

Облагораживание тяжелых нефтей и природных битумов

Показатели качества нефти

Наименование показателя	Норма для типа по классификации РФ			
	1	2	3	4
Плотность, г/дм ³ , не более	0,850	0,870	0,890	0,895
Выход фракций, %, не менее				
при до t=200 °С	≥ 25	≥ 21	≥ 21	≥ 19
при до t=300 °С	≥ 45	≥ 43	≥ 41	≥ 35
при до t=350 °С	≥ 55	≥ 53	≥ 50	≥ 48
Содержание серы, %, не более	≥ 0,6	≥ 1,8	≥ 2,5	≥ 3,5

Показатели качества товарной нефти, торгующейся на международных аукционах

Сорт нефти	Плотность, г/дм ³	Содержание серы — S, %
Brent	0,825-0,828	0,37
WTI	0,827	0,4-0,5
Arab Light	0,850	1,9-2,9
Siberian Light	0,800-0,839	0,57
Urals	0,860 – 0,871	1,2 - 1,3

Синтетическая нефть

Под понятием синтетической нефти (СН), применяемой в канадской терминологии (syncrude) перегонки нефтяного песка в товарный сорт нефти, подразумевается облегченная, маловязкая, без недистиллируемых остатков нефть, полученная в результате облагораживания тяжелой нефти, из которой выделены тяжелые остатки. Также в канадской терминологии имеется понятие полусинтетической нефти (ПСН), ПСН — маловязкая, облегченная, с недистиллируемыми остатками, производство исключает фазу выделения тяжелых остатков.

Наименование	Единицы измерения	ПСН	СН	Brent
Плотность				
	г/дм ³	≥ 0,890	≤ 0,870	≤ 0,830
Содержание фракций	НК-180 °С, %	0-30	18-25	38
	180-360 °С, %	10-20	35-50	30
	350-500 °С, %	15-25	20-45	20
	более 500 °С, %	30-45	0	12
Содержание серы	%	≤ 3	≤ 0,9	≤ 0,3

Варианты облагораживания тяжелых битуминозных нефтей и природных битумов

- **Переработка в товарные нефтепродукты вблизи места добычи;**
- **облагораживание вблизи от месторождения (собственно облагораживание нефти) до уровня нефти, перерабатываемой на обычных НПЗ;**
- **обеспечение подвижности нефти вблизи от места добычи.**

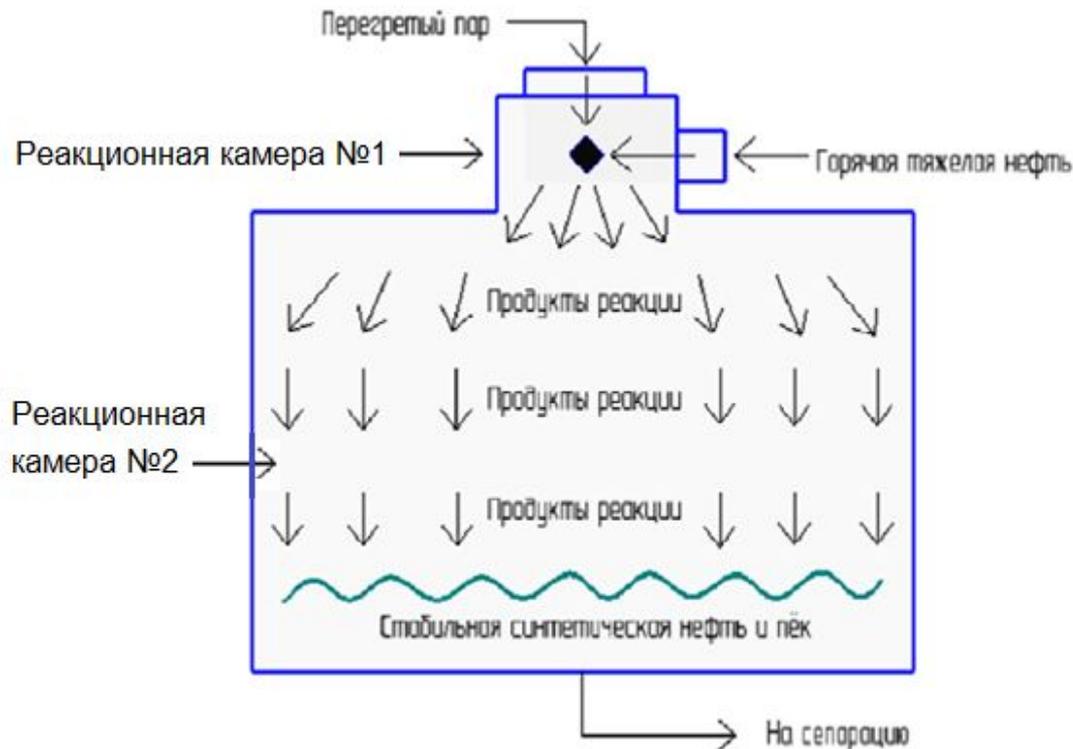
ПРОЦЕСС HOUР

Heavy Oil Upgrading, компания Red Mountain Energy

Применение этой технологии позволяет решить задачу транспортировки и последующей переработки тяжелой нефти путем преобразования ее в легко транспортируемую и пригодную для переработки на нефтеперерабатывающем заводе синтетическую нефть, обладающую более низкими значениями вязкости.

- В качестве сырья подходят тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы, и нефтяные остатки, такие как остатки атмосферной перегонки и продукты на их основе или с их содержанием, остатки вакуумной перегонки и продукты на их основе или с их содержанием, остатки процесса висбрекинга.
- Используется только термическое воздействие и водяной пар
- Не требуется катализатор или водород
- Низкий уровень газообразования

Технология



Среднее время пребывания реакционной смеси в первой реакционной камере менее 0,1 секунды. Среднее время пребывания реакционной смеси во второй реакционной камере не менее 10 секунд. Кратность подачи водяного пара к сырью составляет от 0,6 до 1,5 кг водяного пара на 1 кг сырья

- Перед нагревом сырья, в углеводородное сырье добавляют воду в количестве до 15% масс.
- Сырье нагревают до температуры в интервале от на 30 °С меньше и до на 15 °С больше температуры начала термического разложения углеводородного сырья
- Температура в реакционной камере № 1 на 30 °С - 50 °С больше температуры подаваемого сырья
- Температура водяного пара устанавливается выше температуры в первой реакционной камере (от 500 °С до 800 °С)

Продукты

```
graph TD; A[Продукты] --> B[Синтетическая сырая нефть]; A --> C[Пёк];
```

Синтетическая сырая нефть

Выход синтетической сырой нефти из тяжелых нефтей обычно находится в диапазоне 85-95 % об

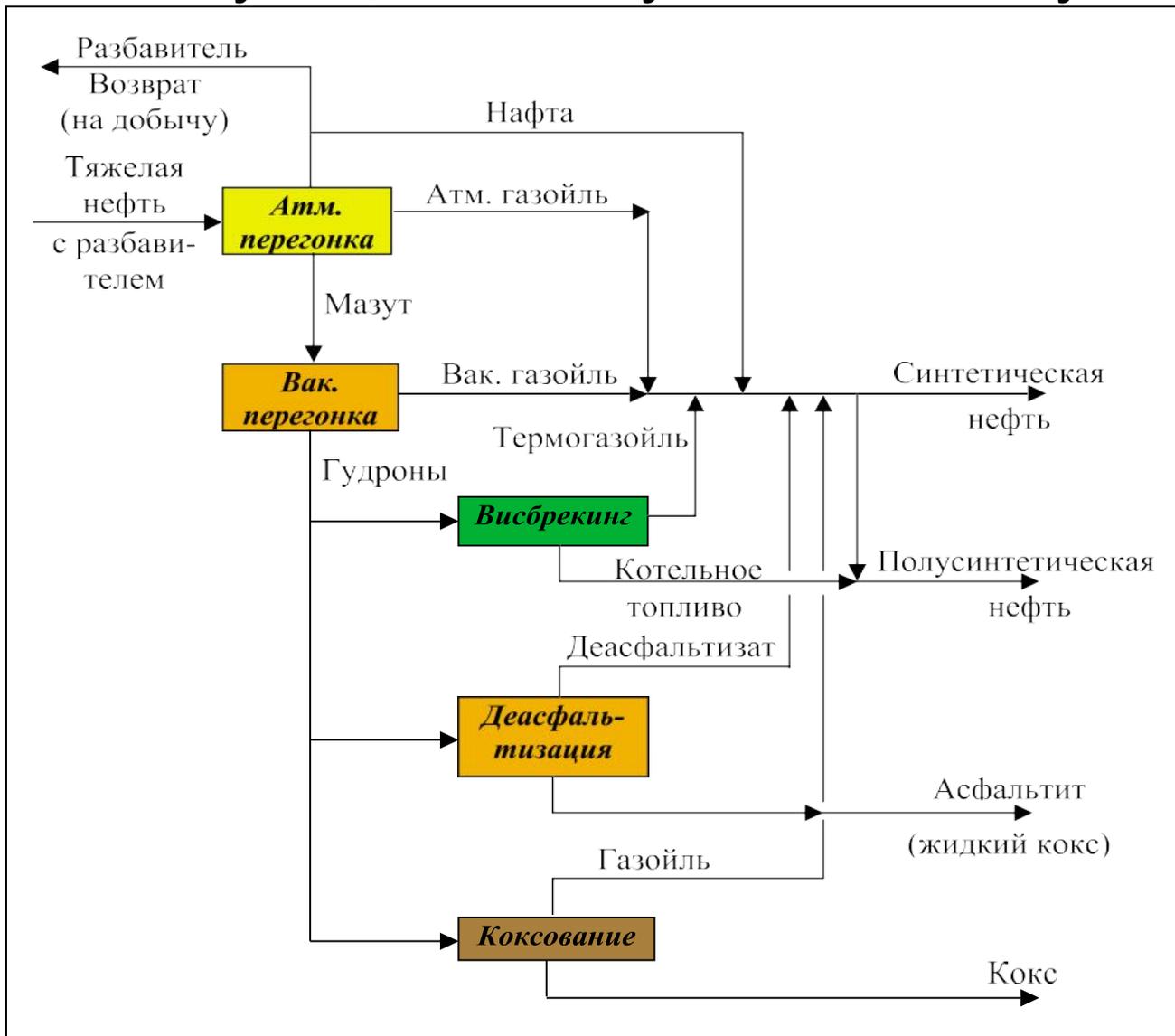
Синтетическая нефть, получа-емая компанией Red Mountain, имеет плотность 0,9218 кг/дм³ при плотности исходной нефти - 1,0042 кг/дм³

Пёк

Пёк представляет собой вязкий продукт, который может быть использован, как при производстве дорожного битума, так и различных видов печного топлива. Также пёк является отличным сырьем для газификации

Стадия реализации – пилотная установка

Типовая схема переработки тяжелых нефтей в синтетическую и/или полусинтетическую нефть



Висбрекинг

Висбрекинг - процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термического разложения, проводимый при пониженных давлениях (1,5–3 МПа) и температуре 470-480 °С с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива, например, с получением топочного мазута.



Обычно сырьем является гудрон, тяжелые нефти, мазуты, асфальты процессов деасфальтизации. Восприимчивость сырья к висбрекингу тем выше, чем ниже температура его размягчения и чем меньше асфальтенов, нерастворимых в н-пентане. Вязкая тяжелая нефть тоже может служить сырьем для установок висбрекинга.

Характеристика сырья процесса висбрекинга

По мере увеличения продолжительности (т. е. углубления) крекинга вязкость крекинг-остатка **вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает.**

- **В исходном сырье** (гудроне) основным носителем вязкости являются асфальтены «рыхлой» структуры.
- **При малых глубинах превращения** снижение вязкости обусловливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых структур молекул сырья – образование компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей ММ. Однако необходимо подчеркнуть, что общее содержание асфальтенов в продуктах висбрекинга тяжелых нефтей и природных битумов либо практически не меняется, либо происходит увеличение содержания асфальтенов
- **Последующее возрастание вязкости** крекинг-остатка объясняется образованием продуктов уплотнения — высоковязких карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости.
- Интенсивному снижению вязкости крекинг-остатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга.
- **Однако:** температура и продолжительность крекинга не полностью взаимозаменяемы – энергия активации для реакций распада значительно выше, чем реакций уплотнения.

Принципиальная технологическая схема

Вход в П: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $P = 4,2\text{ МПа}$

Выход из П: $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $P = 2,8\text{ МПа}$

Подача сырья в К-1 (после
закалки): $t = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей в них предусматривают подачу турбулизатора — водяного пара на участке, где температура потока достигает $430\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Также применяются специальные заслонки.

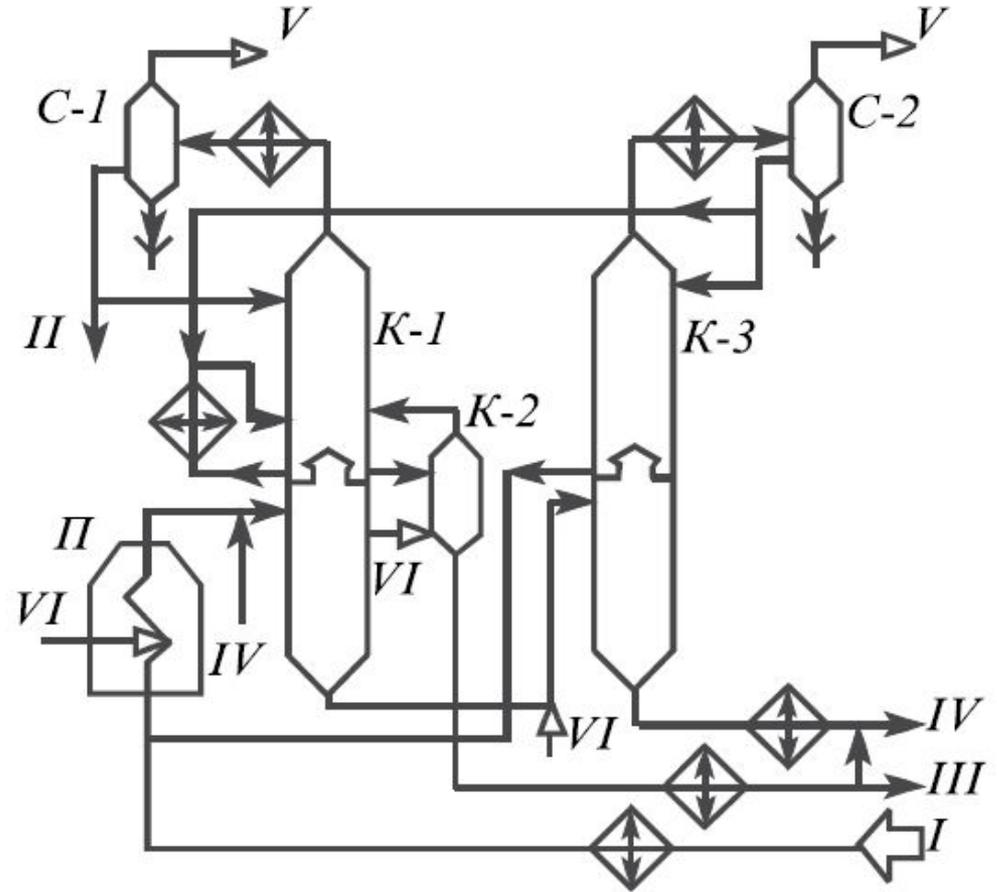


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — керосино-газойлевая фракция; IV — висбрекинг-остаток; V — газы ГФУ; VI — водяной пар

Материальный баланс

Продукт	Выход, %		
	Висбрекинг мазута		Тяжелая нефть*
	Висбрекинг	Висбрекинг с вакуумной перегонкой	Висбрекинг с вакуумной перегонкой
Газ	3,7	3,0	2,1
Головка стабилизации	2,5	2,5	3,5
Бензин	12,0	8,5	
Висбрекинг – остаток	81,3	-	-
Лёгкий вакуумный газойль	–	6,0	17,0
Тяжёлый вакуумный газойль	–	20,0	20,4
Вакуумный висбрекинг– остаток	–	59,5	57,0
Потери	0,5	0,5	-

*- Амазонская тяжелая нефть (Перу): плотность - 0,989; вязкость при 100 °С - 209 сСт;
содержание асфальтенов - 12,4 %.

Применения классического висбрекинга для облагораживания тяжелых нефтей и битумов

Недостатки

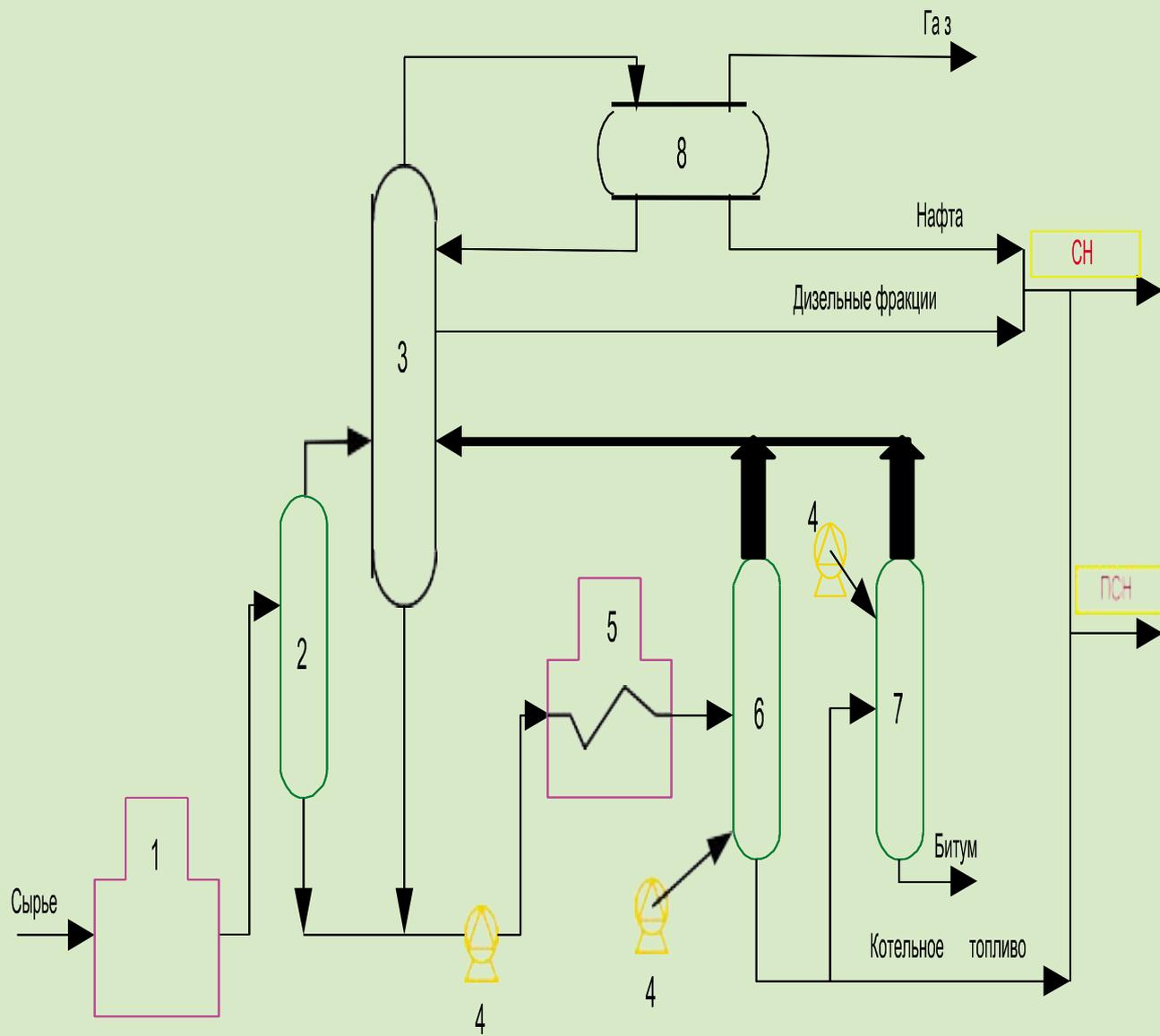
- количество асфальтенов в продуктах по сравнению с исходным сырьем остается постоянным или даже возрастает;
- невысокий процент отбора светлых дистиллятов с температурой кипения до 200°C;
- количество загрязняющих примесей (сера, металлы) остается на том же уровне, что и в исходном сырье.

Висбрекинг-Термакат

В основе процесса лежит мягкий термический крекинг в сокинг-камерах, а на ряде стадий термолиза используются технологические методы дополнительного подвода физической энергии в виде акустической кавитации - «акустический катализ» или «термоакустический висбрекинг».

- Среди отечественных разработок обеспечивает максимальную конверсию тяжелого углеводородного сырья в бензино-дизельные фракции
- Висбрекинг дополнен процессом термополиконденсации, что позволяет получать в остатке высококачественные дорожные битумы с заданными свойствами
- Термолиз идет практически вне области температур коксования

Принципиальная технологическая схема



- 1 - печь висбрекинга,**
2 – реактор-сепаратор,
3 – атмосферная ректификационная колонна,
4 – кавитационно-акустические насосы,
5 – реакционная печь,
6 – реактор термолиза,
7 – реактор термополиконденсации,
8 – сепаратор

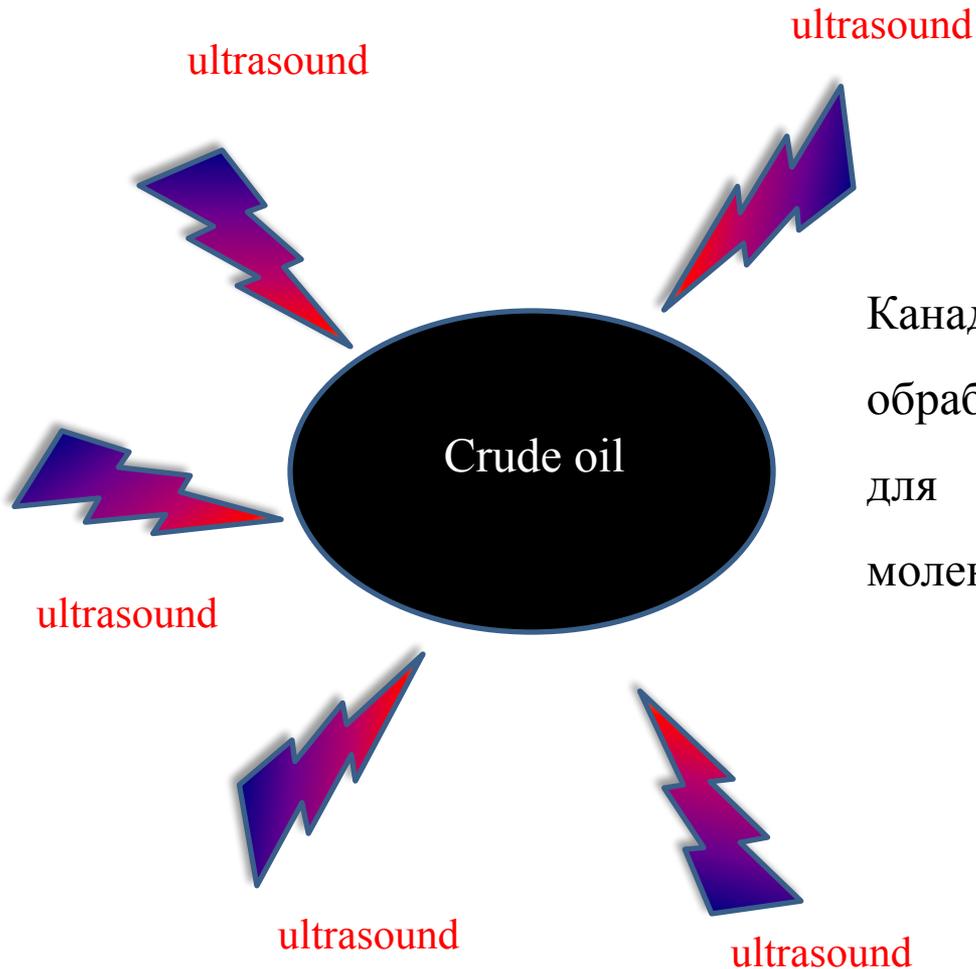
Продукты

- Выход синтетической нефть плотностью менее 860 кг/м^3 , составляет 55–80 %. При отсутствии потребности в битумах производится котельное топливо и СН, а при их смешении – полусинтетическая нефть с плотностью менее 895 кг/м^3
- В зависимости от исходного содержания асфальтенов в нефти выход битумов может колебаться от 15 до 40 %

Показатели	ХМАО			Месторождение «Донское», Оренбург		ТН Татарстан	
	исх.	сн	псн	исх.	сн	исх.	сн
Выход, % масс.		77,7	96,4		70,2		79,2
Плотность, при 200С, кг/м^3	939	862	885	918	859	906	815
Вязкость кинематическая при 200С, сСт	579,2	3,65	12,4	129,3	4,9	66,6	2,53
Содержание асфальтенов, % масс.	1,0	-	3,0	9,0	-	3,0	-
Содержание общей серы, % масс.	0,47	-	-	3,5	1,9	-	-
Температура застывания, С	-20	-58	-50	-16	-54	-46	-69
Температура вспышки, С	251	-	-	33	-	25	-
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	10,9	-	-	17,4	2,1	-	-

Стадия реализации – проект

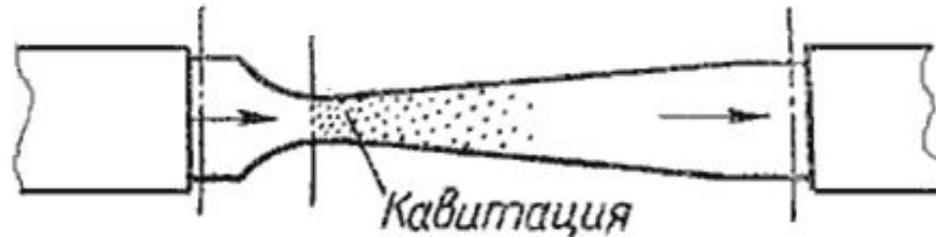
Процесс Nex - Gen



Канадский процесс «Nex-Gen» основан на обработке сырья ультразвуковыми волнами для разрыва длинных углеводородных молекул в среде водорода.

Процесс Nex - Gen

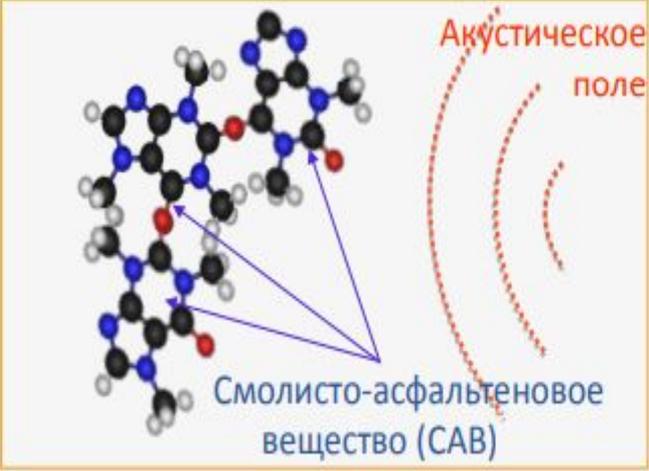
Процесс Nex-Gen является кавитационным процессом:



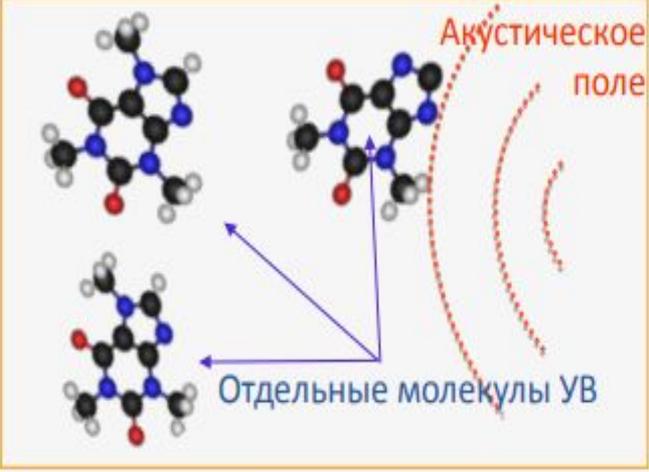
Ультразвуковая энергия образует кавитационные пузырьки в потоке тяжелой нефти, после чего пузырьки имеют тенденцию к образованию высокой температуры и давлению, вызывающее разрушение длинной цепи тяжелых молекул углеводородов.

Ультразвуковая кавитация — образование и активность газовых или паровых пузырьков (полостей) в среде, облучаемой ультразвуком, а также эффекты, возникающие при их взаимодействии со средой и с акустическим полем.

До УЗО



После УЗО



При УЗ обработке на каждую молекулу жидкости действует зависящее от времени t напряжение:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$$

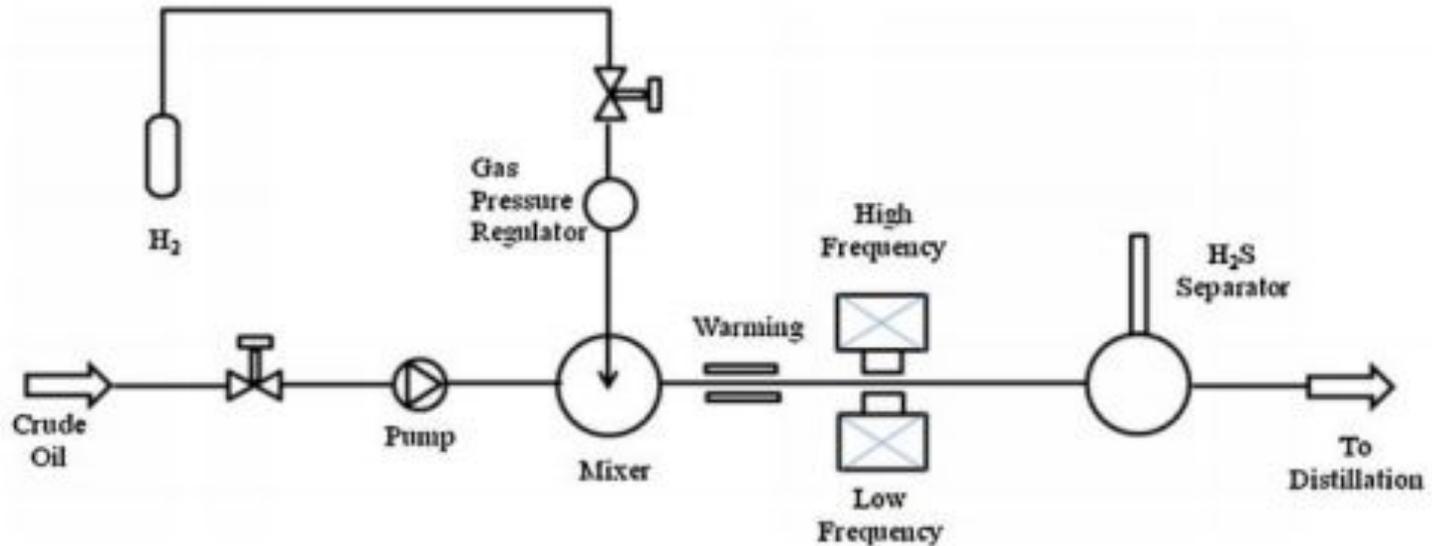
Если продолжительность воздействия превышает время τ_p , то происходит разрыв межмолекулярных связей:

$$\tau_p = N p / \omega;$$

$$N = \frac{\sigma_r}{\sigma_0} - \frac{kT}{\gamma \sigma_0} \ln \left\{ \frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right\}$$

Принятые обозначения:
 σ_r – значение напряжения разрыва межмолекулярных связей данного типа,
 γ – параметр, характеризующий этот вид межмолекулярных связей,
 K – постоянная Больцмана,
 T – температура.

Процесс Nex - Gen



Где,

Crude oil - сырая нефть;

Gas pressure regulation - регулирование давления газа;

Mixer – смеситель;

Pump- насос;

Separator – сепаратор;

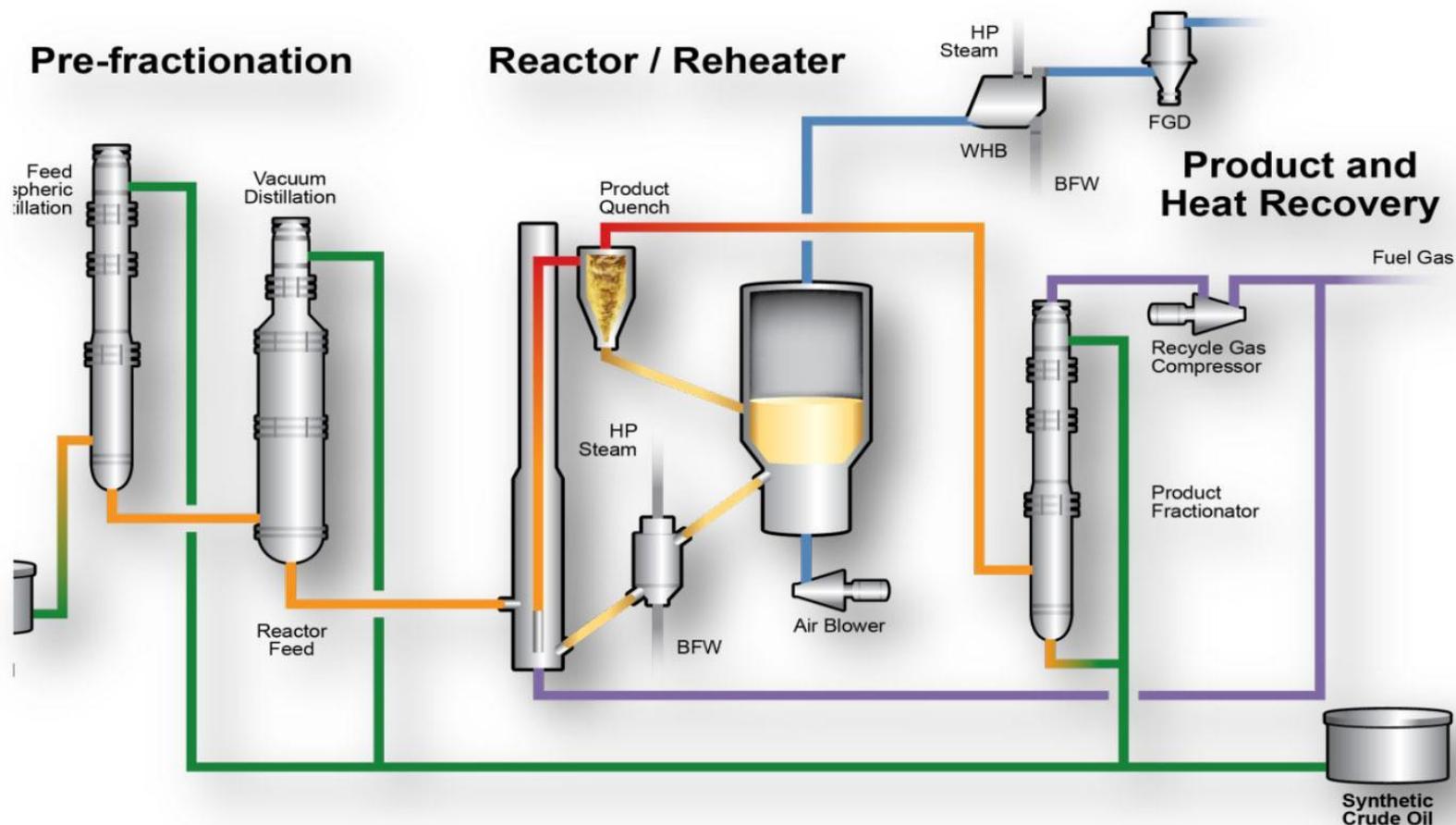
To distillation- перегонка;

Low Frequency - Низкая частота;

High Frequency - Высокая частота.

Технология Viscositor

- Основан на диспергирование сырья с водяным паром с последующей подачей в зону контакта с горячим песком
- Характеризуется низкой температурой и давлением
- Образовавшийся на твердом теплоносителе кокс сжигается с получением тепловой энергии



Продукты

- Получаемый жидкий продукт характеризуется удалением металлов до 90%, серы до 50-60%
- Повышение индекса API на 7-16 градусов ($45 - 115 \text{ кг/м}^3$) по сравнению с исходной нефтью



Стадия реализации – пилотная установка

Темы докладов

1. Сравнительный анализ показателей качества нефти и ее классификаций, которые применяются в России и в мире. Экспортные сорта нефти.
2. Производство синтетической и полусинтетической нефти в Канаде.
3. Производство синтетической и полусинтетической нефти в Южной Америке.
4. Канадская технология облагораживания тяжелых нефтей и битумов «HTL» (Heavy To Light).
5. Канадская технология облагораживания тяжелых нефтей «TRU» (Thermal Reagentbased Upgrading)
6. Современные технологии облагораживания нефти на основе термических превращений тяжелого сырья.
7. История развития технологий термического крекинга в России и мире.
8. Физико-химические основы термического крекинга нефтяного сырья.
9. Закономерности и особенности термических превращений различных классов углеводородов входящих в состав нефти.
10. Реакторы для термических превращений нефтяного сырья.
11. Особенности компонентного и химического состава продуктов термического крекинга.
12. Влияние компонентного состава сырья на интенсивность и глубину процессов термохимического разложения.
13. Современные технологические процессы на основе технологии висбрекинга.
14. Развитие технологии висбрекинга для уменьшения вязкости тяжелых нефтей.
15. Управление глубиной термохимических превращений посредством изменения основных параметров технологического процесса.