

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Первичная атмосферная перегонка нефти на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) дает лишь прямогонные бензиновые, лигроино-керосиновые и дизельные фракции, которые не предназначены для розничной продажи, т.е. не являются товарными нефтепродуктами, и подлежат обязательной дальнейшей вторичной переработке. По этой причине возникает острый дефицит вторичных мощностей, а их загрузка составляет почти 100 %. Низкая глубина переработки нефти ведет к тому, что в России выпускаются нефтепродукты неудовлетворительного качества, значительная часть которых, являясь основным объемом продукции первичной перегонки, уходит на экспорт в качестве полуфабрикатов по сниженным ценам. Рост глубины переработки нефти даже на несколько процентов позволит России ежегодно экономить десятки миллионов тонн нефти и значительно сокращать объемы остаточных нефтепродуктов.

Важным технико-технологическим решением в актуальной проблеме, связанной с достижением высокого индекса сложности и увеличением глубины переработки нефти на действующих нефтеперерабатывающих заводах, особенно на вновь проектируемых и строящихся с малой производительностью (1-2-3 млн т/год) по топливному варианту переработки, является введение в их состав эффективных, рентабельных и недорогостоящих процессов или способов повышения отбора от потенциала светлых дистиллятов с заданными количественными показателями и качественными характеристиками. При этом, безусловно, должен достигаться немаловажный показатель по снижению объема получения остаточных нефтепродуктов – мазута и гудрона, если при запроектированной поточной схеме завода и номинальной инфраструктуре технологических процессов не имеется возможности перерабатывать их собственными средствами и силами, даже используя внутренний резерв действующих установок.

Особый научно-практический интерес при реализации процессов переработки нефтяного сырья представляют волновые технологии, если они сопровождаются уменьшением энергетических затрат, повышением эффективности и интенсификацией увеличения отбора светлых фракций с высокой селективностью получения целевых продуктов и улучшенными физико-химическими свойствами.

Увеличение выхода бензиновой и дизельной фракций от потенциального содержания их в нефти, при одновременном улучшении некоторых качественных показателей физико-химических свойств получаемых продуктов, может быть достигнуто при активации исходного нефтяного сырья, например, перед блоком первичной атмосферной перегонки нефти.

Целью диссертационной работы является увеличение выхода и улучшение эксплуатационных характеристик светлых дистиллятов путем активации нефтяного сырья акустическим воздействием при атмосферной перегонке.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- исследование физико-химических свойств, компонентного, группового и фракционного составов нефтяного сырья и светлых дистиллятов, полученных при атмосферной первичной переработке исходного объекта исследования;

- изучение влияния процесса активации нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате при различной интенсивности волнового воздействия на увеличение выхода светлых дистиллятов, изменение свойств и состава отгоняемых бензиновых фракций и кубовых нефтяных остатков при атмосферной перегонке;
- оценка глубины протекания процессов газообразования, перераспределения фракционного, углеводородного и компонентного составов при активации нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате при низкотемпературном селективно протекающем крекинге высокомолекулярных соединений тяжелых фракций нефти;
- определение оптимальных режимных параметров активации нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате, при которых достигается максимальный выход светлых дистиллятов с улучшенными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками;
- разработка испытательного стенда, принципиальной технологической схемы атмосферной перегонки нефти с применением роторно-пульсационного акустического аппарата и составление материальных балансов до и после активации нефтяного сырья.

Научная новизна

- Установлено, что в зависимости от природы состава нефтяного сырья и интенсивности волнового воздействия химические превращения различных классов углеводородов протекают селективно: доля циклоалканов значительно снижается, а аренов – увеличивается, несмотря на несущественное изменение содержания алканов, изоалканов и алкенов.
- Выявлено, что в роторно-пульсационном акустическом аппарате при волновом воздействии на нефтяное сырье наряду с увеличением выхода светлых дистиллятов происходит перераспределение фракционного состава нефти, изменение индивидуального углеводородного и группового составов бензиновых фракций.
- Обнаружено, что активация нефтяного сырья волновым воздействием в роторно-пульсационном акустическом аппарате при оптимальной интенсивности акустических колебаний приводит к снижению суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ на $4 \div 6$ % масс. по сравнению с исходной нефтью в результате протекания низкотемпературного крекинга высокомолекулярных углеводородных компонентов.

Практическая значимость

- Установлено, что в зависимости от интенсивности волнового воздействия активация нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате позволяет увеличить выход светлых дистиллятов н.к.-350 °С на $15 \div 20$ % масс. от потенциального содержания их в исходной нефти при сравнении кривых ИТК атмосферной разгонки.
- Показано, что при волновом воздействии на нефтяную среду возникающий эффект кавитации сопровождается значительным выделением тепла (до 90°С), избыток которого позволит снизить расход топлива и тепловую нагрузку печи нагрева сырья перед ректификационной колонной атмосферной перегонки нефти.

- Обнаружено, что при разгонке активированной нефти получаемые бензиновые фракции н.к.-200 °С, имеющие более высокие октановые числа, могут быть использованы как высокооктановые компоненты моторных топлив.
- При атмосферной разгонке нефтяного сырья, обработанного в роторно-пульсационном акустическом аппарате, получаемая дизельная фракция с температурным интервалом кипения 200-350 °С приобретает улучшенные эксплуатационные характеристики по показателям низкотемпературных и вязкостно-температурных свойств.

Методология и методы исследования

При проведении диссертационного исследования использованы современные физические и физико-химические аналитические и инструментальные методы исследований химических свойств и эксплуатационных характеристик сырья и продуктов активации нефти волновым воздействием. Применены современные стандартизованные средства измерений, уникальные приборы и методы исследования: газо-жидкостная хроматография для определения химического и группового составов бензинов; установка УИТ-85 для определения октановых чисел моторных топлив; установка АРН-2 для определения фракционного состава.

Положения, выносимые на защиту:

- Эффективность волнового воздействия при активации нефти в роторно-пульсационном акустическом аппарате, оцениваемая отбором дополнительного объема светлых нефтяных фракций от потенциального содержания их в исходном сырье и определением количества смолисто-асфальтеновых веществ в кубовом остатке после атмосферной перегонки.
- Результаты исследований изменения группового, фракционного и компонентного составов светлых дистиллятов при атмосферной перегонке нефтяного сырья до и после активации в роторно-пульсационном акустическом аппарате при различных оборотах диска ротора относительно неподвижного диска статора.
- Результаты исследований физико-химических свойств и некоторых эксплуатационных характеристик светлых дистиллятов, полученных при перегонке исходной нефти, и обнаруженные изменения после активации волновым воздействием.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается и подтверждается применением апробированных и аттестованных методик, государственных стандартов и средств измерений, современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений. Обработка результатов экспериментальных данных проведена с помощью современных программных пакетов.

Личный вклад автора заключается в выборе темы диссертационного исследования, формулировании цели и задач научной работы, непосредственном участии в экспериментальных исследованиях, обработке полученных результатов исследований и подготовке материалов к опубликованию в виде статей, тезисов-докладов и апробации результатов диссертации с докладами на конференциях.

Автор благодарен д.э.н., профессору, Киямову И.К. за полученные консультации при обсуждении 5 главы, посвященной разработке принципиальной технологической схемы активации нефтяного сырья.

Апробация работы. Основные научно-практические положения и результаты диссертационной работы были представлены и докладывались на: IV Международной конференции "NANOTECHOILGAS" (Москва, 2014 г.); Международных научно-практических конференциях "Нефтегазопереработка-2015" и "Нефтегазопереработка-2016" (Уфа, 2015, 2016 гг.); Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах» (Баку, 2017); на Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности разработки и нефтяных и газовых месторождений на поздней стадии» (Краснодар, 2017).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 научных трудах, из них 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и индексируемых в МБД Scopus, 7 тезисов-докладов, подана 2 заявки на изобретения РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка, включающего 78 наименований. В работе 31 рисунок и 25 таблиц. Приложение занимает 27 страниц.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ Соглашения № 14.577.21.0176 (Уникальный идентификатор № RFMEFI57715X0176) на тему: «Новые физико-химические технологии в процессах сбора, транспортировки, подготовки и переработки продукции скважин высоковязких и тяжелых нефтей».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении актуальность волновых воздействий на нефтяное сырье и обоснован выбор темы диссертации, поставлены цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен аналитический обзор существующей литературы и работ в области разработки волновых технологий для увеличения выхода светлых фракций путем активации нефтяного сырья. Показано, что для увеличения выхода светлых дистиллятов используются различные виды полей – низко-, средне-, высоко- и сверхвысокочастотные, импульсные и т.д., которые характеризуются специфичностью своих свойств и индивидуальностью воздействия.

Практических примеров промышленного применения воздействий на нефтяное сырье с применением полей различной природы происхождения для увеличения выхода и улучшения эксплуатационных характеристик светлых дистиллятов в реальном секторе экономики не обнаружено, что позволило выявить незавершенность ранее проведенных научных исследований в области разработки волновых технологий.

Исходя из выявленной проблематики, определены основные направления научных исследований, поставлена цель и сформулированы задачи, в рамках которых необходимо проводить экспериментальные исследования, находить и раз-

рабатывать новые технико-технологические решения, связанные с увеличением выхода и улучшения качества светлых дистиллятов при первичной переработке нефтяного сырья на перерабатывающих объектах нефтяной промышленности.

Во второй главе представлены результаты исследований, указывающие на возможность не только увеличения выхода светлых дистиллятов при атмосферной перегонке нефтяного сырья, активированного акустическим воздействием, но и изменения физико-химических свойств, качественных и количественных показателей узких фракций в зависимости от принятых режимных условий активации.

Исследования процессов активации нефтяного сырья и отдельных его фракций позволили выявить ряд особенностей применения волнового воздействия, сопровождающегося изменением физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик получаемых продуктов. В качестве объектов исследования выбраны девонская и высокосернистая нефть угленосного горизонта ромашкинского месторождения НГДУ "Альметьевнефть" ПАО "Татнефть", высоковязкая и высокосернистая нефть Нурлатского месторождения, а также бензиновая и дизельная фракции первичной атмосферной перегонки.

Активация различных видов нефтяного сырья и нефтяных фракций проводилась в лабораторном роторно-пульсационном акустическом аппарате (РПАА), интенсивность и генерирование акустических колебаний в котором, с преобладанием тех или иных звуковых частот, регулировалась числом оборотов вращения диска ротора РПАА.

Разгонка нефтей проводилась на АРН-2 по ГОСТ 11011-85 при атмосферном давлении с отбором фракций с интервалом в 10°С для последующего определения фракционного состава и построения кривых ИТК бензиновых и среднестиллятных фракций, а также установления потенциального содержания отдельных узких фракций в нефти и их перераспределения до и после активации исходного нефтяного сырья в РПАА.

Наибольший интерес с точки зрения оценки влияния акустического воздействия на нефтяное сырье представили результаты активации высоковязкой нефти угленосного горизонта, поступающей на установку подготовки высокосернистых нефтей. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики и результаты разгонки предварительно обезвоженной и обессоленной в лабораторных условиях нефти с отбором бензиновой (н.к.–200°С) и дизельной (200–350°С) фракций до и после обработки в РПАА при различной интенсивности в широком диапазоне излучаемых частот акустических колебаний.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исходной нефти

Относительная плотность (ρ^{20}_4):	0,890
Кинематическая вязкость: при 20 °С	122,77 мм ² /с
при 60 °С	41,68 мм ² /с
Содержание воды	отсутствует
Содержание серы	3,56 % масс.
Содержание САВ	15,46 % масс.
Выход фракций н.к. - 200 °С	14,97 % масс.
Выход фракций 200 - 350 °С	17,37 % масс.

Согласно тепловой теории кавитации в жидкостях известно [1], что при адиабатическом "схлопывании" кавитационного пузырька внутри него развивается температура порядка 10^4 °С и локально, вблизи с границей раздела жидкости с газовым пузырьком, может достигать до 1000°С [2]. В данной работе при активации нефтяного сырья в РПАА (диапазон числа оборотов диска ротора – 750÷10000 об/мин) также обнаружена тенденция повышения температуры обрабатываемой нефти от времени активации и условий акустического излучения. Выявленные закономерности (рис. 1 и 2) позволяют судить о положительном характере акустического воздействия, сопровождающегося тепловым эффектом со значительной экзотермичностью процесса активации нефтяного сырья. Следовательно, избыток выделяющегося тепла при использовании РПАА позволит снизить расход топлива и тепловую нагрузку печи нагрева сырья перед блоком атмосферной перегонки нефти, где требуется предварительный нагрев сырья.

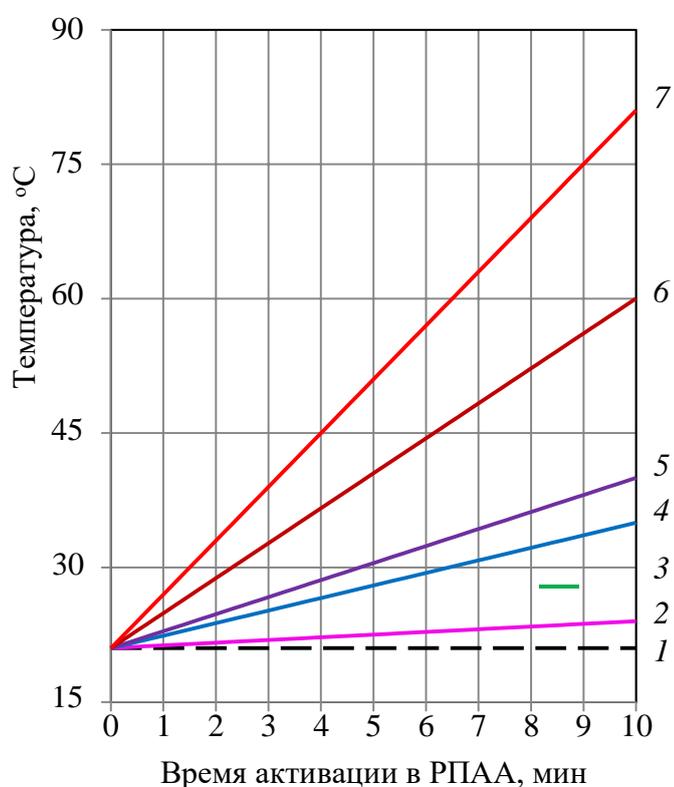


Рис. 1 – Зависимость изменения температуры нефти от времени активации при различном числе оборотов РПАА (об/мин):
 1 – исходная нефть; 2 – 750; 3 – 1500;
 4 – 3000; 5 – 5000; 6 – 7500; 7 – 10000

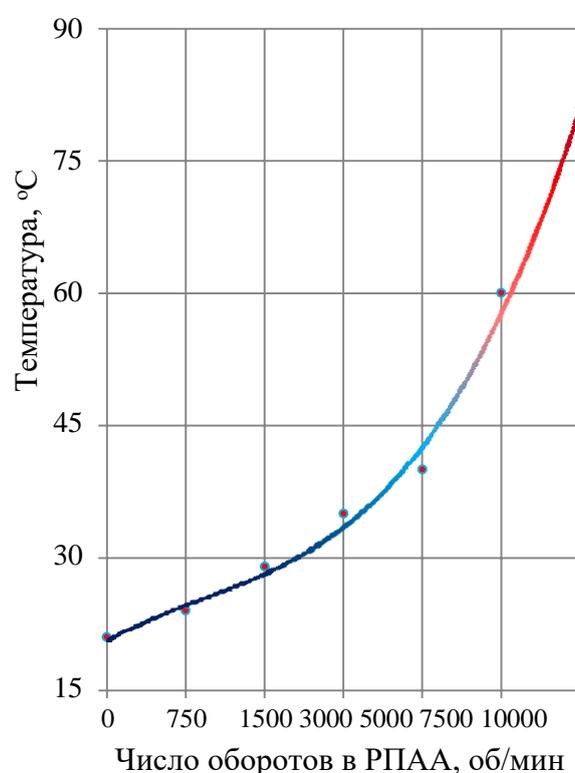


Рис. 2 – Зависимости изменения температуры нагрева нефти от времени активации

При интенсивности вращения диска ротора РПАА с частотой 750 об/мин, т.е. в условиях умеренной активации, с последующей атмосферной перегонкой активированной нефти отгон узкой фракции 60–120°С увеличивается по сравнению с не активированной нефтью с 4,1 до 7,7%, а фракции 140–200°С с 7,5 до 13,1% (см. табл. 2), т.е. последней больше на 2 %.

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
2. Промтов М.А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества. Учебное пособие. – М: Машиностроение–1. 2004. – 136 с.

Таблица 2 – Выход узких бензиновых фракций при различных режимах активации в РПАА

Режим активации, об/мин	Выход фракции 60–120°C, % масс.	Выход фракции 140–200°C, % масс.
0	4,1	7,5
750	7,7	13,1
1500	9,6	9,1
3000	9,8	9,7
5000	10,3	9,8
7500	10,4	10,0
10000	9,3	10,1

При переходе с мягкого на более жесткие режимы обработки в РПАА последующая разгонка проб активированных нефтей показывает (см. рис. 3), что выход узкой фракции 60-120°C повышается с 4,1 до 10,4 %, т.е. практически больше в 2,5 раза. При прочих равных условиях отгон фракции 140-200°C из активированной нефти по сравнению с исходной увеличивается всего лишь с 7,5 % до 9,7 и 9,0 % при 3000 и 7500 об/мин в РПАА, соответственно. Следовательно, увеличение выхода узкой и более легкой бензиновой фракции 60-120°C происходит предпочтительно при высокой интенсивности акустического излучения (7500 об/мин РПАА), чем более тяжелой бензиновой фракции 140-200°C – при меньшей интенсивности (750 об/мин).

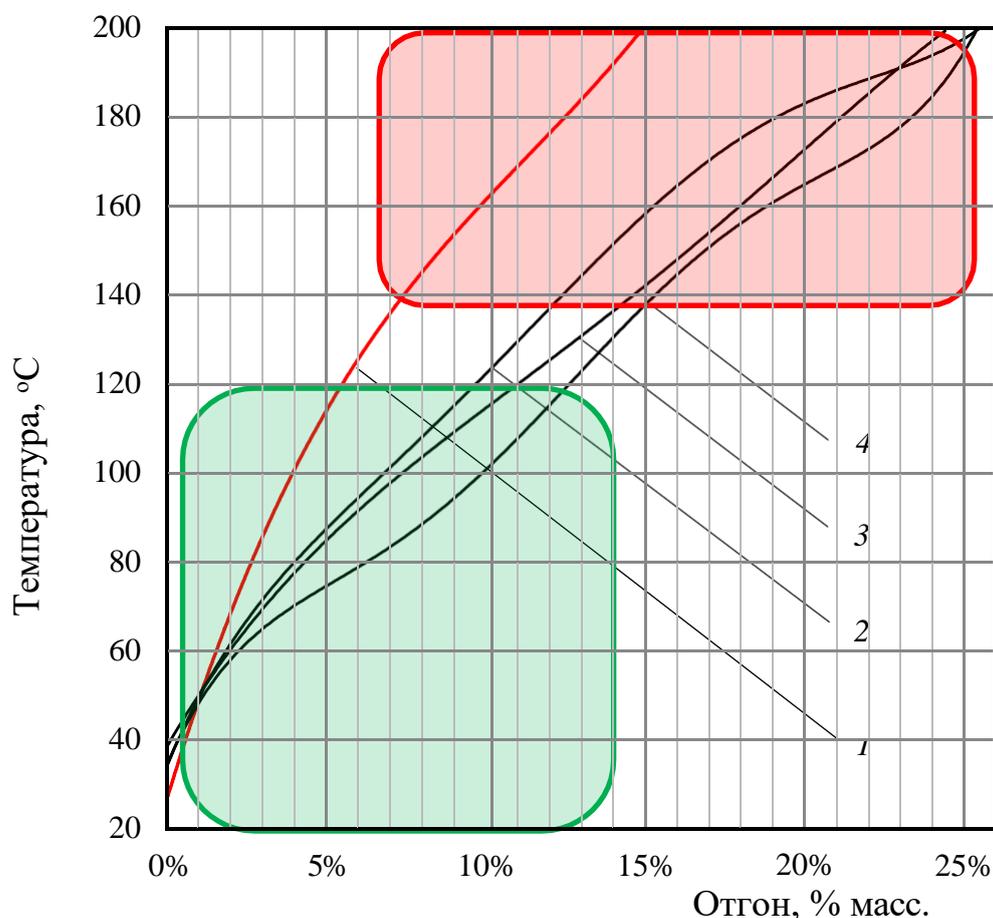


Рис. 3 – Кривые разгонки нефти до и после активации в РПАА
1 – исходная нефть; 2 – 750 об/мин; 3 – 3000 об/мин; 4 – 7500 об/мин

При варьировании условий активации нефтяного сырья в РПАА происходит не только перераспределение и транспонирование его фракционного состава, но и преобразование индивидуального углеводородного и группового составов, изменение физико-химических и эксплуатационных свойств получаемых светлых фракций. Например, для бензиновых фракций, полученных путем атмосферной разгонки обработанной при различных условиях активации в РПАА нефти по сравнению с нефтью, не подвергнутой акустической обработке, становятся характерными: увеличение плотности и показателя преломления; повышение октанового числа (по моторному и исследовательскому методу).

Можно предположить, что при акустическом воздействии на нефтяное сырье в РПАА протекает низкотемпературный крекинг, сопровождающийся разрушением активированных надмолекулярных структур высокомолекулярной части нефтяной дисперсной системы и химическим превращением образующихся относительно низкомолекулярных углеводородов с образованием углеводородов ароматического ряда. Увеличение выхода бензиновой фракции, возможно, происходит также вследствие флуктуаций, сопровождающихся при акустическом воздействии избирательными фазовыми переходами полициклической ароматики и ее производных из адсорбционно-сольватного слоя сложных структурных единиц (ССЕ), находящихся в экстремальном состоянии, в дисперсионную среду нефтяной дисперсной системы (НДС), что приводит к химическому превращению и перераспределению углеводородов между фазами и фракциями, а именно, переходу из высококипящих фракций в состав низкокипящих за счет деструкции смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (рис. 4).

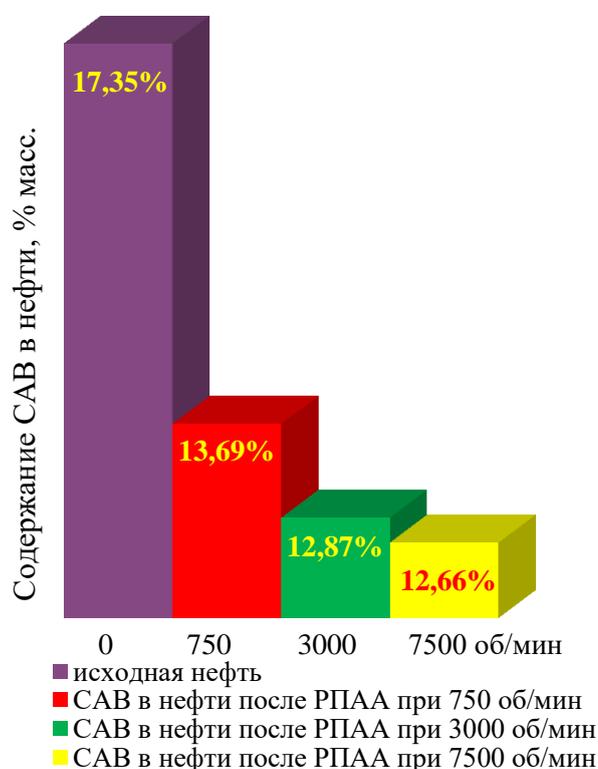


Рис. 4 – Изменение содержания САВ до и после активации нефти в РПАА

Например, в активированной нефти при 750 об/мин РПАА содержание САВ снизилось на 3,66 % масс., а при 7500 об/мин – уже на 4,69 % масс. Данный факт является прямым доказательством перехода ССЕ в экстремальное состояние, которое приводит к высвобождению заблокированных относительно низкомолекулярных углеводородов из ассоциированных надмолекулярных структур САВ, которые при разгонке активированной нефти легко переходят в состав отгоняемых светлых дистиллятов.

По данным, приведенным в табл. 3, видно, что повышение октановых чисел бензиновых фракций н.к.–200°С, полученных при разгонке нефти до и после активации в РПАА, симбатно увеличению значений таких показателей, как плотность и показатель преломления, значения которых являются следствием

изменения индивидуальных углеводородных и групповых составов бензиновых фракций. Такие кардинальные изменения могут происходить только в случае протекания каких-либо химических превращения, протекание которых возможно исключительно в процессе крекинга высокомолекулярных углеводородов с образованием соединений меньшей молекулярной массы. Однако при этом нельзя отвергать возможные каталитические превращения углеводородов, т.к. факт значительного повышения октановых чисел бензиновых фракций после активации нефти можно связать исключительно с появлением в составе светлых дистиллятов соединений, являющихся носителями высоких октановых чисел.

Таблица 3 – Физико-химические показатели бензиновых фракций

Режим активации, об/мин	Выход фракции н.к.–200°С, % мас.	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	ОЧМ	ОЧИ
0	14,97	0,731	1,4267	69,2	74,8
750	23,52	0,772	1,4318	75,8	84,7
1500	24,68	0,769	1,4323	81,5	90,2
3000	24,38	0,751	1,4346	84,2	92,2
5000	24,55	0,764	1,4385	84,9	93,3
7500	25,47	0,756	1,4366	85,7	93,6
10000	24,67	0,775	1,4393	85,8	94,8

Для подтверждения эффективности акустического воздействия проведено исследование влияния природы нефтяного сырья на результаты активации и сравнение свойств светлых фракций, полученных при атмосферной разгонке.

Кривые ИТК (рис. 5) двух проб товарных нефтей, подготовленных на промыслах путем обезвоживания, обессоливания, сепарации и стабилизации, но отличающихся по своей природе происхождения — карбоновой и девонской, демонстрируют значительное изменение и перераспределение фракционного состава в результате проведенного процесса активации, а именно, до и после обработки в РПАА при 3000 об/мин. На представленных зависимостях показаны области температур выкипания, характерные для бензиновой, лигроино-керосиновой и дизельной фракций, по которым можно судить о количественном изменении выхода той или иной фракции в общем объеме выхода светлых дистиллятов до и после активации нефтей.

В общем случае можно констатировать, что активация обеих нефтей позволяет увеличить суммарный выход светлых фракций, выкипающих до 350°С. Причем увеличение выхода светлых существенно смещается из области температурного интервала кипения легкокипящей бензиновой фракции в область средних дистиллятов — лигроино-керосиновой и дизельной фракций. Так, активация карбоновой нефти позволяет увеличить выход бензиновой фракции (н.к.–200°С) – на 4%, лигроино-керосиновой (100–300°С) — на 5%, дизельной (200–350°С) – на 11% мас.; для девонской нефти — на 8, 9 и 10% мас., соответственно. Следует отметить, что активация девонской нефти дает незначительно больший суммарный выход светлых фракций (до 17 % мас.), чем карбоновой (до 15% мас.).

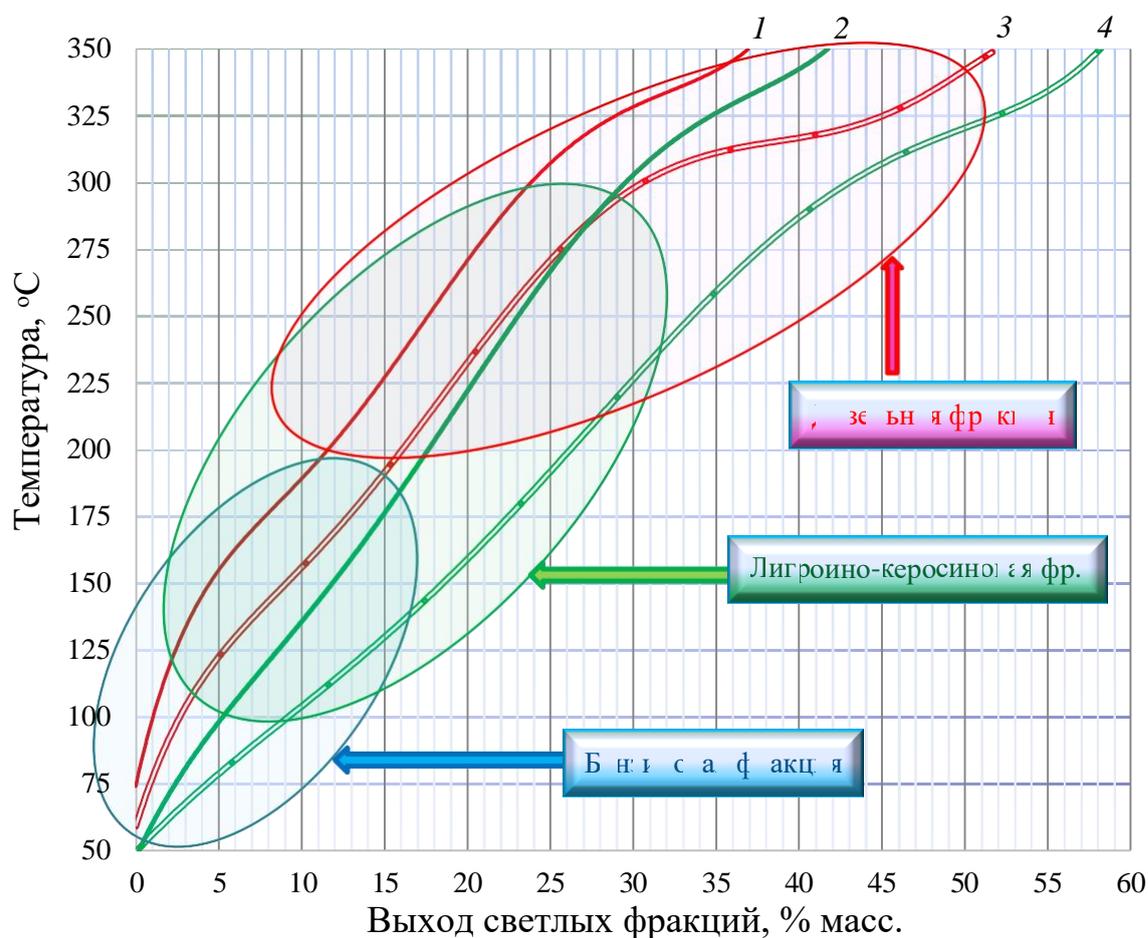


Рис. 5 – Кривые ИТК нефтей до и после активации в РПАА:
 1 – исходная нефть (карбоновая); 2 – исходная нефть (девонская);
 3 – активированная нефть (карбоновая); 4 – активированная нефть (девонская)

Поскольку при обработке нефтяных фракций в РПАА значительно повышается температура обрабатываемой нефти, процесс активации сопровождается бурным газообразованием. Вместе с углеводородными газами выделяются сероводород и меркаптаны. Об этом свидетельствует, хотя и незначительное, снижение доли серосодержащих соединений в бензиновой фракции до и после активации нефти (см. табл. 4).

Таблица 4 – Изменение доли серосодержащих соединений в бензиновой фракции до и после активации

Режим активации в РПАА, об/мин	Содержание общей серы, % масс.	Снижение содержания общей серы, % масс.
До активации	0,593	0
750	0,582	1,80
1500	0,581	2,02
3000	0,580	2,18
5000	0,574	3,20
7500	0,572	3,54
10000	0,568	4,22

Избирательно протекающие физико-химические превращения в активированной при наиболее жестких условиях обработки в РПАА (10000 об/мин) прямогонной бензиновой фракции подтверждаются определенной взаимосвязью значительно изменяемых показателей: уменьшение относительной плотности; повышение октанового числа; снижение содержания общей серы и увеличение олефинов.

Бензиновая фракция, полученная при атмосферной разгонке высоковязкой нефти Нурлатского месторождения ПАО "Татнефть", была подвергнута активации с помощью РПАА. Результаты исследования физико-химических свойств бензиновой фракции до и после активации представлены на рис. 6.



Рис. 6 – Влияние активации на физико-химические свойства бензиновой фракции

При любом крекинге распад парафинов сопровождается образованием олефинов, а сераорганических соединений — метил- и этилмеркаптанов и сероводорода. С этим связано некоторое снижение содержания общей серы и значительное увеличение непредельных углеводородов, присутствие которых в составе моторных топлив, несмотря на достаточно высокие октановые числа, является нежелательным в виду склонности к вторичным реакциям полимеризации и ухудшению эксплуатационного показателя по фактическим смолам. Подтверждением протекания химических превращений при активации исходной бензиновой фракции является повышение октанового числа с 55 до 73 пунктов и снижение температуры конца кипения активированного бензина, которая падает с 196 °C до 181 °C. Это указывает на расщепление высокомолекулярных компонентов, входящих в состав исходного бензина, то есть протекания крекинга.

При подборе оптимальных условий активации дизельной фракции показана возможность снижения вязкости и температуры застывания (рис. 7) при одновременном повышении цетанового числа на 5 ед. отмечено утяжеление фракционного состава в температурном интервале н.к.–50%-ный отгон в результате снижения температуры конца кипения, отвечающей за улучшение вязкостных и низкотемпературных свойств дизельной фракции. Как и в случае активации бензиновой фракции, в дизельной фракции происходит снижение температуры конца кипения с 346 °C до 339 °C, что не исключает протекания реакций распада высокомолекулярных компонентов.

Наиболее очевидным изменением в свойствах активированной дизельной фракции, как видно из рис. 8, является температура застывания, которая после

волнового воздействия снижается с $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перераспределение фракционного состава также повлияло на незначительное изменение таких физико-химических показателей, как например увеличение относительной плотности и температуры вспышки в закрытом тигле. Температура вспышки у активированной дизельной фракции поднялась от $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на повышение температуры начала кипения активированной фракции, связанное с интенсивным газообразованием в результате кавитационного эффекта.



Рис. 7 – Влияние активации на физико-химические свойства дизельной фракции

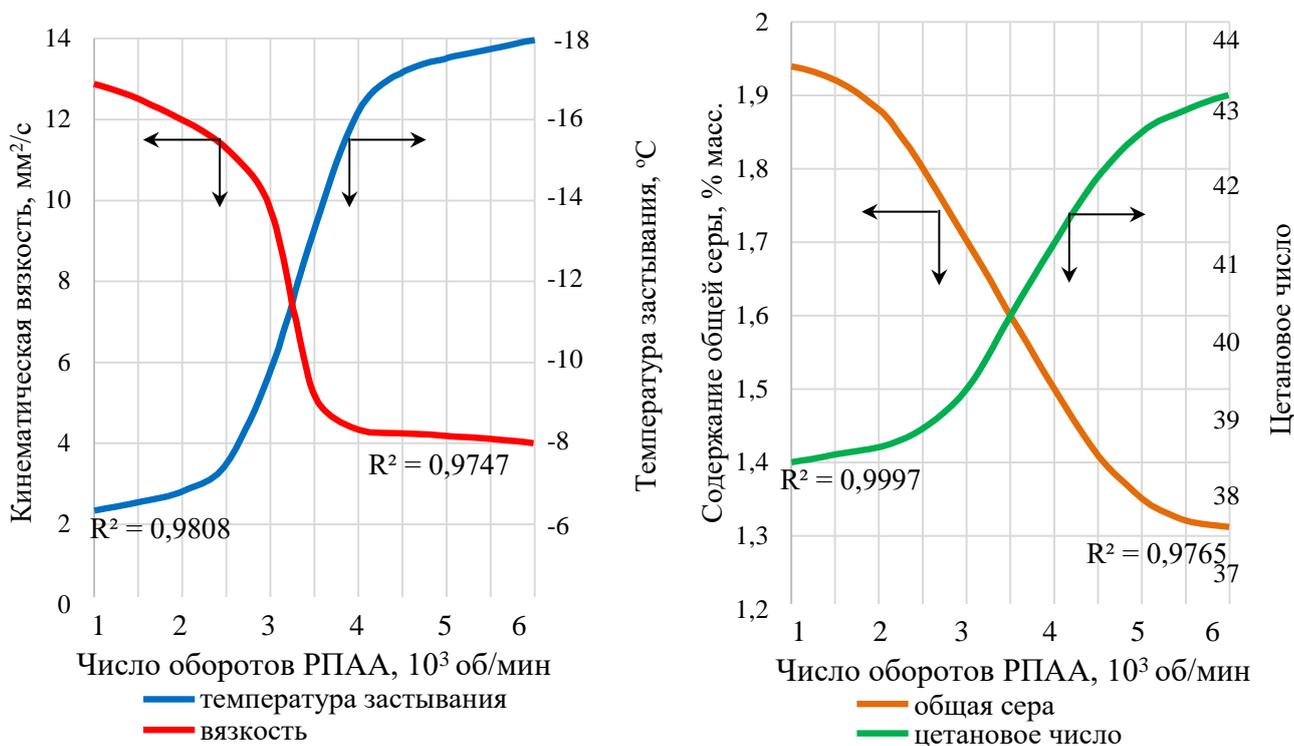


Рис. 8 – Изменение свойств дизельной фракции при активации в РПАА

Таким образом, показана возможность реализации альтернативного способа увеличения выхода светлых фракций, путем активации нефтяного сырья акустическим воздействием. Активация прямогонной бензиновой и среднестиллятной фракции позволяет существенно изменить физико-химические и эксплуатационные свойства обрабатываемых нефтепродуктов, однако для использования активированных светлых фракций в качестве компонентов товарных нефтепродуктов потребуется применение вторичных или гидрогенизационных процессов, например гидроочистки для того, чтобы освободиться от ненасыщенных углеводородов и сернистых соединений.

В работе выдвинуто предположение, что физико-химическая суть активации нефтяного сырья должна заключаться в низкотемпературном крекинге, сопровождающемся расщеплением высокомолекулярных углеводородных соединений нефтяного сырья, и протекании чередующихся реакций дегидрирования и гидрирования, имеющих место, например, в процессах риформинга или гидрокрекинга в присутствии водорода. При этом должно происходить селективное превращение углеводородов различных классов и структуры, в том числе смешанного (гибридного) строения, и неуглеводородных (гетероатомных) соединений, входящих в состав смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) – как сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяных дисперсных систем (НДС). Для подтверждения выдвинутых предположений проведена активация высоковязкой и высокосернистой нефти угленосного горизонта Нурлатского месторождения ($v_{20}=221 \text{ м}^2/\text{с}\cdot 10^{-6}$, $\rho_4^{20}=0,912$, парафина – 3,12 % масс, САВ – 17,35 % масс., общей серы – 3,98 % масс., воды – 4,8 % об.).

Активация нефти объемом 2 л осуществлялась в РПАА на лабораторном стенде из расчета: один проход при 750 об/мин за определенное время или несколько проходов за 3 минуты при большем числе оборотов диска ротора. Учитывая изменение скорости прокачки жидкости через РПАА от числа оборотов, произведен расчет минимально необходимой кратности полного рецикла при заданном времени активации 3 мин, например: при 750 об/мин – 3 прохода; при 10000 об/мин – 10 проходов.

Разгонка предварительно подготовленного термохимическим методом нефтяного сырья с остаточным содержанием в глубоко обезвоженной и обессоленной нефти воды – 0,15 % масс. и солей – не более 10 мг/л проводилась при атмосферном давлении на АРН-2 по ГОСТ 11011-85 с отбором узких 10-градусных фракций. Выход бензиновых фракций от потенциала и определение их фракционного состава в ходе разгонки нефти до и после активации в РПАА оценивалось построением кривых истинных температур кипения (ИТК) в интервале температур начала и конца перегонки. Необходимо отметить, что исходная нефть предварительно не подвергалась холодной и горячей сепарации (дегазации или стабилизации), поэтому в ее составе частично присутствовала широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ). Затем проводилось исследование свойств бензиновых фракций н.к.-180°C, отобранных в процессе атмосферной разгонки нефти до и после обработки ее в РПАА при различных скоростях вращения диска ротора и, соответственно, излучаемых частотах и интенсивности

акустических колебаний. Важными исследуемыми показателями являлись: глубина и селективность превращения компонентов нефтяного сырья и выход бензиновой фракции в зависимости от режима активации нефти.

Выявлено, что активация нефтяного сырья в РПАА при варьировании числа оборотов диска ротора от 750 до 10000 об/мин в результате возникающего эффекта кавитации сопровождается повышением температуры обрабатываемой нефти до 90°C. По построенным в области отбора бензиновой фракции кривым ИТК (рис. 9) видно, что в зоне акустического воздействия увеличение числа оборотов РПАА приводит к значительному нагреву нефтяного сырья. В относительно жестких условиях "активации" начинают протекать более глубокие химические превращения углеводородов. Термоакустический эффект сопровождается повышенным газообразованием, в результате чего температура начала кипения нефти становится более высокой. При этом экзотермичность акустического воздействия может способствовать снижению энергетических затрат на нагрев нефти при проведении атмосферной перегонки нефти.

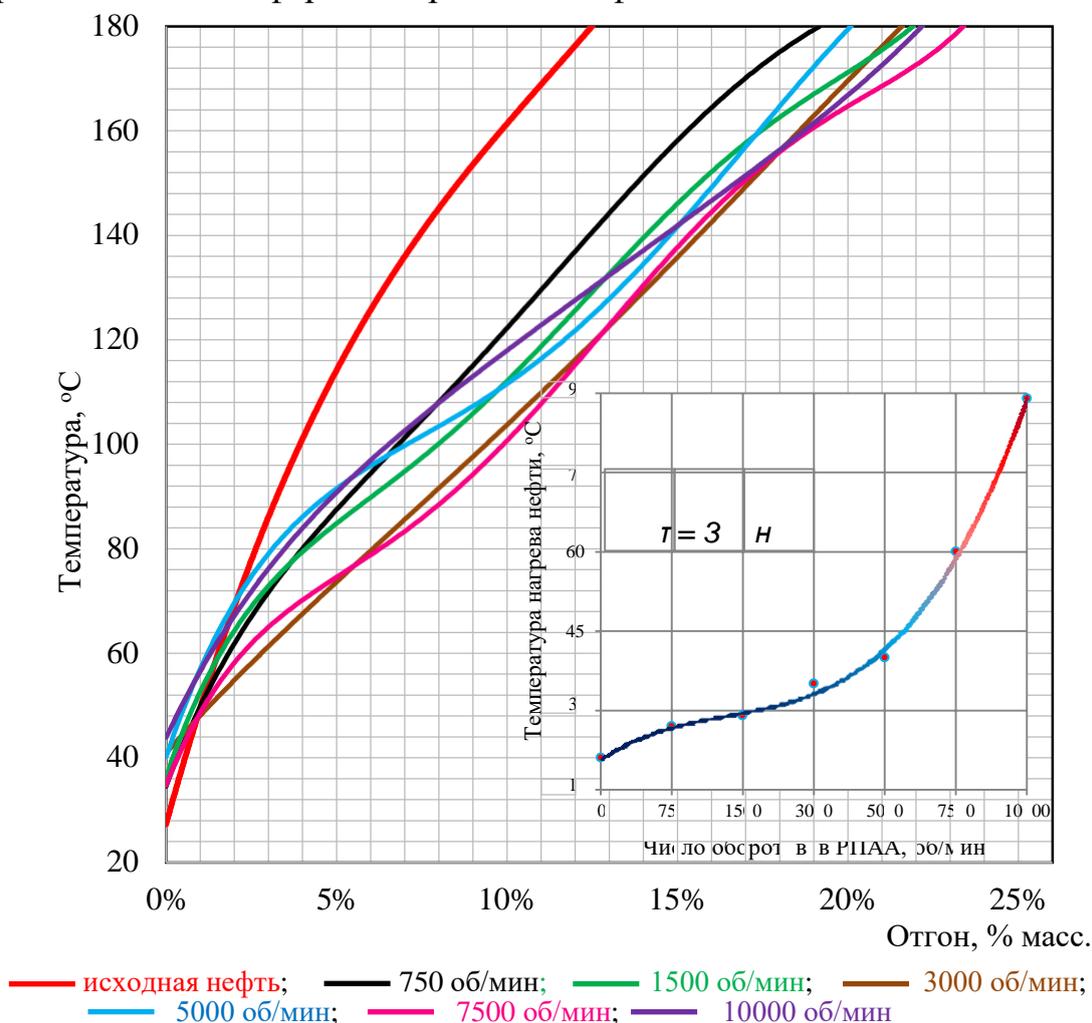


Рис. 9 – Кривые ИТК до и после "активации" нефтяного сырья в РПАА

После достижения конечного времени обработки (3 минуты) нефти с последующей ее разгонкой выход бензиновых фракций в зависимости от условий активации находится в интервале $\approx 19\div 23\%$ масс., что на $7\div 11\%$ выше по сравнению с исходной нефтью. Тем не менее, кривые ИТК отличаются по крутизне или поло-

гости в области отбора более узких фракций и их интервалах кипения, о чем свидетельствует качественное и количественное изменение не только индивидуального углеводородного и группового составов, а также, как следствие этого, перераспределение фракционного состава и улучшение некоторых физико-химических показателей получаемых бензиновых фракций.

Качественный и количественный анализ прямогонных бензиновых фракций, полученных при разгонке исходной и активированной нефти, проводился методом капиллярной газовой хроматографии с определением индивидуального углеводородного и группового составов. Снятие спектров и компьютерная обработка их проводилась на хроматографе «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000.1» с использованием пламенно-ионизационного детектора и высокоэффективной 100-метровой капиллярной колонки DB-1 100m·0,25mm·0,5µm по ГОСТ Р 54275-2010 и ГОСТ 32507-2013. Результаты газохроматографического анализа показали качественное и количественное изменение содержания углеводородных соединений различных классов, структуры, строения и гомологических рядов в бензиновых фракциях, полученных при разгонке нефти до и после ее активации, и позволили экспериментально обосновать теоретическое предположение о возможном протекании низкотемпературного крекинга в результате акустического воздействия на нефтяное сырье. Об этом также свидетельствует повышенное газообразование в процессе активации нефти. Образующийся жирный газ, состав которого определен методом газовой хроматографии, преимущественно состоит из C_{3-4} (76,3 % масс.), содержит, в % масс.: водород – 0,6; метан – 1,2; этан – 2,8; этилен и пропилен – 3,4; сероводород – 6,4; метил- и этилмеркаптаны – 9,3. Низкое содержание олефинов в газовой и жидкой фазе, а также водорода в газе объясняется расходом последнего на реакции гидрирования углеводородов ненасыщенного характера. Значительное содержание в газе сероводорода и меркаптанов указывает на протекание деструктивных процессов разложения сераорганических соединений.

С научной точки зрения немаловажно было выяснить как при активации нефти происходит перераспределение индивидуальных углеводородов и группового состава в бензиновых фракциях н.к.-180 °С до и после обработки нефтяного сырья в РПАА. На гистограммах (рис. 10) показано, что после активации нефти в РПАА при 3000 об/мин и последующей ее разгонке содержание изомеров алканов C_{5-7} и C_9 в полученной бензиновой фракции снизилось \approx на 25 % масс., а C_8 – на 55 % масс. по сравнению с фракцией, полученной из не активированной нефти. Вместе с тем, доля изоалканов C_8 увеличилась на 25 % масс., но прирост доли изомеров C_{11-12} и C_{14-16} произошел незначительно.

Несмотря на снижение доли изоалканов, являющихся основными носителями высоких октановых чисел, и незначительное изменение содержания неразветвленных алканов в составе бензиновых фракций из проб нефти, активированной в принятых режимных условиях (см. табл. 5), октановые числа их стали значительно выше (см. рис. 13). При интенсивности вращения диска ротора акустического аппарата, например при 7500 об/мин, октановое число бензина, определенное по моторному методу (ОЧМ), по сравнению с исходной прямогонной фракцией увеличилось на 15,5 ед., а ОЧИ (по исследовательскому методу) – на 16,6 ед.

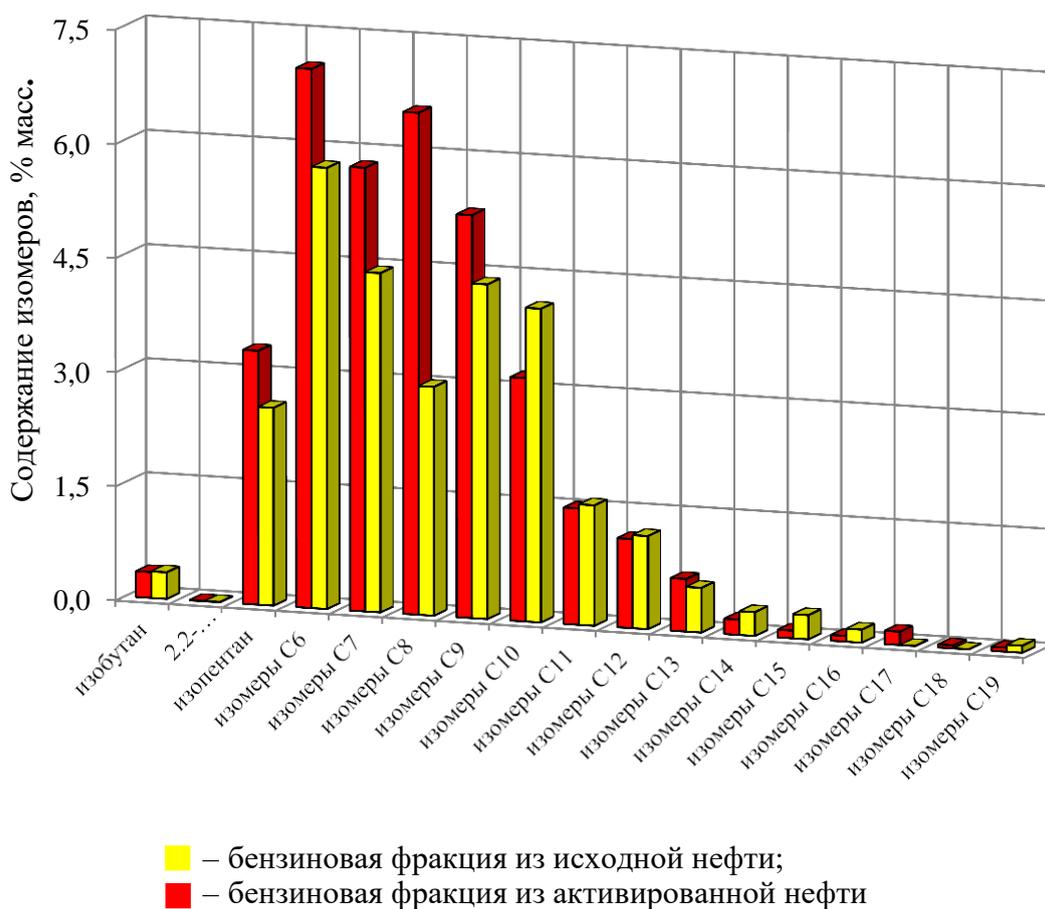
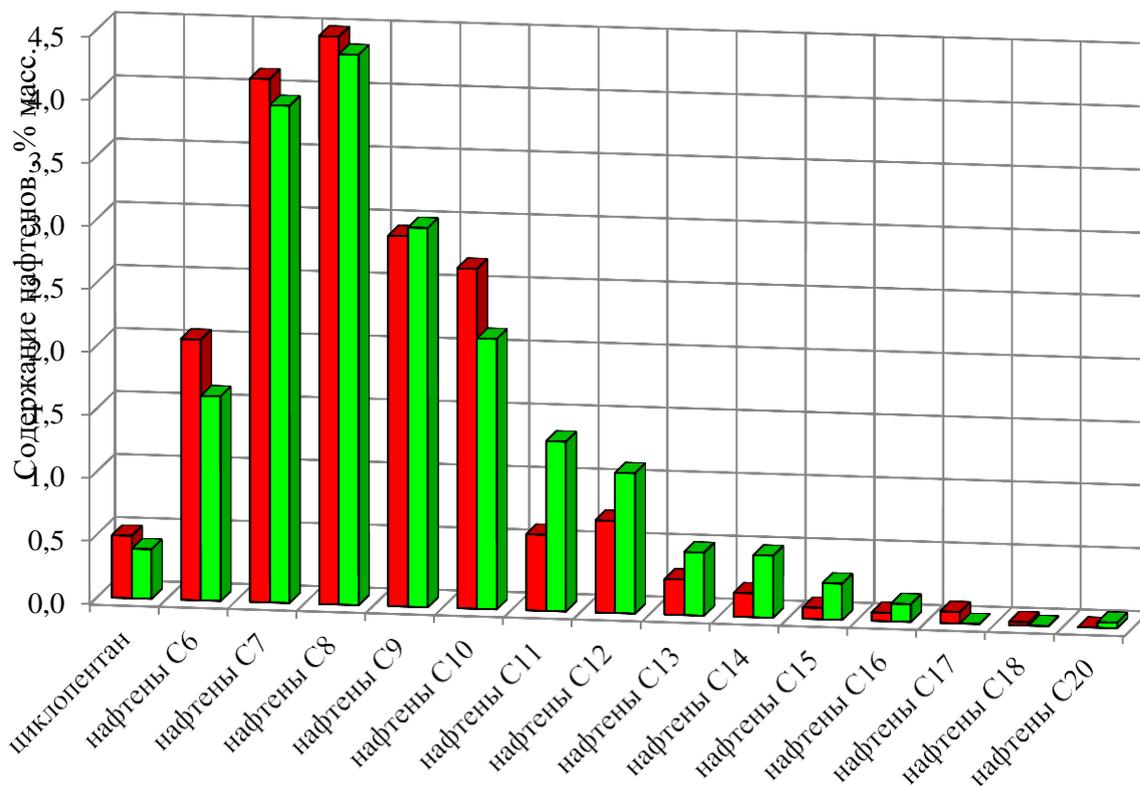


Рис. 10 – Содержание изоалканов в бензиновых фракциях н.к.-180°С до и после активации нефтяного сырья в РПАА при 3000 об/мин

Таблица 5 – Групповой состав бензиновых фракций

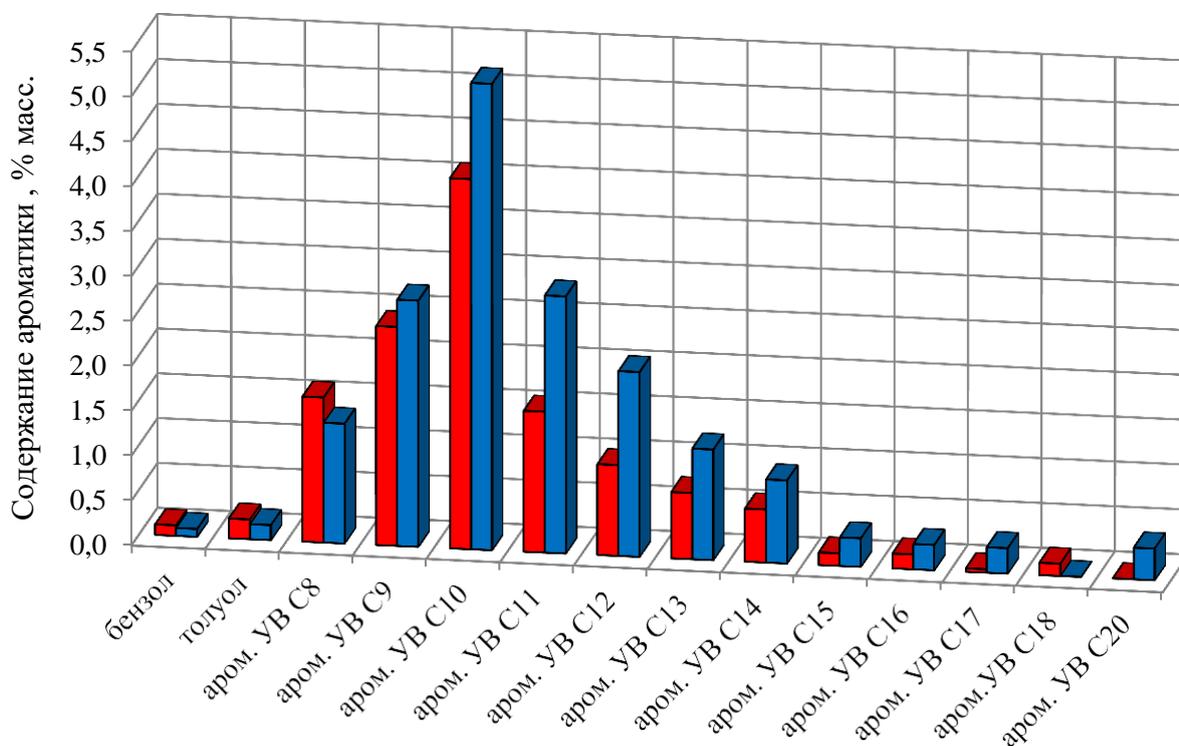
Углеводороды	Содержание углеводородов в бензиновой фракции, % масс.			
	До активации нефти	После активации нефти, при об/мин в РПАА		
		750	3000	7500
алканы	29,45	29,60	31,24	29,81
изоалканы	35,74	28,55	29,03	27,76
арены	14,11	22,13	20,27	24,53
циклоалканы	20,67	19,64	19,39	17,85
алкены	0,027	0,099	0,055	0,048

Одним из источников прироста ароматических углеводородов является также превращение нафтенов, в результате происходит их перераспределение в бензиновых фракциях, полученных до и после обработки нефти в РПАА. А именно, массовая доля шестичленных нафтеновых циклов C_{6-10} после активации нефти, как показано на гистограммах (рис. 11), по всей видимости, снижается в результате реакций дегидрирования циклоалканов с образованием ароматических углеводородов. Перераспределение и заметный рост C_{11-15} происходит при одновременном либо чередующемся протекании реакций дегидрирования и деалкилирования углеводородов нафтенового ряда с числом углеродных атомов на 5-6 больше, чем вновь образующихся.



■ – бензиновая фракция из исходной нефти;
■ – бензиновая фракция из активированной нефти

Рис. 11 – Содержание нафтен в бензиновых фракциях н.к.-180°C до и после активации нефтяного сырья в РПАА при 3000 об/мин



■ – бензиновая фракция из исходной нефти;
■ – бензиновая фракция из активированной нефти

Рис. 12 – Содержание ароматики в бензиновых фракциях н.к.-180°C до и после активации нефтяного сырья в РПАА при 3000 об/мин

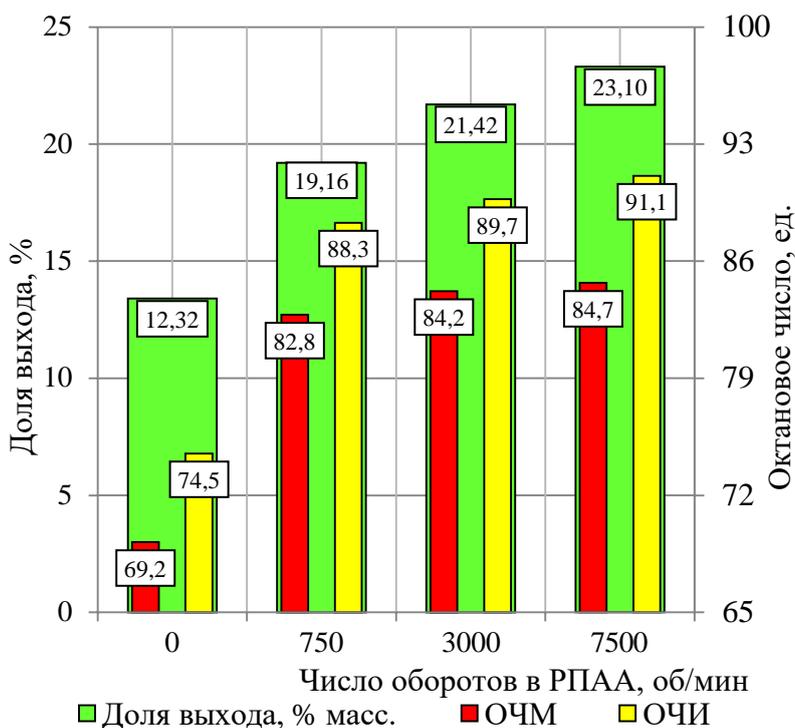


Рис. 13 – Выход и октановые числа бензиновых фракций, полученных при активации нефти

Суммарный прирост ароматики (рис. 12) происходит за счет увеличения доли индивидуальных моноциклических ароматических соединений с числом углеродных атомов C_9 и выше, при незначительном снижении доли C_{6-8} – бензола и его мети-, диметил- и этилзамещенных (толуола, ксилолов и этилбензола). В виду мало заметного содержания бензола и толуола в исходном бензине, изменение доли их во фракции, полученной после активации нефти, оказывает малое влияния на перераспределение и изменение общего содержания аренов.

Обращаясь к результатам исследования группового состава (табл. 5) следует признать, что перераспределение компонентов в бензиновых фракциях, полученных в результате активации нефти, не может происходить с такой высокой селективностью и значительной степенью ароматизации исходного сырья только за счет дегидрирования нафтенов. В этой связи, а тем более с учетом существенного увеличения отбора бензиновой фракции сверх от имеющегося потенциала, возникла необходимость в обнаружении и уточнении возможного источника дополнительного прироста доли ароматических углеводородов в активированной нефти, и, соответственно, в полученной бензиновой фракции.

Поскольку при акустическом воздействии на нефтяное сырье в РПАА имеет место эффект кавитации, который по предположению сопровождается протеканием умеренного низкотемпературного крекинга, нельзя было исключать вероятность разрушения "активированных" надмолекулярных структур высокомолекулярной части нефтяной дисперсной системы. Вследствие флуктуаций при кавитации могут протекать избирательные фазовые переходы полициклической ароматики и ее производных из адсорбционно-сольватного слоя сложных структурных единиц, находящихся в экстремальном состоянии, в дисперсионную среду нефтяной дисперсной системы. Процессы превращения и перераспределения углеводородных компонентов между фазами и фракциями, а также переход их из высококипящих темных нефтяных фракций в состав низкокипящих светлых дистиллятов могут происходить за счет внутреннего резерва нефтяной дисперсной системы – смолисто-асфальтеновых веществ. Предположение подтвердилось после того, как в активированной нефти было обнаружено снижение содержания САВ по сравнению с исходным нефтяным сырьем.

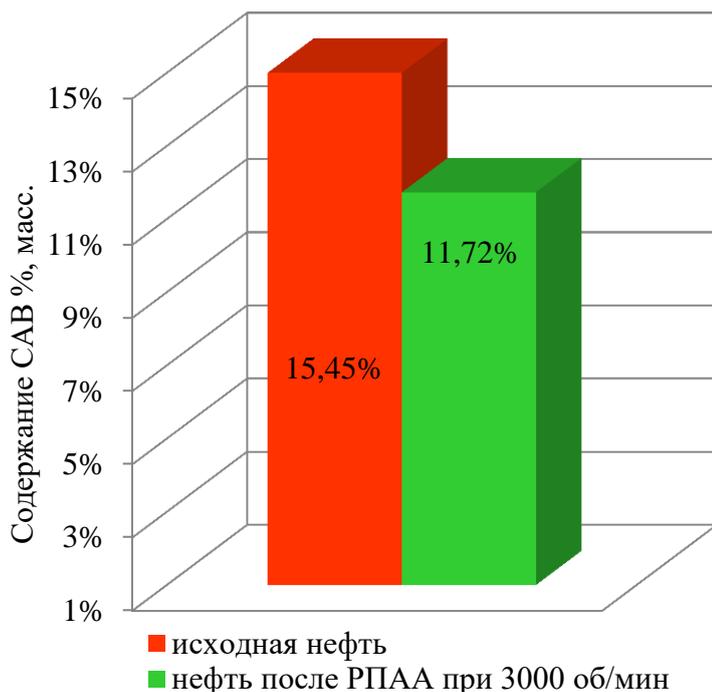


Рис. 14 – Содержание САВ в нефти до и после ее активации в РПАА

С повышением жесткости режима активации нефти за счет увеличения скорости вращения диска ротора РПАА от 750 до 7500 об/мин содержание САВ уменьшилось с 17,35 до 13,69÷12,66 % масс. (рис. 14). Это является доказательством перехода ССЕ в экстремальное состояние, открывающее возможный путь освобождения ранее заблокированных в ассоциированных надмолекулярных структурах САВ углеводородов, преимущественно ароматического основания, которые при разгонке активированной нефти дают дополнительный выход отгоняемой бензиновой фракции. Вместе с тем, кре-

кинг не устойчивых к акустическому воздействию тугоплавких парафинов, церезинов и других высокомолекулярных соединений гибридного строения приводит к образованию и увеличению отбора низкомолекулярных углеводородов, переходящих при активации нефти в состав светлых фракций, что подтверждается статьями приходной и расходной частей материального баланса атмосферной разгонки нефти до и после активации ее в РПАА (см. табл. 6).

Таблица 6 – Материальный баланс разгонки нефти до и после активации (при 3000 об/мин)

Приход			Расход				
Сырьё	Масса, г	%, масс.	Продукты	До активации		После активации	
				Масса, г	%, масс.	Масса, г	%, масс.
Нефть, в том числе:	1500,0	100,0	Газ	11,49	0,76	32,06	2,12
			Бензиновая фр. н.к.-180°C, в том числе:	186,34	12,32	323,97	21,42
			н.к.-60	21,63	1,43	42,20	2,79
			60-80	17,85	1,18	49,31	3,26
			80-100	20,12	1,33	49,76	3,29
			100-120	22,38	1,48	48,09	3,18
			120-140	30,10	1,99	47,34	3,13
			140-160	35,99	2,38	44,01	2,91
			160-180	38,27	2,53	43,26	2,86
			Остаток после разгонки: фр.180 °C и выше	1298,69	86,56	1140,04	76,06
Потери	3,48	0,23	3,93	0,26			
Итого:	1500,0	100,00	Итого:	1500,00	100,00	1500,00	100,00

Материальные балансы, составленные в ходе проведения атмосферной разгонки исходного и активированного в РПАА нефтяного сырья, позволили экспериментальным путем показать и обосновать эффективность акустического воз-

действия. Физико-химическая природа волнового воздействия позволяет существенно изменять качественные и количественные показатели отбираемой из активированной нефти бензиновой фракции и других конечных продуктов, что вполне согласуется с полученными данными об индивидуальном, групповом и фракционном составах.

В ходе выполнения диссертационного исследования разработана принципиальная схема (рис. 15) и изготовлен испытательный стенд акустической активации нефтяного сырья. В работе испытательного стенда использованы принципы многостадийного процесса подготовки и первичной переработки (стабилизации) высоковязкого и тяжелого нефтяного сырья, включающего обоснование выбора режима акустического воздействия и контроля за качественными и количественными показателями продуктов, полупродуктов и отходов на основных стадиях технологической цепочки.

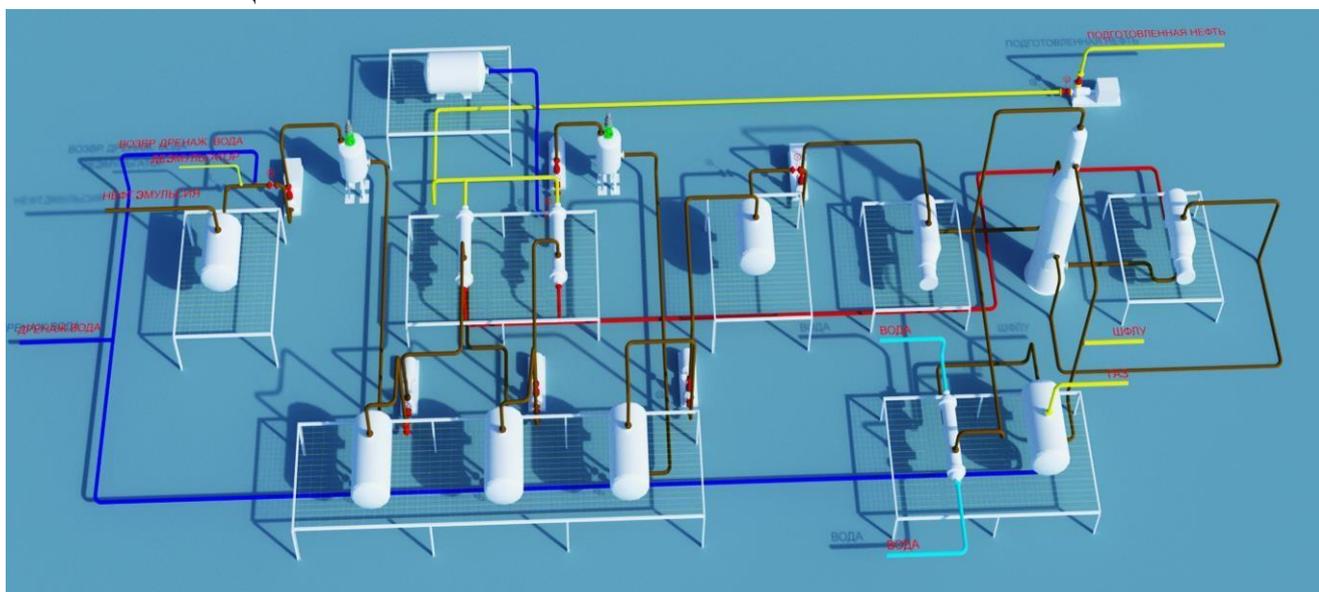


Рис. 15 –3-D модель принципиальной схемы активации нефтяного сырья

В результате активации подготовленной нефти на испытательном стенде выход светлых фракций с концом кипения до 330°C увеличился с 32,61 % масс. до 46,72 % масс., то есть отбор повысился на 14,11 % масс. Данный факт указывает, что на испытательном стенде, когда активация нефти осуществляется в динамике, эффективность волнового воздействия значительно повышается по сравнению с результатами лабораторных испытаний.

Таким образом, представленные результаты исследований показали, что при активации нефтяного сырья увеличение выхода бензиновой фракции сопровождается значительным изменением физико-химических свойств, индивидуального углеводородного и группового состава получаемого бензина, имеющего предпочтительную эксплуатационную характеристику по октановому числу. Явления, происходящие в зоне генерирования волновых полей роторно-пульсационным акустическим аппаратом, открывают возможность получения и последующего применения прямогонных светлых дистиллятов, полученных в результате активации нефтяного сырья, в качестве высокооктановых и высокоцетановых компонентов бензиновых и дизельных топлив при компаундировании.

Заключение

1. Установлено, что активация нефтяного сырья волновым воздействием в роторно-пульсационном акустическом аппарате при интенсивности вращения дис-ков ротора 1500÷3000 об/мин приводит к снижению суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ на 4÷6 % масс. по сравнению с исходной нефтью, что объясняет протекание умеренного (мягкого) низкотемпературного крекинга высокомолекулярных углеводородных компонентов, гетероатомных, поликонденсированных и алкилароматических соединений.
2. Выявлено, что с применением роторно-пульсационного акустического аппарата при акустическом воздействии на нефтяное сырье происходит перераспределение фракционного состава нефти, изменение химического и группового составов бензиновых фракций, полученных после разгонки активированной нефти.
3. Газохроматографические исследования позволили установить, что в бензиновых фракциях, полученных после разгонки активированной нефти, доля циклоалканов значительно снижается, а аренов – увеличивается, несмотря на незначительное изменение содержания алканов и алкенов.
4. Установлено, что в зависимости от интенсивности волнового воздействия активация нефтяного сырья в роторно-пульсационном акустическом аппарате позволяет увеличить выход светлых дистиллятов н.к.-350 °С на 15÷20 % масс. сверх потенциального содержания их в исходной нефти при сравнении кривых ИТК атмосферной разгонки.
5. Показано, что при волновом воздействии на обрабатываемую среду возникающий эффект кавитации сопровождается значительным выделением тепла (до 80-90 °С), избыток которого позволит снизить расход топлива и тепловую нагрузку печи нагрева сырья перед ректификационной колонной атмосферной перегонки нефти.
6. Обнаружено, что при разгонке активированной нефти получаемые бензиновые фракции н.к.-200 °С, имеющие более высокие октановые числа, могут быть использованы как высокооктановые компоненты моторных топлив.
7. Показано, что при атмосферной разгонке нефтяного сырья, обработанного в роторно-пульсационном акустическом аппарате, получаемая дизельная фракция с температурным интервалом кипения 200-350 °С приобретает улучшенные эксплуатационные характеристики по показателям низкотемпературных и вязкостно-температурных свойств.

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Increasing the yield of light distillates by activation of oil stock / Khamidullin R.F., Sitalo A.V., Sharaf F.A. and other // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2017. Volume 52, Issue 6, pp 670–678.
2. Никулин Р.М. Изменение глубины отбора и свойств бензиновой фракции из нефти, активированной акустическим воздействием / Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампида, **Р.М.Никулин** // Нефтяное хозяйство. – 2017. – №1. – С. 88-93.
3. Никулин Р.М. Увеличение выхода светлых дистиллятов при помощи активации нефтяного сырья / Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампида, **Р.М. Никулин** // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №6. – С. 29-34.
4. Никулин Р.М. Технологичность, экологичность и экономичность оксигенатных добавок к моторным топливам / Р.Ф.Хамидуллин, **Р.М.Никулин**, Х.Э.Харлампида и др. // Деловой журнал "Neftegaz", Москва. 2015, №10. С.12-16.

Публикации в сборниках трудов научных конференций

1. Никулин Р.М. Нанодиспергированные фуллерены в реагентах для разрушения устойчивых эмульсий промышленных и заводских нефтешламов / **Р.М.Никулин**, Р.Ф.Хамидуллин, Р.Х.Мингазов, И.К.Киямов // Материалы IV Международной конфер. "NANOTECHOILGAS", Москва. 2014. С. 297-303.
2. Никулин Р.М. Повышение антидетонационной стойкости "активированного" бензина оксигенатами / Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампыди, **Р.М.Никулин** и др. // Материалы Междунар. научно-практ. конф. "Нефтегазопереработка-2015", Уфа, 2015, С. 64-65.
3. Никулин Р.М. Волновые технологии в процессах подготовки и увеличения глубины переработки нефтяного сырья / Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампыди, **Р.М.Никулин** и др. // Материалы Междунар. научно-практ. конф. "Нефтегазопереработка-2015", Уфа, 2015, С. 151-152.
4. Никулин Р.М. Научно-практический подход в разработке деэмульгаторов многофункционального действия / А.В.Ситало, И.С.Черемных, **Р.М.Никулин** и др. // Нефтегазопереработка-2016: Международная научно-практическая конференция: Материалы конференции. – Уфа: Издательство ГУП ИНХПРБ, 2016. – 116 с.
5. Никулин Р. М. Improving the knock resistance of motor fuels by adding oxygenates based on glycol ethers for gasoline blend / А.В.Ситало, **Р.М.Никулин**, Т.Р.Дебердеев // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», 2017, Азербайджан, Баку. С. 56.
6. Никулин Р.М. Каталитическое действие нанодиспергированных фуллеренов при подготовке и первичной переработке нефти / **Р.М. Никулин**, Р.Ф. Хамидуллин, И.К. Киямов и др. // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», 2017, Азербайджан, Баку. С. 38.
7. Никулин Р. М. Увеличение выхода ШФЛУ при стабилизации нефти на УКПН / **Р.М. Никулин**, У.Р. Ялышев, И.Г. Киямов, Р.Х. Салахов // Международная научно-практическая конференция «Повышение эффективности разработки и нефтяных и газовых месторождений на поздней стадии». 2017, КГТУ, Краснодар. С. 49

Заявки на патент

1. Никулин Р.М. Заявка на изобретение РФ № 2016152742/04(084502) от 31.12.2016 / Способ получения светлых нефтяных дистиллятных фракций // Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампыди, **Р.М.Никулин** и др.
2. Никулин Р. М. Заявка на изобретение РФ № 2016152741/04(084502) от 31.12.2016 / Многофункциональный деэмульгирующий состав для обезвоживания, обессоливания, улучшения реологических и низко-температурных свойств высоковязкой нефти // Р.Ф.Хамидуллин, Х.Э.Харлампыди, **Р.М.Никулин** и др.