

Импульсные технологии для переработки нефти и нефтепродуктов

Промтов М.А., д.т.н., профессор

Зав. каф. «Машины и аппараты химических производств»

Тамбовского государственного технического университета.

Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, Тамбовский государственный технический университет, тел. (007-4752)-63-20-24, -63-27-28, , e-mail: promtov@tambov.ru
<http://www.tstu.ru/r.php?r=structure.kafedra&sort=&id=3>

По прогнозам специалистов в мире происходит уменьшение запасов нефти. В связи с этим, основная задача нефтеперерабатывающего комплекса заключается в повышении эффективности технологии переработки нефти, увеличении выхода светлых нефтепродуктов. На нефтеперерабатывающих заводах, для увеличения объёма светлых фракций в основном используются каталитический крекинг, гидрокрекинг, термический крекинг [1].

Российскими и зарубежными исследователями предлагаются различные способы и технологии позволяющие увеличить выход светлых нефтепродуктов. Основными технологиями переработки нефти и нефтепродуктов являются перегонка и крекинг. Воздействовать на кинетику этих процессов можно химическими веществами (катализаторами, поверхностно-активными веществами - ПАВ, присадками и т.д.) и физическими полями (тепловыми, кавитационными, электромагнитными и т.д.). В результате такого вмешательства изменяется радиус ядра и толщина адсорбционно-сольватной оболочки сложной структурной единицы, которая является элементом нефтяной дисперсной системы.

Воздействие на нефть и ее остатки с помощью химических веществ, приводит к существенному возрастанию себестоимости конечного продукта, ускоренному износу ректификационных колон и является сложно регулируемым процессом. В настоящее время особое внимание многие исследователи уделяют методам интенсивной обработки нефти с целью увеличения выхода светлых фракций при её перегонке, снижения содержания серы.

Технология интенсивного разделения углеводородного сырья (ТИРУС) основана на термомеханическом воздействии, на нефть, инициирующем низкотемпературный крекинг в условиях кавитации и ультразвуковых колебаний без использования катализаторов [2]. В аппарате для проведения ТИРУС на нагретое до подкритичной температуры сырье накладываются резонансные колебания, образующиеся за счет движения потока сырья, что приводит к разрыву связей в молекулах, их крекингу и, как следствие, увеличению выхода светлых целевых продуктов.

В основе технологии, получившей название "Висбрекинг-ТЕРМАКАТ", лежит мягкий термический крекинг, интенсифицированный кавитационно-акустическим воздействием на реакционные среды [3]. Подвод энергии

осуществляется методом кавитационно-акустического воздействия, вносящим изменения в гидродинамику и дисперсионную стабильность жидких сред, что по-разному влияет на разные стадии процесса – заметно интенсифицирует одни (деструкцию) и резко замедляет другие (коксообразование).

Применение кавитационно-акустического воздействия, позволяет подавить процессы коксообразования и интенсифицировать процессы деструкции за счет воздействия на микрогидродинамику жидких реакционных сред. В качестве генератора кавитации используются кавитационно-акустические насосы с регулируемой энергетикой кавитационного воздействия. Использование этого технологического приема позволило значительно снизить температуру крекинга – до 410°C и ниже, избежать нежелательного закоксовывания оборудования, а также снизить давление с 2,5 до 0,5-0,2 МПа и вдвое уменьшить металлоемкость оборудования [3].

В технологии «SonoCracking» компании SulphCo (<http://www.sulphco.com/index.asp>) используется мощный ультразвук для того, чтобы изменить молекулярные структуры в воде и углеводородах. Технология использует энергию мощного ультразвука для обработки смеси сырой нефти и воды в соединении с катализаторами, разработанными компанией SulphCo. Результатом применения этой технологии является снижение содержания серы в нефти и разрыв цепочек длиномерных молекул, увеличение содержания светлых фракций.

Энергетическое воздействие на нефть и нефтепродукты позволяет увеличить выход легколетучих фракций при ее перегонке. Применяя импульсное энергетическое воздействие из тяжелой нефти можно получить 20-30% бензина, 40-50% дизельного топлива, 20-30% мазута, битума и других тяжелых товарных продуктов. Кавитационная обработка ускоряет диффузию нефти в полости парафина, интенсифицирует процесс его разрушения. Ускорение растворения парафина идет за счет интенсификации перемешивания нефти на границе нефть-парафин и действия импульсов давления, которые как бы разбрызгивают частицы парафина. Кавитация разрывает непрерывную цепочку, разрушая связи между отдельными частями молекул, влияет на изменение структурной вязкости, т.е. на временный разрыв Ван-дер-ваальсовых связей. Под воздействием кавитации большой интенсивности на протяжении длительного времени нарушаются С-С связи в молекулах парафина, вследствие чего происходят изменения физико-химического состава (уменьшение молекулярного веса, температуры кристаллизации и др.) и свойств нефтепродуктов (вязкости, плотности, температуры вспышки и др.). В процессе импульсной кавитационной обработки нефти и нефтепродуктов энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, используется для разрыва химических связей между атомами больших молекул углеводородных соединений [4 - 8].

Для разрыва связей в молекулах углеводородных соединений необходимо обеспечить на сложную многокомпонентную систему, которой является нефть и нефтепродукты, многофакторное энергетическое воздействие в импульсной форме. Такое воздействие реализуется в роторных импульсных аппаратах (РИА) [9]. Энергия диссоциации связи С-Н колеблется в зависимости от молекулярной массы и структуры молекулы, в пределах 322-435 кДж/моль, энергия диссоциации связи С-С – 250-348 кДж/моль [10]. При разрыве связи С-Н от углеводородной молекулы отрывается водород, при разрыве связи С-С – углеводородная молекула разрывается на две неравные части. При кавитационной обработке углеводородного сырья происходит деструкция молекул, вызванная микрокрекингом молекул и процессами ионизации. В результате протекания этих процессов в системе накапливаются «активированные» частицы: радикалы, ионы, ионно-радикальные образования [7].

РИА используются для обработки таких систем как «жидкость-жидкость», «жидкость – твердое тело» и «газ – жидкость» за счет широкого спектра факторов воздействия:

- механическое воздействие на частицы гетерогенной среды, заключающееся в ударных, срезающих и истирающих нагрузках и контактах с рабочими частями РИА;

- гидродинамическое воздействие, выражающееся в больших сдвиговых напряжениях в жидкости, развитой турбулентности, пульсациях давления и скорости потока жидкости;

- гидроакустическое воздействие на жидкость осуществляется за счет мелкомасштабных пульсаций давления, интенсивной кавитации, ударных волн и нелинейных акустических эффектов.

Нами проведены экспериментальные исследования по импульсной многофакторной энергетической обработке мазутов различных нефтеперерабатывающих заводов: Карабашский НПЗ, Нижнекамский НПЗ, Шугуровский НПЗ. Исходные и конечные параметры мазутов после обработки в роторном импульсном аппарате приведены в таблице 1.

Многофакторное импульсное энергетическое воздействие на мазуты позволяет снизить вязкость на 20-30%, увеличить температуру вспышки на 5-10%. После кавитационной обработки в РИА в мазуте образуется до 35% дизельного топлива (температура отгонки 250 – 290°C).

Производитель мазута	Параметры мазута								
	Время истечения через вискозиметр ВЗ-246 (ГОСТ 9070-75), с, при t=60°C			Температура вспышки, °C			Плотность, кг/м ³		
	Исх.	Кон.	Δ, %	Исх.	Кон.	Δ, %	Исх.	Кон.	Δ, %
Карабашский НПЗ	155	90	42	120	127	5	925	920	0,5
Шугуровский НПЗ	38	23	39	105	115	9	915	915	0
Нижнекамский НПЗ	165	120	25	145	135	- 7	920	920	0

Экспериментальные исследования показали, что обработанная в РИА нефть начинает перегоняться под атмосферным давлением при температуре ниже на 10°C и более, чем необработанная нефть, 50% обработанной нефти перегоняется при температуре 265°C, а 50% необработанной нефти перегоняется при температуре 328°C под атмосферным давлением (табл. 2).

Таблица 2.

Сырая нефть	Температура начала конденсации паров, °C	Выход конденсата, объемная доля при температуре °C				
		10%	20%	30%	40%	50%
Необработанная	75°C	134°C	189°C	237°C	286°C	328°C
Обработанная	65°C	110°C	161°C	196°C	241°C	265°C
Δ, °C	10°C	24°C	28°C	41°C	45°C	63°C

Энергия, вводимая в объем обрабатываемого мазута с учетом затрат энергии на подачу мазута в РИА центробежным насосом, составляла около 200 – 350 кДж/моль в зависимости от молекулярной массы мазута разных производителей. Удельные затраты энергии при обработке мазута соотносятся с энергией диссоциации связей в молекулах углеводородов, а значит имеются все условия для разрыва молекул углеводородного топлива за счет импульсного многофакторного воздействия.

Литература:

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Издательство Техника. ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
2. В. А. Золотухин, Новая технология для переработки тяжелой нефти и осадков нефтеперерабатывающих производств.// Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004, № 10. - С. 8 – 11.
3. Курочкин А.К., Козлов К.Н., Курочкин А.В., Курочкин А.А. Применение процесса "Висбрекинг-ТЕРМАКАТ" в структуре действующих

НПЗ // "Нефтепереработка и нефтехимия – 2005": Материалы секции Д VI конгресса нефтегазопромышленников России "Нефтегазовый комплекс – реальность и перспективы", 2005. Уфа. - С. 70 - 71.

4. Патент № 2078116 РФ. Кладов А.Ф. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления. 27.04.1997.

5. Патент № 2149886 РФ. Быков И.Н., Бембель В.М., Колмаков В.А. и др. Способ обработки нефти, нефтепродуктов, углеводородов. 27.05.2000.

6. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов / А.С. Бесов, К.Ю. Колтунов, С.О. Брулев и др. // Письма в ЖТФ, 2003, том 29, вып. 5. – С. 71 – 77.

7. Влияние кавитационного воздействия на углеводородное топливо / А.Ф. Немчин, В.А. Михайлик, Г.Т. Тодорашко, Е.В. Щепкин // Пром. теплотехника, 2002, том 24, № 6. – С. 60 – 63.

8. Kenneth S. Suslick. The Chemical Effects of Ultrasound // Scientific American, 1989, February.- P. 80 – 86.

9. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение - 1; 2001. – 260 с.

10. Пилипенко А.Т. Справочник химика. – Киев: Наукова думка, 1987. – 407 с.

Промтов М.А., Авсеев А.С. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. №6. С. 22-24.