

## НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПОРОДЫ КАК НЕТРАДИЦИОННЫЙ ВИД УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

<sup>1</sup>Е.К. Онгарбаев, <sup>1</sup>Е.И. Иманбаев, <sup>1</sup>Е. Тилеуберди, <sup>2</sup>З.А. Мансуров, <sup>2</sup>Б.К. Тулеутаев,  
<sup>3</sup>Е.Б. Кривцов, <sup>3</sup>А.К. Головки

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

### Аннотация

В работе представлены результаты извлечения природных битумов из нефтебитуминозных пород различными методами и сравнены их составы. Также проведен термokatалитический крекинг природных битумов различными способами.

Одним из развивающихся направлений в нефтепереработке является переработка нефтебитуминозных пород. Нефтебитуминозные породы следует рассматривать как источник природных битумов – перспективного углеводородного сырья. Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой природных битумов, является высокое содержание в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. Создание способов глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей и природных битумов позволит решить основную проблему переработки тяжелого углеводородного сырья и сократит дефицит углеводородного топлива в будущем.

Цель работы - разработка и испытание способов извлечения и переработки природных битумов Казахстана.

В качестве объектов исследования были взяты образцы нефтебитуминозных пород месторождений Мунайлы Мола и Беке. Извлечение природного битума НБП осуществлялось экстракционным, термическим и сверхкритическим флюидным способами.

Экстракция природного битума проводилась в аппарате Сокслета, растворитель – бензол или хлороформ. Количество экстрагированного природного битума из нефтебитуминозной породы месторождения Беке составляет 12 %, а месторождения Мунайлы Мола – 16 % мас.

Органические части нефтебитуминозных пород по плотности относятся к тяжелым нефтям. Содержания серы в органической части обеих породах почти одинаковые 1,5 и 1,42 % мас. Обе природные битумы характеризуются низким содержанием фракций, выкипающих до 200 и 350 °С. В органической части содержится много твердых парафинов и смол (> 40 %).

Извлечение природного битума термическим способом проводилось на установке периодического действия при температуре 450-560 °С. Различные методы извлечения битумов дают продукт различной консистенции. При холодной экстракции бензолом в аппарате Сокслета НБП месторождения Беке, выделяется органическая фаза смолянистой консистенции плотностью 1,112 г/см<sup>3</sup>, а при термоизвлечении - синтетическая нефть плотностью 0,850 г/см<sup>3</sup>.

VIII Международный симпозиум  
«Горение и плазмохимия»  
Международная научно-техническая конференция  
«Энергоэффективность-2015»

---

В таблице 1 приведены фракционные составы природного битума месторождения Беке, извлеченного методами экстракции и термической переработки [1]. Результаты показали, что основную часть природного битума составляют фракция, кипящая от 240 до 350 °С и фракция, выкипающая выше 350 °С.

Сравнительный анализ данных показывает, что фракционный состав природного битума меняется при термоконтактном способе, увеличивается количество низкокипящих фракций с 8,9 % по методу экстракции до 19,6 % по термоконтактному способу. Количество фракции, выкипающей при 180-250 °С увеличивается в 2 раза, а фракция, выкипающая при 250-320 °С с 35 до 43 %, но уменьшается количество фракций свыше 350 °С с 34,5 до 13,4 %. Это говорит о том, что при термоконтактном способе извлечения органической части НБП происходит деструкция первоначальной структуры битуминозной части.

Таблица 1 – Фракционный состав природного битума месторождения Беке, полученного экстракционным и термическим методами

Фракционный состав, мас. %:	Экстракция	Термопереработка
Н.к. – 180 °С	8,9	19,6
180-250 °С	13,6	24,0
250-350 °С	35,0	43,0
350- к.к.	34,5	13,4

В таблице 2 представлен фракционный состав природного битума месторождения Мунайлы Мола после экстракции и термоконтактной переработки. Природный битум НБП месторождения Мунайлы Мола характеризуется низким выходом легких фракций, фракции, выкипающие до 180 °С, отсутствуют. Содержание фракции, выкипающей от 180 до 350 °С тоже невелико (2,4 мас. %). В связи с низким содержанием бензиновых и керосиновых фракций, органическую часть НБП целесообразно использовать для получения битумов.

Таблица 2 – Фракционный состав природного битума месторождения Мунайлы Мола, полученного экстракционным и термическим методами

Фракционный состав, мас. %:	Экстракция	Термопереработка
Н.к. – 180 °С	-	6,1
180-250 °С	1,4	15,1
250-350 °С	1,0	46,0
350- к.к.	97,6	28,8

Также проведено извлечение природного битума месторождения Беке методом СКФ экстракции гексаном и изопропанолом. При этом выход природного битума составил 65-70 мас. %. Был определен фракционный состав природного битума (таблица 3), полученные данные были сравнены с природным битумом, извлеченным методом обычной экстракции. Как видно из таблицы, температура начала кипения битума, извлеченного СКФ экстракцией значительно ниже, чем битум, извлеченный обычной экстракцией. При этом наблюдается увеличение выхода фракции, выкипающей в интервале 200-360 °С. Это объясняется протеканием процесса деструкции высокомолекулярных структур (смола, асфальтены) при проведении СКФ экстракции.

VIII Международный симпозиум  
«Горение и плазмохимия»  
Международная научно-техническая конференция  
«Энергоэффективность-2015»

Таблица 3 – Фракционный состав битума, извлеченный методом СКФ экстракции и обычной экстракцией

Способ извлечения	Фракционный состав, мас. %			
	T <sub>пл.</sub> , °С	н.к. - 200°С	200-360°С	>360°С
Обычная экстракция	116,8	5,1	7,4	74,7
Экстракция СКФ-изопропанолом	80	2,9	38,7	58,4
Экстракция СКФ-гексаном	77	1,8	25,2	73

Далее проведен термokatалитический крекинг природных битумов Казахстана в различных условиях и установлены групповой и фракционный составы продуктов крекинга [2]. Установлено, что термообработка битума месторождения Беке приводит к ухудшению фракционного и вещественного состава жидких продуктов крекинга, а качество продуктов крекинга битума Мунайлы Мола – наоборот улучшается (увеличивается количество масел, в три раза увеличивается количество бензиновых фракций и на 10 % мас. дизельных). В обоих случаях отмечено снижение содержания смол и значительное коксообразование.

В качестве инициатора крекинга битумов использовались узкие фракции магнитных микросфер, выделенных из золы уноса от сжигания углей на ТЭЦ комплексом процессов сепарации, гидродинамической и гранулометрической классификации. Добавка микросфер в качестве инициатора процесса крекинга битумов привела к увеличению коксообразования, уменьшению количества масел и снижению температуры начала кипения жидких продуктов (по сравнению с составом продуктов термкрекинга).

Общее содержание дистиллятных фракций (НК-360) в составе продуктов крекинга битумов с добавкой микросфер практически не отличается от исходных значений, с увеличением количества бензиновых фракций на 2-5 мас. %. Количество масел увеличивается на 3 и 6 мас. % соответственно.

Один из методов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смолисто-асфальтовых компонентов битумов в целевые продукты и, как следствие, увеличить выход дистиллятных фракций в процессе крекинга – добавка радикалообразующих компонентов, которые являются инициаторами радикально-цепных процессов низкотемпературного крекинга. В качестве радикалообразующей добавки использовали ди-третбутилпероксид. Присутствие радикалообразующей добавки снижает коксообразование при крекинге битумов (месторождения Беке – на 2.3 %, Мунайлы Мола – на 15.3 мас. %) по сравнению с продуктами термкрекинга. Содержание дистиллятных фракций в продуктах иницированного крекинга битума месторождения Беке минимально, вероятно ди-третбутилпероксид в большей степени иницирует реакции конденсации компонентов битума. В составе жидких продуктов иницированного крекинга битума Мунайлы Мола преобладают масла (более 67 % мас.). Количество фракций НК-360 в продуктах иницированного крекинга битума Мунайлы Мола больше, чем содержание в исходном битуме и продуктах крекинга с микросферами, но меньше, чем при термкрекинге битума. Следует отметить, что снижение коксообразования привело к увеличению на 20 мас. % содержания остаточных фракций (> 360°С), являющихся сырьем для получения газойлей и масляных дистиллятов.

Еще одним способом интенсификации реакций деструкции смолисто-асфальтовых компонентов является предварительное озонирование битума. Предварительная обработка битума месторождения Мунайлы Мола озоном (6 г/кг битума) с последующим крекингом приводит к существенному уменьшению коксообразования, получению значительных количеств жидких продуктов крекинга (более 97 %) с меньшим содержанием смол (на 20.5 %

VIII Международный симпозиум  
«Горение и плазмохимия»  
Международная научно-техническая конференция  
«Энергоэффективность-2015»

---

мас.). Выход дистиллятных фракций не уступает таковому в продуктах термкрекинга битума, а содержание остаточных фракций – превышает на 25 % мас.

#### **Литература**

1. Ongarbaev Ye., Tileuberdi Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Sultanov F., Behrendt F. Extraction and Thermal Processing of Beke Oil Sands // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vols. 1025-1026. – P. 60-63.

2. Ongarbayev Ye., Golovko A., Krivtsov E., Tileuberdi E., Imanbayev Ye., Tuleutayev B., Mansurov Z. Thermocatalytic cracking of Kazakhstans' natural bitumen // *Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Seria Chemia*. – 2014. – V. LIX, No. 4. – P. 57-64.

#### **Abstract**

The results of the extraction of natural bitumen from oil sands by various methods are presented and their compositions are compared. Thermocatalytic cracking of natural bitumens by different methods are carried out.