

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

### АННОТАЦИЯ

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований термической стойкости высоковязкой нефти различных месторождений и разнообразной по химическому составу. Приводится уравнение для прогнозирования температуры начала термического разложения природных углеводородов. Даются пояснения о возможном механизме термического крекинга высоковязкой нефти и нефтяных остатков.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Глубина переработки природных углеводородов всегда оставалась проблемой актуальной. При этом возникают вопросы, связанные с тепло- и массопереносом, а также с механической и термической устойчивостью углеводородов в области высоких температур. Особо эти вопросы касаются тяжелой высоковязкой нефти (ВВН) и нефтяных остатков.

При исследовании нефти в области высоких температур необходимо исключать или учитывать необратимые явления, связанные с ее термическим разложением [1]. Поэтому в рамках комплексных теплофизических исследований была проведена работа по изучению термической стойкости ВВН.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из существующих методов определения температуры начала разложения был выбран метод изменения давления насыщенных паров (ДНП) над жидкостью [2]. Для измерения ДНП нефти при различных температурах был выбран статический метод. Основным элементом экспериментальной установки является пьезометр, представляющий собой полый цилиндр объемом 240 см<sup>3</sup>, изготовленный из стали IX18N9T, который помещен в электрическую печь-термостат.

Исследуемая жидкость подавалась в пьезометр после его вакуумирования. Для дозировки соотношения жидкой и паровой фаз в пьезометре использовался специальный мерный стакан. Температура в пьезометре измерялась ртутными термометрами с ценой деления 0,1 °С.

ДНП жидкостей измерялось с помощью блока манометров, включающего в себя образцовый вакуумметр и три образцовых манометра, класса точности 0,16. Манометры имели различные диапазоны измерения, что позволяло охватить весь диапазон изменения давления в пьезометре.

Передача давления от пьезометра к блоку измерения давления производилось через разделительный сосуд, в котором разделителем служил мягкий полиэтиленовый сильфон. Манометры, вакуумметр и сильфон заполнялись дегазированным вакуумным маслом. Для контроля работы манометров использовался грузопоршневой манометр МП-600, класса точности 0,05.

Для термостатирования пьезометра с исследуемой жидкостью была изготовлена специальная печь-термостат. Печь представляла собой латунный блок с наружными нагревателями. Для исключения градиента температуры по длине латунного блока по торцам помещались дополнительные охранные нагреватели. Датчиком температуры в термостате служил платиновый термометр сопротивления типа ТСП-5071. Погрешность регулирования температуры в печи-термостате не превышала 0,05 °С.

Работоспособность описанной выше установки проверялась на опытах с водой. Результаты опытов соответствовали справочным данным о ДНП воды [3] в пределах погрешности эксперимента  $\pm 2...5\%$ .

Первые опыты по исследованию ДНП нефтей показали, что в ней содержатся растворенные газы и вода, которые существенно влияют на величину ДНП. Поэтому перед началом исследований образцы нефти дегазировали и дополнительно обезвоживали. Это достигалось вакуумированием нефти в специальной емкости при низких температурах и последующем нагревании их при атмосферном давлении до температуры 200 °С.

При заполнении нефти в установку с помощью мерного стакана добивались соотношения объемов жидкой  $V_{ж}$  и паровой  $V_{п}$  фаз нефти в пьезометре. Таким образом, задавалось число  $\varphi = V_{п}/V_{ж}$ . Заполнение пьезометра нефтью проводилось под вакуумом.

Исследованию термической стойкости подверглись ВВН месторождений России и Казахстана. Всего исследовались 12 образцов нефти различных скважин (соответственно и различных по химическому составу) указанных месторождений. Физико-химические свойства исследуемой нефти приведены в [1].

Измерения ДНП начинались в области низких температур (~50 °С). В качестве примера на рис. 1 приведены политермы ДНП нефти участка Ново-Кипячий (Скв. № 688, месторождения Зыбза-Глубокий Яр) в зависимости от температуры и соотношения  $\varphi$ . Аналогичные политермы наблюдались и для другой исследуемой нефти.

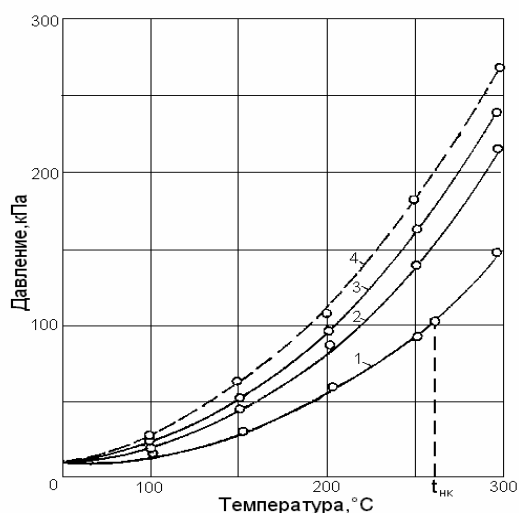


Рис. 1. Зависимость ДНП нефти месторождения Зыбза-Глубокий Яр (участок Ново-Кипячий) от температуры при различных  $\varphi = V_n/V_{ж}$ : 1 —  $\varphi=2,0$ ; 2 —  $\varphi = 1,0$ ; 3 —  $\varphi = 0,5$ ; 4 —  $\varphi = 0$

### 3. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Анализ экспериментальных данных политерм ДНП показал, что они описываются с погрешностью  $\pm 6,7\%$  уравнением вида:

$$\lg p_{s,\varphi} = A - B/T, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  — константы в заданном интервале температур;  $T$  — температура, К.

Для всех нефтей величина  $B \cong 1080$ , а величина  $A$  зависит от числа  $\varphi$ . Истинное значение ДНП  $p_{s,0}$  соответствует значению  $\varphi = 0$ , т.е. при  $V_n = 0$ . Значение  $p_{s,0}$  определялось экстраполяцией изотерм  $p_{s,0} = f(\varphi)$  до  $\varphi = 0$  в координатах  $p_s - \varphi$  (рис. 2). При этом изотермы описываются со средней погрешностью  $\pm 3,6\%$  уравнением вида [21]:

$$p_{s,\varphi} = p_{s,0}(1 - C\varphi), \quad (2)$$

где  $p_{s,\varphi}$  — ДНП нефтей при различных значениях  $\varphi$ ;

$p_{s,0}$  — истинное значение ДНП нефти при  $\varphi = 0$ ;

$C = 0,23$  — постоянная для исследованных образцов нефти.

Результаты опытов показали, что температура начала кипения  $t_{нк}$ , полученная стандартной разгонкой нефти, соответствует температуре начала кипения на линии насыщения при  $\varphi = 2$ , т.е. ДНП при этих параметрах равно  $p_{s,\varphi=2} = 101,3 \pm 12$  кПа. Это дает возможность по формулам (1) и (2) рассчитывать ДНП при различных значениях  $t$  и  $\varphi$ .

Проведенные исследования показали, что термическое разложение нефти наблюдается в области температур выше  $300^\circ\text{C}$ . Это фиксировалось изменением ДНП в зависимости от времени термостатирования при различных значениях  $\varphi$ .

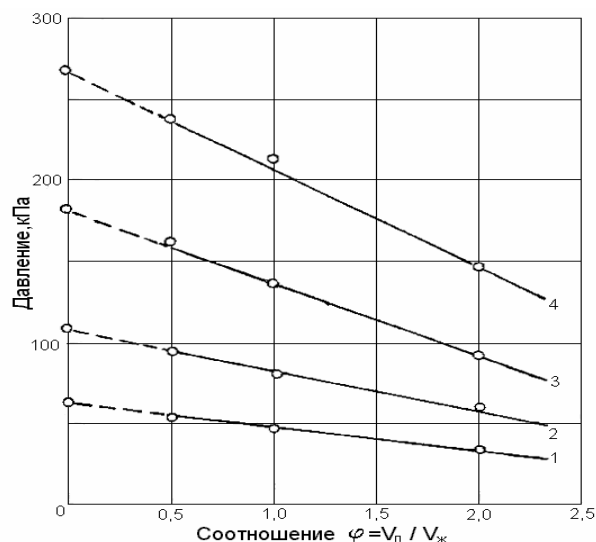


Рис. 2. Зависимости ДНП нефти месторождения Зыбза-Глубокий Яр (Скв. №688) от соотношения объёмов паровой и жидкой фаз ( $\varphi$ ) при различных температурах: 1 —  $150^\circ\text{C}$ ; 2 —  $200^\circ\text{C}$ ; 3 —  $250^\circ\text{C}$ ; 4 —  $300^\circ\text{C}$

На рис. 3 представлен график изменения давления в пьезометре в зависимости от времени термостатирования  $\tau$  при  $\varphi = 2$  и различных температурах для нефти участка Ново-Кипячий. Из графика видно, что это изменение ДНП носит линейный характер. Причем скорость изменения давления  $K_p = dp/dt$  существенно зависит от температуры и описывается со средней погрешностью  $\pm 7,2\%$  уравнением вида:

$$K_p = Ce^{-D/T} - 1, \quad (3)$$

где  $C$  и  $D$  — константы для данной нефти при различных  $\varphi$ ;  $T$  — температура опыта, К.

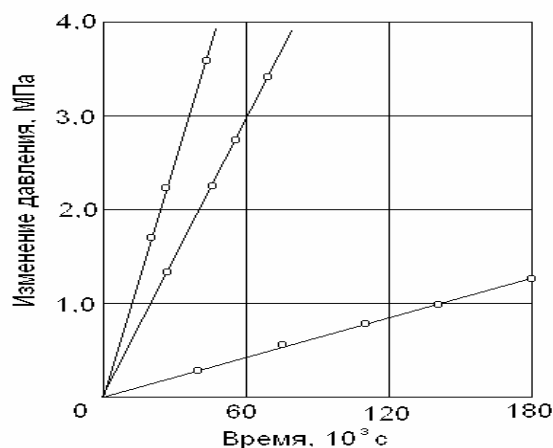


Рис. 3. Зависимости ДНП нефти месторождения Зыбза-Глубокий Яр (участок Ново-Кипячий) от времени при  $\varphi = 2$ : 1 —  $344^\circ\text{C}$ , 2 —  $368^\circ\text{C}$ , 3 —  $400^\circ\text{C}$

На рис. 4 представлены экспериментальные данные скорости изменения ДНП нефти в координатах  $\ln(K_p + 1) - 100/T$ .

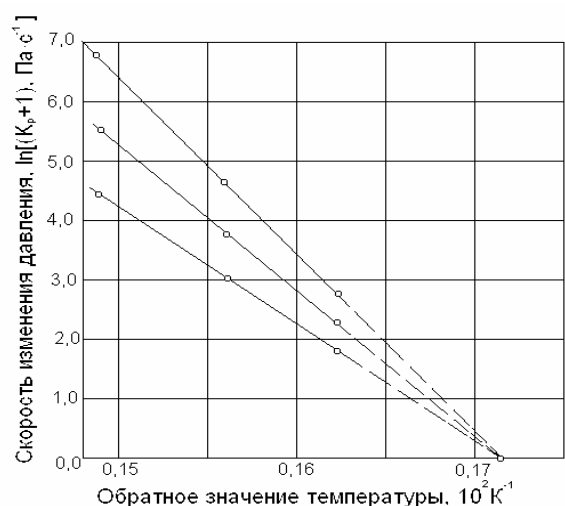


Рис. 4. Зависимость скорости изменения давления в пьезометре от температуры нефти месторождения Зыбза–Глубокий Яр (участок Ново–Кипячий) при различных  $\varphi$ : 1 —  $\varphi = 2$ ; 2 —  $\varphi = 1$ ; 3 —  $\varphi = 0,5$

#### 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Изменение давления при высоких температурах связано с образованием низкокипящих веществ, что является результатом термического разложения (пиролиза нефти). Поэтому скорость термического разложения пропорциональна скорости изменения ДНП органических жидкостей [2]. Следует также отметить, что при термическом разложении образуются и высококипящие компоненты. Это подтверждается из анализа исследуемой нефти после термического воздействия на них [5].

Таким образом, при  $K_p \rightarrow 0$  мы приближаемся к температуре начала термического разложения нефти ( $t_{нр}$ ). Экстраполируя графически величину  $\ln(K_p + 1)$  до нуля, т.е. до пересечения её с осью температуры, находим в точке пересечения  $t_{нр}$  (рис. 4).

Найденные таким образом значения  $t_{нр}$  всей нефти приведены ниже в таблице. Погрешность определения  $t_{нр}$  оценивается в  $\pm 3$  °С.

При анализе описанных опытов выявлена следующая тенденция: чем тяжелее нефть, тем ниже температура  $t_{нр}$ . Это показано на графике рис. 5, где представлена зависимость  $t_{нр}$  от плотности нефти  $\rho_{20}$ . При термической переработке обнаруживается тенденция возникновения изомеров. Именно в связи с этой эмпирически установленной тенденцией можно предположить, что в процессах термической переработки нефтей в первую очередь происходят разрывы внешних межмолекулярных Н-связей макромолекул, обладающих большими плотностями. Этим объясняется экспериментальный факт температуры разложения нефти по мере увеличения их плотностей в самом начале их термического разложения.

Таблица. Значение температур начала разложения ВВН

Месторождение нефти		$t_{нр}$ , °С
Зыбза–Глубокий Яр:	Скв. № 688	314
	Скв. № 304	289
	Скв. № 849	294
Ахтырско–Бугундырское: Скв. № 19		286
Кенкияк:	Скв. № 188	337
	Скв. № 603	341
	Скв. № 472	335
Каражанбас:	Скв. № 2	322
	Скв. № 6	324
Усинское:	Скв. № 1078	283
Гремихинское :	Скв. № 895	344
Русское:	Скв. № 12	322

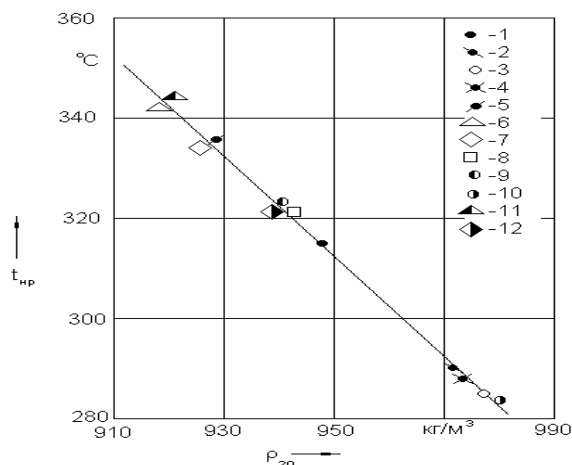


Рис. 5. Зависимость начала термического разложения от плотности ВВН: месторождение нефти: 1–3 – Зыбза–Глубокий Яр (Скв. № 688, № 304 и № 849 соответственно); 4 – Ахтырско–Бугундырское; 5–7 Кенкияк (Скв. № 188, № 603 и № 472 соответственно); 8–9 – Каражанбас (Скв. № 2 и № 6 соответственно); 10 – Усинское (Скв. № 1078); 11 – Гремихинское (Скв. № 885); 12 – Русское (Скв. № 42)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магоматов А.С. Теплофизические свойства высоковязких нефтей. Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2001. 118 с.
2. Вукалович М.П., Бабилов Ю.М., Рассказов Д.С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 240 с.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
4. Богданова К.И. Исследование насыщенных паров авиационных реактивных топлив. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Грозный: Грозн. нефт. ин-т, 1979. 24 с.
5. Бондаренко М.В., Магоматов А.С., Выродов И.П. Исследование давления насыщенных паров и термостойкости вязких нефтей. Кубан. гос. технол. ун-т. М., 1982. 11 с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим, № 92. ИХ-Д82.