

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СОСТАВ НЕФТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЕ ФРАКЦИИ, ВЫКИПАЮЩЕЙ ВЫШЕ 500°C

С.В. Иванов, аспирант, П.С. Антонюк, студентка,

*В.А. Луцковская, студентка, *В.В. Кравченко, старший научный сотрудник,*

***С.И. Воробьев, профессор, В.Н. Торховский, старший научный сотрудник
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В.Ломоносова*

**Центр инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В.Ломоносова*

***кафедра. Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Исследовано влияние давления в дезинтеграционном агрегате ДА-1 на фракционный состав отбензиненной нефти одного из месторождений республики Коми. Определены показатели, характеризующие некоторые свойства остаточных фракций прямой перегонки – гудронов.

The pressure effect in the disintegration unit DA-1 on the oil has been investigated. A change in oil composition and indicators characterizing some properties of the residual fraction of direct distillation has been identified.

Ключевые слова: нефть, механоактивация, высокое давление, фракционный состав, гудрон, пенетрация, температура размягчения.

Key words: oil, mechanical activation, high pressure, fractional composition, tars, penetration, temperature of softening.

Влиянию активации нефтяного сырья на его структуру, состав и характеристики выделяемых продуктовых потоков в последнее время уделяется большое внимание. Это обусловлено необходимостью повышения глубины переработки нефти.

Механоактивация нефти в дезинтеграторе ДА-1 рассматривается нами в качестве пред-

варительной стадии традиционной технологии переработки сырья перед его нагревом для последующей первичной перегонки. Принцип действия дезинтегратора ДА-1 основан на скоростном течении жидких сред в узком канале регулируемого сечения под влиянием высокого давления и описан в [1].

Таблица 1. Влияние давления на характеристики нефти.

Показатели	Исходный образец нефти	После однократного воздействия давлением, МПа			
		20	30	40	50
Начало кипения (НК), °С	119	115	122	123	122
Выход фракций, мас. %:					
Σ (НК-360°C)	32.5	27.9	28.5	28.8	28.1
Σ (360-500°C)	20.2	24.3	23.2	22.2	21.6
Гудрон (>500°C)	46.4	47.0	47.6	48.0	49.1
Потери	0.9	0.8	0.7	1.0	1.2
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Содержание в нефти, отн. %					
- алканы	61.6	59.9	58.8	58.6	56.0
- нафтены	14.2	15.1	15.7	15.5	17.2
- арены	24.2	25.0	25.5	25.9	26.8
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

В качестве сырья использовали отбензиненную нефть одного из месторождений республики Коми. Паспортные данные нефти: плотность (при 20°C) – 937 кг/м³, вязкость (при 20°C) – 208 мм²/с, содержание (мас. %): парафина – 0.5; смол силикагелевых – 14.2; асфальтенов – 7.2; серы – 3.5.

После однократного воздействия высоким

давлением, изменявшемся в диапазоне 20-50 МПа, в течение двух часов после снятия механических нагрузок была проведена разгонка нефти. При атмосферном давлении отобраны дистиллатные фракции, выкипающие в пределах НК-200 и 200-300°C, а под вакуумом (остаточное давление 1 мм рт. ст.) – 300-360; 360-430; 430-500°C. Полученные результаты

приведены в табл.1, где образцы нефти представлены в виде двух укрупненных дистиллатных фракций и гудрона – кубового остатка, выкипающего выше 500°C.

Известно [2], что после механоактивации химические реакции продолжают еще некоторое время, когда механическое воздействие уже не производится. Этот эффект последствия (пост-эффект) вызван диссипацией

энергии и характерен для необратимых процессов. Для выяснения влияния эффекта последствия образец нефти после механоактивации давлением 30 МПа был разделен на три части. Одна из них, как уже отмечалось, была перегнана не позднее 2 часов после механоактивации, вторая – через неделю, а третья – через месяц. Полученные результаты отображены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние эффекта последствия на изменение характеристик нефти после механоактивации давлением 30 МПа.

Показатели	Продолжительность последствия		
	2 часа	неделя	месяц
Начало кипения (НК), °C	122	122	113
Выход фракций, мас. %:			
Σ (НК-360°C)	28.5	28.3	28.1
Σ (360-500°C)	23.2	22.9	22.4
Гудрон (>500°C)	47.6	47.7	48.9
Потери	0.7	1.1	0.6
Всего	100.0	100.0	100.0
Содержание в нефти, отн. %			
- алканы	58.8	57.7	57.7
- нафтены	15.7	16.0	15.8
- арены	25.5	26.3	26.5
Всего	100.0	100.0	100.0

Анализируя приведенные данные, отметим, что с увеличением давления и за счет пост-эффекта выход легкокипящих углеводородов (НК – 360°C) снижается, возрастают выходы средней (360-500°C – табл. 1) и, что особенно важно, тяжелой (выкипает выше 500°C – табл. 1 и 2) фракций. Мы объясняем этот факт изначально повышенным содержанием в нефти смол и асфальтенов и низкой концентрацией парафина (алканов C₁₈ и выше). Роль реакций разрыва С-С и С-Н связей этих углеводородов парафинового ряда мала и заключается, в основном, в генерации свободных радикалов. Основными реакциями этих радикалов, определяющими суммарный эффект от воздействия высокого давления на нефть, являются реакции циклизации и дегидроциклизации первичных радикалов и непредельных соединений, образующихся при распаде парафиновых углеводородов. Это заключение основано на данных ИК-спектроскопии, полученных по методике, предложенной в [3]. Установлено (табл. 1 и 2), что увеличение давления и времени последствия приводит к устойчивому снижению относительного содержания в нефти углеводородов парафинового ряда (от 61.6 до 56.0 %) и одновременному увеличению концентрации циклических соединений – нафтенов (от 14.2 до

17.2 %) и аренов (от 24.2 до 26.8 %). За счет поликонденсации циклических структур образуется дополнительное количество более высокомолекулярных соединений, что и приводит к увеличению выхода гудрона.

Полученные образцы гудрона были охарактеризованы двумя экспериментально определяемыми показателями – глубиной проникания иглы (пенетрацией) по ГОСТ 11501-78 и температурой размягчения, определяемой по ГОСТ 11506-73 методом «кольца и шара» («КиШ»). На основе этих показателей расчетным путем были получены значения индекса пенетрации, температуры хрупкости и интервала пластичности по следующим эмпирическим формулам [4]:

$$ИП = \frac{30}{1 + 50A} - 10, \quad A = \frac{2,9031 - \lg P}{t_p - 25},$$

$$t_p - t_{xp} = 7 \cdot (10 - ИП),$$

где: P – глубина проникания иглы при 25°C, 0.1 мм; t_p и t_{xp} – температуры размягчения и хрупкости соответственно, °C; ИП – индекс пенетрации; ($t_p - t_{xp}$) – интервал пластичности.

Определение пенетрации и температуры размягчения проводили дважды – сразу после выделения гудронов и спустя 10 месяцев. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3. Изменения физико-химических показателей гудронов в зависимости от условий механообработки нефти.

Образцы	Пенетрация при 25°C, 0.1 мм	Индекс пенетрации	Температура, °C		Интервал пластичности, °C
			размягчения	хрупкости	
а) непосредственно после фракционирования					
исходный	42.0	-3.5	42.7	-51.8	94.5
20(с)*	31.3	-3.5	44.5	-50.0	94.5
30(с)	27.1	-3.3	46.0	-47.1	93.1
30(н)**	30.3	-3.4	45.0	-48.8	96.6
30(м)***	45.2	-3.7	41.8	-53.4	93.8
40(с)	34.1	-3.8	43.0	-53.6	93.8
50(с)	53.0	-3.4	41.8	-52.0	95.2
б) через 10 месяцев после фракционирования					
исходный	30.7	-4.2	42.0	-57.3	99.3
20(с)	23.5	-3.9	44.5	-52.9	97.4
30(с)	15.2	-4.3	45.0	-55.4	100.4
30(н)	23.3	-3.7	45.5	-50.2	95.7
30(м)	33.0	-3.7	43.5	-52.2	95.7
40(с)	27.7	-3.8	44.0	-52.6	96.6
50(с)	26.3	-3.8	44.5	-51.8	96.3

Примечание: разгонка образцов нефти проведена: *(с) – в пределах двух часов; **(н) – через неделю; *** (м) – через месяц.

Из данных табл. 3 видно, что все образцы гудрона имеют индекс пенетрации менее минус 2, т.е. они находятся в состоянии золя [4]. При увеличении давления вязкостно-прочностные характеристики образцов (пенетрация, температура размягчения и температура хрупкости), вычисленные непосредственно после фракционирования, изменяются, проходя через экстремальные значения. Последние достигаются при 30 МПа – образец 30 (с). Для температур размягчения и хрупкости они максимальные, а для пенетрации – минимальное. Давление сжатия, являясь показателем механоактивации, по своей сути не объясняет происходящих процессов.

Рассмотрим выявленные в ходе экспериментов тенденции изменения пенетрации и температуры размягчения в зависимости от относительного содержания в нефти ароматических углеводородов. Последние, являясь лиофильными растворителями по отношению к асфальтенам (ассоциаты которых формируют ядро дисперсной фазы), существенным образом влияют на строение и устойчивость нефтяных дисперсных систем. Диапазон изменения концентрации аренов в этом случае отражает влияние как давления сжатия, так и пост-эффекта (см. рис.1 и 2).

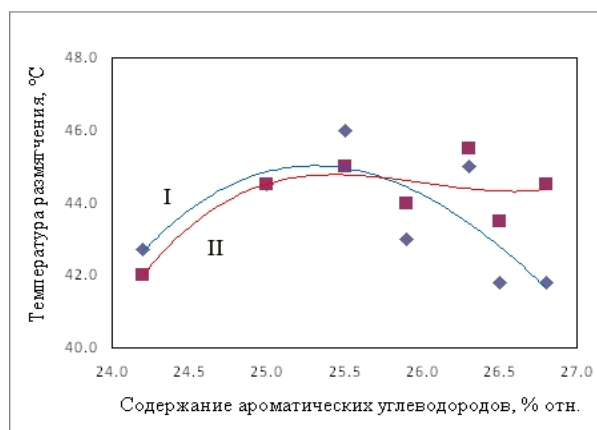


Рис. 1 Характер изменения температуры размягчения гудрона при увеличении содержания в нефти ароматических углеводородов:

I – непосредственно после фракционирования;
II – через 10 месяцев после фракционирования

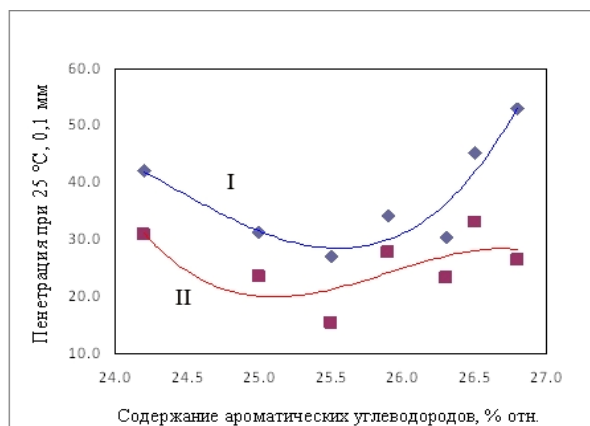


Рис. 2. Характер изменения пенетрации гудрона при увеличении содержания в нефти ароматических углеводородов:

I – непосредственно после фракционирования;
II – через 10 месяцев после фракционирования

Как уже упоминалось, в условиях экспериментов содержание ароматических углеводо-

родов в нефти и выход гудронов возрастают. Это приводит, по нашему мнению, не только к

увеличению доли мальтенов (суммарно углеводороды и смолы) в гудронах, но, вероятно, и к последовательному увеличению концентрации ароматических соединений в дисперсионной среде гудронов.

Экстремальный характер изменения пенетрации и температуры размягчения (кривые I на рис. 1 и 2) связан, как мы полагаем, с изменяющейся структурно-механической прочностью дисперсной системы гудронов [5]. Последняя определяется, главным образом, толщиной сольватной оболочки, окружающей ассоциаты асфальтенов. Первоначальное увеличение содержания ароматических углеводородов в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины сольватного слоя между ассоциатами асфальтенов. При этом возрастает структурно-механическая прочность гудронов и наблюдается снижение пенетрации. При дальнейшем увеличении содержания ароматических углеводородов происходит разрушение сольватного слоя, в результате чего дисперсионная среда начинает взаимодействовать непосредственно с ассоциатами асфальтенов, что приводит к их дроблению с образованием дисперсной системы с меньшей вязкостью. Структурно-механическая прочность системы снижается. Этому состоянию соответствует участок кривой I (рис. 1), где пенетрация увеличивается. Ее значение для образца гудрона после воздействия давлением

50 МПа превышает аналогичный показатель гудрона, выделенного из исходной нефти.

При хранении (10 месяцев) происходит увеличение структурно-механической прочности системы за счет скрытой коагуляции, что приводит к увеличению вязкости и снижению пенетрации всех образцов (кривая II на рис. 1). При этом для образцов с наибольшим содержанием ароматических соединений (при давлении сжатия более 30 МПа и особенно - 50 МПа) упрочнение структуры проявляется в большей степени. Во всех случаях характер изменения температуры размягчения был антибатен изменению пенетрации.

Разрушение ассоциатов асфальтенов в гудронах после механоактивации 50 МПа, приводящее к образованию наименее устойчивой системы, по нашему мнению, может иметь большое практическое значение. Создаются определенные предпосылки (облегчается переход мальтенов из жидкой в паровую фазу при ректификации нефти) для более глубокого отбора вакуумных дистиллатных фракций, конец кипения (КК) которых может быть заметно выше 500°C. Эти фракции (360 – КК °C) являются сырьем для каталитического крекинга, вырабатывающего высококачественные компоненты моторных топлив. Насколько справедливо высказанное предположение - покажут дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления / С. И. Воробьев, В. Н. Торховский, И. А. Титорский, И. К. Казмалы // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т.3. – № 3. – С. 77–84.
2. Дубинская, А. М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений / А. М. Дубинская // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 8. – С. 708–724.
3. Томская, Л. А. Определение углеводородного состава нефтей / Л. А. Томская, Н. П. Макарова, В. Д. Рябов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 4. – С. 50–52.
4. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1989. – 152 с.
5. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М. : Химия, 1990. – 224 с.