на товарные продукты.

4.1. Характеристики товарных качеств образцов, полученных из СГК.

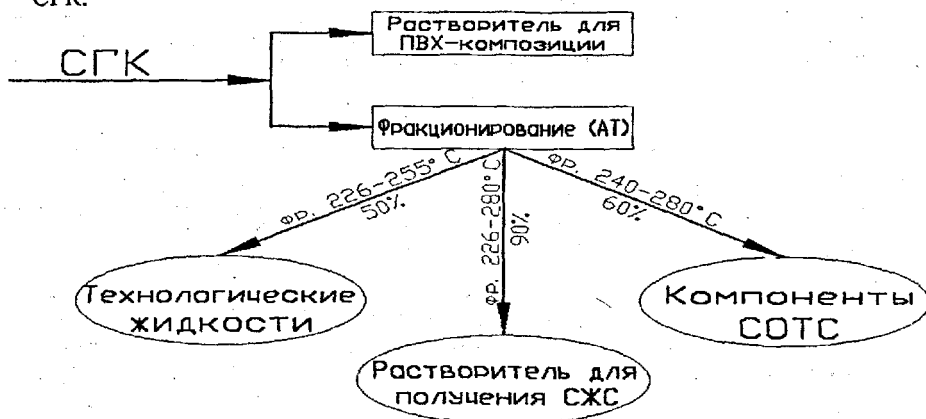


Рис. 7. Предлагаемая схема переработки СГК в товарные продукты.

Образцы СГК без разгонки были испытаны в качестве разбавителя для поливинилхлоридных пластизольей. В настоящее время для этих целей используются смеси алифатических углеводородов $C_{10}-C_{19}$, полученные гидрированием, например, продукт «Вегалон-0403». Сравнение показателей «Вегалона» и образца, полученного из СГК (табл. 9), показало что образец имеет аналогичные свойства; он прошел лабораторные испытания на АО «Синтерос» г. Отрадный Самарской области.

Таблица 9.

Сравнение свойств «Вегалона» и СГК.

Продукт	n_D^{20}	d_4^{20}	$t_{\text{ВOT}}/t_{\text{ВЗТ}}$	$T_{\text{выкип.}}, ^\circ\text{C}$	Внешний вид
Вегалон ТУ-2494-001	1,432	0,75- 0,85	98/108	180-330	Прозрачная или слегка матовая жидкость
Образец СГК	1,476	0,85- 0,87	95/108	200-350	Прозрачная бес- цветная жидкость

В табл. 10 приведены свойства трех образцов, полученных фракционированием СГК при атмосферном давлении.

Таблица 10.

Свойства фракций, полученных из СГК.

№ об- раз- ца	Фракция, $^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$	Вы- ход, %	Плот- ность, $\text{кг/м}^3 \leq$	Вязкость при 20°C $\text{мм}^2/\text{с}$	Температура, $^\circ\text{C}$	
					ВOT н/м	Засты- вания, $^\circ\text{C} \leq$
1	226-255	50	870	4,37	91	-30
2	226-280	90	877	5,21	102	-30
3	240-280	60	881	5,92	106	<-30

Образец 1 ($226-255^\circ\text{C}$) имеет благоприятные вязкостные ($4,37 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C) свойства, низкотемпературные ($\leq 30^\circ\text{C}$) и относительно высокую ($\geq 91^\circ\text{C}$) температуру вспышки в открытом тигле; содержание парафинов $\leq 15-21\%$. Она может быть рекомендована к использованию в качестве жидкости технологической ТСП. Последняя представляет собой депарафинизированную компоненту ДТ, ингибитор коррозии и присадки, снижающие адгезию бетона, и предназначена для смазывания литейных стальных форм при производстве гипсовых изделий.

Образец 2 ($226-280^\circ\text{C}$) может быть использован в качестве растворителя для процесса получения синтетических жирных спиртов (процесс «Алфол»). В мировой практике для этого процесса используется смесь

гидрированных парафиновых углеводородов («Нефрас 2(220/300)»), которая близка по своим свойствам к СГК.

В работе были определены растворяющая способность образца для спиртов C_{16} - C_{18} и температуры начала кристаллизации спиртов (36 – 37°C). Чистота спиртовой фракции после кристаллизации составляет 90% (остальное - СГК); очистку спиртов от растворителя предложено проводить ацетонитрилом. Показано, что при избытке последнего степень очистки может достигать ~95%.

Образец 3 (240-280°C) по составу и показателям качества соответствует требованиям на масла-компоненты, применяемые для производства масляных смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС).

В современной промышленности масла изготавливаются на базе вакуумных дистиллятов или остатков перегонки с привлечением термokatалитических и гидрогенизационных технологий.

К масляным СОТС предъявляются следующие требования:

- низкая кинематическая вязкость при 20°C – 1-16мм²/с;
- высокая глубина очистки от сернистых соединений, смол, полициклических аренов (допустимое содержание аренов не должно превышать 5,5%);
- низкая летучесть и повышенная температура вспышки, обеспечивающие пожаро- и взрывобезопасность продукта.

В качестве базового компонента СОТС мы предлагаем использовать фракцию СГК 240-280°C, не содержащую трициклических нафтеннов, характеризующуюся подходящими вязкостно-температурными зависимостями. При этом потребуются технологически несложные приемы выделения и компаундирования, что значительно снизит затраты на производство и позволит удешевить готовый продукт, получая его непосредственно на месте добычи.

В настоящее время реализуется совместный проект по подбору рецептур СОТС с использованием СГК и их промышленные испытания, участниками которого являются: СамГТУ, ООО «Ямбурггаздобыча» и Средневожский НИИНИ.

4.2. Использование ЛФВГК

После анализа экспериментальных данных по разгонке ЛФВГК и результатов хроматографического анализа теоретически был определен набор продуктов, которые возможно получать из данного вида сырья (рис. 8).

Основным методом переработки ЛФВГК может стать производство на его основе растворителя «Нефрас» С30/80, (Петролейный эфир).

Немаловажную роль при выборе оптимальной схемы переработки сыграли результаты определения октанового числа (О.Ч.) полученных фракций. С этой точки зрения выделение петролейного эфира дает двойной эффект: выпускается еще один готовый продукт, а для получения то-

варного бензина используется фракция с О.Ч. на 3-3,5 п. более высоким, чем у исходной фракции (н.к.-125°C). Остаток (фр. 120-125°C) наиболее рационально направлять на смешение с ДТ ГШЗ (табл.8).

Образец ЛФВГК (фр.30-80°C) опробован в качестве растворителя для снятия АСПО (асфальто-смолистые парафиновые отложения) с буров при добыче нефти. Для испытаний были использованы АСПО, снятые со скважины №331 Неклюдовского месторождения Самарской области. Испытания проводили следующим образом. Образец АСПО диаметром 2 см помещали на металлическую сетку, которая опускалась в стакан с перемешиваемым растворителем. Засекали время растворения образца. Для ЛФВГК время растворения образца составило 45 минут, тогда как для используемых на месторождении растворителей это время составляет 90-120 минут.

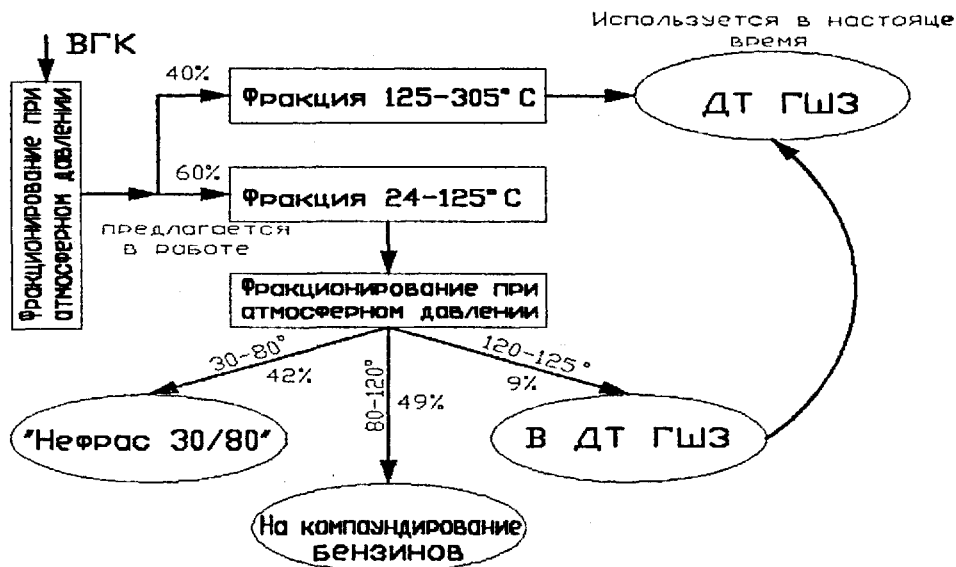


Рис. 8 Предлагаемая схема переработки ЛФВГК.

4.3 Переработка ТН.

В результате проведенных исследований установлено, что топливное направление переработки ТН неприемлемо.

Весомым аргументом в пользу переработки Тазовской нефти по масляному варианту служит то, что во фракции 120-300°C преобладают нафтеновые и ароматические углеводороды $\Sigma_{\text{аром.}+\text{нафт.}}=62,2\%$, (см. табл.7). Учитывая это, можно предположить, что если использовать эти

фракции для выработки дизельного топлива, должно произойти снижение цетанового числа, которое согласно ТЭО и так невысокое (на уровне 40 пунктов).

Полученные результаты показали, что основным вариантом переработки этой нефти может быть масляный (рис. 9).

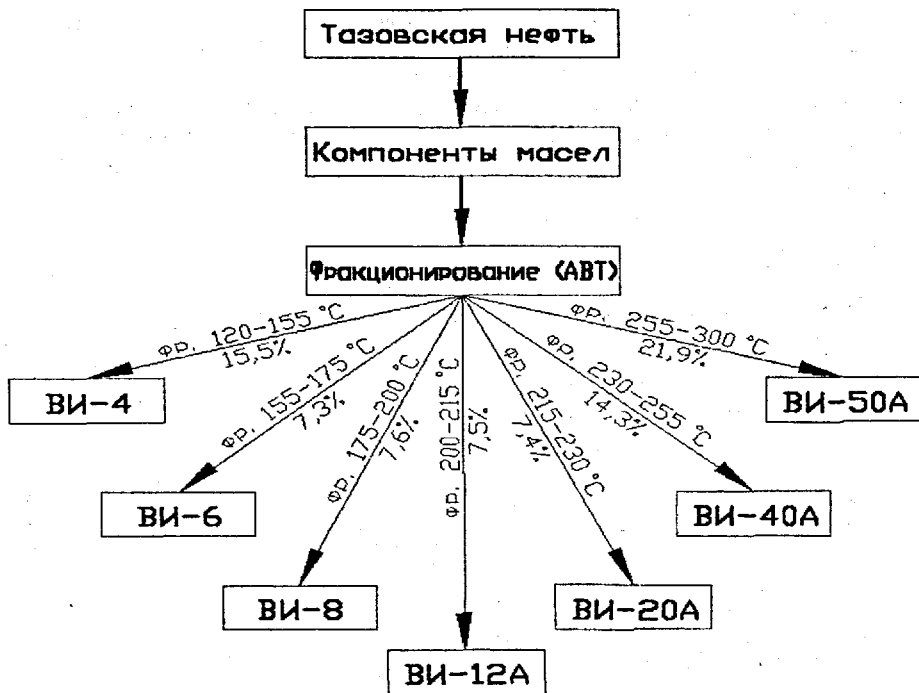


Рис. 9. Предлагаемая схема переработки Тазовской нефти.

Фракции: 120-155°C; 155-175°C; 175-200°C могут быть использованы для получения высокоиндексных базовых масел ВИ-1, ВИ-6, ВИ-8, предназначенных для смазывания высоконагруженных механизмов и в качестве рабочей жидкости в различных гидравлических системах.

Фракции: 200-215°C; 215-230°C; 230-255°C; 255-300°C позволят получать индустриальные масла типа: ВИ-12А, ВИ-20А, ВИ-40А, ВИ-50А, применяющиеся для смазывания поршневых компрессоров, подшипников маломощных электродвигателей, в качестве рабочей жидкости для гидравлических систем.

Благоприятные для получения масел свойства нефти (отсутствие вредных примесей, серы, высокая вязкость фракций) делают возможной

переработку ее в предлагаемые товарные продукты на месте добычи при помощи несложных процессов разгонки и дальнейшего компаундирования с различными облагораживающими присадками.

Выводы

1. Исследованы составы и свойства Сеноманского (226-320°C), Валанжинского (фр.30-125°C) газовых конденсатов Заполярного месторождения и Тазовской нефти, как перспективного сырья для производства нефтехимических продуктов (растворителей, добавок к бензинам, компонентов масел) на месте добычи сырья при помощи процессов дистилляции и компаундирования.
2. Установлено, что СГК на 97-98% состоит из насыщенных углеводородов; не содержит сернистых, ароматических $\leq 3\%$; имеет низкую летучесть ($\geq 200^\circ\text{C}$); температуру вспышки (ВОТ) $> 91^\circ\text{C}$; устойчивость к низким температурам ($< 30^\circ\text{C}$); низкую кинематическую вязкость при 20°C (3,7-5,7 мм²/с), мало меняющуюся для 80% фракционного состава (226-280°C), что позволяет перерабатывать его, используя природный потенциал, без привлечения облагораживающих гидро- и термokatалитических процессов.
3. Методом химического анализа установлено наличие в составе СГК трициклических углеводородов: трициклодеканов, метилтрициклодеканов, диметилтрициклодеканов, трициклоундеканов, пергидрофлуорена, пергидроацнафтена. Показано влияние их на увеличение вязкостных характеристик во фракциях с $t_{\text{кип.}} > 280^\circ\text{C}$.
4. В ЛФВГК идентифицирован 41 индивидуальный компонент насыщенных углеводородов (~78% всего состава); непредельных, сернистых и ароматических не обнаружено; определены особенности состава: небольшое преобладание изоалканов над линейными ($\Sigma_i \text{ alk-i} / \Sigma_i \text{ alk-n} = 1,7$), низкий индекс Томпсона ($(\Sigma \text{ ЦГ} / \text{ЦП} = 1,6)$, ОЧ фракции 71 - 73,6п., что исключает возможность компаундирования к бензинам без предварительной стабилизации.
5. В образцах ТН определены: содержание сернистых — $\leq 0,77\%$, устойчивость к низким температурам ($< -25^\circ\text{C}$). Исследованы и математически описаны температуры вспышки (ВОТ = $90-210^\circ\text{C}$) и кинематической вязкости от фракционного состава, индекс вязкости определен, как высокий ~110-120. Комплекс свойств и полученных зависимостей позволяет прогнозировать возможность переработки ТН по масляному варианту
6. Предложены принципиальные схемы переработки изученного сырья в товарные продукты: СГК — для использования в качестве растворителей для ПВХ-композиций и СЖС; в качестве компонентов рабочих жидкостей и СОТС; ЛФВГК — для получения растворителя типа «Нефрас» (Петролейный эфир) и компаундирования к бензинам и ДТ; ТН — для производства компонентов масел широкого диапазона вязкости.

7. Получены лабораторные образцы продуктов, определены их физико-химические и эксплуатационные характеристики, показано соответствие требованиям существующей НТД на промышленные изделия.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Ю.В. Будяков, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, И.К. Кривулин. Использование Сеноманского конденсата в производстве поливинилхлоридных пластицолей // Тез. докл. VIII Международной конференции «Окр. среда для нас и будущ. поколений». 2003, Самара, с.55.
2. Ю.В. Будяков, С.В. Леванова, Е.Л. Красных, А.Б. Соколов. Экологические аспекты переработки Сеноманского газового конденсата // Тез. докл. VIII Международной конференции «Окр. среда для нас и будущ. поколений». 2003, Самара, с.56.
3. О.П. Андреев, Р.М. Минигулов, С.В. Мазанов, Ю.В. Будяков, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, Е.Л. Красных, И.Л. Глазко. Состав и пути переработки газового конденсата Заполярного месторождения // Нефтехимия. 2004, т. 44, №3, с.180-184.
4. Ю.В. Будяков, Е.Л. Красных, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, С.В. Мазанов. Экологические проблемы эксплуатации Валанжинской залежи Заполярного ГНКМ и возможности их решения // Тез. докл. IX Международной конференции «Окр. среда для нас и будущ. поколений». 2004, Самара, с.96.
5. Ю.В. Будяков, Е.Л. Красных, С.В. Леванова, А.Б. Соколов. Идентификация адамантана и его алкилпроизводных в конденсате Заполярного месторождения // Тез. докл. Международной научно-технич. конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». 2004, Самара, с.78.
6. Ю.В. Будяков, С.В. Леванова, А.Б. Соколов, Е.Л. Красных, И.Л. Глазко, О.П. Андреев, Р.М. Минигулов, С.В. Мазанов, З.С. Салихов. Некоторые экологические проблемы топливно-энергетической отрасли и возможные пути их решения // Экология и промышленность России. 2004, №4, с.4.
7. Ю.В. Будяков, Е.Л. Красных, А.Б. Соколов, С.В. Леванова, С.В. Липп, И.Л. Глазко. Производство смазочных масел из газового конденсата Сеноманской залежи Заполярного газонефтеконденсатного месторождения // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005, т. 48, вып.9.

Подписано в печать 04.07.2006г
Заказ №1222. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60х84/16. Отпечатано на ризографе.
Отдел типографии и оперативной полиграфии
Самарского государственного технического университета.
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 224, корп. 8.

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета
Д 212.217.05 №6 от 04.07.2006 г. в количестве 100 экз.

