

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПАРАФИНОВ НЕФТИ

В.Г. Сурков, А.К. Головкин, М.В. Можайская

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: sur@ipc.tsc.ru

Приводятся результаты изучения влияния условий механического воздействия на превращения высокомолекулярных соединений нефти. Увеличение интенсивности и времени механического воздействия приводит к увеличению содержания твердых парафинов в нефтях. Показано, что механохимическая обработка высокопарафинистых нефтей при температурах до 180 °C приводит к незначительному изменению вещественного состава, в первую очередь снижению содержания твердых парафинов.

Ключевые слова:*Механообработка, парафинистые нефти, содержание парафинов.***Key words:***Machining process, paraffin oil, paraffin content.*

Общеизвестны трудности транспортировки и переработки высокопарафинистых нефтей. В настоящее время на практике в России и мире для улучшения качества товарных продуктов высокопарафинистых нефтей, т. е. получения высокооктановых бензинов, дизельных топлив, используют депрессорные и ингибирующие присадки, компаундирование с высококачественными нефтями, переработку с помощью вторичных процессов — риформинга, платформинга, цеоформинга, изомеризации, висбрекинга, коксования и др. Практически все эти способы имеют ограничения в применении для переработки тяжелого нефтяного сырья, поэтому актуальным является поиск альтернативных методов на основе нетрадиционных технологических процессов. Механохимическое воздействие применительно к тяжелым высокопарафинистым нефтям позволило бы повысить эффективность производства нефтепродуктов, в связи с упрощением аппаратного оформления.

Известно, что при механохимическом воздействии происходит частичная деструкция углеводородов нефти. Можно предположить, что предварительная механообработка нефти будет способствовать разрушению части твердых парафинов, улучшая качество сырья для транспорта и переработки.

В работе [1] показано, что механообработка (МО) высокомолекулярных углеводородов, остающихся после атмосферной перегонки нефти, приводит к разрушению химических связей и образованию веществ с меньшей массой и более низкой температурой кипения. Так, при обработке мазута в экспериментальной вибромельнице в течение 40 мин., было получено 16 % лёгких фракций.

При активации смеси мазута и гудрона на высокоскоростной ударно-механической установке при температуре 80 °C с частотными характеристиками до 300 с⁻¹ происходят процессы деструкции, газо-выделения, изменяется состав нефтяных остатков. Максимальный выход вакуумного дистиллята достигается при разгонке мазута, обработанного в дезинтеграторе с частотой 150...200 с⁻¹, и превышает

разгонку исходного мазута на 7,6 %. Уменьшение температуры вспышки и увеличение условной вязкости мазута объясняется изменением объёмов дисперсной фазы и дисперсионной среды. Обработка гудрона в дезинтеграторе приводит к увеличению его сопротивляемости внешнему воздействию, степень разрушения структуры с увеличением частоты обработки возрастает [2]. Из гудрона, обработанного с частотой 50...150 с⁻¹, получают битумы с несколько пониженной температурой хрупкости. Обработка с частотой 150...250 с⁻¹ отрицательно влияет на пластичные свойства битума.

В работе [3] описывается способ переработки тяжёлых нефтяных остатков путём их механической обработки в диспергирующей машине роторного типа. Для получения светлых фракций с пределами выкипания 240...420 °C обработку ведут 3...10 мин. в присутствии водорода, который подают со скоростью 1...2 дм³/мин. Полученные результаты показывают, что в условиях проведения МО с применением ГРПА-65 осуществляется механо-деструкция высокомолекулярных составляющих мазутов, максимальное увеличение выхода светлых фракций наблюдается при пятиминутной продолжительности обработки. Увеличение времени обработки создаёт условия для протекания вторичных процессов с образованием высокомолекулярных соединений. Выход светлых фракций 240...420 °C увеличивается с 16,8 до 18,6...34,1 мас. %.

Выход жидких продуктов в результате механообработки нефтяных асфальтенов достигает 42,5 % [4]. Молекулярная масса асфальтенов в процессе механо-деструкции снизилась приблизительно в 3 раза. В работе [5] приведены сравнительные данные о выходе бензиновых (нк-250 °C) и дизельных (200...350 °C) фракций в процессе механо-деструкции и в процессе гидрокрекинга концентрата асфальтенов. При механо-деструкции выход бензиновых фракций составил 8,3 %, дизельных — 25,4 %, для гидрокрекинга — 10,5 и 33,2 мас. %, соответственно. При близких выходах процесс механо-деструкции является более выгодным, как более про-

стой в техническом осуществлении и менее энергозатратный.

В работе [6] показано, что при механической обработке превращение претерпевает целый ряд нефтяных углеводородов (УВ), начиная от индивидуальных жидких и заканчивая фракцией нефти с температурой начала кипения выше 350 °С (мазута). Образование при МО метана и этана свидетельствует в пользу свободнорадикального механизма распада парафиновых УВ. Отмеченное образование УВ изостроения в жидких продуктах может свидетельствовать также о предпочтительном протекании реакций по ионному механизму, через промежуточную стадию образования карбокатионов.

Механодеструкции наиболее подвержены соединения, имеющие сложную структуру. Для полиароматических УВ действие МО однозначно направлено в сторону их деструкции. Продукты механодеструкции обогащают состав других исследованных групп соединений: насыщенных и УВ с меньшим количеством циклов. Исходя из состава продуктов, можно предполагать, что изменения в количественном составе возможны за счёт протекания в процессе МО не только реакций изомеризации, но и процессов циклизации и присоединения [7].

При переходе на более высококипящие фракции, с температурой начала кипения от 200 °С, эффект МО проявляется в большей мере. Так, если изменение УВ состава индивидуальных УВ и бензиновой фракции нефти в ходе МО по жидкой фазе составляли доли процентов, то при МО фракций с температурой кипения выше 200 °С они доходят до десятков процентов.

В работе [8] на основании анализа состава продуктов механообработки углеводородов нефти предложены следующие направления механохимических превращений молекул углеводородов: распад, изомеризация, циклизация, присоединение. При этом наблюдается образование соединений как меньшей, так и большей молекулярной массы, соединений изоструктуры, циклоалканов, а при большей глубине превращений и аренов. Степень превращения углеводородов дистиллятных фракций увеличивается при переходе к более высококипящим фракциям.

Изменения в химическом составе основных групп соединений: алканов, аренов, смол, нафенов, при механохимической обработке мазута парафинистых нефтей исследованы в работе [9]. Показано, что при непродолжительном времени воздействия механической энергии (1 мин.) почти на 22 % повышается содержание н-алканов, в том числе высокомолекулярных (C_{17+}) на 12 %, а после обработки продолжительностью 10 мин. их содержание снижается на 7,5 % в механообработанной нефти, в том числе твердых парафинов на 4,2 мас. %. Общее содержание аренов уменьшается. Смолы и полиарены могут принимать участие в процессах перераспределения водорода, метильных и других радикалов по соединениям основных групп мазута.

Цель работы — экспериментальное изучение влияния условий механообработки (скорость вращения реакторов, время и температура МО) на изменение группового состава высокопарафинистых нефтей и углеводородов, в первую очередь твердых парафинов.

Механообработку нефтей проводили на установке АГО-2М при скоростях вращения реактора 1290, 1820 и 2220 об/мин., длительности механообработки 10, 20 и 30 мин. Для получения и поддержания заданной температуры использовался термостат ВТ8–2, в качестве теплоносителя использовалось силиконовое масло марки ПМС-100. Прогрев реакторов до необходимой температуры производился одновременно с прогревом теплоносителя и корпуса мельницы. После достижения теплоносителем заданной температуры реактора образцы нефтепродуктов выдерживались в термостате в течение 15 мин., затем проводили механообработку.

Групповой состав исходных и обработанных образцов нефти определяли общеизвестными методами [10], основанными на использовании н-гексана в качестве растворителя на стадиях осаждения асфальтенов и последовательного разделения на окиси алюминия масел (углеводородов) смесью н-гексан — бензол (3:1), смолистых веществ смесью этанол-бензол (1:1).

Анализ индивидуальных алканов в нефтях и продуктах, полученных после обработок, проводили на хроматографе «Кристалл-2000М», с пламенно-ионизационным детектором на кварцевых капиллярных колонках длиной $25 \times 0,22 \cdot 10^{-3}$ м, стационарная фаза — полидиметилсилоксан (SE-54), линейное повышение температуры от 50 до 290 °С со скоростью 4 °С /мин. [11]. Концентрации индивидуальных н-алканов рассчитывали по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали н-гексадекан.

На рис. 1 представлено изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от скорости вращения реакторов при длительности механообработки 10 мин. В нефти месторождения Столбовое (рис. 1, а) с увеличением интенсивности механического воздействия увеличивается количество асфальтенов (в исходной нефти — 1,6, в механообработанной при скорости вращения реакторов 2220 об/мин. — 2,4 мас. %), количество смол снижается (с 9,3 в исходной до 8,5 мас. % в механообработанной при скорости вращения реакторов 1820 об/мин.). Количество масел практически не изменяется с изменением интенсивности механического воздействия.

Для нефти месторождения Зуунбаян (рис. 1, б) характерно 4х-кратное увеличение количества асфальтенов (в исходной нефти — 0,22, в механообработанной — 0,88 мас. % при скорости вращения реакторов 1820 об/мин) и уменьшение количества смол (с 14,67 в исходной до 8,3 мас. % в механообработанной при скорости вращения реакторов 1820 об/мин). Количество масел в нефти месторож-

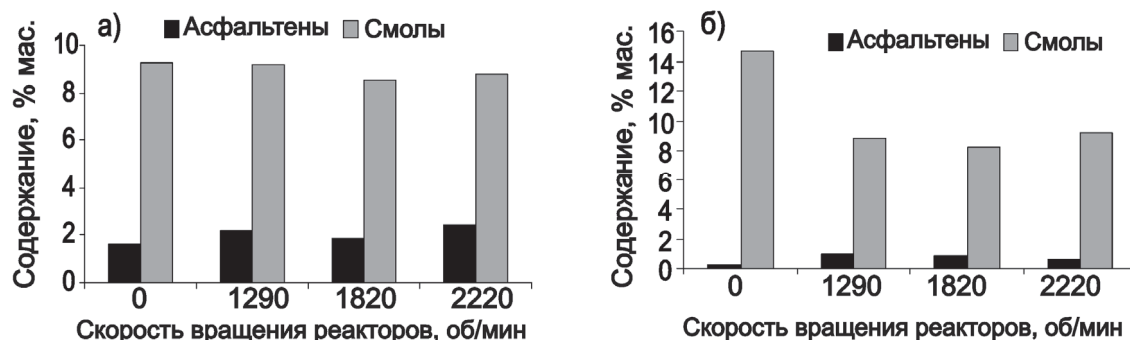


Рис. 1. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от скорости вращения реакторов. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

дения Зуунбаян с увеличением интенсивности механического воздействия увеличивается незначительно (в исходной нефти – 85,1; в механообработанной при скорости вращения реакторов 2220 об/мин – 90,2 мас. %). Такое перераспределение компонентов вещественного состава объясняется особенностью механохимических реакций в дисперсной нефтяной среде, для которой наиболее вероятно протекание химических реакций на поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

На рис. 2 представлено изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от длительности механообработки (скорость вращения реакторов 2220 об/мин). Увеличение длительности механического воздействия на нефть месторождения Столбовое (рис. 2, а) приводит к увеличению количества асфальтенов с 1,6 в исходной нефти до 2,5 мас. % в механообработанной при длительности обработки 30 мин. Содержание смол с увеличением длительности механического воздействия практически не изменяется. Количество масел с увеличением времени механического воздействия снижается незначительно (в исходной нефти – 89,1; в механообработанной при длительности механообработки 30 мин. – 86,1 мас. %).

С увеличением длительности механического воздействия в нефти месторождения Зуунбаян (рис. 2, б) количество асфальтенов увеличивается (в исходной – 0,22; в механообработанной при дли-

тельности механообработки 30 мин. – 1,8 мас. %). Количество смол с увеличением длительности механического воздействия снижается (в исходной нефти – 14,67; в механообработанной при длительности механообработки 30 мин. – 10,5 мас. %). Количество масел с увеличением длительности механообработки практически не изменяется. Повышение содержания асфальтенов с увеличением длительности механообработки, очевидно, связано с поликонденсацией гетероатомных соединений масляной фракции в результате многократного приложения механических сил.

На рис. 3 показано изменение вещественного состава изученных нефтей в зависимости от температуры механообработки (время 10 мин., скорость вращения реакторов 2220 об/мин), из которого видно, что при времени 10 мин. с увеличением температуры механообработки в нефти месторождения Столбовое количество асфальтенов увеличивается (в исходной нефти – 1,6, в механообработанной при температуре 120 °С – 3 мас. %), количество смол также увеличивается (с 9,3 в исходной нефти до 10,7 мас. % в механообработанной при температуре 120 °С). Увеличение содержания смол и асфальтенов в нефти, очевидно, связано с поликонденсацией гетероатомных соединений масляной фракции при повышенных температурах. Количество масел практически не изменяется с изменением температуры МО (88,5±0,5 мас. %).

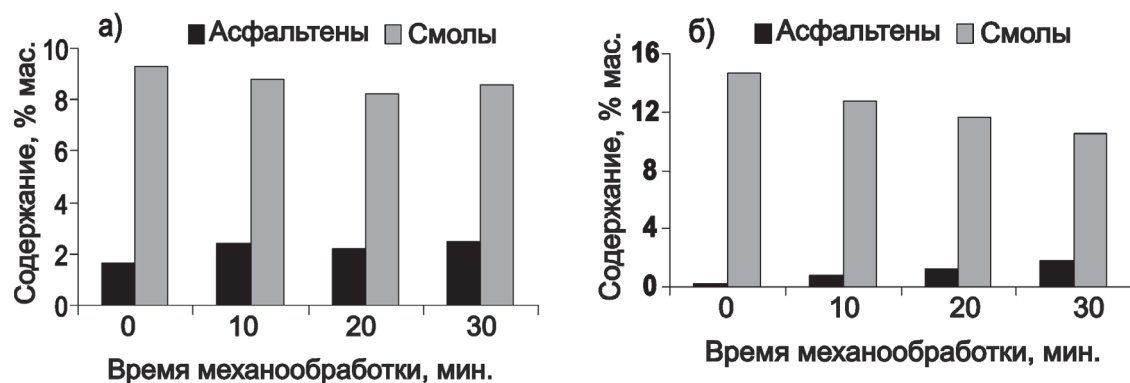


Рис. 2. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от времени механообработки. Нефть месторождения: а) Столбовое; б) Зуунбаян

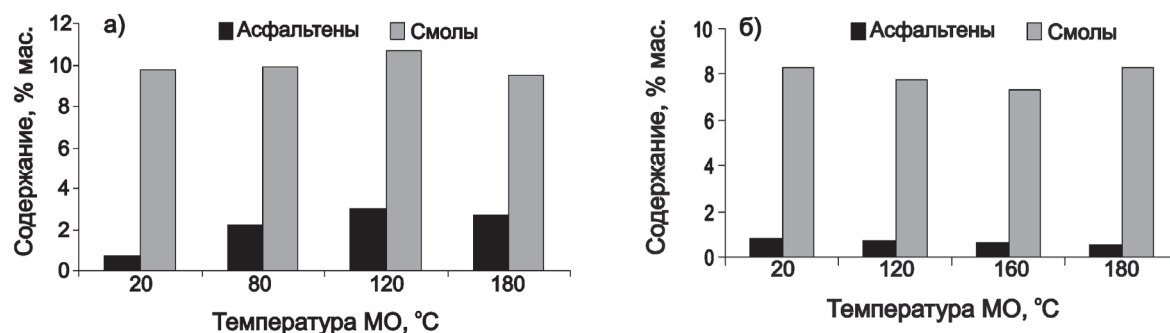


Рис. 3. Изменение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в зависимости от температуры механообработки. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

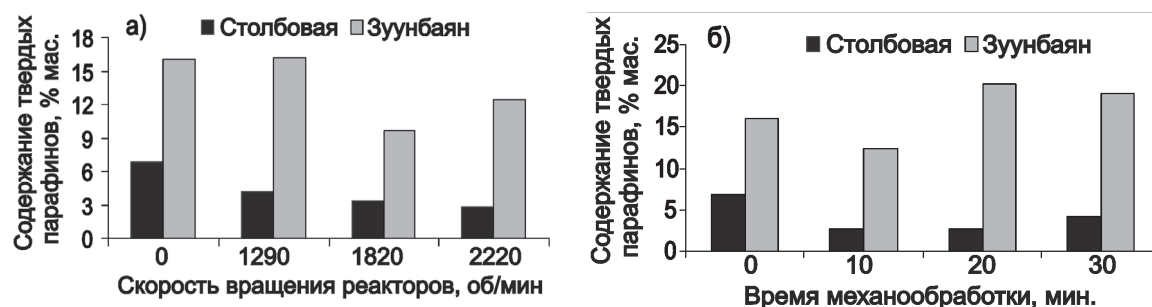


Рис. 4. Изменение содержания твердых парафинов в зависимости от: а) скорости вращения реакторов (время МО 10 мин.); б) времени механообработки (скорость вращения реакторов 2220 об/мин)

Для нефти месторождения Зуунбаян (рис. 3, б) характерно снижение количества асфальтенов с ростом температуры механообработки в интервале температур 20...120 °C. Количество асфальтенов при температуре механообработки 180 °C сохраняется на уровне содержания в исходной нефти (0,22 мас. %). Количество смол в нефти месторождения Зуунбаян при всех температурах механообработки меньше, чем в исходной нефти, количество масел не изменяется.

На рис. 4, а, представлено изменение содержания твердых парафинов в зависимости от скорости вращения реакторов при времени механообработки 10 мин.

Из рис. 4, а, видно, что с увеличением интенсивности механического воздействия содержания твердых парафинов в нефти месторождения Столбовое снижается. В нефти месторождения Зуунбаян при скорости вращения реакторов 1290 об/мин содержание парафинов в механообработанной нефти соответствует их содержанию в исходной нефти. При увеличении скорости вращения реакторов до 1820 об/мин. содержание парафинов в механообработанной нефти снижается, а при дальнейшем увеличении скорости вращения реакторов до 2220 об/мин наблюдается увеличение содержания парафинов.

На рис. 4, б, показано изменение содержания твердых парафинов в нефти в зависимости от времени механообработки. Видно, что 10-минутная механообработка приводит к снижению содержания парафинов в изученных нефтях. При увеличении времени механообработки (20, 30 мин.) содер-

жание твердых парафинов увеличивается. Снижение содержания парафинов при времени механообработки до 10 мин. связано с деструкцией молекул углеводородов, механообработка длительностью 20 и 30 мин., очевидно, сопровождается процессом конденсации углеводородов.

На рис. 5, а, представлено изменение содержания твердых парафинов в зависимости от температуры механообработки нефти. Из рисунка видно, что во всем исследованном интервале температур механообработки содержание твердых парафинов в нефти месторождения Столбовое ниже, чем в исходной нефти. С ростом температуры механообработки наблюдается незначительное снижение содержания твердых парафинов (при 20 °C – 3,4 мас. %, при 180 °C – 2,56 мас. %). Содержание твердых парафинов в механообработанной нефти месторождения Зуунбаян ниже, чем в исходной нефти (рис. 5, б). Однако в интервале температур механообработки 20...160 °C наблюдается увеличение содержания твердых парафинов. Максимальное содержание твердых парафинов наблюдается при температуре механообработки 160 °C (15,25 мас. %), увеличение температуры механообработки до 180 °C приводит к снижению содержания твердых парафинов в механообработанной нефти. Снижение содержания парафинов в изученных нефтях связано с деструкцией молекул углеводородов. Механообработка нефти месторождения Зуунбаян при 160 и 180 °C, очевидно, сопровождается процессом конденсации предельных углеводородов. Подтверждением возможности процесса конденсации служат данные по измерению плотности, вязкости и темпера-

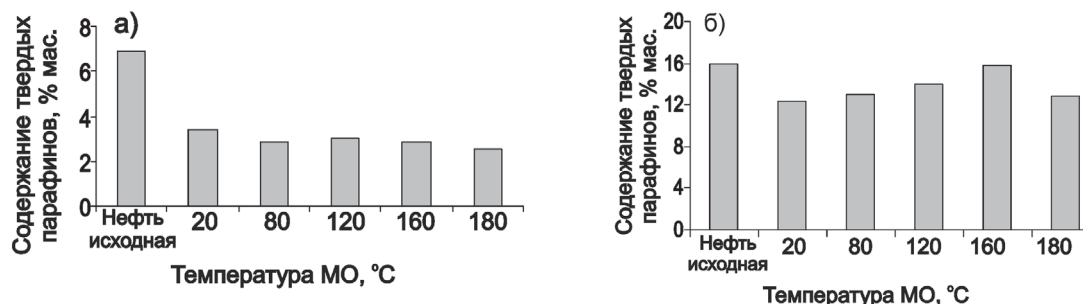


Рис. 5. Изменение содержания твердых парафинов в зависимости от температуры МО. Нефть месторождений: а) Столбовое; б) Зуунбаян

туры застывания механообработанных нефтей, приведенные в таблице.

Таблица. Изменение физико-химических характеристик нефтей при механообработке (условия МО: скорость вращения реакторов 2220 об/мин, время 30 мин.)

Показатели	Месторождение			
	Столбовое		Зуунбаян	
	исходная	после обработки	исходная	после обработки
Плотность, кг/м ³	873,0	873,8	887,5	901,6
Вязкость, мм ² /с (сСт), при:				
–20 °C	10,9	н.о.	не течет	не течет
–40 °C	н.о.	8,06	46,32	не течет
Температура застывания, °C	–10,0	–12,5	29,0	39,5

н.о. – не определялось

Из таблицы видно, что при длительности механообработки 30 мин. плотность столбовой нефти несколько увеличивается и составляет 873,8 кг/м³ (плотность исходной нефти 873 кг/м³), а температура застывания снижается с –10 до –12 °C. Для

нефти месторождения Зуунбаян изменение плотности и температуры застывания более выражено. При длительности механообработки 30 мин. плотность нефти возросла с 887,5 до 901,6 кг/м³, а температура застывания повысилась с 29 до 39,5 °C.

Выводы

Установлено, что увеличение интенсивности механического воздействия приводит к увеличению количества асфальтенов в механообработанной нефти. С увеличением интенсивности механического воздействия содержание твердых парафинов в нефтях снижается. Показано, что 10 минутная механообработка приводит к снижению содержания парафинов в нефтях, при увеличении времени механообработки (20, 30 мин.) содержание твердых парафинов увеличивается. Показано, что механохимическая обработка высокопарафинистых нефтей при температурах до 180 °C приводит к незначительному изменению вещественного состава, в первую очередь снижению содержания твердых парафинов.

Работа выполнена по программе СО РАН V.36.4.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игошин В.А. Механокрекинг углеводородов в технологических процессах // Период. сборник научных трудов Вибротехнология–98. – Одесса, 1998. – Вып. 8. – Ч. 2. – С. 28–31.
- Евдокимова Н.Г., Гуреев Ал.А., Косяк С.В., Данюшевский В.С. Энергетическая активация нефтяных остатков в дезинтеграторе // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 1. – С. 26–28.
- Способ переработки тяжёлых нефтяных остатков: пат. Рос. Федерация № 2981268/23–04; заявл. 09.09.80; опубл. 15.09.82, Бюл. № 34. – 124 с.
- Платонов В.В., Хуан Карлос Вальдес, Клявина О.А., Воль-Эпштейн А.Б., Шпильберг М.Б., Чижевский А.А., Хренкова Т.М. Механодеструкция асфальтенов нефти месторождения Матанас (Народная Республика Куба) // Химия твёрдого топлива. – 1989. – № 4. – С.102–108.
- Лихтерова Н.М., Лунин В.В. Нетрадиционные методы переработки тяжёлого нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 6. – С. 3–5.
- Днепровский К.С. Механохимическая изомеризация алканов // Химия нефти и газа–99: Труды Региональной научной конф. молодых учёных. – Томск, 1999, 21–22 сентября. – С. 116–123.
- Днепровский К.С., Головкин А.К., Ломовский О.И. Исследование механохимического воздействия на состав бензиновой фракции нефти // Вісник державного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – № 388. – С. 138–144.
- Днепровский К.С. Механохимические превращения углеводородов нефти: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 105 с.
- Головкин А.К., Днепровский К.С., Ломовский О.И., Певнева Г.С., Даваацэрэн Бадамдорж. Механохимические изменения состава мазута парафинистых нефтей // Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии: Материалы семинара по результатам исследований по комплексному проекту 4.11. – Улан-Батор, 2007. – С. 36–44.
- Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
- Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.

Поступила 14.05.2012 г.