

**ИЗМЕНЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ
ПРИ ГИДРОИМПУЛЬСНОЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ**

М. А. Промтов

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; promtov@tambov.ru*

Ключевые слова: гидроимпульсная обработка; кавитация; крекинг; нефть; роторный импульсный аппарат.

Аннотация: Выполнен расчет энергии, необходимой для разрыва связи в углеводородных соединениях за счет энергии кавитационной обработки. Проведена оценка возможности крекинга нефти при гидроимпульсной кавитационной обработке в роторном импульсном аппарате. Экспериментально установлено, что гидродинамическое воздействие данного аппарата на нефть увеличивает выход светлых фракций при атмосферной перегонке на 5 %.

Обозначения

E_c – удельная энергия разрыва связи, кДж/моль;	N_m – число пузырьков, необходимых для разрыва связи в каждой из молекул 1 моля углеводородов;
E_k – энергия схлопывания кавитационного пузырька, Дж;	P – давление в жидкости, Па;
E_N – энергия, необходимая для образования пузырьков, Дж;	P_{II} – давление насыщенного пара (газа) в пузырьке, Па;
E_0 – энергия образования кавитационного пузырька, Дж;	R_0 – наибольший радиус кавитационного пузырька, м;
E_p – энергия разрыва связи химического соединения в одной молекуле, Дж;	R_{min} – наименьший радиус кавитационного пузырька, м;
N – число молекул с разорванной связью;	t – температура, °С;
N_A – число Авогадро;	V – доля фракции в общем объеме, %;
	σ – поверхностное натяжение, Н/м.

В настоящее время многие исследователи уделяют особое внимание методам интенсивной физической обработки нефти и нефтепродуктов в целях увеличения выхода светлых фракций при атмосферной перегонке. Для решения данной задачи применяются различные энергетические воздействия в импульсной форме: механические, гидродинамические, электрические, магнитные [1 – 18].

Гидроимпульсная обработка нефти реализуется за счет генерирования в обрабатываемой жидкости пульсаций давления и скорости потока. При движении потока жидкости через канал с периодически изменяющейся площадью проходного сечения потери энергии на создание импульсов давления в жидкости мини-

мально, так как в этом случае жидкость является как рабочим телом для создания пульсаций давления, так и объектом обработки. Данный метод реализуется в роторном импульсном аппарате (РИА), который генерирует импульсы давления в потоке обрабатываемой жидкости [16, 17].

Гидроимпульсное кавитационное воздействие на нефть и нефтепродукты позволяет увеличить выход легколетучих фракций при ее перегонке. Применяя гидроимпульсное энергетическое воздействие на нефть из нее можно получить 20...30 % бензина, 40...50 % дизельного топлива, 20...30 % мазута, битума и других тяжелых товарных продуктов [1 – 8]. В процессе гидроимпульсной кавитационной обработки нефти и нефтепродуктов энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, используется для разрыва химических связей между атомами больших молекул углеводородных соединений [11 – 22].

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

По данным работы [17] после однократной обработки нефти в роторно-пульсационном акустическом аппарате (РПАА) выход светлых фракций по сравнению с необработанной нефтью увеличивается в 4,5 раза, вязкость нефти снижается в среднем в 1,5 раза. Такое увеличение выхода светлых фракций, можно объяснить тем, что акустическое излучение достаточно большой интенсивности разрушает дисперсную структуру нефтяного сырья [17]. При обработке парафинистой нефти (плотность 867 кг/м³) в РПАА масса легких фракций увеличилась почти в 2 раза, выхода бензина и фракций, выкипающих до 350 °С, – на 15...20 % [15].

Для разрыва связей в молекулах углеводородных соединений необходимо обеспечить несложную многокомпонентную систему, которой является нефть и нефтепродукты, многофакторное энергетическое воздействие в импульсной форме. Такое воздействие реализуется в РИА [16 – 20]. При кавитационной обработке углеводородного сырья происходит деструкция молекул, вызванная микрокрекингом молекул и процессами ионизации. В результате протекания данных процессов в системе накапливаются «активированные» частицы: радикалы, ионы, ионо-радикальные образования [8].

Энергию разрыва связи химического соединения в одной молекуле можно определить по соотношению [21]

$$E_p = E_c / N_A.$$

Энергия, генерируемая при схлопывании кавитационного пузыря, определяется по формуле [23]

$$E_k = 4\pi(R_0^3 - R_{\min}^3)P/3.$$

Принимаем $R_{\min} \rightarrow 0$ и получаем

$$E_k = 4\pi R_0^3 P/3.$$

Для кавитационного пузырька с радиусом $R_0 = 1$ мм и давления в жидкости $P = 10^6$ Па получаем величину энергии при схлопывании одного кавитационного пузырька $E_k = 4,2 \cdot 10^{-3}$ Дж.

Число молекул с разорванной связью при схлопывании одного пузырька определим по формуле

$$N = E_k / E_p.$$

Вычислим число пузырьков, необходимых для разрыва связи в каждой из молекул 1 моля углеводов,

$$N_m = N_A / N.$$

Энергию, затрачиваемую на образование кавитационного пузырька радиусом R_0 , заполненного паром, рассчитаем по формуле [24]

$$E_0 = 4\pi R_0^2 \sigma + 4\pi R_0^3 (P_0 + P_n) / 3,$$

где первое слагаемое – энергия, затрачиваемая на образование свободной поверхности пузырька, второе – энергия, затрачиваемая на образование полости пузырька и энергия заполнения данной полости газом. При образовании кавитационного пузырька статическое давление в зоне его формирования должно быть близким к давлению газа внутри него. В первом приближении принимаем $P_0 = P_n$.

Рассчитаем энергию, необходимую для образования в нефти кавитационного пузырька, наполненного, например, парами этана ($P_n = 2,38$ МПа). Поверхностное натяжение принимаем равным $\sigma = 30$ мН/м. В соответствии с принятыми допущениями, получаем для кавитационных пузырьков, заполняемых этаном, $E_0 \sim 20 \cdot 10^{-3}$ Дж.

Определим энергию, необходимую для образования N_m пузырьков с этаном,

$$E_N = N_m E_0.$$

Число пузырьков и энергия, необходимая для их образования и требуемая для разрыва связи типа С–С для некоторых углеводородных соединений, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Тип связи С–С

Тип соединения	Парафины	Нафтены	Ароматические соединения
Энергия разрыва связи E_c , кДж/моль	332	385	610
Энергия разрыва связи в одной молекуле E_p , Дж	$55 \cdot 10^{-20}$	$63,9 \cdot 10^{-20}$	$101,3 \cdot 10^{-20}$
Число молекул с разорванной связью N	$\sim 76 \cdot 10^{14}$	$\sim 65 \cdot 10^{14}$	$\sim 41 \cdot 10^{14}$
Число кавитационных пузырьков, необходимых для разрыва молекул в 1 моль углеводов N_m	$\sim 79 \cdot 10^6$	$\sim 92 \cdot 10^6$	$\sim 146 \cdot 10^6$
Энергия необходимая для образования N_m пузырьков E_N , кДж	~ 1600	~ 1840	~ 2920

Проведены экспериментальные исследования по гидроимпульсной обработке нефти (тип «легкая», плотность 866 кг/м^3), которые показали, что обработанная десять раз в РИА нефть меняет фракционный состав. Энергия, вводимая в объем обрабатываемых нефтепродуктов с учетом затрат энергии на их подачу в РИА центробежным насосом, составила $\sim 350 \text{ кДж/моль}$. Удельные затраты энергии при обработке нефти соотносятся с энергией диссоциации связей в молекулах углеводородов, что позволяет сделать вывод о наличии условий для разрыва молекул углеводородов за счет гидроимпульсной обработки.

При разгонке на лабораторном аппарате АРН-2 обработанная в РИА нефть начинает перегоняться под атмосферным давлением при температуре ниже на 5°C , чем необработанная нефть; 50 % обработанной нефти перегоняется при температуре 337°C , а 50 % необработанной нефти перегоняется при температуре 350°C под атмосферным давлением (рис. 1).

Анализируя графики разгонки можно сделать вывод, что из обработанной нефти при температуре до 140°C можно получить 14 % бензиновой фракции, из необработанной – 11 %. При температурах отгонки от 140 до 240°C можно получить из обработанной нефти 18 % керосиновой фракции, из необработанной – 17 %. При температурах отгонки от 240 до 350°C из обработанной нефти можно получить 21 % дизельной фракции, из необработанной – 10 %. Из необработанной нефти получено 50 % светлых фракций, из обработанной – 55 %

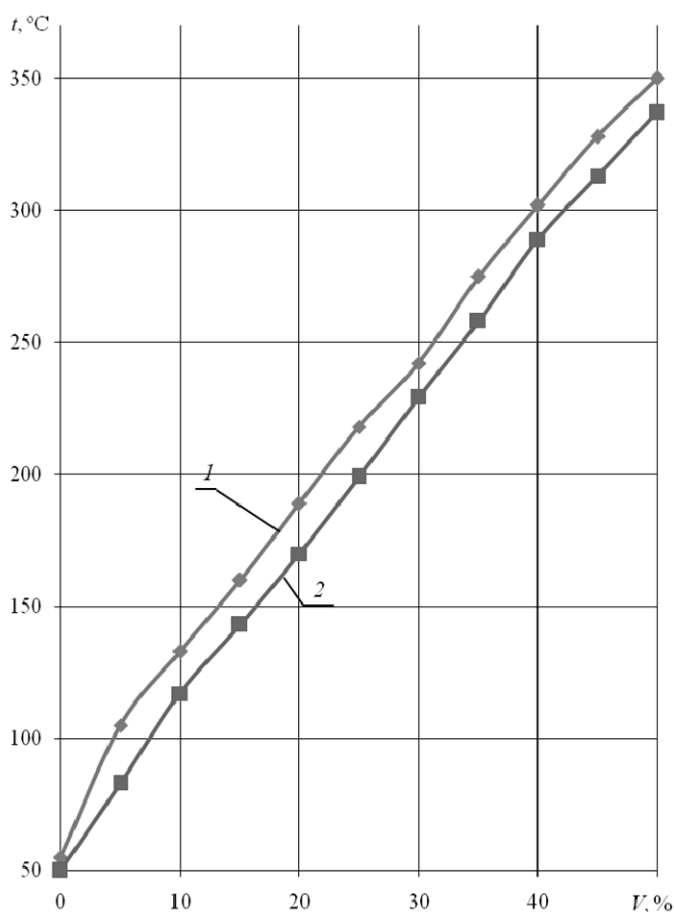


Рис. 1. Кривые разгонки нефти:
1 – необработанная нефть; 2 – нефть после десяти циклов обработки в РИА

с температурой отгонки до 350 °С (см. рис. 1). Дистиллят необработанной нефти выходит светлым, дистиллят обработанной нефти – зеленоватого оттенка.

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что для крекинга одного моля углеводородных соединений необходимо затратить энергию от 1,6 до 3,0 МДж/моль при условии, что каждый образующийся пузырек при схлопывании разорвет одну молекулу углеводородного соединения. Расчетная величина энергии образования кавитационных пузырьков показывает энергетические затраты на одномоментное расширение N_m числа кавитационных пузырьков, заполненных парами этана от минимального радиуса R_{\min} до радиуса $R_0 = 1$ мм. В реальных условиях обработки нефти такое маловероятно. Предположим, что энергии для образования необходимого числа кавитационных пузырьков для крекинга одного моля углеводородных соединений затрачивается примерно в 10 раз меньше от расчетной величины. В этом случае можно предположить, что при кавитационной обработке нефти возможно увеличение в ее составе числа соединений с «короткими» молекулами на 3...7 %. В работах [21, 22] вероятность крекинга углеводородных соединений оценивается на уровне от 0,1 до 1 %. Проведенные эксперименты показали, что 5 % дополнительного выхода светлых фракций при перегонке нефти подтверждают возможность крекинга углеводородных соединений за счет кавитационной обработки.

Список литературы

1. Золотухин, В. А. Новая технология для переработки тяжелой нефти и осадков нефтеперерабатывающих производств / В. А. Золотухин // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 10. – С. 8 – 11.
2. Курочкин, А. К. Глубина переработки нефти свыше 90 % – объективная реальность для любого НПЗ / А. К. Курочкин // Сфера Нефтегаз. – 2011. – № 3. – С. 110 – 120.
3. Курочкин, А. К. Глубина переработки нефти в России пропорциональна глубине модернизации отечественных НПЗ / А. К. Курочкин // Экологический вестник России. – 2011. – № 3. – С. 4 – 13.
4. Низкотемпературный крекинг углеводородов в кавитационных ультразвуковых полях / Б. И. Бахтин [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 6. – С. 14 – 18.
5. Пат. 2078116 Российская Федерация, МПК C10G15/00. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления / Кладов А. Ф. ; заявитель и патентообладатель Кладов А. Ф. – № 95109844/04 ; заявл. 20.04.95 ; опубл. 27.04.1997, Бюл. № 8. – 17 с.
6. Пат. 2149886 Российская Федерация, МПК C10G32/00. Способ обработки нефти, нефтепродуктов, углеводородов / Быков И. Н. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Быков И. Н. – № 99110547/04 ; заявл. 20.05.99 ; опубл. 27.05.2000, Бюл. № 15. – 8 с.
7. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов / А. С. Бесов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып. 5. – С. 71 – 77.
8. Влияние кавитационного воздействия на углеводородное топливо / А. Ф. Немчин [и др.] // Промышленная теплотехника. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 60 – 63.
9. Kenneth S. Suslick. The Chemical Effects of Ultrasound / S. Kenneth // Scientific American. – 1989. – February. – P. 80 – 86.
10. Tao, R. Reducing the Viscosity of Crude Oil by Pulsed Electric or Magnetic Field / R. Tao, X. Xu // Energy & Fuels. – 2006. – No. 20 (5). – P. 2046 – 2051.

11. Фролов, В. В. Деструкция углеводородных соединений ультразвуком / В. В. Фролов, И. В. Мозговой // Технические науки – от теории к практике. – 2012. – № 10. – С. 136 – 140.
12. Сурков, В. Г. Влияние условий механического воздействия на изменение состава парафинов нефти / В. Г. Сурков, А. К. Головкин, М. В. Можайская // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 148 – 152.
13. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллятов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации / С. В. Иванов [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 48 – 50.
14. Викарчук, А. А. Технология и оборудование для обработки нефти и переработки твердых нефтешламов и жидких нефтеотходов / А. А. Викарчук, И. И. Растегаева, Е. Ю. Чернохаева // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2012. – № 3(21). – С. 70 – 75.
15. Промтов, М. А. Методы расчета характеристик роторного импульсного аппарата: монография / М. А. Промтов, А. Ю. Степанов, А. В. Алешин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 148 с.
16. Роторно-пульсационные акустические аппараты / В. М. Фомин и др. – Казань : Отечество, 2010. – 136 с.
17. Промтов, М. А. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов / М. А. Промтов, А. С. Авсеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 6. – С. 22 – 24.
18. Промтов, М. А. Кавитационная технология улучшения качества углеводородных топлив / М. А. Промтов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2008. – № 2. – С. 6 – 8.
19. Промтов, М. А. Технологии импульсного энергетического воздействия на нефть и нефтепродукты / М. А. Промтов // Экологический вестник России. – 2011. – № 3. – С. 14 – 16.
20. Нестеренко, А. И. Возможность крекинга углеводородов под действием кавитации / А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлиозов // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 6. – С. 43–44.
21. Исследование химических превращений органических соединений при кавитационном воздействии / В. А. Яковлев и др. // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 3. – С. 43 – 51.
22. Кнэпп, Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. – М. : Мир, 1974. – 668 с.
23. Перник, А. Д. Проблемы кавитации / А. Д. Перник. – Л. : Судостроение, 1966. – 439 с.

Change in Fractional Composition of Oil in Hydro-Pulse Cavitation Processing

M. A. Promtov

*Department of Technological Processes, Devices and Anthropogenic Safety, TSTU;
promtov@tambov.ru*

Keywords: oil; cracking; rotor-stator device; hydro-pulse treatment; cavitation.

Abstract: The paper presents the calculation of the energy required to break the connection in the hydrocarbon compounds by the energy of cavitation treatment. The assessment of the possibility of cracking oil by the hydro-pulse cavitation treatment

in a rotor-stator device is made. It was established experimentally that hydro-pulse cavitation processing of oil in the rotor-stator device increases the yield of light fractions in the atmospheric distillation by 5 %.

References

1. Zolotukhin V.A. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and oil and gas engineering], 2004, no. 10, pp. 8-11. (In Russ.)
2. Kurochkin A.K. [The depth of oil refining is over 90% – an objective reality for any refinery], *Sfera Neftegaz* [Sphere of Neftegaz], 2011, no. 3, pp. 110-120. (In Russ.)
3. Kurochkin A.K. [The depth of oil refining in Russia is proportional to the depth of modernization of domestic refineries], *Eklogicheskii vestnik Rossii* [Ecological Herald of Russia], 2011, no. 3, pp. 4-13. (In Russ.)
4. Bakhtin B.I., Desyatov A.V., Korba O.I., Kubyskhin A.P., Skorokhodov A.A. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [The world of oil products. Bulletin of oil companies], 2009, no. 6, pp. 14-18. (In Russ.)
5. Kladov A.F. *Sposob krekinga nefii i nefteproduktov i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Method of cracking oil and petroleum products and installation for its implementation], Russian Federation, 1997, Pat. 2078116. (In Russ.)
6. Bykov I.N., Bembel' V.M., Kolmakov V.A., Markov G.A., Safonov G.A. *Sposob obrabotki nefii, nefteproduktov, uglevodorodov* [A method for treating petroleum, petroleum products, hydrocarbons], Russian Federation, 2000, Pat. 2149886. (In Russ.)
7. Besov A.S., Koltunov K.Yu., Brulev S.O., Kirilenko V.N., Kuz'menkov S.I., Pal'chikov E.I. *Pis'ma v ZhTF* [Letters in ZhTF], 2003, vol. 29, no. 5, pp. 71-77. (In Russ.)
8. Nemchin A.F., Mikhailik V.A., Todorashko G.T., Shchepkin E.V. *Promyshlennaya teplotekhnika* [Industrial heat engineering], 2002, vol. 24, no. 6, pp. 60-63. (In Russ.)
9. Kenneth S. *Scientific American*, 1989, February, pp. 80-86.
10. Tao R., Xu X. *Energy & Fuels*, 2006, no. 20(5), pp. 2046-2051.
11. Frolov V.V., Mozgovoi I.V. [The destruction of hydrocarbon compounds by ultrasound], *Tekhnicheskie nauki – ot teorii k praktike* [Engineering - from theory to practice], 2012, no. 10, pp. 136-140. (In Russ.)
12. Surkov V.G., Golovko A.K., Mozhaiskaya M.V., *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 2012, vol. 321, no. 3, pp. 148-152. (In Russ.)
13. Ivanov S.V., Antonyuk P.S., Lutskovskaya V.A., Kravchenko V.V., Vorob'ev S.I., Torkhovskii V.N. *Vestnik MITKhT* [Herald MITHT], 2012, vol. 7, no. 2, pp. 48-50. (In Russ.)
14. Vikarchuk A.A., Rastegaeva I.I., Chernokhaeva E.Yu. [Technology and equipment for oil processing and processing of solid oil sludge and liquid oil waste], *Vektor nauki Tol'yatinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vector of science of Togliatti State University], 2012, no. 3(21), pp. 70-75. (In Russ.)
15. Promtov M.A., Stepanov A.Yu., Aleshin A.V. *Metody rascheta kharakteristik rotornogo impul'snogo apparata: monografiya* [Methods for calculating the characteristics of a rotary pulse apparatus: monograph], Tambov: Izd-vo FGBOU VPO «TGTU», 2015, 148 p. (In Russ.)
16. Fomin V.M., Kornoukhov A.A., Pon'kin V.N., Makaeva R.Kh., Ayupov R.Sh., Fomin M.V., Lebedkov Yu.A., Tsareva A.M., Pon'kin D.V. *Rotorno-pul'satsionnye akusticheskie apparaty* [Rotary-pulsation acoustic apparatuses], Kazan': Otechestvo, 2010. 136 p. (In Russ.)
17. Promtov M.A., Avseev A.S. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2007, no. 6, pp. 22-24. (In Russ.)

18. Promtov M.A. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and oil and gas engineering], 2008, no. 2, pp. 6-8. (In Russ.)
19. Promtov M.A. *Ekologicheskii vestnik Rossii* [Ecological Herald of Russia], 2011, no. 3, pp. 14-16. (In Russ.)
20. Nesterenko A.I., Berliozov Yu.S. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2007, no. 6, pp. 43-44. (In Russ.)
21. Yakovlev V.A., Zavarukhin S.G., Kuzavov V.T., Stebnovskii S.V., Malykh N.V., Mal'tsev L.I., Parmon V.N. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 2010, vol. 29, no. 3, pp. 43-51. (In Russ.)
22. Knepp R., Deili Dzh., Khemmit F. *Kavitatsiya* [Cavitation], Moscow: Mir, 1974, 668 p. (In Russ.)
23. Pernik A.D. *Problemy kavitatsii* [Cavitation problems], L.: Sudostroenie, 1966, 439 p. (In Russ.)
-

Änderung der fraktionierten Zusammensetzung von Erdöl durch Hydroimpuls-Kavitationsbehandlung

Zusammenfassung: Es ist die Berechnung der Energie erfüllt, die notwendig ist, um die Bindung in Kohlenwasserstoffverbindungen aufgrund der Energie der Kavitationsverarbeitung zu brechen. Eine Abschätzung der Möglichkeit der Erdölsplattung während der Hydroimpuls-Kavitationsverarbeitung in einer Rotationsimpulsvorrichtung wurde durchgeführt. Es wurde experimentell festgestellt, dass die Hydropulse-Kavitationsbehandlung von Erdöl in der Rotationsimpulsvorrichtung die Ausbeute an leichten Fraktionen durch atmosphärische Destillation um 5 % erhöht.

Modification fractionnée de la composition du pétrole lors du traitement de cavitation hydroimpulsionnel

Résumé: Est fait le calcul de l'énergie nécessaire pour briser le lien dans les liaisons hydrocarbonnées grâce à l'énergie du traitement de cavitation. Est effectuée l'évaluation de capacités de craquage du pétrole lors du traitement de cavitation hydroimpulsionnel dans l'appareil rotor impulsionnel. Expérimentalement est constaté que le traitement de cavitation hydroimpulsionnel du pétrole dans l'appareil rotor impulsionnel augmente le rendement des fractions lumineuses lors de la distillation atmosphérique de 5 %.

Автор: *Промтов Максим Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», декан факультета международного образования, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии получения нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.