

ФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЕЙ «КГ»

(Ключевые слова: дистилляция, кавитация, кавитационная обработка, кавитационное гидрирование, углеводороды)



Эта статья посвящена анализу продуктов переработки сырья, использованного в экспериментах по его кавитационному гидрированию на установках серии «Поток». В первую очередь это относится к результатам экспериментов на установках «Поток 6» и «Поток 7», которые запланированы в виде опытно-промышленных установок «Поток 6МИ-50» и «Поток 7МИ-200» - прообразов заводских комплексов.

Технология – кавитационное гидрирование «КГ» углеводородного сырья.

Назначение – увеличение содержания дистиллятов в сырье путем его принудительного насыщения атомарным водородом.

Перечень образцов сырья: Мазут М100, тяжелая нефть, высоковязкая нефть, пиролизное масло из сланцевых пород и бытовых отходов, легкая нефть, конденсат газовый, дизтопливо из заправки бензин из заправки. (В таблице представлено – 8 обработанных образцов сырья). Отдельно в 9 пункте таблицы указаны результаты изомеризации бензина – сырца.

Ранее в кратких описаниях технологии представлено итоговые особенности применения технологических приемов. Приведена таблица с этими показателями технологии кавитационного гидрирования. Она имеет вид.

Табл. 1. **Результирующие оценки преобразования свойств углеводородных смесей.**

№ п/п	Сырье	Содержание дистиллятов, в сырье, %	Содержание дистиллятов, в продукте, %	дополнительный объем дистиллятов
1.	Мазут М100	5,6%	41,3	в 6-7 раз
2.	Высоковязкая нефть	12%	26,6-30,9	на 122 – 158 %
3.	Тяжелая нефть	22,6	50,2	на 122 %
4.	Пиролизное масло	23,6	61,6	на 161 %
5.	Средняя нефть	34	71,9	более, чем в два раза
6.	Конденсат газовый	77	98	на 19%
7.	Дизтопливо	76	97	на 21%
8.	Бензин () из заправки	76	97	На 21%
9.	Бензин (сырец), (ОЧ)	72	86	на 14 ед.

В табл.1 представлены: номер вида сырья, наименование вида сырья, накопленные объемы дистиллятов, испаренных из образцов, без воздействия процесса кавитационного гидрирования и после такого воздействия. Для построения полной таблицы необходимо привлечь некоторые дополнительные сведения.

Сырую нефть классифицирую по плотности. В мире практической нефтепереработки распространена классификация в °API. Эти данные понятны нефтепереработчикам во всех уголках земли на каждом отраслевом предприятии. Поэтому плотность смесей оценивают путем ее измерения плотномерами, в [г/см³] Плотность в градусах и в [°API]. вычисляют в соответствии с выражением:

$$API\ gravity = \frac{141.5}{SG} - 131.5, \text{ где } SG - \text{плотность в [г/см}^3\text{]}, \text{ измеренная при конкретной температуре.}$$

Исходя из этого справедлива следующая классификация углеводородного сырья:

Crude oil is classified on the basis of density as follows:

Light less than 870 kg/m ³	>31.1° API
Medium 870 to 920 kg/m ³	31.1° API to 22.3° API
Heavy 920 to 1000 kg/m ³	22.3° API to 10° API
Extra-heavy greater than 1000 kg/m ³	<10° API

Кроме классификации по плотности важное значение имеет классификация по температурам кипения. Такая классификация позволяет интерпретировать кривые разгонок, полученные на лабораторном оборудовании для атмосферной разгонки, как обобщенные характеристики указанных фракций. Табл.2.

Основные критерии представления фракционного состава углеводородов.

Temperature	<30°C	40-70°C	70-120°C	120-150 °C	150-300 °C	>350°C	Residue	
Description	Gaseous Hydrocarbon	Gas oil	Naphtha	Benzene	Kerosene	Heavy oils	Asphalt Or itumen	
Density		0.65	0.72	0.76	0.8			
Composition	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ , C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₈ , C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂ , C ₁₁ H ₂₄ , C ₁₂ H ₂₆ to C ₁₈ H ₃₆	C ₁₈ H ₃₈ to C ₂₈ H ₅₈		
Applications	Gas fuel or enrichment	General solvent, aviation spirit	Solvent for oils, fats & varnishes	Solvent for oils, fats & varnishes	Home heating Jet fuel	Diesel, fuel oils	Roads, Wax paper	
		Gasoline, contains C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈						
		40-180 °C						

Следует учитывать широту кругозора нефтепереработчиков. У этих специалистов она расширена диапазоном одновременно решаемых вопросов и необходимостью принятия точных решений. Несомненно, таких вопросов больше, чем обычно. Необходимо настолько точно ощущать тонкости всех составляющих вопросов во многих отраслях науки и экономики, чтобы быстро и верно принимать правильные, а во многих случаях оптимальные решения. Использовать Больше и критериев анализа привлекательности от применения различных новшеств и, тем более, лабораторных исследований. Не удивительно, что эти специалисты прекрасно оперируют распространенными понятиями технологического совершенства. Исходя из таких соображений проведем анализ результатов фракционирования 9 образцов исследованного сырья и построим соответственную таблицу (Табл.3). Термины в этой таблице приведем на английском языке. Для этого используя информацию о экспериментальных данных и дополнительных сведениях, приведенных в табл.2. По существу, эта таблица является транспонированной к табл.1. В каждой ячейке таблицы приведена пара чисел. Числа разделены косой чертой – слешем. Правая часть – это результат разгонки сырья до обработки, а после черты приведены данные, снятые из обработанных образцов такого-же вида сырья. По каждому числу проведена статистическая обработка путем рандомизации «наилучших» показаний из имеющегося массива. Выбор критерия применения нашей технологии в конкретной производственной тех-схеме требуют более подробное представление результатов обработки сырья и его фракционирования. Для этого нам пришлось провести более тщательный анализ кривых разгонок, которых за последних 7 лет экспериментов накопилось большое количество. Пришлось все вновь пересмотреть и, в некоторых случаях, сверять и корректировать записи из лабораторных журналов. Все указанное возникло из-за того, что вид каждого сырья представлен несколькими образцами. Так мазута - 3 образца, один образец тяжелой, битуминозной нефти Кохановского месторождения, высоковязкой нефти – 2 образца, пиролизное масло представлено в виде 4-х образцов, средняя нефть представлена образцами из трех источников, дизтопливо из нескольких придорожных заправок и бензин, как минимум, их нескольких заправочных станций. Заметим, что каждый образец изучался многократно. Например, мазут М100 был доставлен в лабораторию из трех географически разделенных источников (Кумкол, Кременчуг, Шебелинка). Хотя характеристики сырья незначительно различаются, но для заполнения табл.3 пришлось все данные сводить путем осреднения результатов разгонки. Испытания этого вида сырья – мазута производили на 4-х установках серии «Поток» со множеством отличий термогидродинамических и технологических режимов работы этих установок. При этом кривые разгонки образцов каждого вида смеси углеводородов были получены, как указано, для разных условий и разных лабораторных установок. Поэтому сведение таких данных требует специальной работы и более внимательного статистического анализа всех образцов сырья. В силу этого, используя первую таблицу (табл.1) и учитывая анализ кривых атмосферной дистилляции строим табл.3.

Табл.3. *Atmospheric distillations produce the different fractions as detailed in the table below.*

	Heavy oil	High viscosity oil	Heavy crude	Pyrolysis oil	Average oil	Gas Condensate	Diesel fuel	Ben zine
Gasolines 32.2°C - 104.4°C	0/0	0/0.9	0,1/1,6	0,1/1.5	3,2/3,1	7,6/8,2	4.5/5.7	10.8/11.1
Naphtha's 104,4°C - 157.2°C	0.3/2.7*	0.6/3.1	3,6/8,5	4/8,4	9,5/16,6	28,8/32,8	7.3/8,7	21.7/26.2
Kerosene's 157.2°C - 232.2°C	1.7/16.6	2.9/10.9	8,9/17,9	8,1/19,3	11.4/15,1	13,1/19,5	29.5/33	44.2/60.7
Light gasoil 232.2 °C- 343.3°C	3.6/22	8.5/11.2	10 /22,2	11,4/32,4	9,9/37,1	22,4/31, 4	41.2/46,9	20.3/0.7
Heavy gasoil 343.3°C - 426.7°C	28/24	41.2/35.9	34,5/23,2	23/16.2	28/11,1	17,1/2,7	17.6/2,2	1,4/0
Residue > 426.7°C	66/34	42.6/31.8	41,8/15,8	53.1/20	27,8/11,2	8,8/1,3	0/1,6	0/0
Total, %	99.6/99.3	95.8/93.8	98.9/99.5	99.7/97.8	89.8/94.2	97,8/97,9	98,2/98,1	98.4/98,7
Densiti, gm/ml 20°C	0,995	0,982	0,967	0,941	0,838	0,812	0.764	0,737
°API gravity, 20°C	10, 7	26,2	14,8	18,7	35.8	38,1	53.7	60,5
Sulfur content wt %	3,1	2,72	3,65	0,56	2,65	2,56	0,065	0,014
Kinematic Viscos- ity, mm²/s 40 °C	291.2/16,9	82,4/11, 4	32,2/1,08	22,4/11,4	9,9/37,1	1,19/8.5	1,07/1,2	0,98/0.7
Water content, %wt	0,015	0,015/0.01	0,015/0.01	0,015/0.01	0,015/0.01	0,015/0.01	0,015/0.01	0,015/0.01
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

*- означает, что в ячейках данной таблицы указана дробь, в числителе которой стоят значения дистиллятов сырых (необработанных) углеводородов, а в знаменателе указаны значения вида углеводородного сырья, обработанного по технологии кавитационного гидрирования.

Отразим табличные данные в виде графиков. В первую очередь, покажем зависимость накопленных объемов дистиллятов, извлеченных из исследованных образцов, а также фракций: Gasolines, Naphtha's, Kerosene's, Light gasoil, Heavy gasoil & Residue от их плотности, измеренной в °API.

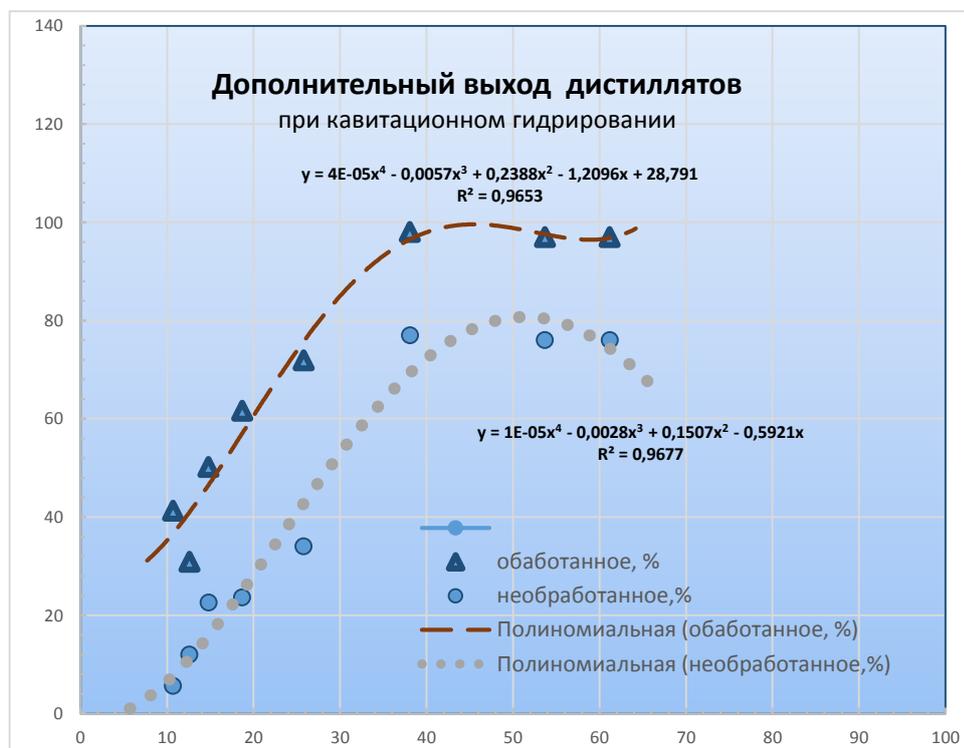


Рис. 1. Зависимость дополнительного выхода дистиллятов от плотности исследованных образцов (в °API).

На этом рисунке очевидна постоянная тенденция увеличения дистиллятов, вне зависимости от плотности обработанного сырья. Во всех приведенных на данном графике образцах, выход дополнительного количества дистиллятов примерно один и тот-же. Объем дополнительных дистиллятов, получаемых за счет использования указанной технологии практически не зависит от плотности сырья и составляют, величину, примерно, равную 35%. Тренды изменения выхода дополнительных дистиллятов на рис.1 выражены нелинейными уравнениями и их отличие от экспериментальных

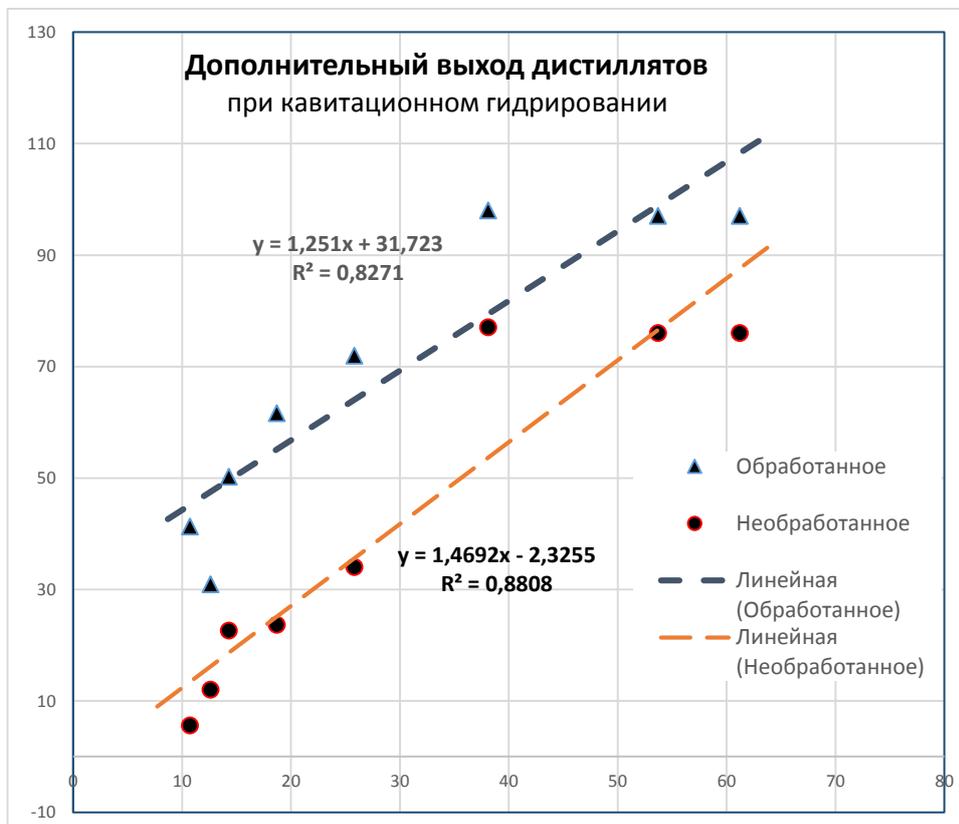


Рис. 2. Суммарный выход дополнительных дистиллятов, аппроксимированных линейными уравнениями.

данных оценено средне-квадратичным отклонением. В первом случае, для необработанного сырья это 0,9677 и для обработанного сырья это 0,9653. Хотя на рис.1 тенденции изменения выхода дополнительных дистиллятов представлены в виде полиномов 4-й степени, то на следующем рисунке упростим эти зависимости до линейных. При среднеквадратичных отклонениях, уменьшенных до величин 0,8808 и 0,8271 видим постоянную разницу между величиной выхода дополнительных дистиллятов, примерно, в 30%. Обратим внимание на аномальные для данного рисунка значения при использовании нефти средней плотности. Такие

отклонения возникли из-за тепловых особенностей обработки сырья в реакторах разных установок. Эти технологические особенности не усугубляют использованные в экспериментах приемы обработки сырья в реакторах лабораторных установок серии «Поток».

Представляет значительный интерес рассмотрение изменения выхода дополнительных дистиллятов из состава фракций, формирующих состав дистиллятов. Для этого рассмотрим зависимости выхода дополнительных дистиллятов и их тенденции из газойлевой, нафтеновой, керосиновой фракций, из легкого газойля и тяжелых остатков производства.

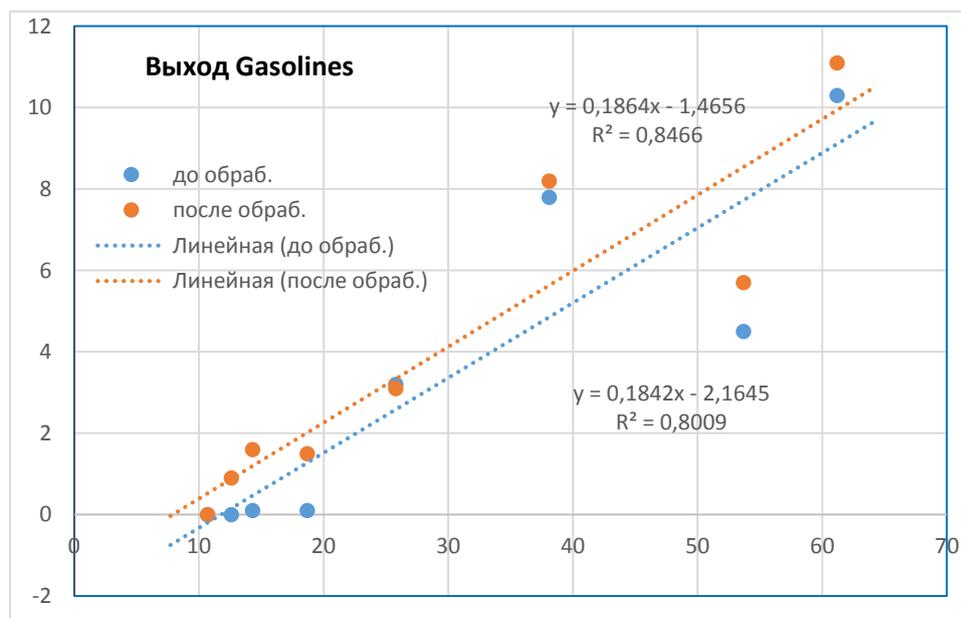


Рис. 3. Выход дополнительных дистиллятов из газойлевой фракции. Содержание газойлей в сырье и продукте переработки аппроксимированы линейными уравнениями.

Рассмотрим на данном рисунке выход дистиллятов из газойлей. На данном рисунке мы видим, что не зависимо от плотности обрабатываемого сырья выход газолиновых углеводородов, практически не растет. Величина разницы между содержанием дистиллятов в обработанном и необработанном сырье – величина постоянная и равна, примерно 2,5%. Среднеквадратичное отклонение, в данном рисунке превышает вышеприведенные величины.

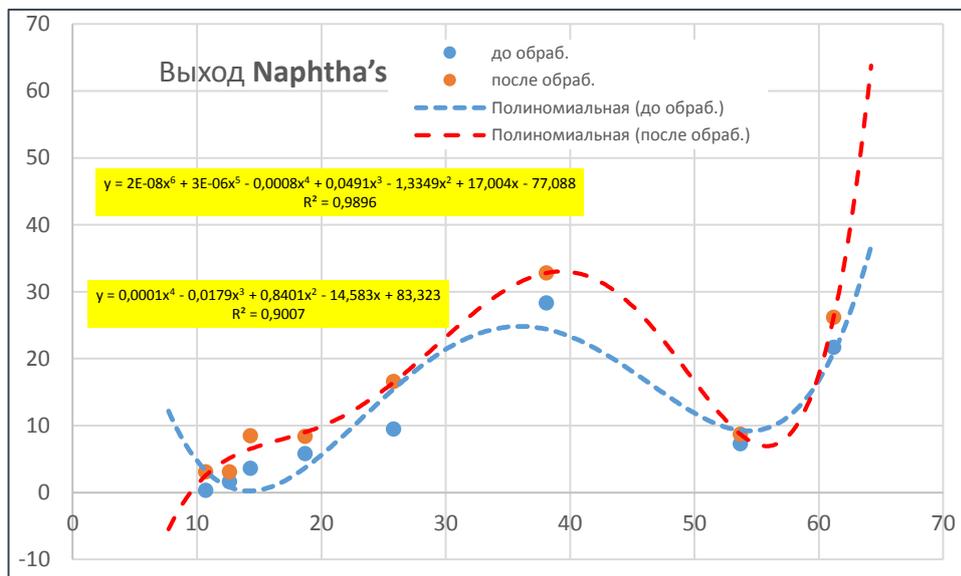


Рис. 4. Выход дополнительных дистиллятов из газойлевой фракции. Содержание нефти в сырье и продуктах переработки аппроксимированы полиномиальными зависимостями.

сырья. величина разницы между содержанием дистиллятов в обработанном и необработанном сырье – величина постоянная и равна, примерно 3%. Для нашего анализа представляет интерес изменения выхода дистиллятов из керосиновой фракции и фракции легкого газойля. Эти фракции продуцируют основной состав углеводородов, получаемых за счет кавитационного гидрирования. Это отражено на следующих рисунках.

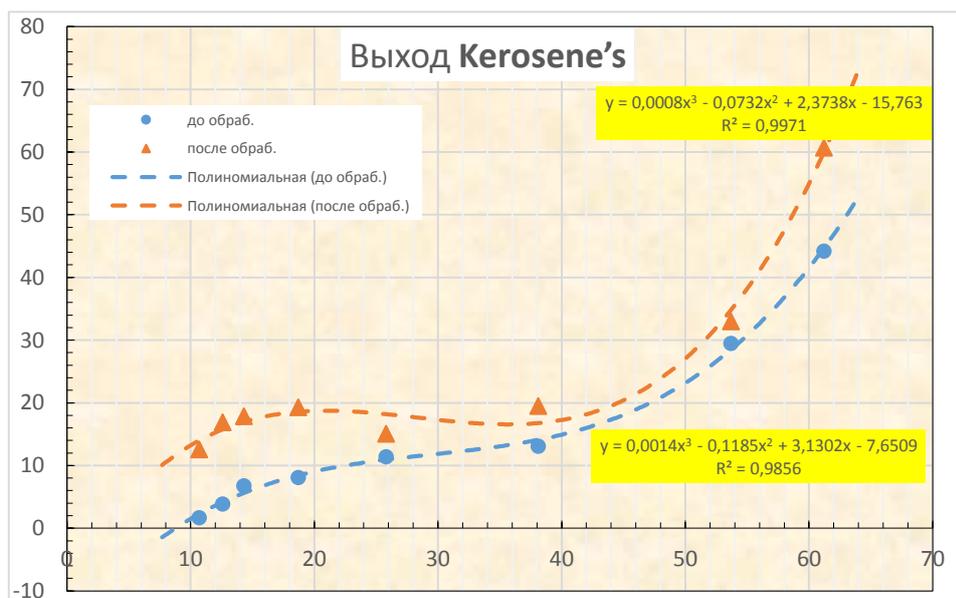


Рис. 5. Выход дополнительных дистиллятов из керосиновой фракции. Содержание керосина в сырье и продуктах переработки аппроксимированы кубическими полиномами.

полнительных дистиллятов из керосиновой фракции наблюдаем на рис. 6 в диапазоне тяжелого и легкого сырья. Он равен, примерно, 11-15%. При дальнейшем лабораторном изучении сырья из указанных диапазонов плотности можно уточнить диапазон возможностей технологии кавитационного гидрирования для прогнозирования режимов работы промышленного оборудования, входящего в технологическую схемы переработки.

Представляет интерес следующий рисунок, иллюстрирующий изменение свойств продуктов переработки во фракции легких газойлей. Это изменение происходит в результате воздействия кавитационного гидрирования на сырье различной плотности. Наводороживая сырье с плотностью от 10°API до 40°API технология позволяет осуществлять существенное уменьшение плотности сырья и, тем самым, производить новые, облегченные углеводороды. Такой процесс происходит с неодинаковой интенсивностью. Поэтому он влияет на ряд углеводородных смесей, имеющих плотность, относящейся к интервалу [20°API до 35°API].

На данном рисунке отражен выход дистиллятов из нефтяной фракции. Здесь мы видим, что как и на рис. 3 выход нефтяных углеводородов, практически не растет в зависимости от плотности. Величины среднеквадратичных отклонений увеличены и составляют 0,9896 и 0,9007. Поэтому аппроксимация данных зависимостей для сырья и продуктов переработки достаточно точная. Т.е. для всех видов обрабатываемого

Экспериментальные данные с высокой вероятностью (с минимальными среднеквадратичными отклонениями) аппроксимированы кубическими полиномами. Точка перегиба для данных зависимостей находится в зоне плотностей средних нефтей. Это, сырье из так называемых, «Average Oil». При атмосферной дистилляции легкое сырье (>45 °API) и более плотное сырье (до 35°API) дает больше дистиллятов керосиновых фракций. Максимальный выход до-

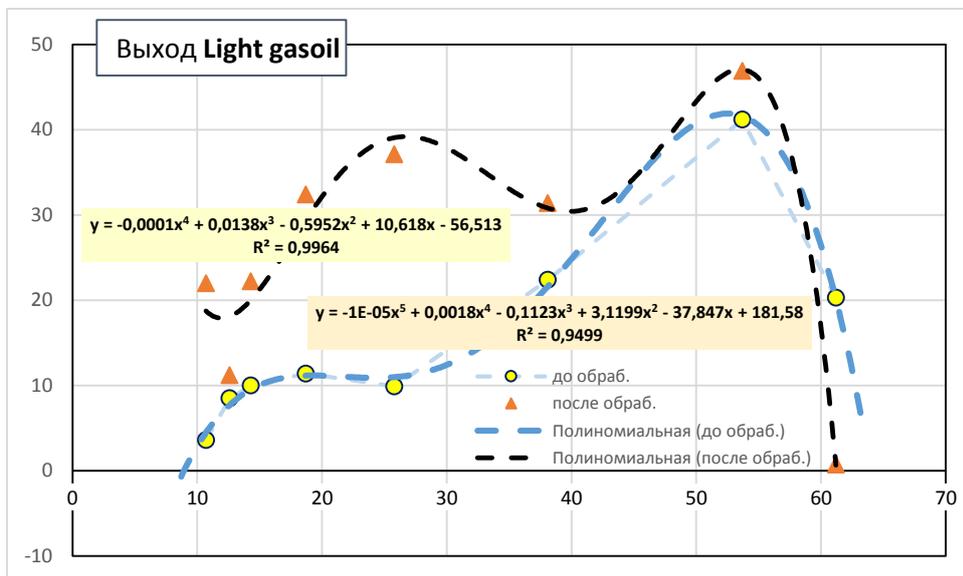


Рис. 6. Выход дополнительных дистиллятов из фракции легкого газойля. Содержание керосина в сырье и продуктах переработки аппроксимированы кубическими полиномами.

выход дистиллятов используя этот график и проектируемую плотность сырья. Аппроксимационные уравнения, представленные на этом графике, практически совпадают с экспериментальными данными и иллюстрируют указанную динамику. Среднеквадратичное отклонение равно 0,9964 для уравнения дополнительных дистиллятов и равно 0,9499 для сырья. Если обозначить выход дополнительных дистиллятов (в %) как $f_1(x)$, а выход дистиллятов (в %) как $f_2(x)$, то их разница $\Delta(x) = f_1(x) - f_2(x)$ имеет вид: $\Delta(x) = (-0,0001x^4 + 0,0138x^3 - 0,5952x^2 + 10,618x - 56,513) - (-1E-05x^5 + 0,0018x^4 - 0,1123x^3 + 3,1199x^2 - 37,847x + 181,58) = 0,1 \cdot 10^{-5}x^5 + 0,0017x^4 - 0,0985x^3 - 3,7151x^2 + 48,465x - 238,093$. Для сырья, имеющего плотность ρ можно рассчитать планируемое количество дополнительных дистиллятов, извлекаемых из некоторого объема сырья¹ - Q .

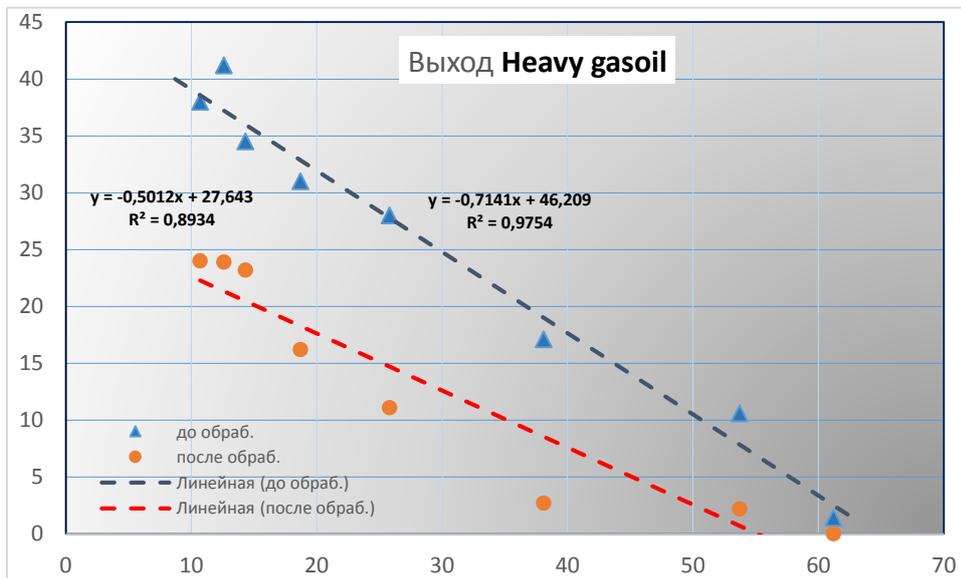


Рис. 7. Выход дополнительных дистиллятов из фракции тяжелого газойля. Содержание керосина в сырье и продуктах переработки аппроксимированы линейными функциями.

величина x является плотностью углеводородных смесей, измеренной в °API. Чем тяжелее сырье, тем больше дополнительных дистиллятов из него получим при кавитационном гидрировании. Максимальный

Для легких углеводородных смесей мы получили незначительный рост дополнительных дистиллятов, а в области увеличенной плотности сырья очевиден значительный рост объема дополнительных дистиллятов. Наиболее эффективная трансформация углеводородов происходит в области. Естественно, что это явление мы можем наблюдать при использовании технологии кавитационного гидрирования. Можно количественно измерить проектируемый

¹ Например, если суточная переработка сырья составляет Q куб.м, то планируемый объем дополнительных фракций легкого газойля получим из выражения: $\Delta(\rho) = 0,1 \cdot 10^{-5} \rho^5 + 0,0017 \rho^4 - 0,0985 \rho^3 - 3,7151 \rho^2 + 48,465 \rho - 238,093$. Где ρ – плотность сырья в °API.

выход дополнительных дистиллятов из тяжелых газойлей наблюдаем на рис. 7 в диапазоне минимальных значений. Он равен, примерно, 12-18%.

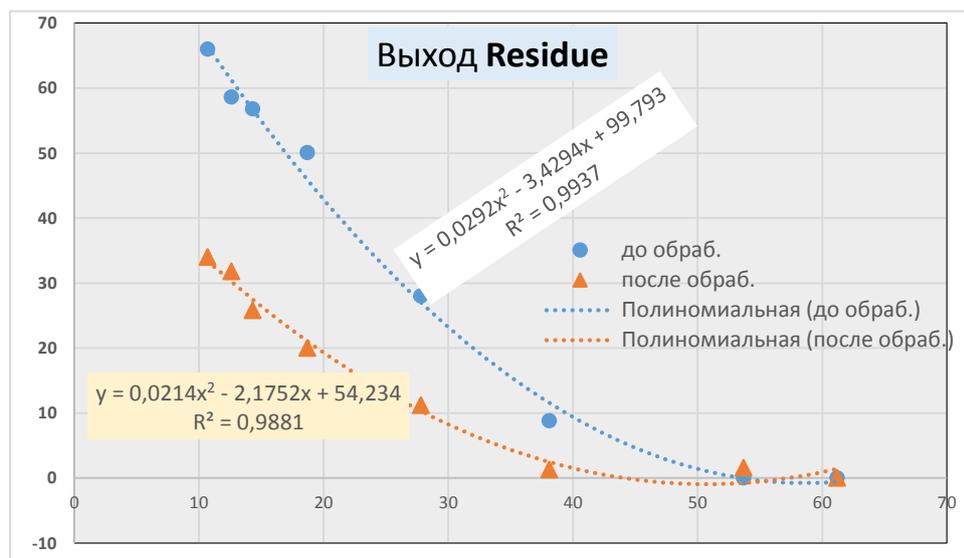


Рис. 8. Изменение выхода дистиллятов из тяжелых остатков в зависимости от плотности углеводородов в °API.

Выход тяжелых остатков достаточно точно аппроксимирован квадратичными зависимостями. Они имеют минимальные доверительные интервалы. Разница между представленными функциями – это объем дополнительно полученных дистиллятов при ведении технологического цикла в соответствии с КГ. Эта величина монотонно убывает в сторону уменьшения плотности сырья. Все предыдущие рисунки иллюстрировали рост до-

полнительных дистиллятов. Сравнивая тенденции изменения указанных функций, изображенные на этом и предыдущем рисунках, можно убедительно говорить о том, что источником сырья для получения легких фракций являются тяжелые углеводороды, содержащиеся в тяжелом газойле (**Heavy Gasoil**) и в остатках (**Residue**).

Кроме вышеуказанного анализа техпроцесса и ниже представленных выводов необходимо, также, сосредоточить внимание на формировании реальных условий использования технологии. Технология в виде аппаратного комплекса должна удовлетворять ряду требований к безопасности и удобствам (или неудобствам). Обязательное требование к любому нефтеперерабатывающему (и не только к нему) оборудованию на территории ЕС - это анализ отходов производства. Имея результаты этого анализа европейцы применяют его к определенным стандартам качества. И тогда, сертифицируют оборудование в ЕС, либо нет. Для этого проведем небольшой анализ состава отходов из установки "Поток", так как это последнее документальное препятствие для согласования работы установки на любом нефтеперерабатывающем заводе, расположенных на территории ЕС. Ответим на некоторые, специфические вопросы разместив их в виде следующей таблицы.

Вопросы	Ответы
1. <i>Результаты химического анализа отходов.</i>	Во-первых, следует уточнить какой именно химанализ требуется. Всесторонний химанализ не проводили. У нас не было такой потребности, а также не было специального аналитического оборудования. Во-вторых, измерение физических характеристик сырья и продуктов его переработки выполняли, и он приведен в таблицах.
2. <i>Указать количество отходов по отношению к количеству перерабатываемого сырья (в процентном отношении).</i>	Для каждого вида сырья эти данные различаются. Для этого см. строки 5-6 таблицы 1 и 3 и рис.1 – рис. 8.
3. <i>Способ удаления остатков из реакторов и трубопроводов установки.</i>	Кристаллоидных углеводородных соединений технология не производит. (Тяжелые остатки - это обыкновенная жидкость, такая же, как и сырье). Удаление жидкости и очистка не требует дополнительных забот. Для этого на любом заводе имеются штатные средства. Обычно это растворители в виде нефти или любых легких углеводородных жидкостей.
4. <i>Ориентировочный график удаления отходов (нужно ли останавливать при этом процесс производства? если да, то на какое время?).</i>	Промывку установки, напр., Поток 7МИ-200, осуществляют в течение одной рабочей смены путем циркуляции растворителя в гидравлической системе установки в режиме байпаса и слива остатков в выходной трубопровод.

5.	<i>Возможность презентации технологии.</i>	Многие предприятия Востока и ЕС имеют налаженные технологии, поэтому не интересна углубленная переработки нефти. При этом они желают финансировать изготовления и запуск крупнотоннажной промышленной установки. Для этого актуальна разработка опытно-промышленного образца и ее презентация. Это выполнимо за счет средств заинтересованных лиц и/или организаций.
6.	<i>Наличие олефиновых углеводородов</i>	Так как крекинг углеводородов здесь производят не термически, а гидрированием сырья, путем насыщения сырья атомарным водородом или алкильными радикалами, то актуально поведение олефинов и ароматических УГВ с двойными связями, которые либо отсутствуют силу насыщения связей.
7.	<i>Где предпочтительно применение технологии.</i>	Остатки тяжелых углеводородов после применения технологии – минимальны. Поэтому изготовленное для этого технологическое оборудование применимо на любых нефтеперерабатывающих заводах.
8.	<i>Периодичность профилактических работ и связанные с этим затраты.</i>	Не чаще чем 2 раза в год, путем ремонта и/или замены элементов управления и электромеханической части системы автоматизированного управления и системы безопасности.

Все вопросы, отраженные в таблице, снабжены исчерпывающими ответами. Их часть занесена в последнюю таблицу. Ответы максимально точные и прозрачные.

Выводы, основанные на приведенном анализе цитируемых данных.

1. Кавитационное гидрирование углеводородного сырья преобразует их некоторую часть в легкие, топливные фракции. Коэффициент этого преобразования зависит от плотности сырья (от [10°API до 60°API]) и изменяется от 35 до 97%.
2. Изменения состава сырья в сторону уменьшения его плотности происходят, в основном) за счет тяжелых фракций (за счет тяжелых газойлей и остатков).
3. Каждая фракция сырья меняет свой состав после применения технологии, причем газойлины и нафтены лишь частично подвержены трансформации на уровне 2,5 – 3%, плотное сырье (до 35°API) и легкое сырье (>45 °API) дают больше дистиллятов керосиновых фракций. Причем максимальный выход дополнительных дистиллятов керосиновой фракции наблюдаем в диапазоне крайне тяжелого и легкого сырья. Он равен, примерно, 11-15%. Для легкого газойля основные преобразование углеводородов происходят в интервале плотностей от 10°API до 40°API. Коэффициент преобразования плавно возрастает от 10-12% до 30-32% и убывает до 10%. Тяжелые фракции газойлей и остатков монотонно уменьшают содержание углеводородов в пользу легких с коэффициентом от 17,2% и 22% до 8,4% и, практически до 0%.
4. Указанные трансформации сырья зависят от конструктивных особенностей установок кавитационного крекинга от их акустических, термогидродинамических и хемосорбционных режимов работы.

С уважением
Войтович А.В.