

А.В. Кудинов, К.В. Федотов, В.Г. Рябов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

А.В. Журавлев, В.В. Братчиков

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОВУШЕЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Приведены результаты исследований физико-химических свойств ловушечных нефтепродуктов и получаемых из них узких фракций. Рассмотрены направления использования ловушечных нефтепродуктов на производстве.

В ходе переработки нефти образуются ловушечные нефтепродукты, которые в силу присутствия в их составе различного рода примесей (металлов, непредельных соединений и др.) не могут быть переработаны совместно с сырой нефтью. В связи с этим было предложено рассмотреть использование их в качестве компонентов котельных топлив.

В качестве объекта исследования выступали различные ловушечные нефтепродукты ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» («Ловушка-1», «Ловушка-2», «Ловушка-3» и «Ловушка-4»). У данных продуктов были определены: плотность при температуре 20 °С, кинематическая вязкость при температуре 20 °С, давление насыщенных паров, содержание общей серы на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Спектроскан-S», содержание воды методом Дина–Старка, содержание хлористых солей по ГОСТ 21534–76, содержание механических примесей и разгонка ИТК по ГОСТ 11011.

Разгонку по ИТК проводили на установке В/Р 9100, с колонной, содержащей 20 теоретических тарелок при флегмовом числе 5:1. Фракции, выкипающие до 180 °С, отбирали при атмосферном давлении, до 290 °С – при давлении 10 мм рт.ст., до 360 °С – при 2 мм рт.ст. Выход масляных фракций, выкипающих в пределах 360–500 °С, определяли по методу ASTM D 5236 при остаточном давлении 0,3 мм рт.ст.

Физико-химические характеристики ловушечных нефтепродуктов (табл. 1) показывают, что содержание серы в ловушечных нефтепродуктах колеблется от 0,21 мас. % («Ловушка-1») до 0,97 мас. % («Ловушка-2»). При этом следует отметить, что испытание на медную пластинку не выдержали такие продукты, как «Ловушка-3» и «Ловушка-4», что говорит о наличии в них сероводорода и (или) свободной серы.

Таблица 1

Физико-химические характеристики ловушечных нефтепродуктов

Наименование показателя	Значения показателя для ловушечных нефтепродуктов			
	«Ловушка-1»	«Ловушка-2»	«Ловушка-3»	«Ловушка-4»
Дата отбора	25.01.2010 г.			
Плотность при температуре 20 °С, г/см ³	0,7785	0,8530	0,8035	0,8343
Вязкость кинематическая при температуре 20 °С, мм ² /с	1,05	5,19	1,95	–
Содержание воды, мас. %	Отс.	Следы	Отс.	7,4
Давление насыщенных паров при температуре 38 °С, кПа	7,06	8,63	7,06	7,45
Содержание общей серы, мас. %	0,21	0,97	0,83	0,84
Испытание на медную пластинку	Выдерживает	Выдерживает	Не выдерживает	Не выдерживает
Содержание хлористых солей, мг/л	11,68	51,37	2,92	0,06
Содержание мех. примесей, мас. %	Отс.	Отс.	Отс.	0,19

Ловушечный нефтепродукт «Ловушка-4» содержит 7,4 мас. % воды и 0,19 мас. % механических примесей.

На основании данных, полученных при разгонке по ИТК, определены потенциальные выходы фракций из ловушечных нефтепродуктов (табл. 2).

Наибольшее количество светлых фракций содержится в продукте «Ловушка-1», так содержание бензиновых фракций (нк–180 °С) в нем составляет 69,66 мас. %, керосиновых фракций – (130–260 °С) 56,61 мас. % и дизельных (180–360 °С) 23,27 мас. % (до температуры 280 °С). Количество бензиновых фракций в ловушечном нефтепродукте «Ловушка-3»

составляет 43,89 мас. %, керосиновых фракций – 42,83 мас. %, а содержание дизельных фракций равно 39,62 мас. %. Ловушечные нефтепродукты «Ловушка-2» и «Ловушка-4» характеризуются более высокой температурой начала кипения (нк) (100 и 112 °С) и большим количеством дизельных фракций (74,59 и 60,45 мас. % соответственно). Масса фракции при 360–500 °С в «Ловушке-2» составила 16,01 мас. %; в «Ловушке-3» – 10 мас. %; в «Ловушке-4» – 10,55 мас. %. При этом температура конца кипения (кк) масляной фракции, полученной из нефтепродукта «Ловушка-2», равна 410 °С.

Таблица 2

Выход фракций, полученных из ловушечных нефтепродуктов

Пределы выкипания, °С	Выход фракций, мас. %			
	«Ловушка-1»	«Ловушка-2»	«Ловушка-3»	«Ловушка-4»
нк–180	69,66	7,09	43,89	21,83
130–260	56,61	41,01	42,83	65,72
180–360	23,27*	74,59	39,62	60,45
360–500	–	16,01***	10,00	10,55
Остаток	6,5**	1,81	5,75	6,43

* Температура конца кипения 280 °С.

** 280 °С – кк.

*** Температура конца кипения 410 °С.

Также следует отметить, что фракции, полученные из ловушечных нефтепродуктов, имеют более интенсивную окраску, чем выделенные из нефтей, в особенности это касается дизельных и масляных фракций. Так, дизельные фракции, выделенные из «Ловушки-4», имеют желтую окраску, а из «Ловушки-2» и «Ловушки-3» – коричневую. Масляные фракции ловушек имеют темно-коричневый («Ловушка-3» и «Ловушка-4») и черный цвет («Ловушка-2»).

У полученных при разгонке фракций определяли плотность, содержание серы и йодное число (по ГОСТ 2070 метод А). Результаты анализов приведены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, бензиновые фракции, выделенные из ловушечных нефтепродуктов «Ловушка-2» и «Ловушка-4», отличаются большей плотностью, что связано с более узким их фракционным составом (температура начала кипения 100 и 112 °С соответственно). У остальных фракций различия в плотности не столь значительны.

Таблица 3

Свойства фракций, полученных из ловушечных нефтепродуктов

Пределы выкипания, °С	Значения показателя для ловушечных нефтепродуктов			
	«Ловушка-1»	«Ловушка-2»	«Ловушка-3»	«Ловушка-4»
Плотность при температуре 20 °С, г/см ³				
нк-180	0,7569	0,7823	0,7386	0,7740
130-260	0,7936	0,8314	0,8019	0,7972
180-360	0,8173	0,8545	0,8367	0,8223
360-500	–	0,8772	0,8810*	0,8808*
Содержание серы, мас. %				
Нк-180	0,03	0,45	0,18	0,08
130-260	0,13	0,74	0,54	0,20
180-360	0,34	0,77	0,83	0,46
360-500	–	0,76	1,57	1,45
Остаток	1,56**	2,49	2,59	2,72
Йодное число, г/100 г				
нк-180	2,9	–	5,2	2,5
130-260	0,9	0	3,0	1,2
180-360	1,4	1,73	3,0	1,2

* При температуре 50 °С.

** Для фракции 280 °С – кк.

Нефтяные фракции, выделенные из ловушечных нефтепродуктов («Ловушка-1», «Ловушка-3» и «Ловушка-4»), имеют более высокие йодные числа (от 0,9 до 5,2 г йода на 100 г нефтепродукта), что указывает на присутствие в них достаточных количеств непредельных соединений.

Анализ на содержание в полученных фракциях металлов (проводился на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ОРТИМА 5300DV») показал, что для фракций, полученных из данных образцов, содержание металлов в целом невелико (табл. 4). Наибольшее количество их наблюдается в тяжелых фракциях. Так, например, во фракции 360–500 °С, выделенной из «Ловушки-2», суммарное содержание тяжелых металлов составило 2,6619 мг/кг, во фракции 280 °С – кк, полученной из продукта «Ловушка-1», – 31,4573 мг/кг. В то же время следует отметить, что количество металлов в ловушечных нефтепродуктах величина не постоянная и может колебаться в достаточно широких пределах.

Требования по содержанию металлов в сырье установок следующие: изомеризация – As не более 10 ppb, Pb не более 10 ppb; риформинг – As не более 1 ppb, Pb не более 10 ppb, Si не более 0,1 ppm; каталитический крекинг – Na не более 1 ppm, V не более 1 ppm, Ni не более 1 ppm; гидрокрекинг – V не более 4,4 ppm, Ni не более 1,6 ppm; гидродепарафинизации – тяжелых металлов не более 1 ppm.

Содержание металлов в нефтяных фракциях,
выделенных из ловушечных нефтепродуктов*

Пределы выкипания, °С	Содержание элементов, мг/кг					
	As	Na	Pb	V	Ni	Fe
«Ловушка-1»						
нк-180	–	–	–	–	–	–
130–260	0,0945	0,5575	0,169	0,0700	–	–
180–280	–	–	–	–	–	–
280–кк	8,9515	0,3171	6,326	2,9235	1,761	11,4953
«Ловушка-2»						
нк-180	–	–	–	–	–	–
130–260	–	0,0419	–	–	–	–
180–360	–	–	–	–	–	–
360–410	–	0,4039	–	2,6619	–	–
«Ловушка-3»						
нк-180	–	–	–	–	–	–
130–260	–	0,2320	–	0,0350	–	–
180–360	–	–	–	–	0,066	–
360–500	–	0,4086	–	–	–	–
«Ловушка-4»						
нк-180	–	–	–	–	–	–
130–260	–	0,2070	–	–	–	–
180–360	–	–	–	–	–	–
360–500	–	0,5235	0,179	0,0186	–	–

* Прочерк означает либо отсутствие данного металла в пробе, либо его содержание меньше пределов обнаружения метода.

Таким образом, вовлечение в совместную переработку с нефтью ловушечных нефтепродуктов на установках АВТ ограничивается наличием в ловушечных нефтепродуктах воды, механических примесей, содержанием непредельных соединений и металлов, которые могут меняться в достаточно широких пределах.

Одним из направлений использования ловушечных нефтепродуктов может служить их вовлечение в состав тяжелых топлив, например мазутов. При вовлечении исследованных ловушечных нефтепродуктов в состав топочных мазутов в первую очередь следует учитывать изменение температуры вспышки, которая при добавлении более легких нефтепродуктов будет снижаться. Поэтому нами предварительно были проведены эксперименты по изучению влияния концентрации ловушечных нефтепродуктов на температуру вспышки в открытом тигле

топочного мазута марки М-100 (отобранного 27.04.2010 г.), с целью установления максимально возможного их количества в составе мазута. Результаты исследований представлены на рисунке.

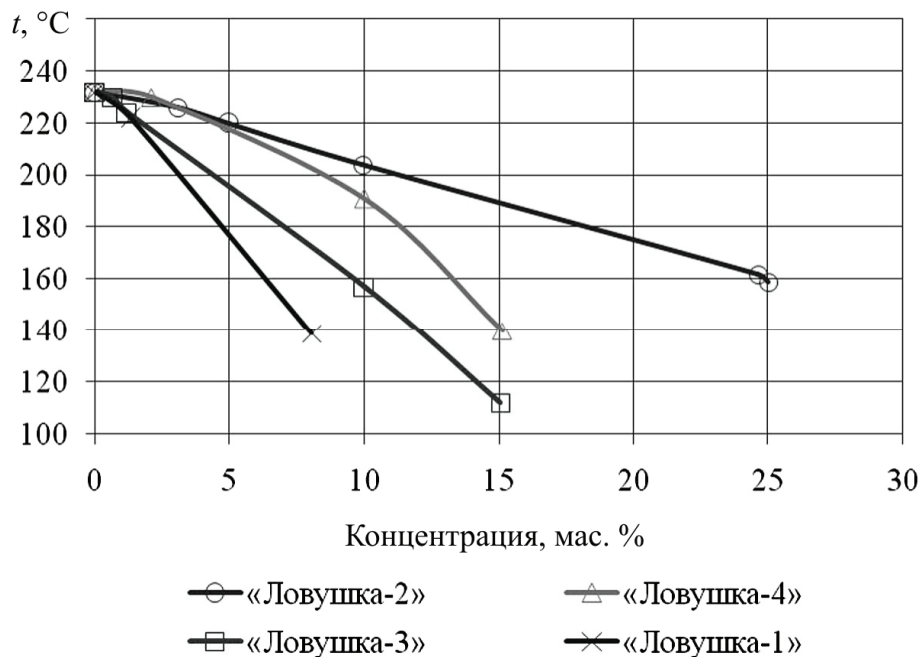


Рис. Влияние концентрации ловушечных нефтепродуктов на температуру вспышки мазута марки М-100

Как видно из полученных данных, вовлечение ловушечных нефтепродуктов в состав мазута марки М-100 возможно до концентрации 25 мас. % для продукта «Ловушка-2», 15 мас. % для продуктов «Ловушка-3» и «Ловушка-4» и 8 мас. % для продукта «Ловушка-1» без снижения температуры вспышки ниже требований ГОСТ 10585 (110 °С). Температура вспышки исходного мазута составляла 232 °С.

Исследование изменения других свойств мазута при вовлечении в их состав ловушечных нефтепродуктов проводили при концентрациях ловушек, близких к максимальным, с запасом по температуре вспышки: 25 мас. % в случае продукта «Ловушка-2», 10 мас. % в случае продуктов «Ловушка-3» и «Ловушки-4» и 8 мас. % в случае продукта «Ловушка-1». При этом присутствие «Ловушка-4» ограничивалось еще и содержанием воды. Результаты экспериментов приведены в табл. 5.

Как видно из полученных данных, практически все свойства мазута улучшаются за исключением содержания воды и механических примесей при добавлении «Ловушки-4», но тем не менее значения этих показателей также соответствуют требованиям ГОСТ.

Таблица 5

**Физико-химические показатели смесей мазута марки М-100
с ловушечными нефтепродуктами**

Наименование показателя	Исходный мазут марки М-100	Наименование и концентрация ловушечного нефтепродукта в смеси с мазутом марки М-100				Требования ГОСТ 10585 для марки М-100	Требования ГОСТ 10585 для марки М-40
		«Ловушка-1» 8 мас. %	«Ловушка-2» 25 мас. %	«Ловушка-3» 10 мас. %	«Ловушка-4» 10 мас. %		
Температура вспышки, °С	232	139	159	157	191	Не ниже 110	Не ниже 90
Вязкость условная при температуре 100 °С, °ВУ	6,1	3,3	2,0	3,2	3,8	Не более 6,8	–
Вязкость условная при температуре 80 °С, °ВУ	–	5,6	3,1	6,4	6,6	–	Не более 8,0
Содержание воды, мас. %	Следы	Следы	Следы	Следы	0,7	Не более 1,0	Не более 1,0
Температура застывания, °С	+18	+8	–1	+10	+8	Не выше +25	Не выше +10
Содержание серы, мас. %	2,0	1,9	1,7	1,9	1,9	Не более 2,5 (для мазута вида V)	Не более 2,5 (для мазута вида V)
Зольность, мас. %	0,07	0,06	0,08	0,05	0,09	Не более 0,14	Не более 0,12
Содержание механических примесей, мас. %	0,08	0,07	0,06	0,07	0,10	Не более 1,0	Не более 0,5

Кроме того, следует отметить, что введение в состав мазута ловушечных нефтепродуктов в данных концентрациях позволяет перевести исходный мазут из марки М-100 в более востребованную марку М-40.

На основании исследований, выполненных с 3.08.2010 г. по 17.08.2010 г. в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», проведен опытно-промышленный пробег по вовлечению ловушечного нефтепродукта в товарный мазут М-100 и топливо для технологических установок. Результаты пробега представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Показатели качества товарного мазута М-100,
полученного при вовлечении ловушечного нефтепродукта

Показатель	Значение показателя	Нормы для мазута М-100
Дата	15.07.2010	
Содержание ловушечного нефтепродукта, мас. %	2,89	–
Плотность, г/см ³	0,935	Не норм.
Температура вспышки в открытом тигле, °С	144	Не ниже 110
Вязкость кинематическая при температуре 100 °С, мм ² /с	15,097	Не норм.
Массовая доля серы, мас. %	1,9	Не более 2,5
Содержание воды, мас. %	0,03	Не более 1,0
Температура застывания, °С	+7	Не выше +25
Содержание механических примесей, мас. %	0,015	Не более 1,0

Таблица 7

Показатели качества жидкого технологического топлива,
полученного при вовлечении ловушечного нефтепродукта*

Показатель	Значение показателя						Нормы для топлива
	3.08.10	4.08.10	4.08.10	7.08.10	9.08.10	17.08.10	
Дата	3.08.10	4.08.10	4.08.10	7.08.10	9.08.10	17.08.10	–
Содержание ловушечного нефтепродукта, мас. %	10,6	9,8	12,7	15,2	16,1	10,3	–
Плотность, г/см ³	0,962	0,933	0,950	0,906	0,957	0,908	Не норм.
Температура вспышки в открытом тигле, °С	149	136	145	124	170	136	Не ниже 80
Вязкость условная при температуре 80 °С, °ВУ	–	2,9	3,2	1,6	–	–	Не норм.
Вязкость кинематическая при температуре 80 °С, мм ² /с	34,63	–	–	–	25,6	–	Не более 40
Содержание воды, мас. %	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	0,03	Следы
Содержание механических примесей, мас. %	0,0358	–	–	–	0,0150	0,1	Не более 0,5
Зольность, мас. %	–	–	–	–	0,04	0,02	Не норм.

*Прочерк означает, что данное свойство не определялось.

Результаты опытно-промышленного пробега по вовлечению ловушечного нефтепродукта, близкого по составу и свойствам «Ловушке-1», в товарный мазут М-100 и топливо для технологических установок подтвердили целесообразность использования ловушечных нефтепродуктов в составе тяжелых топлив.

Получено 2.06.2011