

УДК 502/504

О.Ю.МІШИНА, О.В.КОФАНОВА, О.І.ВАСИЛЬКЕВИЧ

**ПОГЛИБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРВИННОЇ
ПЕРЕРОБКИ НАФТИ – ЗАПОРУКА
ЗБАЛАНСОВАНОГО ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ**

O.MISHINA, E.KOFANOVA, A.VASILKEVICH

**INTENSIFICATION OF PRIMARY OIL
TREATMENT – THE GUARANTEE OF THE
BALANCED NATURAL RESOURCES USE**

Анотація. Сучасний розвиток нафтопереробної промисловості потребує раціонального використання невідновлювальних нафторесурсів. Розв'язати дану складну проблему можна за рахунок інтенсифікації процесів переробки нафти. Отже, у роботі досліджено вплив спеціальних добавок, зокрема основи Манніха та триетаноламіну, на збільшення виходу світлих фракцій нафтопродуктів під час первинної перегонки нафти. Зроблено висновок щодо перспективності модифікації процесів первинної нафтопереробки з метою збалансованого використання такого цінного природного ресурсу як нафта.

Ключові слова: нафта, нафтопродукти, первинна переробка нафти, збалансоване природокористування, сталий розвиток.

Аннотация. Современное развитие нефтеперерабатывающей промышленности требует внедрения новых форм рационального использования природных ресурсов, особенно это касается использования запасов нефти. Одним из решений данной проблемы является интенсификация процессов нефтепереработки. В связи с этим в работе исследовано влияние специальных добавок, в частности основания Манниха и триэтанолamina, на увеличение выхода светлых фракций нефтепродуктов при первичной перегонке нефти. Сделан вывод о перспективности модификации процессов первичной переработки нефти для достижения рационального использования такого ценного природного ресурса как нефть.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, перегонка нефти, первичная переработка нефти, рациональное природопользование, устойчивое развитие.

Annotation. Nowadays the development of refining industry has to incorporate the basics of environmental management of the unrenewable crude oil resources. It's possible to dissolve this complex problem by the oil processing intensification. It has been investigated the influence of special additives such as Mannich base and triethanolamine on the increasing of light petroleum output during the primary oil refining. The conclusion about the proposed method's perspective has been made.

Key words: crude oil, petroleum, primary oil refining, environmental management, sustainable development.

Вступ

Масштабне використання вичерпних природних енергоресурсів справляє значне техногенне навантаження на природу. Зокрема, вельми актуальною проблемою сьогодення є раціональне використання нафторесурсів. Нафта – основна сировина хімічної і нафтохімічної промисловості, але переважна її кількість використовується вкрай нераціонально – спалюється у вигляді палива або залишається у важких нафтових залишках у непереробленій формі. Людство використовує нафторесурси занадто високими темпами, що, у свою чергу, спричинює надмірне забруднення навколишнього середовища. Екологічні наслідки екстенсивного розвитку нафтопереробної промисловості є досить серйозними, а тому потребують комплексного підходу до їх вирішення.

Ідея сучасного розвитку всіх галузей промисловості, у тому числі й нафтопереробної, полягає у функціонуванні із дотриманням вимог сталого розвитку суспільства й біосфери. Сталий розвиток, у свою чергу, поєднує в собі економічні, соціальні та екологічні фактори, спрямовуючи розвиток промисловості на забезпечення добробуту не тільки сьогоденного покоління, а й наступних поколінь. Зокрема, у нафтопереробній промисловості одним з основних напрямків сталого розвитку суспільства й біосфери є раціональне використання нафторесурсів. Досягти цього можна, наприклад, поглибленням процесів нафтопереробки, тобто збільшенням відношення світлих фракцій нафтопродуктів, отриманих в результаті переробки, до загального обсягу вихідної нафти.

Аналіз проблеми

За даними Міжнародної енергетичної агенції та Регіональної комісії ООН [1], у середньому за 2007–2010 рр. глибина нафтопереробки на підприємствах країн ОПЕК (The Organization of the Petroleum Exporting Countries) становила 92%, західного регіону пострадянського простору – 79%, тоді як на вітчизняних нафтопереробних заводах (НПЗ) цей показник становив лише 73% [2]. Причина цього, на наш погляд, лежить у недосконалих та застарілих технологіях, що застосовуються на функціонуючих нафтопереробних підприємствах України.

Щоб досягти максимальної глибини переробки нафти шляхом модернізації вже існуючих НПЗ, потрібні великі фінансові та часові витрати. Тому для розв'язання даної проблеми вітчизняній промисловості вкрай потрібні ефективні технології нафтопереробки з метою максимального вилучення світлих (паливних) фракцій. На сьогодні класичними методами поглиблення переробки нафтопродуктів є термокatalітичні процеси, зокрема крекінг, гідрокрекінг, риформінг тощо. Ці процеси зазвичай проводять при високих (>320 °C) температурах, під вакуумом та у присутності кatalізаторів, отже, вони є досить енергоємними [3]. Проте існує реальна можливість збільшення ефективності нафтопереробки завдяки інтенсифікації саме первинних процесів дистиляції нафти [4].

Постановка задачі

Основним завданням даного дослідження є розробка способу поглиблення первинної переробки нафти, що надасть змогу досягти збільшення виходу світлих фракцій нафтопродуктів за рахунок уведення добавок різної хімічної природи до попередньо підготовленої сировини. Завдяки такому підходу вдається досягти раціональнішого використання невідновлювальних ресурсів нафти та закласти передумови сталого розвитку вітчизняної нафтопереробної промисловості.

Аналіз літературних джерел

Процеси первинної переробки нафти складаються з атмосферної перегонки підготовленої сировини та подальшої вакуумної перегонки важкого залишку. Під час цих процесів відбувається поступове розділення нафти на фракції, які у подальшому використовують як товарні нафтопродукти та як сировину для вторинних процесів її переробки. До продуктів первинної нафтопереробки відносять світлі фракції, зокрема бензинову, гасову, дизельну та кубовий залишок – мазут і гудрон (табл.1) [3]. Серед способів, які дозволяють збільшити вихід світлих дистилятів на етапі первинної переробки нафти, найрозповсюдженішими є введення спеціальних добавок до нафтової сировини та метод фізичного впливу на попередньо підготовлену нафту [4].

Зокрема, дослідженнями впливу добавок на нафто-дисперсні системи (НДС) займалися учені школи З.І.Сюняєва [5]. Наприклад, О.Ф.Глаголева [6] вивчала способи інтенсифікації процесів кипіння нафтових систем за рахунок уведення добавок як речовин синтетичного походження, так і залишкових фракцій перегонки нафти, які відділяються на різних її етапах. Зокрема, застосовувались такі синтезовані добавки, як поліетилсилоксан, іонол, присадка ВНІНП-102, оксидетильовані алкілфеноли та вищі жирні спирти; також вивчався вплив екстрактів селективного

очищення олійних фракцій, дистилятних і залишкових крекінг-залишків, газойлю, відгону бітумного виробництва тощо.

Таблиця 1

Фракційний склад нафти [3]

Фракції, отримані у результаті первинної нафтопереробки	Діапазон температур википання нафтопродуктів, °С
Бензинова фракція	28 ... 180
Гасова фракція	120 ... 240
Дизельна фракція	240 ... 340
Мазут	>340
Гудрон	твердий залишок

Було виявлено, що для досягнення одного і того самого ефекту – збільшення виходу світлих фракцій нафтопереробки – необхідні набагато менші концентрації синтезованих речовин порівняно з домішками залишкових фракцій нафтоперегонки. Представники школи З.І.Сюняєва пояснюють дію добавок різної хімічної природи на нафтово-дисперсну систему зміною її фізико-хімічних характеристик, зокрема зменшенням поверхневого натягу [7]. Позитивний вплив добавки поверхнево-активних речовин, зокрема нікелевої солі жирної кислоти $Ni(RCOO)_2$ (де $R = C_9-C_{15}$), на збільшення виходу світлих фракцій нафти встановлено О. М. Ільїнцем та В. І. Нечаєвим [8].

Відомі також способи підвищення ефективності переробки нафти за рахунок впливу на її фізико-хімічні властивості звукових і ультразвукових хвиль, електромагнітного поля тощо [9; 10]. Однак втілення таких підходів щодо попередньої обробки нафтової сировини потребує додаткового устаткування, що суттєво ускладнює їх запровадження на вітчизняних НПЗ.

На нашу думку, спільним для обох підходів є механізм впливу на властивості нафто-дисперсної системи, а саме: перегрупування її компонентів у складі дисперсних структур, що, у свою чергу, спричинює зміну фізико-хімічних характеристик нафти (поверхневого натягу, в'язкості тощо). При цьому відбувається певне полегшення виходу легких фракцій вуглеводнів у процесі дистиляції нафти.

Основна частина. Проаналізуємо відомі способи поглиблення нафтопереробки з точки зору хімічної взаємодії добавок до нафти із її компонентами під час дистиляції. Головна ідея такого підходу, на наш погляд, полягає в тому, що за традиційними умовами перегонки нафти не виключено часткове блокування вивільнення легких фракцій нафтопродуктів, що, у свою чергу, сприяє тому, що деякі з них залишаються у важкому кубовому залишку. Причиною такого блокування можуть бути, наприклад, процеси конденсації вуглеводнів нафти у сполуки з більшою температурою кипіння, ніж вихідні речовини. Тоді введення спеціально розроблених добавок до нафто-дисперсної системи перешкоджатиме перебігу процесів конденсації і, отже, сприятиме повнішому виходу легких вуглеводнів у цільові світлі фракції.

За умов проведення атмосферної перегонки нафти процеси конденсації особливо характерні для сульфуровмісних вуглеводнів. Сульфур – найрозповсюдженіший гетероеlement у нафтах та нафтопродуктах; його вміст може сягати до 14 % мас [11]. У нафті Сульфур зустрічається у вигляді розчиненої елементарної сірки, сульфургідрогену, меркаптанів, сульфідів, дисульфідів тощо, причому найбільша частка сульфуровмісних сполук припадає на меркаптани. Під час температурних процесів, зокрема первинної перегонки нафти, та під дією слабких окисників меркаптани здатні до реакцій утворення відповідних сульфідів і дисульфідів (реакцій конденсації у сполуки з більшою молекулярною масою, ніж вихідні речовини) [11], наприклад:



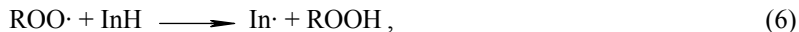
де R – вуглеводневий радикал з різною кількістю атомів Карбону.

Отже, для збільшення виходу паливних фракцій нафтоперегонки необхідно перешкоджати процесам конденсації вуглеводнів (1) і (2). Наприклад, введення речовин-антиоксидантів сповільнює процеси окиснення в системі, перешкоджаючи реакціям виду (2).

Механізм реакції окиснення нафтопродуктів пояснюється на основі теорії вирожденорозгалужених ланцюгових реакцій, у ході яких утворюються вільні радикали і гідроперокси [12], зокрема:



Тоді дія речовин-антиоксидантів полягає в сприянні обриву реакційних ланцюгів за рахунок взаємодії їх молекул з активними радикалами та утворення частинок, які не спроможні до реакцій конденсації [13]:



де In – вуглеводневий радикал антиоксиданту.

У даному дослідженні як антиоксидант, який здатен сповільнювати процес утворення дисульфідів, обрано основу Манніха (рис.1). Основа Манніха відноситься до класу просторово-ускладнених алкілфенолів, які є високоефективними інгібіторами окиснення за рахунок більшої стабільності алкілфенольного радикала порівняно з алкілним. Вибір саме цієї речовини обумовлений її високою термостабільністю, що дозволяє їй виконувати свої функції при збільшенні температури до 320°C у процесі перегонки нафти.

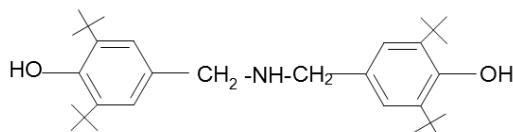


Рис. 1. Основа Манніха

Механізм дії основи Манніха на інгібування процесів конденсації показано на рис. 2 [14; 15].

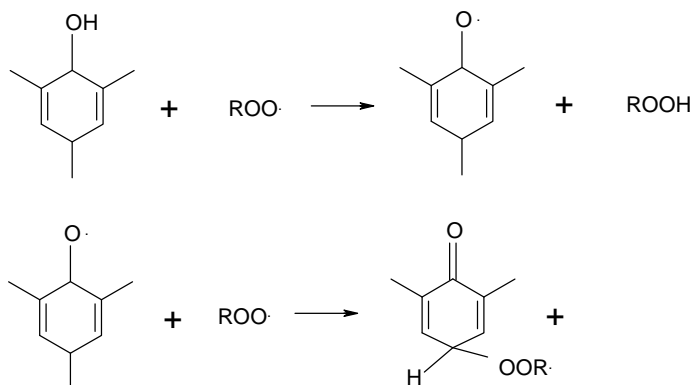
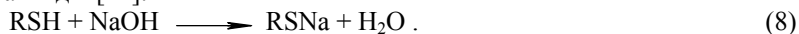


Рис. 2. Механізм інгібування активних радикалів основами Манніха

Наступним підходом, що дозволяє досягти збільшення виходу світлих фракцій нафтопереробки, є кислотно-основна взаємодія. Зокрема, меркаптани мають слабо виражені кислі властивості, а тому здатні вступати в обмінні реакції із лугами (або іншими речовинами основного характеру) з утворенням меркаптидів [11]:



Оскільки за своїми властивостями меркаптиди не спроможні вступати у реакції конденсації, то ефективність відгону цільових світлих фракцій зростатиме. Отже, для реалізації цього підходу як основну добавку до нафтової сировини було обрано триетаноламін (ТЕА). Вибір триетаноламіну зумовлений його фізико-хімічними характеристиками, відносно малою токсичністю та ін. Реакція утворення меркаптидів при додаванні до нафти триетаноламіну має вигляд:



У лабораторному дослідженні було проведено серію перегонів нафти з використанням добавок основи Манніха та триетаноламіну, а також без них за ГОСТ 2177 [16] (рис. 3).

За даною методикою визначається початок температури кипіння нафти, загальний вихід світлих фракцій, що википають до 300°C та фракційний склад (об'єм дистилатів, що сконденсувались у циліндрі 9 при температурах 100, 120, 150, 160°C і далі через кожні 20°C до 300°C).

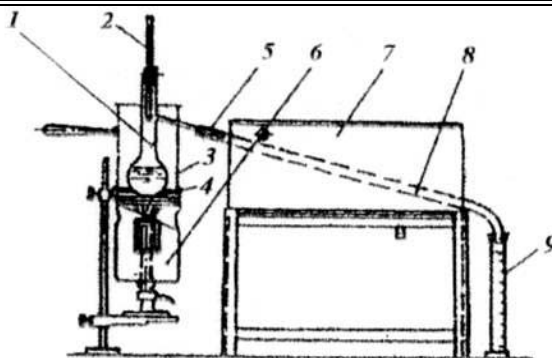


Рис. 3. Лабораторна установка для визначення фракційного складу нафти:

1 – колба; 2 – термометр; 3 – верхній кожух; 4 – прокладка; 5 – відвідна трубка;
6 – нижній кожух; 7 – холодильник; 8 – трубка холодильника;
9 – приймальний мірний циліндр)

У ході експерименту щодо визначення впливу спеціальних добавок на збільшення виходу паливних фракцій перегонку чистої нафти та з 1% об. добавок проводили до температури 370°C (дещо вище, ніж за стандартною методикою [16]). Це дозволило простежити вплив домішок в усьому діапазоні температур кипіння та визначити фракції, на які найбільше впливає введення добавок. Результати дослідження подано на рис. 4. Точність експерименту становила за температурою 1°C; за об'ємом – 0,5мл.

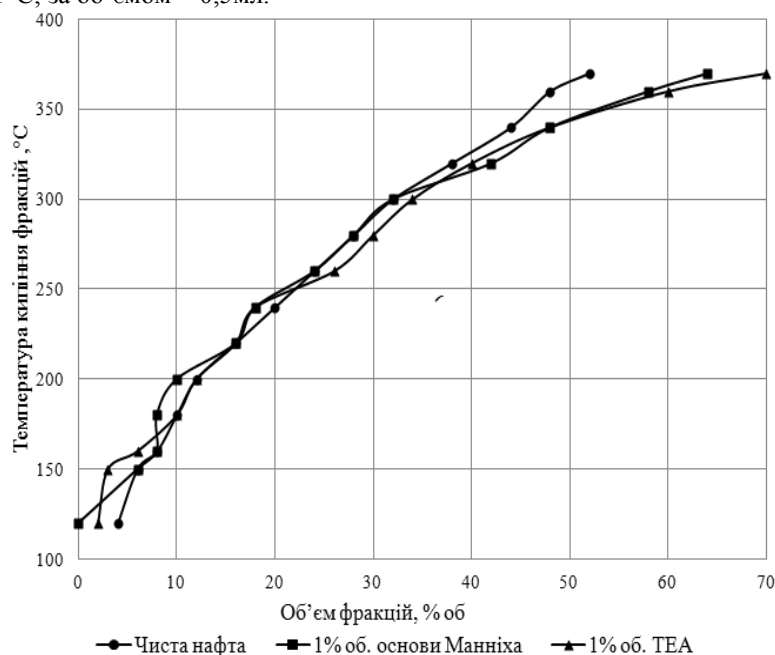


Рис. 4. Залежність виходу світлих фракцій від температури кипіння нафти

Отже, з рис. 4 випливає, що введення 1% об. основи Манніха до нафти дозволяє отримати збільшення виходу світлих фракцій нафтопродуктів на 4% (для фракцій, що википають до 320°C). Причому для такої самої концентрації триетаноламіну вихід паливних фракцій нафтопереробки збільшився лише на 2%. Однак при продовженні перегонки нафти до температури 370°C спостерігалось збільшення виходу світлих фракцій нафтопродуктів для триетаноламіну до 18%, а для основи Манніха – до 12%. Це свідчить про те, що речовини-домішки (основи Манніха, триетаноламін) працюють за різними механізмами: основа Манніха блокує реакції окиснення, а триетаноламін працює за кислотно-основним механізмом.

Висновки

Необхідність пошуку нових способів раціонального та збалансованого використання природних ресурсів зумовлює дослідження в галузі інтенсифікації процесів первинної переробки нафти. При цьому одним з найперспективніших є метод введення спеціальних добавок до нафто-

дисперсної системи з метою модифікації її фізико-хімічних властивостей.

Механізми впливу добавок різної хімічної природи є ще недостатньо дослідженими, але власні теоретичні та практичні пошуки надали змогу обрати як добавки до нафтової сировини такі речовини, як основа Манніха та триетаноламін, які, на нашу думку, спроможні вплинути на зміну властивостей нафто-дисперсної системи за механізмами сповільнення процесів окиснення та кислотно-основної взаємодії відповідно. Як наслідок, було досягнуто поглиблення процесів первинної переробки нафти та збільшення за рахунок цього частки цільових паливних нафтопродуктів. У масштабах країни це надасть змогу зберегти цінні невідновлювальні ресурси нафти та забезпечити сталий розвиток нафтопереробної галузі.

Література

1. «Российский рынок нефтепродуктов – 2010»: глубина переработки нефтяного сырья в России – 73%: Материали конференції [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.au92.ru/msg/20100921_10092105.html (12.11.12). – Назва з екрана. – Мова рос.
2. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України; Нафтопереробна промисловість України: «Державна підтримка Українського експорту» [Електронний ресурс]:[Сайт]. – Режим доступу: <http://ukrexport.gov.ua/ukr/prom/ukr/16.html> (12.11.12). – Назва з екрана. – Мова укр.
3. Братичак М. М. Технологія нафти та газу: навч. посіб. / М. М. Братичак, О. Б. Гришинин. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2002. – 180 с.
4. Сеницин С. А. Увеличение выхода светлых дистиллятов при переработке нефти: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / С. А. Сеницин. – М., 2002. – 132 с.
5. Сюняев З. И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода / З. И. Сюняев. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 88 с.
6. Глаголева О. Ф. Регулирование фазовых переходов в нефтяных системах с целью углубления переработки нефти (на примере перегонки и коксования): дис. ... доктора техн. наук: 05.17.07 / О. Ф. Глаголева. – М., 1992. – 384 с.
7. Сафиева Р. З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
8. Патент 2253498 Российская Федерация, МПК В 01 D 3/14, С 10 G 7/00. Способ увеличения выхода светлых нефтепродуктов при первичной переработке нефти на ректификационных установках/ А. М. Ильинец, В. Т. Нечаев, патентообладатель Закрытое акционерное общество «Технологии обменных резонансных взаимодействий». – № 2004109820/15; заявл. 01.04.04; опубл. 10.06.05.
9. Патент 2359991 Российская Федерация, МПК С 10 G 7/00. Способ интенсификации процесса первичной перегонки нефти/ М.С. Роголев, Р.З. Магарил; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет». – № 200811044/04; заявл. 18.03.08; опубл. 27.06.09.
10. Патент 2359992 Российская Федерация МПК С 10 G 7/00, С 10 G 9/40. Способ подготовки жидкого углеродного сырья / В.А. Золотухин; заявитель и патентообладатель В. А. Золотухин – № 2007124100/04; заявл. 26.06.07; опубл. 27.06.09.
11. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / [Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др.]; под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – [3-е изд.]. – СПб: Химия, 1995 – 448 с.
12. Hornback J. M. Organic Chemistry. Second Edition / Joseph M. Hornback, – Thomson Brooks / Cole, 2006 – 1213 p.
13. Carey F. A. Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and mechanisms. Fifth Edition / F. A. Carey, R. J. Sundberg. – Springer, 2007. – 1199 p.
14. The chemistry of phenols. Part 2 / [edited by Zvi Rappaport]. – Wiley, 2003. – 1629 p.
15. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 246 с.
16. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава. ГОСТ 2177-99. – [действует с 2001.01.01].