

А.Ф. Луговской¹, д-р.техн.наук, проф., В.П. Киселев², канд.техн. наук, С.И. Марусий¹, маг.
1 - НТУ Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина
2 - Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

ОПЫТ ОЗВУЧИВАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Наведені результати експериментального дослідження процесу опромінювання нафти ультразвуковими коливаннями великої інтенсивності з метою збільшення виходу світлих нафтопродуктів та зменшення сірки у складі дизельного пального. Опромінювання проведено за допомогою розробленої ультразвукової кавітаційної проточної камери з радіальними коливаннями кільцевого вібратора. Наведена схема експериментальної установки.

The results of experimental investigation of ultrasonic irradiation of oil large intensity fluctuations to increase output of light oil products and reducing sulfur in diesel fuel stock. Irradiation carried out with the developed ultrasonic cavitation flow chamber with radial vibrations vibrator ring. The diagram of the experimental setup.

Введение.

В потреблении нефтепродуктов около 50% в настоящее время составляют моторные топлива. Ежегодно в мире потребляется около 1.5 млрд. тонн светлых нефтепродуктов, сжигаемых в двигателях внутреннего сгорания (ДВС). В настоящее время возможности для удовлетворения потребностей в топливах за счет увеличения объемов нефтепереработки практически исчерпаны [1]. Поэтому дальнейшее развитие направлений нефтепереработки, двигателестроения и потребления топлив следует направить, в первую очередь в углубление переработки нефти, а также оптимизацию качества моторных топлив с целью расширения ресурсов и снижения их расхода при эксплуатации ДВС.

Первое из названных направлений является основной линией развития современной нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением высокоэффективных технологий переработки и совершенных экологически безвредных термокаталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных моторных топлив и других нефтепродуктов. Второе направление обусловлено необходимостью обеспечения экономически и технически обоснованных требований потребителей к качеству моторных топлив при стремлении к минимизации затрат на их производство и применение. При этом учитывается и экологическая безопасность применения топлив, актуальность которой возрастает в связи с непрерывным ужесточением требований по охране окружающей среды. Экологический стандарт Евро 5 [2], введенный с сентября 2009 года в Евросоюзе, предусматривает снижение выбросов CO до 1,0 г/км, NO_x до 0,06 г/км, НМНС до 0,068 г/км – для легковых бензиновых автомобилей, а также CO до 0,5 г/км, NO_x до 0,18 г/км, HC+NO_x до 0,230 г/км – для дизельных с содержанием серы в дизтопливе до 10 ppm. В Украине же действует стандарт Евро 2, в котором данные выбросы, по отдельным пунктам, в 5 раз превышают норму Евро 5, а содержание серы в дизельном топливе производимым в Украине достигает 100-150 ppm [3]. Серные соединения, выделяемые при сжигании дизельного топлива, являются сильными каталитическими ядами, а многие из них обладают и повышенной коррозионной активностью.

В состав нефти входит смесь углеводородов самого разнообразного строения. Их молекулы представляют собой большое разнообразие структурных соединений. Путем перегонки из нее получают различные продукты нефтепереработки: бензин, реактивное топливо, осветительный керосин, дизельное топливо, мазут [4]. При атмосферном давлении и нормальной температуре молекулы нефти сложно ориентированы. При сжатии нефти внешним давлением в сотни атмосфер молекулы поляризуются, противодействуя внешним силам и сохраняя равновесие системы. Если внешнее давление резко снять, то внутренние силы начнут разрывать макромолекулы на более мелкие составляющие, причем, плотность продукта уменьшается. Этот принцип положен в основу обработки нефти с целью изменения ее структуры. При первичной переработке нефти с помощью различных технологий ставится задача максимального извлечения светлых фракций, к которым относятся все фракции кроме мазута.

Идея дробить длинные органические цепочки на более короткие для получения свободных радикалов, образующих новые соединения, с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов не нова. Такие работы были начаты, например, в СССР еще в 60-х годах, но особенно актуальными они стали сейчас, в момент стремительного подорожания нефти как сырья и роста стоимости ее переработки [4]. Наиболее значимых результатов физического воздействия на кинетику фазовых переходов, характерных для нефтяных дисперсных систем, удалось добиться при кавитационной обработке нефти, достигаемой путем воздействия на нее ультразвуковыми колебаниями высокой интенсивности [5-8]. В результате кавитационного воздействия изменяется радиус ядра и толщина адсорбционно-сольватной оболочки сложной структурной единицы, являющейся элементом нефтяной дисперсной системы. Изменение баланса сил между частицами дисперсной системы и уменьшение размеров дисперсных частиц позволяет повысить выход целевых нефтепродуктов, улучшить их качество, а также снизить энергетические затраты.

Достигается это за счет снижения температуры плавления и испарения меньших по размерам частиц дисперсной фазы.

Экспериментальные исследования [9] показывают, что озвучивание тяжелых нефтяных остатков ультразвуком при температуре 430⁰ С и давлении 2 МПа и 4 МПа приводит к снижению выхода газа и бензина, выход соляровых фракций увеличивается почти на 20%. При давлении 6 МПа выход бензина увеличивается в 1,6 раза. Озвучивание при температуре 450⁰ С и давлении 4 МПа приводит к увеличению выхода бензина, газа и фракций, которые выкипают до 350⁰ С. При давлении 6 МПа выход газа увеличивается в 2,5 раза, бензина – в 2 раза, фракций, выкипающих до 350⁰ С – в 2,8 раза. Озвучивание при температуре 470⁰ С и давлении 6 МПа дает заметное увеличение выхода бензина, увеличение газа и соляровых фракций незначительно. В ультразвуковом поле уменьшается выход карбоидов, а при увеличении выхода бензина уменьшается количество непредельных углеводородов в бензиновых фракциях.

Целью данной статьи является исследование возможностей повышения выхода светлых нефтепродуктов при переработке нефти и уменьшения содержания серы в дизельном топливе путем озвучивания нефти и нефтепродуктов ультразвуковыми колебаниями большой интенсивности.

Основная часть. В настоящее время для переработки нефти применяют термический, каталитический и гидрокрекинг. При крекинге происходит расщепление углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле. В процессе крекинга энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, используется для разрыва химических связей между атомами длинных молекул углеводородных соединений. Энергия разрыва связей изменяется в углеводородах в широких пределах, примерно от 40 до 400 кДж/моль. Прочность связи С_{втор} - Н меньше, чем С-Н, т.е. атом водорода легче оторвать в середине молекулы нормального парафина, чем с конца [10]. Энергия разрыва С-С связей в молекулах нормальных парафинов также несколько уменьшается к середине углеродной цепи, т.е. длинные углеводородные молекулы автоматически разрываются в средней части.

Процесс крекинга протекает во всех нефтепродуктах. Поскольку кавитационные пузырьки можно генерировать с помощью интенсивного акустического излучения в любых жидкостях, то можно предположить, что разрыв химических связей, таким образом, можно осуществить в любом химическом соединении при интенсивности звука соответствующей прочности энергии связи. В месте обрыва химической связи должен быть подсоединен какой-либо радикал. При недостатке свободных радикалов в реакционной среде молекулы с ненасыщенной связью могут свернуться в кольцо, образуя циклические или ароматические соединения.

Дополнительное использование ультразвуковой обработки перед процессом разгонки позволяет разорвать длинные цепочки молекул еще до процесса разгонки, что приводит к уменьшению энергозатрат в процессе крекинга и повышает выход легких фракций нефтепродуктов.

Для исследования ультразвукового воздействия на нефть перед разгонкой была разработана схема экспериментальной установки (рис. 1.). Схема позволяет реализовать несколько режимов ультразвуковой обработки. Нефть, находящаяся в накопительной емкости 1, подается по трубопроводу к устройству ультразвуковой проточной обработки 2. Далее с помощью системы кранов 4 нефть может быть подана в ректификационную колонну 6 или направлена обратно в накопительную емкость для реализации режима многократной ультразвуковой обработки. С помощью дросселя 3 обеспечивается режим ультразвуковой обработки нефти под повышенным давлением, что обеспечивает интенсификацию кавитационных процессов. С помощью дросселя 5 обеспечивается необходимая производительность работы ректификационной колонны 6. Давление в системе контролируется манометрами 7.

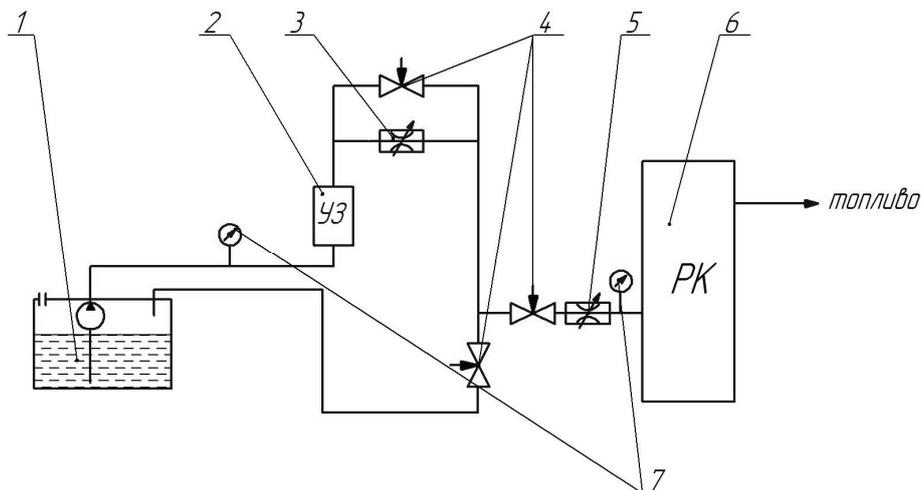


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для ультразвуковой обработки нефти перед разгонкой (1 – нефтяной бак с насосом; 2 – устройство ультразвуковой проточной обработки; 3,5 – дроссели; 4 – краны; 6 – ректификационная колонна; 7 – манометры)

Устройство ультразвуковой обработки представляет собой проточный узел, который встраивается в трубопровод и не вносит дополнительных сопротивлений при прокачивании нефти (рис. 2). Это обеспечивает легкость доукомплектации существующих производств. Нефть по входному патрубку 3 поступает к четырем последовательно установленным кольцевым вибраторам 1. На каждом вибраторе радиально установлено 4 ультразвуковых излучателя 2, которые обеспечивают радиальные колебания проточной части вибратора. Благодаря этому достигается концентрация ультразвуковой энергии по оси кольцевого вибратора, где интенсивность излучения достигает 20 Вт/см² и более.

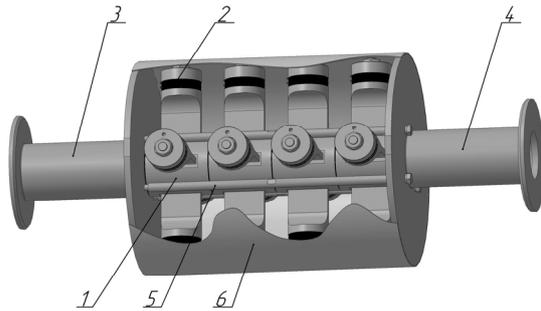


Рис. 2. Устройство ультразвуковой проточной обработки

(1 – кольцевой ультразвуковой вибратор; 2 – ультразвуковой излучатель; 3 – входной патрубок; 4 – выходной патрубок; 5 – стягивающая шпилька; 6 – корпус)



Рис.3. Секция ультразвукового проточного кольцевого вибратора радиальных колебаний

Образец одной секции используемого при экспериментах проточного ультразвукового кавитационного вибратора с условным проходом 63 мм и потребляемой мощностью 400 Вт представлен на рис. 3.

С помощью кольцевого вибратора радиальных колебаний (рис. 3) были обработаны порции нефти перед разгонкой дизельного топлива. Время обработки экспериментальных образцов составляло 3, 5 и 8 минут. Обработка производилась при атмосферном давлении и естественном кавитационном разогреве нефти. Подводящая к ультразвуковым излучателям кольцевого вибратора электрическая мощность составляла 150 Вт. При экспериментах использовалась нефть Полтавского региона. Результаты разгонки представлены на рис. 4.

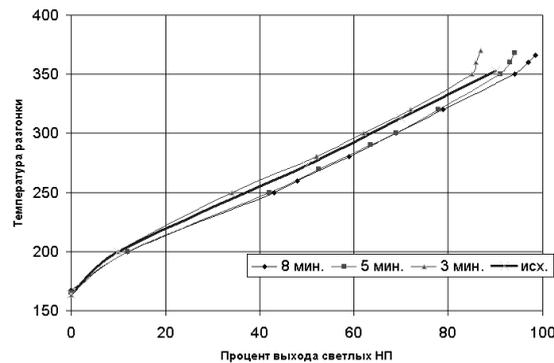


Рис. 4. Результаты экспериментального исследования возможности деструкции нефти ультразвуком

При 5-ти и 8-ми минутной обработке наблюдалось повышение выхода светлых фракций примерно на 5%. При 3-х минутной обработке процент выхода светлых фракций остался на прежнем уровне.

Экспериментальные исследования воздействия ультразвуковых колебаний на нефть были проведены и на элементе проточного ультразвукового вибратора радиально-изгибных колебаний (рис. 5). На фото (рис. 5) хорошо видна картина распределения ультразвукового поля на поверхности нефти.



Рис. 5. Элемент проточного ультразвукового вибратора радиально-изгибных колебаний с двумя пьезоэлектрическими излучателями

В данном эксперименте использовалась нефть с Гнединского ГПЗ. Время кавитационной обработки составляло 25 сек при подводимой к ультразвуковым излучателям электрической мощности 350 Вт. Температура обрабатываемой нефти составляла +15⁰С. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты отгона нефти		
№ п/п	Сырая нефть, ГОСТ Р51858-2002	Нефть после ультразвуковой обработки
Начало кипения	67 ⁰ С	61 ⁰ С
	% отгонки (объемный)	% отгонки (объемный)
т.к.-80 ⁰ С	-	1,6
н.к.-100 ⁰ С	3,2	3,6
н.к.-120 ⁰ С	6,6	7,0
н.к.-140 ⁰ С	10,2	11,4
н.к.-160 ⁰ С	14,2	16,4
н.к.-180 ⁰ С	18,0	21,4
н.к.-200 ⁰ С	22,0	26,6
н.к.-220 ⁰ С	25,6	31,0
н.к.-240 ⁰ С	29,0	34,6
н.к.-260 ⁰ С	32,2	38,2
н.к.-280 ⁰ С	36,2	42,2
н.к.-295 ⁰ С	43,0	не фиксировался
н.к.-300 ⁰ С	-	48,4
н.к.-309 ⁰ С	-	60,0
% отгонки max	43,0	60,0

Полученные результаты подтверждают снижение температуры начала кипения в нефти, подвергнутой ультразвуковой кавитационной обработке, а также увеличение выхода фракций при одинаковой температуре отгона.

Таблица 2.

Результаты экспериментов по удалению серы				
п	Состав	Содержание серы (ppm)		Время обработки
		Исходное	После обработки	
1	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,1г 4МДБТ – 25мл	272	44,6	3 часа
2	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,1г 4МДБТ – 25мл	272	48,6	3 часа
3	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,1г 4,6ДМДБТ – 25мл	272	49,7	3 часа
4	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,1г 4,6ДМДБТ – 25мл	272	45,3	3 часа
5	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,02г ДБТ 0,02% в тетрадекане – 5мл	485	280	3 часа
6	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,15г 4МДБТ – 25мл	282	48,0	3 часа
7	Монтмориллонит К10 (P) – 1,0г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,15г 4МДБТ – 25мл	282	48,0	6 часа
8	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,04г 4,6ДМДБТ – 5мл	289	14,0	3 часа
9	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,03г 4,6ДМДБТ – 5мл	289	40,0	3 часа
10	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,04г 4,6ДМДБТ – 5мл	282	< 0,5	1 часа
11	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,04г 4,6ДМДБТ – 5мл	282	< 0,5	2 часа
12	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,04г 4,6ДМДБТ – 5мл	282	204	20мин
13	Монтмориллонит К10 (P) – 0,2г Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O – 0,04г 4,6ДМДБТ – 5мл	282	177	40мин

Были проведены также исследования влияния ультразвуковой обработки на содержание серы в дизельном топливе. Для удаления серных соединений был использован метод удаления с помощью сорбента и окислителя, в качестве которых выступали соответственно Монтмориллонит К10 и нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ультразвуковая кавитационная обработка выступает в данном случае катализатором, который обеспечивает перемешивание на молекулярном уровне углеводородного сырья, сорбента и окислителя, а также обеспечивает наиболее полное адсорбирование сернистых соединений, которые в результате выпадают в осадок и отфильтровываются. Для проведения экспериментов была создана специальная ультразвуковая проточная кавитационная установка, в донной поверхности которой были установлены малоамплитудные ультразвуковые излучатели с общей потребляемой мощностью 150 Вт. В технологическом объеме кавитационной камеры плотность ультразвуковой энергии составляла порядка $0,06 \text{ Вт/см}^3$.

Исследования проводились на модельных смесях:

- 4 Метилдибензотioфен в Гексане (с содержанием серы 282 ppm);
- 4,6 Диметилдибензотioфен в Гексане (с содержанием серы 292 ppm).

Результаты экспериментов отображены в табл. 2.

Наиболее полное удаление серы ($<0,5 \text{ ppm}$) обеспечивает состав компонентов в экспериментах 10 и 11.

Выводы.

Экспериментально подтверждена возможность воздействия на фазовые переходы нефтяных дисперсных систем ультразвуковыми колебаниями высокой интенсивности путем создания в объеме нефти областей развитой малоамплитудной ультразвуковой кавитации. Экспериментально подтверждено, что ультразвуковая кавитация позволяет расщепить длинные молекулярные цепочки еще до процесса разгонки, что обеспечивает увеличение объема выхода светлых нефтепродуктов и снижает энергозатраты. Ультразвуковая кавитационная обработка позволяет интенсифицировать процесс удаления из дизельного топлива серных соединений, что обеспечивает повышение эффективности существующих технологий в плане производства экологически безопасных моторных топлив.

Дальнейшие исследования целесообразно направить на отработку рациональных режимов ультразвуковой кавитационной обработки нефти и нефтепродуктов с учетом режимов повышенного давления и температуры. Необходимо также отработать надежную и эффективную конструкцию проточного ультразвукового кавитационного аппарата для промышленного применения.

Список литература

1. Левинтер М.Е. Глубокая переработка нефти / М.Е.Левинтер, С.А. Ахметов – М.: Химия, 1992 – 224с.
2. http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards
3. <http://www.avtoansoil.com>
4. Капустин В.М. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР / В.М. Капустин, С.Г. Кукек, Р.Г. Бертолусини. - М.: Химия, 1995 – 304с.
5. Яхно О.М. Кавитация в переработке нефти / О.М. Яхно, А.Д. Коваль, Л.И. Пищенко, В.П. Паскалов, Н.Н. Яске.- К.: Світ, 1999. – 263 с.
6. Глаголева О.Ф. Интенсификация перегонки нефти путем регулирования фазовых переходов / О.Ф. Глаголева, И.И. Столоногов, А.Э. Грушевенко и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1990. - № 5. – С. 5-7.
7. Сюняев З.И. Интенсификация термических процессов переработки нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. – 1990. - № 5. – С. 7-9.
8. Луговской А.Ф. Ультразвуковая кавитация в современных технологиях / А. Ф. Луговской, Н.В. Чухраев. - К. : ВПЦ «Київ. ун-т», 2007. - 244 с.
9. Падалка Е.С. Ультразвук в нефтяной промышленности. – К.: Гос. изд. техн. лит., 1962. - 67с.
10. <http://www.metaprocess.ru>