

УДК 655.5

## НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СЫРОЙ НЕФТИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ

© 2017 г. А. Н. Hegazi<sup>1, 2, \*</sup>, М. Sh. El-Gayar<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, Alexandria, Egypt

<sup>2</sup>Chemistry Department, Faculty of Science, Taibah University, Al-Madinah Al-Munawarah, Saudi Arabia

<sup>3</sup>Chemistry Department, Faculty of Science, Beirut Arab University, Lebanon

\*E-mail: ahegazi@yahoo.com

Поступила в редакцию 11.10.2016 г.

Проанализировано содержание азота, серы и металлов в 11 образцах нефтей Суэцкого залива и Западной пустыни Египта. На основании этих данных рассчитаны геохимические показатели и показана возможность их использования для дифференциации нефтей по геологическому возрасту. Соотношения V/Ni, Ni/S, V/N, Ni/N и S/N различны для нефтей миоценовых отложений и нефтей мела, что отражает их разную степень зрелости, источник органического вещества (ОВ), условия осадконакопления и характер протекания миграции. Важность анализа неуглеводородных соединений в тяжелых нефтяных фракциях и остатках рассмотрена и в проблеме дезактивации катализаторов крекинга. Показано, что содержание азота и металлов в газойлевых фракциях одной из нефтей находится в пределах допустимого, а в тяжелых фракциях и остатках превышает допустимое для катализатора крекинга, что не позволяет направлять их на каталитический крекинг без предварительной подготовки.

**Ключевые слова:** неуглеводородные соединения нефти, геохимические показатели, сырая нефть, тяжелые фракции, классификация нефтей.

**DOI:** 10.7868/S0028242117050100

Исследования неуглеводородных соединений нефти обычно связывают с проблемами коррозии оборудования, дезактивации катализаторов и получения топлив, отвечающих современным экологическим стандартам. Помимо этого, неуглеводородные соединения имеют большое значение для геохимических исследований.

Нефть содержит следы металлов в количествах миллионных или миллиардных долей, которые обычно концентрируются в тяжелых остатках. Среди прочих неуглеводородных компонентов в нефти в наибольшем количестве содержатся сернистые соединения. Внедрение серы в нефть происходит на ранней стадии диагенеза в результате взаимодействия неорганических соединений серы с биополимерами [1]. Содержание соединений серы варьирует в широких пределах в зависимости от месторождения нефти. Наличие серы в нефти оказывает отрицательное влияние на все ее свойства. Азотсодержащие соединения нефти представлены пирролами, пиридинами, индолами, хинолинами, карбазолами, феназинами, акридинами [2], а также порфиринами и металлопорфиринами. Содержание последних редко превышает 1 мас. %, как правило, они концентрируются в нефтяных остатках.

В настоящей работе рассмотрена возможность корреляции геохимических показателей, в основе которых лежит содержание металлов, серы и азота, с происхождением, геохимическим возрастом и степенью зрелости нефти. Помимо этого, предложена классификация нефтяных фракций, основанная на содержании металлов и азота с точки зрения возможности их переработки в каталитических процессах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образцы нефтей.** В геохимических исследованиях использовали 11 образцов нефтей месторождений Суэцкого залива и Западной пустыни Египта. Для оценки возможности каталитической переработки нефти месторождения Аламейн были отобраны пять фракций и остатков: дизельная фракция, вакуумный газойль, масляные дистилляты, мазут, гудрон.

**Стандарты.** В качестве стандартов использованы водные растворы нитратов соответствующих элементов; для опытов с ванадием применяли метаванадат. Концентрацию кислоты в стандартных растворах поддерживали такой же, как в анализируемых образцах.

**Таблица 1.** Характеристика исследуемых образцов нефтей

Образец (месторождение)	Возраст	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание элементов, мас. % и ppm				
			C*	S	N	Ni, ppm	V, ppm
Суэцкий залив							
Балаэйм	Миоцен	881.6	6.13	1.9	0.0801	27.82	43.47
Рахми	Миоцен	863.9	3.81	1.48	0.0633	17.00	21.69
Рас Эль-Уш	Миоцен	864.9	4.92	1.50	0.0859	24.80	32.31
Сидки	Миоцен	864.4	4.35	1.52	0.0497	25.98	37.86
Рас Фанар	Миоцен	871.3	5.09	1.55	0.0747	22.09	31.03
Шоаб Али	Миоцен	859.7	5.30	1.61	0.1110	21.54	50.39
Зейт Бэй	Миоцен	856.5	4.39	1.40	0.1114	23.58	30.05
Рас Бадран-В1	Мел	898.4	5.81	2.2	0.2048	5.14	4.85
Западная пустыня							
Бадр Эль-Дин	Мел	833.8	1.26	0.36	0.0611	0.82	0.79
Карун	Мел	839.8	2.8	0.47	0.1053	7.82	6.93
Мелиха	Мел	874.5	3.20	0.285	0.025	1.52	1.14

\* Данные предоставлены Alexandria Petroleum Company.

**Анализ металлов.** В тигле из оксида кремния 30 г образца нефти превращали в золу согласно ASTM D82-63, золу растворяли в разбавленной азотной кислоте. Содержание в растворах ванадия, никеля, меди и железа определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии на анализаторе 3110 Perkin-Elmer. Анализ проводили в пламени ацетилена (при определении никеля, меди, железа окислитель – воздух, ванадия – N<sub>2</sub>O). Содержание элементов определяли по резонансным линиям: V 318.0, Ni 232.0, Cu 324.8, Fe 248.3 нм. Содержание азота и серы в нефтях анализировали в соответствии с ASTM D-4228 и D-4294 [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика нефтей по геохимическим показателям, основанным на содержании серы, азота и металлов.** Как известно, ванадий, никель, азот и сера являются наиболее важными неуглеводородными соединениями нефти. Исследование этих показателей важно с точки зрения их основополагающего значения для нефтяной геохимии. Исследуемые в данной работе образцы нефтей принадлежат к миоценовым и меловым отложениям. В табл. 1 представлены данные о содержании в нефтях отдельных элементов и их геологическом возрасте.

Разное содержание неуглеводородных компонентов можно объяснить с точки зрения генезиса нефти и разных условий преобразования исходного ОВ. Как видно из результатов анализа элементного состава, содержание неуглеводородных соединений снижается при переходе от миоценовых отложений к меловым, что можно объяснить

существенным преобразованием более зрелой нефти в геологических процессах [4].

В табл. 2 приведены вычисленные значения геологических показателей. Видно, что соотношение V/Ni хорошо коррелирует с геологическим возрастом нефти. Так, для нефтей миоценовых отложений среднее значение этого показателя составляет 1.52, а для мела – 0.93. Таким образом, с увеличением возраста залежи рассматриваемый показатель уменьшается, что можно объяснить большей стабильностью соединений никеля, в основном никельпорфиринов, в сравнении с соединениями ванадия.

Нефть месторождения Рас Бадран представляет большой интерес в связи с низким содержанием V и Ni, что более характерно для нефтей Западной пустыни, а не для нефтей Суэцкого залива (см. табл. 1). Соотношение V/Ni для нефти Рас Бадран равно 0.94, что также характерно для нефтей Западной пустыни, а не Суэцкого залива. Необычные геохимические характеристики нефти Рас Бадран обусловлены тем, что это нефть меловых отложений [5–7]. Все рассмотренные нефти Западной пустыни также принадлежат к меловым отложениям, что определяет их сходство с нефтью Рас Бадран. Таким образом, соотношение V/Ni можно считать приемлемым для достоверной оценки возраста нефти.

В дополнение, были рассмотрены другие геохимические показатели, основанные на содержании V, Ni и S. Как видно из табл. 2, соотношение Ni/S хорошо коррелирует с возрастом залежи и позволяет четко отделить нефти миоценовых отложений от меловых. Данный показатель может быть использован для классификации нефтей по

**Таблица 2.** Значения геохимических показателей исследуемых образцов нефтей

Образец	Возраст	V/Ni	10 <sup>4</sup> V/S	10 <sup>4</sup> Ni/S	10 <sup>4</sup> V/N	10 <sup>4</sup> Ni/N	S/N
Суэцкий залив							
Балаэйм	Миоцен	1.56	23	15	543	347	23.72
Рахми	Миоцен	1.28	15	12	343	269	23.38
Рас Эль-Уш	Миоцен	1.30	22	17	376	289	17.46
Сидки	Миоцен	1.46	25	17	422	290	16.16
Рас Фанар	Миоцен	1.40	20	14	415	296	20.75
Шоаб Али	Миоцен	2.34	32	14	510	218	15.89
Зейт Бэй	Миоцен	1.27	22	17	281	221	12.82
Рас Бадран-В1	Мел	0.94	22	2.3	24	25	10.74
Западная пустыня							
Бадр Эль-Дин	Мел	0.96	2	2.3	13	13	5.89
Карун	Мел	0.89	7	8.0	66	74	9.31
Мелиха	Мел	0.75	4	5.3	45	61	11.4

возрасту, поскольку его значение уменьшается с увеличением геологического возраста нефти.

Среднее значение соотношения V/S для нефтей Суэцкого залива составляет 22.6, а для нефтей Западной пустыни – 4.3. Данный показатель зависит от месторасположения месторождения, но не от возраста отложений. Вероятно, данный геохимический показатель обуславливается условиями палеосреды, связанными с конкретным географическим регионом.

Любая теория происхождения азотсодержащих соединений нефти должна согласовываться с основными теориями происхождения самой нефти. Считается, что азотсодержащие соединения образовались из исходного ОВ в процессе его сложных превращений из веществ животного или растительного происхождения. Наличие в нефтях определенных соединений азота связано с процессами преобразования ОВ в разных районах и в различные геологические эпохи.

Асфальтеновые нефти, как правило, содержат больше азота, который в основном концентрируется в тяжелых фракциях и нефтяных остатках, что фактически позволяет провести зависимость между содержанием азота и коксуемостью нефти. В настоящей работе вместо коксуемости изучены зависимости между содержанием азота и металлов, поскольку их содержание и коксуемость связаны именно с тяжелыми фракциями и остатками. Были рассчитаны два геохимических показателя: V/N и Ni/N (см. табл. 2). Среднее значение первого показателя для миоценовых нефтей составляет 413, для нефтей меловых отложений – 37. Аналогичным образом от возраста нефти зависит и соотношение Ni/N. Среднее значение этого показателя для нефтей миоценовых отложений составляет 276, меловых – 43. Полученные резуль-

таты подтверждают, что соотношения ванадия, никеля и других элементов важны для геохимии и связаны с типом органического вещества нефтематеринских пород.

Корреляция содержания серы и азота для исследуемых нефтей приведена на рисунке. Видно, что на нем присутствуют две области, соответствующие разным геологическим возрастам. Таким образом, можно ввести геохимический показатель S/N, позволяющий группировать нефти по геологическому возрасту. Для нефтей миоценовых отложений среднее значение этого показателя равно 18.7, для нефтей меловых отложений – 9.3.

**Оценка применимости нефтей для каталитической переработки.** Увеличение выработки бензина реализуется путем крекинга тяжелых фракций на алюмосиликатах и цеолитах [8]. Однако на конверсию в процессе каталитического крекинга влияют азот и металлы, присутствующие в сырье. В связи с этим, данные о содержании металлов в нефти необходимы для оценки его применимости как сырья каталитических процессов. Исходя из этого, фракции, традиционно используемые как сырье каталитических процессов, были проанализированы на содержание азота, меди, железа, ванадия и никеля (табл. 3). Как видно, газойлевая фракция характеризуется малой концентрацией исследуемых металлов, за исключением меди. Мазут, масляная фракция и гудрон имеют высокое содержание железа.

Ванадий и никель, частично представленные в составе порфиринов, обычно концентрируются в высококипящих фракциях и остатках и обуславливают проблему дезактивации катализаторов крекинга вследствие хемосорбции, закупоривания пор или образования отложений на поверхности. В конечном итоге это приводит к умень-

**Таблица 3.** Содержание металлов и азота во фракциях и остатках нефти месторождения Аламейн

Содержание металлов, ppm	Газойлевая фракция, 183–228°C	Дизельная фракция, 263–318°C	Мазут, >340°C	Масляный дистиллят, 365–400°C	Гудрон, >570°C
Cu	0.247	0.018	0.031	0.049	0.384
Fe	0.170	0.290	9.550	6.48	71.49
Ni	0.08	0.102	0.736	не обн.	2.849
V	0.324	0.447	2.946	1.414	4.274
Показатели					
*M = Fe + V + 10(Ni + Cu)	3.76	0.937	20.166	8.384	108.09
*CI = V + Fe + Cu + 5Ni	1.414	0.265	16.207	7.943	90.39
Никелевый эквивалент	0.409	0.583	2.311	0.9798	11.24
Содержание N, мас. %	0.041	0.039	0.071	0.045	0.110

\* M – сумма содержания металлов, CI – индекс загрязнения.

шению площади поверхности катализатора, объема пор и интенсификации образования кокса и газа. Медь и железо всегда присутствуют в нефтях в результате загрязнения на стадиях транспортировки и хранения.

Обнаружено [9], что при значении суммы содержаний металлов M выше 5 ppm, процесс каталитического крекинга потребует повышенного расхода свежего катализатора. Нефтепереработчиками установлены [10] следующие ограничения для содержания металлов в сырье крекинга удовлетворительного качества (в ppm): Ni 0.15, V 0.4, Fe 0.1, Cu 0.1. Несмотря на то, что сырье из табл. 3. можно отнести к сырью удовлетворительного качества (M = 3.9), по индексу загрязнения CI, предложенному другими исследователями [11], оно считается нежелательным

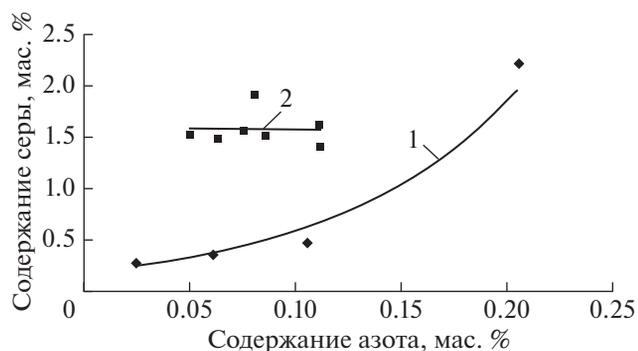
Другим показателем качества сырья является так называемый никелевый эквивалент, значение которого для сырья удовлетворительного качества не должно превышать 0.3 [12]. При расчете никелевого эквивалента учитывается относи-

тельное дезактивирующее действие на катализатор крекинга Ni, V, Fe и Cu. Рассчитывается никелевый эквивалент как сумма содержаний каждого металла, умноженных на соответствующие коэффициенты: для никеля 1, ванадия – 2, железа – 0.1, меди – 1.

Рассчитанные значения суммы содержаний четырех металлов, CI и никелевого эквивалента также приведены в табл. 3. Допустимые значения этих параметров составляют соответственно 5.0, 1.0 и 0.3 [9–12]. Значения указанных параметров находятся в пределах допустимых для газойлевой и дизельной фракции, однако превосходят допустимые значения для тяжелых фракций и остатков. Таким образом, газойлевая и дизельная фракции являются удовлетворительным сырьем каталитического крекинга, остальные же фракции и остатки не могут непосредственно подаваться на установку крекинга ввиду высокого содержания металлов.

Наряду с металлами, в процессе крекинга происходит дезактивация катализатора соединениями азота. Основные соединения азота в концентрации выше 1 мас. % серьезно дезактивируют кислотные центры катализатора. По дезактивирующему действию классы азотсодержащих соединений располагаются в ряд [13]: хинальлены > хинолины > пирролы > пиперидины > алкиламины. Механизм дезактивации катализатора этими соединениями заключается в хемосорбции на кислотных центрах. Из данных о содержании азота во фракциях (табл. 3) также следует, что газойлевая и дизельная фракции с содержанием азота намного меньше 1 мас. % являются благоприятным сырьем каталитического крекинга для получения бензина.

Таким образом, установлено, что соотношения, основанные на содержании металлов, азота и серы, коррелируют с геологическим возрастом



Корреляция содержания азота и серы в исследуемых нефтях: 1 – меловых отложений, 2 – миоценовых отложений.

нефти. Анализ распределения азота и металлов по фракциям и остаткам нефти показал, что газойлевая и дизельная фракции являются благоприятным сырьем каталитического крекинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ten Haven H.L., Rullkötter J., Sinnighé Damsté J.S., de Leeuw J.W.* Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuel, ACS Symp. Series. V. 429. Ed. by Orr W.L., and White C.M., Washington D.C. 1990. P. 613.
2. *Milner O.I.* Analysis of Petroleum for Trace Elements. New York: McMillan, 1963.
3. American Society for Testing and Materials (ASTM), Annual Standards. Philadelphia. 1997.
4. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993.
5. *Said R.* Geology of Egypt Rotterdam: Balkema, 1990.
6. *Rohrback B. G.* Advances in Organic Geochemistry. Ed. by Bjoroy M. Chichester: Wiley, 1983. P. 39.
7. *Elzarka M.H., Mostafa A.R.* // Org. Geochem. 1988. V. 12. P. 109.
8. *Wallenstein D., Kanz B., Haas A.* // Appl. Catal. A. 2000. V. 192. № 1. P. 105.
9. *Gates B.* Catalytic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1991.
10. *Davison D., Grace W.R.* // Grace Davison Catalogram. 1982. № 64. P. 29.
11. *Sadeghbeigi R.* Fluid Catalytic Cracking Handbook, 2<sup>nd</sup> edition. Houston, TX: Gulf Professional Publishing. 2000. P. 63.
12. *Yen T.F.* The Role of Trace Metals in Petroleum. Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1975.
13. *Hughes R.* Deactivation of Catalysts. London: Academic Press, 1984.