

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№6⁽⁸³⁾ 2012

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

К. С. БАСНИЕВ

А. Ф. ВИЛЬДАНОВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

Журнал издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГИЯ

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕШЛАМОВ
ВОДОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ
ВСПУЧИВАЮЩЕЙ ДОБАВКИ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМЗИТА..... 3

ИССЛЕДОВАНИЯ

Л. В. Иванова, В. К. Миллер, В. Н. Кошелев

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ ВЫБОР
ЭФФЕКТИВНЫХ УДАЛИТЕЛЕЙ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ИЗ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ УДМУРТИИ 8

С. В. Мещеряков, К. Р. Газаров, В. В. Русакова

ОКСОКОМПЛЕКСНЫЕ ТВЕРДЫЕ СУПЕРКИСЛОТЫ –
НОВЫЙ КЛАСС КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 13

И. А. Антонов, Д. С. Копицын,
М. С. Котелев, В. А. Винокуров

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ..... 20

С. Е. Шуляка, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОФАЗНОГО
ОКИСЛЕНИЯ *n*-КСИЛОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ
СТЕАРАТОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА..... 23

А. П. Семенов, А. В. Савин, А. С. Викторов, П. А. Гуцин

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ГИДРАТОВ
В СИСТЕМЕ УГЛЕВОДОРОДНАЯ ГАЗОВАЯ СМЕСЬ
C₁-C₄ – ВОДА – ТЕТРАГИДРОФУРАН 27

Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ
БИТУМНО-ЭМУЛЬСИОННЫХ МАСТИК 31

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Р. Р. Кадыров, Э. Р. Хамидуллина, А. С. Жиркеев,
А. К. Сахапова, Д. К. Хасанова

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ
ПО УДАЛЕНИЮ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ
И ОЦЕНКА ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ 39

Ф. Ф. Хамидуллина, Р. Ф. Хамидуллин,
Р. М. Фатхутдинова, Р. Ф. Валиев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ
И ПЕРЕКАЧКИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СМЕСИ
НА ТУМУТУКСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ 45

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский

РАСЧЕТ ДЕТАЛЬНОГО КОМПОНЕНТНОГО
СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА
И ЕГО ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 52

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

М. М. Шпотаковский

ОДИН ИЗ ПУТЕЙ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ
ПРИ ТРУБОПРОВОДНОМ ТРАНСПОРТЕ
ПРИРОДНОГО ГАЗА 59

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА,
Н. Н. ПЕТРУХИНА

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

При перепечатке любых
материалов ссылка на журнал
«Технологии нефти и газа» обязательна

№6⁽⁸³⁾ 2012

Журнал зарегистрирован
в Министерстве РФ по делам печати,
телерадиовещания и средствам массовой
коммуникации

Свидетельство о регистрации
ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации

Материалы авторов
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Использование нефтешламов водоочистных сооружений в качестве вспучивающей добавки при получении керамзита

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер
Кубанский государственный технологический университет

В статье рассмотрен состав нефтешлама водоочистных сооружений, рассчитан его класс опасности для окружающей природной среды. На основании рассмотренного разработан способ использования нефтешлама в качестве вспучивающей добавки для получения керамзита.

Ключевые слова: керамзит, глинистое сырье, органические примеси, спекание.

Сточные воды НПЗ обладают высокой токсичностью, поэтому правильно организованная система канализации имеет большое значение для охраны окружающей среды.

Поступая на очистные сооружения, нефть и нефтепродукты создают различные формы загрязнения: плавающую на воде нефтяную плёнку; растворенные или эмульгированные в воде нефтепродукты; осевшие на дно тяжелые фракции. В процессе очистки нефтепродукт вместе с нефтешламом поступают в металлические резервуары, где под действием гравиметрических сил при температуре 60–70°C происходит разделение смеси на нефтепродукт, воду и нефтешлам. По данным группы учета одного из нефтеперерабатывающих заводов, количество нефтегрязи, образующейся на 1 т переработанной нефти, составляет примерно 0,5–1 кг.

С целью определения опасности нефтешлама водоочистных сооружений для окружающей природной среды провели расчет класса опасности в соответствии с методическими рекомендациями [1]. Для определения класса опасности расчетным методом определили перечень компонентов отхода. Результаты количественного анализа:

Влажность, %	35,6
Механические примеси, %	33,8
Зола механических примесей, %	75,6
Нефтепродукты, г/кг	320,3
Свинец, мг/кг	141
Марганец, мг/кг	473
Хром, мг/кг	113,5
Железо, мг/кг	56145
Аллюминий, мг/кг	4594
Медь, мг/кг	485
Остаток после кислотного растворения, %	13,5

Количественное содержание металлов определили на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Содержание нефтепродукта определяли с помощью ИК-спектрометра. Влажность (ГОСТ 2477–65), зольность, содержание механических примесей (ГОСТ 6370–83) определяли гравиметрическим методом.

Отнесение нефтешлама очистных сооружений к классу опасности для окружающей природной среды осуществляли расчетным методом на основании показателя (K), характеризующего степень опасности веществ, составляющих компоненты отхода. Показатель степени опасности компонента отхода (K_i) рассчитывали как соотношение концентраций компонентов отхода (C_i) с коэффициентом его степени опасности для окружающей природной среды (W_i). Размерность коэффициента степени опасности отхода для окружающей природной среды условно принимали как мг/кг. Показатель информационного обеспечения рассчитывали путем деления числа установленных показателей на количество наиболее значимых первичных показателей опасности компонентов нефтешлама очистных сооружений для окружающей природной среды. Баллы присваивали в соответствии с рекомендациями [1].

Первичные показатели опасности компонентов нефтешлама очистных сооружений представлены в табл. 1.

По установленным степеням опасности компонентов отхода X_i для окружающей природной среды рассчитали относительный параметр опасности компонента отхода делением суммы баллов по всем параметрам на число этих параметров.

В соответствии с указаниями произвели расчет коэффициентов степени опасности компонентов отходов W_i для окружающей природ-

Табл. 1. Первичные показатели опасности компонентов нефтешлама очистных сооружений

Первичные показатели опасности компонента отхода	Марганец		Оксиды железа		Медь		Свинец		Хром		Нефте-продукты	
	Значение	Балл	Значение	Балл	Значение	Балл	Значение	Балл	Значение	Балл	Значение	Балл
ПДК почвы, мг/кг	1500	4	55	3	>100	4	32	3	90	3	1000	4
Класс опасности в почве	3	3	1	1			1	1	2	2	3	3
ПДК в воде, (ПДКв), мг/л	0,1	2	1,0	3	>20	4	0,03	2	0,5	3	0,1	2
Класс опасности в воде хозяйст-венно-питьевого использования	3	3	3	3			2	2	3	3	3	3
ПДК вещества в воде рыбо-хозяйственного назначения, мг/л	0,01	2	0,01	2			0,1	2	0,07	3	0,05	3
Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования	4	4	3	3			3	3	3	3		
ПДК вещества среднесуточная в атмосферном воздухе (ПДК с.с.), мг/м ³	0,01	2	0,05	2	0,15	3	0,0003	1	0,0015	1		
Класс опасности в атмосферном воздухе	2	2	1	1	3	3	1	1	1	1		
ПДК вещества в продуктах питания мг/кг			3,0	3			0,05	2	0,1	2		
Lg(S, мг/л / ПДКв, мг/л)	<1	4	<1	4	<<1	4	<1	4	<1	4	0	4
Lg(C _{нас} , мг/м ³ / ПДК рабочей зоны)	<1	4	<1	4	<<1	4	<1	4	<1	4		
Lg(C _{нас} , мг/м ³ / ПДК с.с.)	<1	4	<1	4	<<1	4	<1	4	<1	4		
LD ₅₀ , мг/кг	450	3	47	4					450	3		
LC ₅₀ , мг/м ³					Не до-стиг	4						
Показатель информационного обе-спечения	12	4	13	4	8	2	12	4	13	4	7	1
Относительный параметр опасности компонента, X	41/12 = 3,42		41/13 = 3,15		32/8 = 4		41/12 = 3,42		41/13 = 3,15		20/7 = 2,857	

S — растворимость компонента вещества в воде при 20°C; C_{нас} — насыщающая концентрация вещества в воздухе при 20°C и нормальном давлении; LD₅₀ — средняя смертельная доза в мг действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающая гибель 50% подопытных животных при однократном пероральном введении в унифицированных условиях; LC₅₀ — средняя смертельная концентрация вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных при ингаляционном поступлении в унифицированных условиях.

ной среды. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Коэффициент W_i рассчитывали по одной из следующих формул:

$$\lg W_i = \begin{cases} 4 - 4/Z_i & \text{для } 1 < Z_i < 2; \\ Z & \text{для } 2 < Z_i < 4; \\ 2 + 4/(6 - Z_i) & \text{для } 4 < Z_i < 5, \end{cases}$$

где Z_i — унифицированный относительный параметр экологической опасности Z_i = 4X_i/3 - 1/3.

Показатель степени опасности компонента отхода для окружающей природной среды K_i рассчитывали по формуле:

$$K_i = C_i / W_i,$$

где C_i — концентрация i-го компонента в опасном отходе (мг/кг отхода); W_i — коэффициент степени

опасности i-го компонента опасного отхода для окружающей природной среды (мг/кг).

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_n,$$

где K — показатель степени опасности отхода для окружающей природной среды; K₁, K₂, ..., K_n — показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для окружающей природной среды.

В табл. 3 представлены результаты расчёта показателя степени опасности отхода (K) для окружающей природной среды.

Исходя из значения показателя степени опасности отхода K = 132,5, по таблице «Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» определили его класс опасности: 10³ ≥ 132,5 > 10². Таким образом, нефтешлам очистных сооружений

Табл. 2. Результаты расчета коэффициентов степени опасности компонентов отходов W_i для окружающей природной среды

Компоненты отхода	X_i	Z_i	$\lg W_i$	W_i , мг/кг
Оксиды железа	3,15	3,87	3,87	7413,1
Марганец	3,42	4,23	4,26	18197
Свинец	2,75	3,33	3,33	2138
Медь	4	4	4	10000
Хром	3,07	3,76	3,76	5754
Нефтепродукты	2,85	3,47	3,47	2951,2

Табл. 3. Результаты расчета показателя степени опасности нефтешлама очистных сооружений (K) для окружающей природной среды

Компоненты отхода	W_i , мг/кг	C_i , мг/кг	K_i
Оксиды железа	7413,1	175453,1	23,67
Марганец	18197	473	0,025
Свинец	2138	141	0,20
Медь	10000	485	0,048
Хром	5754	113,5	0,019
Нефтепродукты	2951,2	320300	108,53
Сумма			132,5

относится к третьему классу опасности, то есть является умеренно опасным и имеет потенциал к эффективному употреблению для получения товарных продуктов.

Проанализировав состав нефтешламов очистных сооружений, пришли к выводу о необходимости поиска путей его термической переработки в качестве компонента сырья для получения керамзита. Керамзит представляет собой легкий пористый материал ячеистого строения с закрытыми порами. В основном его используют как наполнитель для легких бетонов [2].

Сырьём для производства керамзита служат глинистые породы, относящиеся в основном к осадочным горным. Важнейшее из требований к сырью — вспучивание при обжиге [3]. Если в глине недостаточно органических примесей, то в нее вводят угольную пыль, торфяную крошку. При обжиге глины происходит размягчение материала и выделение газов и паров воды. Последние вспучивают частично расплавленную массу, образуя в ней поры. Спекание материала с образованием закрытых пор заканчивается в момент интенсивного газовыделения. Вспучивание глины при обжиге связано с двумя процессами: газовой выделением и переходом глины в пиропластическое состояние. Источниками газовой выделенной являются реакции: восстановления окислов железа при их взаимодействии с органическими примесями, окисления этих примесей, дегидратации гидрослюдов и других водосодержащих глинистых минералов, диссоциации карбонатов и т. д. В пиропластическое состояние глины переходят, когда при высокой температуре в них образуется жидкая фаза (расплав), в результате чего они размягчаются, приобретают способность к пластической деформации, в то же время становятся газонепроницаемыми и вспучиваются выделяющимися газами.

Керамзитовый гравий обжигают во вращающихся печах длиной 20–50 м, диаметром 1,5–3,5 м при температуре 1300°C в течение

30–60 мин. После обжига керамзит медленно охлаждают до температуры 60–100°C, затем разделяют на фракции и направляют в силосы.

Разработанный нами способ получения керамзита [4] включает в себя дробление глинистой породы, добавление в нее 1,0–1,5% мас. нефтешламов водоочистных сооружений, содержащих 3–30% мас. воды. В формовочной машине происходит формирование гранул и их термopодготовка, после чего гранулы поступают во вращающуюся печь. В печи в процессе обжига гранул при температуре 1150–1300°C введенный в глину нефтешлам вспучивается, а также снижается насыпная плотность керамзита. После фракционирования керамзит поступает в силосы, откуда затем отгружается потребителю в автосамосвалы.

Для получения упругой, хорошо перемешиваемой глинистой массы добавляют воду, количество которой определяется по формуле:

$$A = x - (y + 0,01 \cdot c \cdot g),$$

где x — оптимальное количество воды, содержащейся в глинистом замесе (16–20% мас.); y — количество воды в глинистом сырье, % мас., c — количество добавляемого нефтешлама, % мас., g — количество воды в нефтешламе, % мас.

Данный способ позволяет получать керамзит с низкой насыпной плотностью и высокой прочностью. Нефтешлам используют как вспучивающий агент. При нагревании нефтешлам сильно пенится, что увеличивает его поверхность и позволяет ему распределяться тонкой пленкой по поверхности глины и проникать в ее поры.

При обжиге гранул вспучивание глины происходит как за счет выгорания органических частей нефтешлама, так и за счет паров воды, которые являются как порообразователем, так и катализатором происходящих при вспучивании сырьевых гранул процессов.

При быстром обжиге полное выгорание углерода с выделением газообразных продуктов

окисления в виде оксида и диоксида углерода (порообразователи) может наступить лишь после завершения процесса обезвоживания и возможности свободного доступа кислорода к частицам материала.

Для обеспечения благоприятной восстановительной атмосферы внутри зерен материала кривая обжига должна устанавливаться таким образом, чтобы окончательное окисление (выгорание) коксового остатка органических веществ передвигалось в область температуры начала вспучивания, чего удается достичь за счет поступления сырцовых гранул в печь обжига с вполне определенной влажностью. Наиболее оптимальной влажностью является содержание воды в глинистом замесе 16–20% мас.

Определены насыпная плотность, прочность при сдавливании в цилиндре и визуальная характеристика по ГОСТ 9758–86 и 9750–83.

Известно, что на насыпную плотность и прочность керамзита влияют температура, количество воды. В связи с этим проводили термopодготовку гранул до температур 75, 80, 90, 95, 100°C. Количество воды: 2, 3, 15, 30, 32% мас. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из представленных данных, предложенный способ позволяет получать керамзит с низкой насыпной плотностью 330–345 кг/м³

и высокой прочностью 1,49–1,52 МПа (пример №1–5).

При термopодготовке нефтешлама водоочистных сооружений до температуры ниже заявленной насыпная плотность керамзита увеличивается, а поры на изломе только мелкие и средние. При увеличении температуры нагрева нефтешлама водоочистных сооружений выше 95°C качество керамзита не улучшается, а в аппарате, где нагревают нефтешлам, появляется избыточное давление (0,1 атм.), что требует дополнительного оборудования аппарата согласно требованиям техники безопасности.

При содержании воды в нефтешламах водоочистных сооружений менее 3,0% мас. наблюдается его низкое вспучивание, его адгезия к глине падает и качество полученного керамзита снижается, а в случае увеличения количества воды в нефтешламе водоочистных сооружений выше 30% наблюдается мощный выход паров воды из центра гранулы при обжиге и внутри гранулы появляется пустота.

Следует отметить, избыток влаги в сырцовых гранулах снижает эффект поризации, приводит к появлению трещин на поверхности, ухудшает структуру керамзита, повышает насыпную плотность. Недостаток влаги приводит к растрескиванию гранул в процессе обжига, преждевременному выгоранию органических

Табл. 4. Качество получаемого керамзита

Пример	Характеристика нефтешлама		Количество воды оптимальное, % мас.	Характеристика керамзита		
	Температура нагрева, °C	Количество воды, % мас.		Насыпная плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Визуальная характеристика
1	90	15	18	340	1,52	Вспучена хорошо, много средних и крупных пор. Гранулы не слипались
2	80	15	16	335	1,51	То же
3	95	15	20	345	1,50	
4	90	3,0	18	330	1,49	
5	90	30	18	335	1,49	
6	100	15	18	340	1,51	Как в примере № 1
7	75	15	18	360	1,45	Вспучена хорошо, поверхность шероховатая, поры мелкие и средние
8	90	2	18	275	1,49	Вспучена плохо, поверхность покрыта глубокими трещинами, поры мелкие
9	90	32	18	440	1,50	Вспучена средне, поры мелкие и средние, внутри гранулы – пустота, поверхность с трещинами
10	90	15	15	620	620	Растрескивание гранул, много мелких плохо вспученных фракций (приблизительно 30 % мас.)
11	90	15	21	570	570	Трещины на поверхности, поры мелкие в зародыше
12	–	3	–	365	365	Вспучена хорошо, много средних и мелких пор, на поверхности трещины

веществ, в результате чего имеет место высокий выход мелких, плохо вспученных фракций керамзита.

Нами были проведены заводские испытания и составлен отчет «О влиянии добавок нефтешлама на качество керамзитового гравия» на комбинате строительных материалов «Энемский». По результатам испытаний разработаны технические условия ТУ 21046-10077239.1–97, согласованные с ООО «Теучежский завод строительных материалов», ООО «Комбинат строительных материалов «Энемский» Республики Адыгея. Технология использования в качестве вспучивающей добавки керамзита внедрена на обоих заводах. В результате было использовано в качестве вспучивающей до-

бавки глинистого сырья около 5 тыс. т нефтешламов. Экономический эффект от внедрения составил 15 млн руб.

Проведенные опыты показали, что технологии использования нефтешламов водоочистных сооружений для получения керамзита позволяют:

- эффективно использовать нефтешламы водоочистных сооружений;
- получать керамзит с низкой насыпной плотностью 330–345 кг/м³ и высокой прочностью 1,49–1,52 МПа;
- существенно снизить вредное воздействие нефтеперерабатывающего предприятия на окружающую среду (безотходная технология переработки).

Литература

1. Приказ №511 МПР России Критерии отнесения отходов к классу опасности для окружающей природной среды, 2001.
2. Горин В. М., Шиянов Л. П. Керамзит и керамзитобетон в жилищном строительстве и коммунальном хозяйстве // Строительные материалы. — 2007. — № 10. — С. 100–102.
3. Горин В. М., Токарева С. А., Кабанова М. К. Керамзит. Опыт и перспективы развития производства // Строительные материалы. — 2004. — № 11. — С. 32–34.
4. Патент 2112758 (РФ).

E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, and D. R. Shperber

Oil Sludge of Waste Water Treatment Facilities Application as a Blowing Agent in Haydite Production

The article reveals the composition of oil sludge of waste water treatment facilities, and calculates its hazard class for the environment. A new way of oil sludge utilization has been elaborated as a blowing agent for haydite production.

Key words: haydite, argillous raw material, organic matters, baking.

Вниманию специалистов!

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.

Целенаправленный выбор эффективных удалителей асфальтосмолопарафиновых отложений из высоковязких нефтей Удмуртии

Л. В. Иванова, В. К. Миллер, В. Н. Кошелев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В работе проведено сопоставление группового химического состава трех нефтей месторождений Удмуртии и образуемых ими асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Высказаны предположения о природе реагентов, которые могут быть использованы для борьбы с АСПО на этих месторождениях. Приведены данные лабораторного тестирования углеводородных растворителей 8 товарных марок на расширенной серии АСПО парафинового типа с месторождений Удмуртии; выявлены наиболее эффективные. Показано, что для удаления высокоплавких АСПО более эффективным является применение технологии термохимической обработки.

Ключевые слова: *групповой химический состав, асфальтосмолопарафиновые отложения, углеводородные растворители, технология термохимической обработки.*

Характерной особенностью современной нефтедобычи в России является увеличение доли трудноизвлекаемых запасов нефти, к которым относятся в основном тяжелые и высоковязкие нефти (ВВН). Третья часть ВВН находится на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, в состав которой входят месторождения Удмуртии — 2,7% от общего количества высоковязких нефтей Российской Федерации [1].

Эксплуатация таких нефтяных месторождений сопровождается целым рядом осложняющих факторов, одним из которых является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на поверхности нефтепромыслового оборудования [2, 3]. С данной проблемой и ее негативными последствиями сталкиваются на всех месторождениях ОАО «Удмуртнефть».

Применяемые в настоящее время механические, тепловые и химические методы борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями недостаточно эффективны, поскольку образующиеся АСПО характеризуются высокой прочностью и сложным составом. Используемые на месторождениях химические реагенты подбираются в большинстве случаев эмпирически, без учета индивидуальных особенностей нефтей и отложений. Поэтому важной задачей является изучение физико-химических свойств нефтей и образуемых ими отложений, для последующего целенаправленного подбора эффективных реагентов для предотвращения и удаления АСПО.

Химические методы предотвращения и удаления АСПО являются одними из наиболее перспективных среди многообразия методов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложе-

ниями. Эффективность данных методов зависит от многих факторов, прежде всего от свойств нефти и образуемых ею отложений (физико-химические свойства, групповой химический состав) и свойств применяемого реагента (его химический состав, концентрация, условия применения). Следовательно, выбор эффективного реагента для борьбы с АСПО — задача многофакторная, предполагающая проведение целого ряда исследований, начинающихся с изучения характеристик исходной нефти и образуемых ею асфальтосмолопарафиновых отложений с последующей выработкой рекомендаций по природе и характеристикам требуемого реагента, и подтверждение выбранного решения серией лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

В данной работе представлены результаты исследования нефтей месторождений Удмуртии: Карсовайского, Чутырского и Мещеряковского. Физико-химические свойства нефтей, полученные стандартными методами исследования, представлены в табл. 1.

Исходя из представленных данных и согласно ГОСТ Р 51585–2002, нефть Мещеряковского месторождения характеризуется как битуминозная, особо высокосернистая, с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, что обуславливает ее высокие плотность и вязкость. Нефть Карсовайского месторождения классифицируется как тяжелая, сернистая; нефть Чутырского месторождения — тяжелая, высокосернистая. Две последние нефти похожи по своим физико-химическим свойствам; и по содержанию парафина их можно отнести к парафинистым нефтям. Это подтверждается и данными табл. 2, где приведен групповой углеводородный

Табл. 1. Физико-химические свойства нефтей

Показатель	Месторождение		
	Чутырское, скв. 984	Карсовайское, скв. 134	Мещеряковское, скв. 3404
Плотность при 20°C, кг/м ³	878,8	878,3	967,5
Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 20°C	21,0	30,7	5103*
при 50°C	8,2	12,1	417*
Содержание, %			
серы	2,45	1,72	3,22
парафинов	4,5	5,4	0,5
асфальтенов	2,6	5,3	3,2
смола «силикагелевых»	10,7	11,3	24,7

* Приведена динамическая вязкость, мПа·с.

состав нефтей, вычисленный на основании обработки ИК-спектров нефтей. Спектры нефтей регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 в тонком слое в диапазоне 500–4000 см⁻¹. Групповой углеводородный состав рассчитывался по следующим формулам [4]:

алкановые структуры

$$Al = (D_{720} / \Sigma D) \cdot 100;$$

циклоалкановые (нафтенные) структуры

$$H = \frac{D_{1030} + D_{960}}{\Sigma D} \cdot 100;$$

ареновые структуры

$$A = (D_{1600} / \Sigma D) \cdot 100,$$

где D_{720} , D_{960} , D_{1030} , D_{1600} — оптическая плотность, соответствующая данной полосе поглощения и рассчитываемая по ИК-спектрам нефти как логарифм отношения интенсивности падающего излучения к интенсивности прошедшего излучения: $D_i = \lg(I_0 / I)$.

Из полученных данных видно, что в нефтях Карсовайского и Чутырского месторождений преобладают предельные углеводороды: алканы и циклоалканы, причем доля алканов в 3–5 раз выше. Такой групповой углеводородный состав

Табл. 2. Групповой углеводородный состав нефтей, %

Группы углеводородов	Месторождения		
	Чутырское, скв. 984	Карсовайское, скв. 134	Мещеряковское, скв. 3404
Алканы	60,7	72,5	8,5
Циклоалканы	20,8	14,7	12,8
Арены	18,5	12,9	78,7

Табл. 3. Компонентный состав и тип АСПО, %

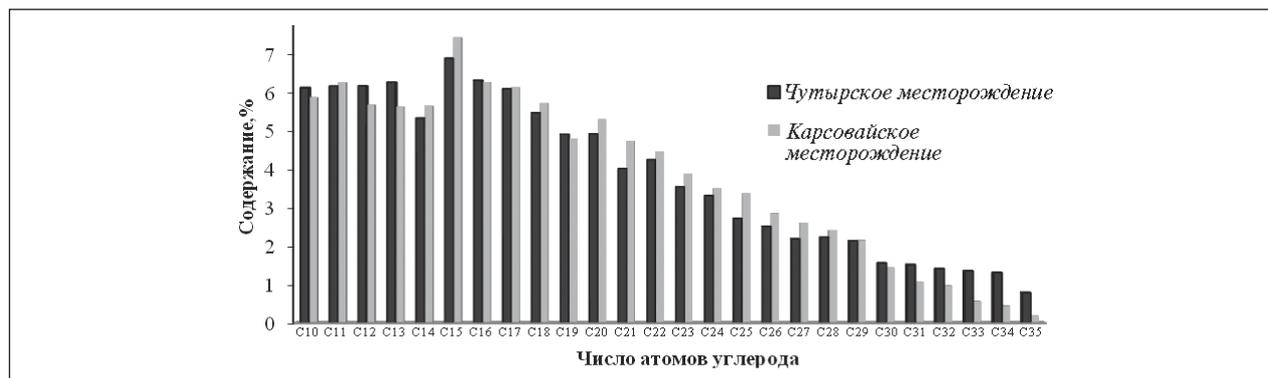
Компоненты АСПО	Месторождения		
	Чутырское, скв. 984	Карсовайское, скв. 134	Мещеряковское, скв. 3404
Парафины	56,3	40,7	2,7
Асфальтены	1,9	2,4	5,9
Смола «силикагелевые»	7,6	9,0	19,8
Соотношение (С+А)/П	0,17	0,28	9,7
Тип отложений	Парафиновый	Парафиновый	Асфальтовый

нефтей определяет и характер образуемых ими отложений. Как видно из табл. 3, в составе АСПО нефтей Чутырского и Карсовайского месторождений также преобладают парафиновые углеводороды, что позволяет отнести их к парафиновому типу. Нефть Мещеряковского месторождения отличается высоким содержанием ароматических структур, в ней наиболее высокий показатель суммарного содержания смолистоасфальтовых веществ (САВ: смолы «силикагелевые» + асфальтены) (см. табл. 1). Это отражается и на компонентном составе АСПО, образованных данной нефтью (см. табл. 3), характеризующемся преобладанием САВ над парафинами. Последнее определяет асфальтовый тип АСПО нефти Мещеряковского месторождения.

На процесс формирования АСПО влияет не только количественный, но и качественный состав компонентов нефти, участвующих в процессе образования отложений. На рисунке приведена гистограмма молекулярно-массового распределения *n*-алканов для парафинистых нефтей Чутырского и Карсовайского месторождений.

Как видно из рисунка, в целом, характер распределения *n*-алканов по длине цепи в данных нефтях схожий. В то же время в нефти Чутырского месторождения наблюдается некоторое преобладание относительного содержания наиболее высокомолекулярных и, соответственно, наиболее высокоплавких *n*-алканов C_{30} – C_{35} . Именно эти углеводороды начинают первыми выкристаллизовываться из нефти и инициируют процесс образования АСПО, при этом повышенное содержание наиболее высокоплавких *n*-алканов в составе отложений приводит к высокому значению температуры плавления АСПО, что будет осложнять процесс их удаления.

Таким образом, анализируя групповой углеводородный и компонентный состав принятых к рассмотрению нефтей и образованных



Молекулярно-массовое распределение n-алканов в нефтях Чутырского и Карсовайского месторождений

ими асфальтосмолопарафиновых отложений, можно предположить, что для парафинистых нефтей Чутырского и Карсовайского месторождений необходимо подбирать ингибитор АСПО, предотвращающий формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов. Для удаления образованных данными нефтями отложений — растворитель с преобладанием алифатических компонентов. Поскольку АСПО Чутырского и Карсовайского месторождений относятся к парафиновому типу, дополнительно потребуется термическое воздействие для расплавления парафина.

В нефти Мещеряковского месторождения, характеризующейся высоким содержанием ароматических структур, отложения образуются за счет кинетической неустойчивости входящих в ее состав смолисто-асфальтеновых веществ. Для такой нефти могут оказаться эффективными реагенты и растворители ароматической природы.

Среди известных в настоящее время химических методов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями чаще всего применение находят углеводородные растворители, термохимические обработки (ТХО), реже — ингибиторы АСПО.

Применение углеводородных растворителей относится к одному из высокоэффективных способов удаления АСПО, поскольку не вызывает осложнений при технологических обработках, позволяет удалять глубокие отложения (более 500 м) и обрабатывать призабойную зону пласта (ПЗП). Однако из-за разнообразия компонентного состава отложений, образующихся на разных месторождениях, остается актуальной задача выбора эффективного растворителя для каждого конкретного случая [5].

В лабораторных условиях были протестированы углеводородные растворители, представленные в настоящее время на рынке под товарными марками: Эфрил 317-Д, РАСПО, СНПХ-7р-14, ОБСЕНО RM 45, Пральт НК (4 марки). В качестве объектов исследования были взяты АСПО парафинового типа. Для большего обоснования эффективности действия реагента ряд испытуемых АСПО был дополнен образцами из Кезского, Киенгопского, Лозюкско-Зуринаского и Мишкинского месторождений, также относящихся к парафиновому типу. Компонентный состав отложений и их температура плавления представлены в табл. 4.

Все АСПО, выбранные для данной серии экспериментов, характеризуются высоким содержанием парафиновых углеводородов, что

Табл. 4. Компонентный состав и свойства АСПО

Точка отбора АСПО из месторождений	Компонентный состав, %				Температура плавления, °С	
	Парафины	Смолы	Асфальтены	Вода	Парафина	АСПО
Чутырское, скв. 984	56,3	7,6	1,9	0,0	70,0	65
Киенгопское, скв. 762	46,1	9,6	0,8	0,1	66,0	62
Кезское, скв. 3232	35,4	8,8	1,8	6,9	59,0	54
Мишкинское, скв. 780	22,2	4,4	1,5	35,3	64,6	54
Карсовайское, скв. 134	40,7	9,0	2,4	8,7	63,7	56
Лозюкско-Зуринаское, нефтесбор, куст 14, ДНС-12	53,5	7,7	1,6	0,5	65,3	59

Табл. 5. Эффективность действия растворителей по отношению к АСПО парафинового типа месторождений Удмуртии

Месторождение	Эффективность растворителя, %							
	Эфрил 317-Д	РАСПО	OBSENL RM 45	СНПХ-7р-14	Пральт НК-1/2	Пральт НК-3	Пральт НК-2	Пральт НК-3У
Чутырское	11,2	6,1	14,5	37,1	35,7	50,0	41,1	44,5
Киенгопское	17,9	9,7	46,6	64,7	59,2	70,5	83,9	96,5
Кезское	42,4	30,0	82,0	85,1	71,7	94,6	88,7	86,5
Мишкинское	33,5	35,9	92,7	90,2	58,0	98,5	70,7	97,4
Карсовайское	38,5	39,9	89,7	69,5	66,7	84,8	90,2	88,4
Лозюлюкско- Зуринское	42,6	43,5	77,9	89,2	96,0	88,0	88,8	85,0

отражается на свойствах этих отложений: все они имеют относительно высокие температуры плавления 54–65°C. Близость между значениями температуры плавления АСПО и входящего в их состав парафина еще раз подтверждает, что углеводороды данной группы являются преобладающими среди отдельных компонентов АСПО и определяют их свойства.

Оценка эффективности действия растворителей проводилась в статических условиях с использованием методики «корзинок», при температуре 20°C и соотношении растворитель : АСПО = 25 : 1 [6]. Эффективность растворителя определяли как отношение разности между исходной и конечной массой АСПО к исходной массе образца, выраженное в процентах. Полученные результаты представлены в табл. 5:

Несмотря на то, что все выбранные к испытанию АСПО относятся к одному парафиновому типу, эффективность действия реагентов, по отношению к ним заметно отличается. Наиболее стабильный результат и высокую эффективность растворяющего действия (более 70%) по отношению к большинству исследуемых АСПО показали реагенты Пральт НК-3У, Пральт НК-3, Пральт НК-2. Вероятно, это связано с оптимальным углеводородным составом растворителей, изначально разработанным под отложения парафинового типа. Менее универсальными оказались растворители OBSENL RM 45, СНПХ-7р-14 и Пральт НК-1/2. Растворители Эфрил и РАСПО показали эффективность менее 50% для этой серии АСПО, что не позволяет рекомендовать их для применения на данных месторождениях.

Обращает внимание низкая эффективность всех рассмотренных реагентов по отношению к АСПО Чутырского месторождения. Вероятно, это объясняется повышенным содержанием в составе отложения наиболее высокоплавких высокомолекулярных парафиновых углеводородов, что приводит к высоким температурам плавления

как парафина, так и отложения в целом, а также к высокому показателю механической прочности АСПО. Для лучшего удаления таких отложений требуется предварительное размягчение за счет теплового воздействия.

Практика очистки нефтепромыслового оборудования от АСПО горячими водными растворами ПАВ получила широкое применение. Технология термохимических обработок (ТХО) основана на расплавлении отложений горячим водным раствором реагента, с последующим образованием при охлаждении однородной дисперсии.

При проведении обработок важно знать температуру плавления АСПО обрабатываемого фонда скважин, поскольку эффективность процесса зависит от полноты его расплавления. Как видно из табл. 4, температура плавления АСПО значительно отличается в зависимости от месторождения и состава отложения. Таким образом, на практике для эффективного проведения процесса ТХО необходимо обеспечивать температуру подаваемого водного раствора не менее 60–70°C. Несоблюдение температурного режима может привести к перекристаллизации парафинов и образованию парафиновой пробки в нижней части НКТ.

Технология термохимической обработки была опробована в лабораторных условиях для отложений парафинового типа с Чутырского месторождения. Эксперимент проводился на пресной воде. В качестве реагентов были использованы составы СНПХ-7941, РТ-1М, Пральт-11 марки В2 и В3. Реагент дозировался в предварительно нагретую воду (70°C), в полученный рабочий раствор помещали АСПО, выдерживали его до полного расплавления, затем систему резко охлаждали при интенсивном перемешивании для образования дисперсии. Соотношение рабочий раствор : АСПО = 20 : 1. Критерием отличного результата принималась однородная дисперсия с размером частиц 0,1–1,0 мм, отсутствие на-

липания и замазывания стенок. Все реагенты проявили способность образовывать дисперсию АСПО при горячих обработках, но в разных дозировках. Концентрация реагента варьировалась от 0,01 до 3%.

Наилучший результат при минимальной эффективной концентрации 0,02% продемонстрировал реагент Пральт-11 марки В2. Оптимальные концентрации для Пральт-11 марки В3 и РТ-1М — 0,05 и 0,2%, соответственно. При использовании СНПХ-7941 хорошего результата удалось достичь лишь при концентрации 3%, что обусловлено значительным налипанием и замазыванием стенок колбы АСПО.

Поскольку вода является коррозионно-агрессивной средой для металлической поверхности НКТ, важно оценить влияние водных

растворов ингибиторов парафиноотложений на коррозию нефтепромыслового оборудования. Оценка коррозионной агрессивности проводилась гравиметрическим методом, время выдержки металлических пластинок в 0,5%-ном рабочем растворе 24 ч. Водные растворы всех реагентов показали незначительное коррозионное проникновение, что позволяет классифицировать их среду как слабоагрессивную.

Таким образом, благодаря своей высокой эффективности ингибитор парафиноотложений Пральт-11 марки В-2 можно порекомендовать к применению на промысле как реагент для проведения термохимических обработок нефтепромыслового оборудования с целью удаления высокоплавких АСПО при строгом соблюдении температурного режима процесса.

Литература

1. Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств // Нефтегазовое дело. — 2005, <http://orbus.ru>.
2. Ибрагимов Н. Г., Хафизов А. Р., Шайдаков В. В. и др. Осложнения в нефтедобыче. — Уфа: Монография, 2003. — 302 с.
3. Иванова Л. В., Кошелев В. Н., Васечкин А. А. и др. Особенности образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки месторождений // Труды РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. — 2011. — №4 (265). — С. 159–167.
4. Кошелев В. Н., Гордадзе Г. Н., Рябов В. Д. и др. // Химия и технология топлив и масел. — 2005. — №2. — С. 20–21.
5. Иванова Л. В., Кошелев В. Н. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений разной природы // Нефтегазовое дело. — 2011. — №2. — С. 250–256, <http://orbus.ru>.
6. Методика лабораторная по определению растворяющей и удаляющей способности растворителей АСПО. ОАО «АНК «Башнефть». СТП-03–153–2001.

L. V. Ivanova, V. K. Miller, and V. N. Koshelev

Selection of an Efficient Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits Removal Agent in Relation to Udmurtian High-Viscous Crudes

The paper deals with the comparison of SARA composition of three crudes of Udmurtian fields and their asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) and gives a guess about the nature of reactants that can be used for ARPD control. This paper represents laboratory testing data of hydrocarbon solvents of eight brands with extended ARPD series of paraffin class from Udmurtian oil fields, the most effective ones have been found out. It is shown that thermochemical technique it is more effective for removing high-melting ARPD.

Key words: SARA composition, asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD), hydrocarbon solvents, thermochemical technique.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приводится обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

Оксокомплексные твердые суперкислоты — новый класс катализаторов для низкотемпературной изомеризации легких углеводородов

С. В. Мещеряков, К. Р. Газаров, В. В. Русакова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «Газпром»

Разработан новый тип катализаторов для низкотемпературной изомеризации легких углеводородов на основе впервые синтезированных неорганических суперкислот оксокомплексного строения.

Ключевые слова: низкотемпературная изомеризация, углеводороды, катализатор, октановое число, оксокомплексы.

Ужесточение экологических требований к составам моторных топлив и необходимость снижения содержания в них ароматических соединений стимулирует в настоящее время значительный интерес к процессам получения других высокооктановых компонентов (изомеризата, алкилатов и др.), обеспечивающих высокие товарные характеристики бензинов. С учетом вышесказанного в настоящее время весьма интенсивно и в Европе, и в США ведутся исследования по разработке новых суперкислотных каталитических систем с улучшенными характеристиками активности и селективности для процессов изомеризации, позволяющих эффективно вести промышленную переработку легкого углеводородного сырья широкого фракционного состава.

Семейство известных на сегодня промышленных катализаторов изомеризации имеет ряд относительных достоинств и недостатков:

- **Платиновый катализатор на основе хлорированной окиси алюминия** имеет самую высокую активность (рабочая температура 130–160°C) и обеспечивает самый высокий выход продукта с ОЧ 84–85 [1]. Именно этот тип катализатора наиболее широко используется в мире на промышленных установках изомеризации легких углеводородных фракций. Однако этот катализатор очень чувствителен к воде и требует установки осушителей сырья, что существенно увеличивает капитальные затраты. Кроме того, для работы этого катализатора необходимо добавление органического хлорида в сырьё, что в свою очередь требует установки щелочных скрубберов, также увеличивающих капитальные и эксплуатационные затраты.

- **Катализаторы на цеолитной основе** (рабочая температура 250–280°C) поддаются регенерации и относительно стойки к воздействию примесей в сырьё. Однако, обладая самой низкой

активностью среди катализаторов (ОЧ продукта 79–80), они требуют вести процесс при высоких температурах, для чего в схеме необходим огневой нагреватель (печь).

- **Модифицированные оксидные катализаторы** (сульфатированный оксид циркония и др.) отличаются значительно более высокой активностью по сравнению с катализатором на цеолитной основе (рабочая температура ~200°C), но при этом они всё же значительно менее активны, чем катализатор на основе хлорированного оксида алюминия (дают продукт — изомеризат с ОЧ 81–82). Поскольку для работы цеолитных и сульфатированных циркониевых катализаторов необходимо более высокое отношение водорода к сырью, процессы с использованием этих катализаторов требуют установки циркуляционного компрессора и сепаратора. То есть эти процессы требуют затрат на дополнительное оборудование.

Альтернативой процессу изомеризации на платиновом катализаторе на основе хлорированной окиси алюминия может стать процесс низкотемпературной изомеризации с использованием нового класса катализаторов низкотемпературной изомеризации парафинов $n\text{-C}_5\text{--C}_7$ на основе впервые синтезированных нами суперкислотных оксокомплексов d-металлов. Получение нового класса катализаторов основано на синтезе новых суперкислот — оксокомплексов с модифицированной решеткой Кеггина.

Как известно, традиционно используемые катализаторы изомеризации являются бифункциональными системами, содержащими помимо активного металла (как правило, платины) кислотные компоненты. Ранее было показано, что в качестве кислотного компонента катализатора изомеризации могут быть с успехом использованы гетерополикомплексы классического 12-го ряда (ГПК) с протонами на внешней сфере

Характеристики синтезированных модифицированных ГПК 12-го ряда

Состав синтезированного смешанного ГПК	Цвет кристаллов	Пределы термической устойчивости, °С	Растворимость, г/100г
$K_{4-x}H_x[SiW_{11}PtO_{39}] \cdot 13H_2O$	Желто-золотой	550–600	> 20
$K_{6-x}H_x[SiW_{11}PdO_{39}] \cdot 11H_2O$	Коричнево-золотой	550–600	
$K_{6-x}H_x[SiW_{11}NiO_{39}] \cdot 15H_2O$	Ярко-зеленый	550–600	
$H_5[SiW_{11}CrO_{39}] \cdot 11H_2O$	Темно-зеленый	400–450	
$H_5[SiW_{11}RhO_{39}] \cdot 13H_2O$	Красно-коричневый	550–600	

гетерополианиона, которые по своим характеристикам не уступают (а по некоторым параметрам превосходят) традиционным промотированным оксидным системам [1]. В то же время в работах последних лет показано, что повышение эффективности работы бифункционального катализатора (а также и селективности процесса) прямо связано с требованием тесной близости протонных и металлических центров на поверхности катализатора.

Целью наших исследований стала разработка нового класса «бифункциональных» катализаторов для каталитического процесса «низкотемпературной изомеризации пентангексановой фракции» — твердых суперкислот (с активным покрытием из ГПК-металлокомплексов 12-го ряда с модифицированной структурой Кеггина, содержащих d-металлы, в том числе и платиноиды, непосредственно во внутренней координационной сфере).

Для решения поставленной задачи нами был синтезирован ряд смешанных ГПК с модифицированной структурой Кеггина, содержащих переходные металлы (в том числе и платиноиды) и полученных введением в состав кремневольфрамового ГПК 12-го ряда атомов соответствующего d-элемента (см. таблицу).

Разработана технология получения нанесенных суперкислотных катализаторов на основе модифицированных гетерополикомплексов 12-го ряда с d-металлами во внутренней координационной сфере. В качестве носителей для новых суперкислотных катализаторов были использованы гранулированные формы оксида циркония марки «XZ 16052», оксида алюминия марки «ИК-ГО-1» (отличающиеся поверхностью и размером пор) и силикагеля марки «КСКГ» с удельной поверхностью $340 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор $d_{\text{пор}} = 118 \text{ \AA}$. Структурные характеристики использованных модификаций оксида циркония, оксида алюминия и силикагеля (содержащих преимущественно мезо- и макропоры) позволяют получать монослойные покрытия из ГПК в нанесенных системах (с учетом достаточно больших

линейных размеров молекул металлокомплексов ГПК $\sim 15 \text{ \AA}$).

Проведена количественная и качественная оценка кислотных характеристик синтезированных нанесенных суперкислотных ГПК-систем методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии (с использованием тест-молекул). Приведена оценка влияния эффекта взаимодействия ГПК-комплексов с оксидным носителем в нанесенных системах на кислотные характеристики образца.

На рис. 1, линия 1 описывает ИК-спектр диффузного отражения в области основных валентных колебаний ОН-групп для оксида ZrO_2 , использованного в настоящей работе в качестве носителя для приготовления нанесенных гетерополикислотных катализаторов. В спектре образца, подвергнутого предварительной обработке при 720 К, наблюдаются две ярко выраженные полосы поглощения (ПП) при $\nu_{OH} \approx 3770$ (с плечом в области $\nu_{OH} \approx 3725 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{OH} \approx 3673 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с данными ранее выполненных работ [2] ПП при $\nu_{OH} \approx 3770$ и 3725 см^{-1} относятся к терминальным ОН-группам, монокоординированным на поверхности ZrO_2 . А ПП при $\nu_{OH} \approx 3673 \text{ см}^{-1}$ показывает наличие двух и трех координа-

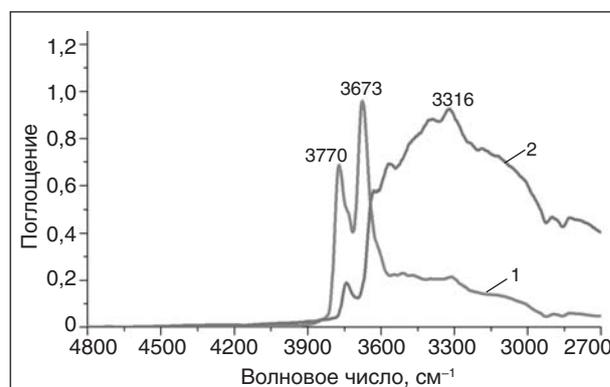


Рис. 1. ИК-спектр в области валентных колебаний ОН-групп образцов (вакуум, 350°С, 2 ч): 1 — носитель ZrO_2 ; 2 — нанесенный образец ГПК-1/ ZrO_2

рованных мостиковых ОН-групп на поверхности оксида циркония.

Линия 2 на рис. 1 воспроизводит область основных валентных колебаний ОН-групп для нанесенной системы ГПК-1/ ZrO_2 (оксида циркония, модифицированного гетерополикомплексом). Из представленных данных видно, что модифицирование поверхности ZrO_2 синтезированными гетерополиокислотами приводит к радикальному изменению характера ИК-спектра по сравнению с исходным носителем. В ИК-спектре образца фиксируются ПП при $\nu_{OH} \approx 3742$ и 3633 см^{-1} , которые отвечают терминальным и мостиковым ОН-группам и наблюдались и в образце исходного носителя ZrO_2 . Однако интенсивность ПП при $\nu_{OH} \approx 3742$ и 3633 см^{-1} в нанесенном образце невелика и существенно ниже, чем в исходном носителе. Наблюдаемое существенное понижение интенсивностей ПП при $\nu_{OH} \approx 3742$ и 3633 см^{-1} , характеризующих терминальные и мостиковые ОН-группы, указывает на процессы замещения терминальных и мостиковых Zr-ОН-групп при взаимодействии носителя с ГПК. При этом наибольшую активность проявляют основные ОН-группы носителя (терминальные ОН-группы, монокоординированные поверхностью ZrO_2). Одновременно ИК-спектр фиксирует появление в нанесенном образце очень интенсивной широкой ПП с максимумом в области $\nu_{OH} \approx 3568 \text{ см}^{-1}$ и еще более интенсивной широкой ПП с максимумом в области $\nu_{OH} \approx 3316 \text{ см}^{-1}$. Обе эти ПП (в низкочастотной области спектра) не наблюдались в исходном носителе ZrO_2 .

Ранее аналогичные изменения в спектральной области $2900\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ были отмечены для суперкислотных систем SO_4/ZrO_2 и WO_4/ZrO_2 . По данным работы [3], в ИК-спектрах суперкислотной системы SO_4/ZrO_2 (оксид циркония, модифицированный SO_4 -анионом) также фиксируются ПП при $\nu_{OH} \approx 3740$ (с плечом в области $\nu_{OH} \approx 3710 \text{ см}^{-1}$) и 3634 см^{-1} , отнесенные, соответственно, к терминальным и мостиковым ОН-группам, присутствующим и в исходном оксиде циркония. В то же время (как и в случае нанесенных систем ГПК/ ZrO_2) наряду с вышеуказанными ПП при $\nu_{OH} \approx 3740 \text{ см}^{-1}$ и при $\nu_{OH} \approx 3634 \text{ см}^{-1}$ наблюдалась широкая и весьма интенсивная ПП с максимумами в области $\nu_{OH} \approx 3600\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ (ПП при $\nu_{OH} \approx 3578 \text{ см}^{-1}$ и др.).

По мнению авторов работы [3], эти изменения характеризуют возникновение нового типа бренстедовских кислотных центров, проявляющих значительно более сильные кислотные свойства по сравнению с терминальными и мостиковыми ОН-группами исходной оксидной системы:

протонов, образующих многоцентровые связи с анионами WO_4^{2-} (или SO_4^{2-}) и поверхностью оксида. По-видимому, в случае нанесенных систем ГПК/ ZrO_2 , говоря о новых сильных бренстедовских кислотных центрах (фиксируемых по результатам анализа ИК-спектров диффузного отражения), следует иметь в виду прежде всего протоны, образующие многоцентровые связи с кислородными атомами Кеггиновского модифицированного гетерополианиона и поверхности оксида циркония.

Аналогичные изменения в области основных валентных колебаний ОН-групп (и, соответственно, появление новых интенсивных ПП в низкочастотной области спектра) были получены нами и для нанесенных систем ГПК/ Al_2O_3 и ГПК/ SiO_2 . Анализ спектральных данных для исследованных нанесенных систем на носителях ZrO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 (с учетом отмеченной полной аналогии в изменении характера спектра носителей после нанесения гетерополиокислотного покрытия) позволяет говорить, по всей видимости, о едином механизме формирования сильных протонных кислотных центров в нанесенных системах ГПК/ ZrO_2 , ГПК/ Al_2O_3 и ГПК/ SiO_2 . Бренстедовская кислотность всех синтезированных нанесенных ГПК-катализаторов предполагает наличие в их структуре протонов, образующих многоцентровые связи с кислородными атомами Кеггиновского гетерополианиона и поверхности оксида носителя.

Известно, что первичная активация алканов может происходить как на бренстедовских (БКЦ), так и на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ). Кроме того, следует отметить, что ЛКЦ, расположенные по соседству с БКЦ, могут заметно увеличивать силу последних благодаря индуктивному эффекту. Поэтому для успешного протекания реакции изомеризации легких углеводородов на бифункциональных катализаторах (содержащих помимо центров активного металла-платины и сильные кислотные протонные центры) необходимо также одновременное присутствие на поверхности катализатора обоих типов кислотных центров — БКЦ и ЛКЦ.

В работе [4] еще в 1999 г. было показано, что для хорошо известной суперкислотной оксидной системы SO_4/ZrO_2 введение в состав катализатора добавок оксида алюминия и синтез катализатора состава $(60\% SO_4/ZrO_2)/Al_2O_3$ позволили существенно улучшить показатели исходного сульфатированного оксида циркония (конверсию и селективность) в процессе изомеризации *n*-бутана при 523 К. Причем улучшенные характеристики полученного катализатора (60%

$\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ авторы напрямую связывали с существенным увеличением в составе синтезированного образца концентрации ЛКЦ при введении добавок оксида алюминия (по сравнению с образцом исходного катализатора SO_4/ZrO_2). В дальнейшем эти рекомендации были учтены при разработке промышленных кислотных катализаторов на оксидной основе. И, в частности, хорошо известные на сегодня промышленные кислотные оксидные катализаторы изомеризации легких алканов (как отечественный сульфатно-циркониевый катализатор СИ-2, так и его зарубежный аналог LPI-100 американской компании UOP) содержат в своем составе до 25–30% оксида алюминия. А этот тип носителя характеризуется, как известно, наличием на его поверхности именно льюисовских кислотных центров достаточно большой силы.

Как известно, о наличии на поверхности катализатора ЛКЦ, а также об их силе можно судить по смещению в высокочастотную область полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных молекул CO и CD_3CN по сравнению с их спектрами в газовой фазе. Это смещение связано с образованием дативной связи — донированием электронов с разрыхляющих молекулярную орбиталь молекул-зондов.

В настоящей работе ЛКЦ в синтезированных нанесенных ГПК-катализаторах исследовали с использованием дейтерированного ацетонитрила в качестве молекулы-зонда в области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ группы, которую принято считать характерной для идентификации ЛКЦ [5].

На рис. 2 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные при ад-

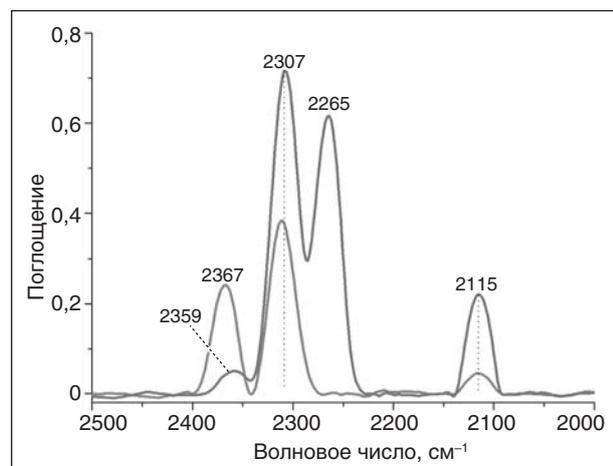


Рис. 2. ИК-спектры дейтерированного ацетонитрила (CD_3CN), адсорбированного на образцах ГПК-1/ ZrO_2 (1) и ГПК-2/ ZrO_2 (2)

сорбции CD_3CN на образцах ГПК-1/ ZrO_2 и ГПК-2/ ZrO_2 . В спектре образца ГПК-1/ ZrO_2 наблюдаются две полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2307 и 2367 cm^{-1} . В спектре образца ГПК-2/ ZrO_2 наблюдаются три полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2359, 2307 и 2265 cm^{-1} . Полоса при 2265 cm^{-1} в спектре образца ГПК-2/ ZrO_2 может быть отнесена к комплексам ацетонитрила с координационно ненасыщенными катионами носителя ZrO_2 , то есть отвечает физической адсорбции молекул CD_3CN на льюисовских кислотных центрах средней силы. Более сильным льюисовским кислотным центрам отвечают полосы при 2307, 2359 и 2367 cm^{-1} , обнаруженные на поверхности образцов ГПК-1/ ZrO_2 и ГПК-2/ ZrO_2 .

При сравнении спектров адсорбции CD_3CN видно, что на поверхности образца ГПК-1/ ZrO_2 присутствуют наиболее сильные Льюисовские кислотные центры (полоса 2367 cm^{-1}). Наблюдаемый сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 114 cm^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 cm^{-1}). При этом на поверхности этого образца обнаружены два типа сильных кислотных центров, высокочастотный сдвиг второй полосы составляет 54 cm^{-1} . На поверхности образца ГПК-2/ ZrO_2 также обнаружены два типа сильных Льюисовских кислотных центров, высокочастотный сдвиг принадлежащих им полос составляет 106 и 54 cm^{-1} .

На рис. 3 представлены данные по адсорбции CD_3CN на образцах ГПК-1/ Al_2O_3 и ГПК-2/ Al_2O_3 . Видно, что в спектрах изученных образцов зафиксированы полосы поглощения, характерные для $\text{C}\equiv\text{N}$ валентных колебаний (2327–2274 cm^{-1}). Помимо этого, в спектрах присутствует линия при 2115 cm^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе. При этом в спектре образца ГПК-1/ Al_2O_3 (рис. 3, а) и образца ГПК-2/ Al_2O_3 (рис. 3, б) при увеличении времени адсорбции наблюдается также линия при 2360–2362 cm^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ связи в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на очень сильных. В то же время в спектрах обоих образцов присутствует также полоса при 2274 cm^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ связи в физически адсорбированном CD_3CN . Анализ спектров адсорбции CD_3CN показывает, таким образом, что на поверхности образцов ГПК-1/ Al_2O_3 и ГПК-2/ Al_2O_3 присутствуют два типа сильных ЛКЦ. Наблюдаемый сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на наиболее сильных L-центрах (2360–2362 cm^{-1}) составляет 107–109 cm^{-1} по сравнению с частотой в газовой

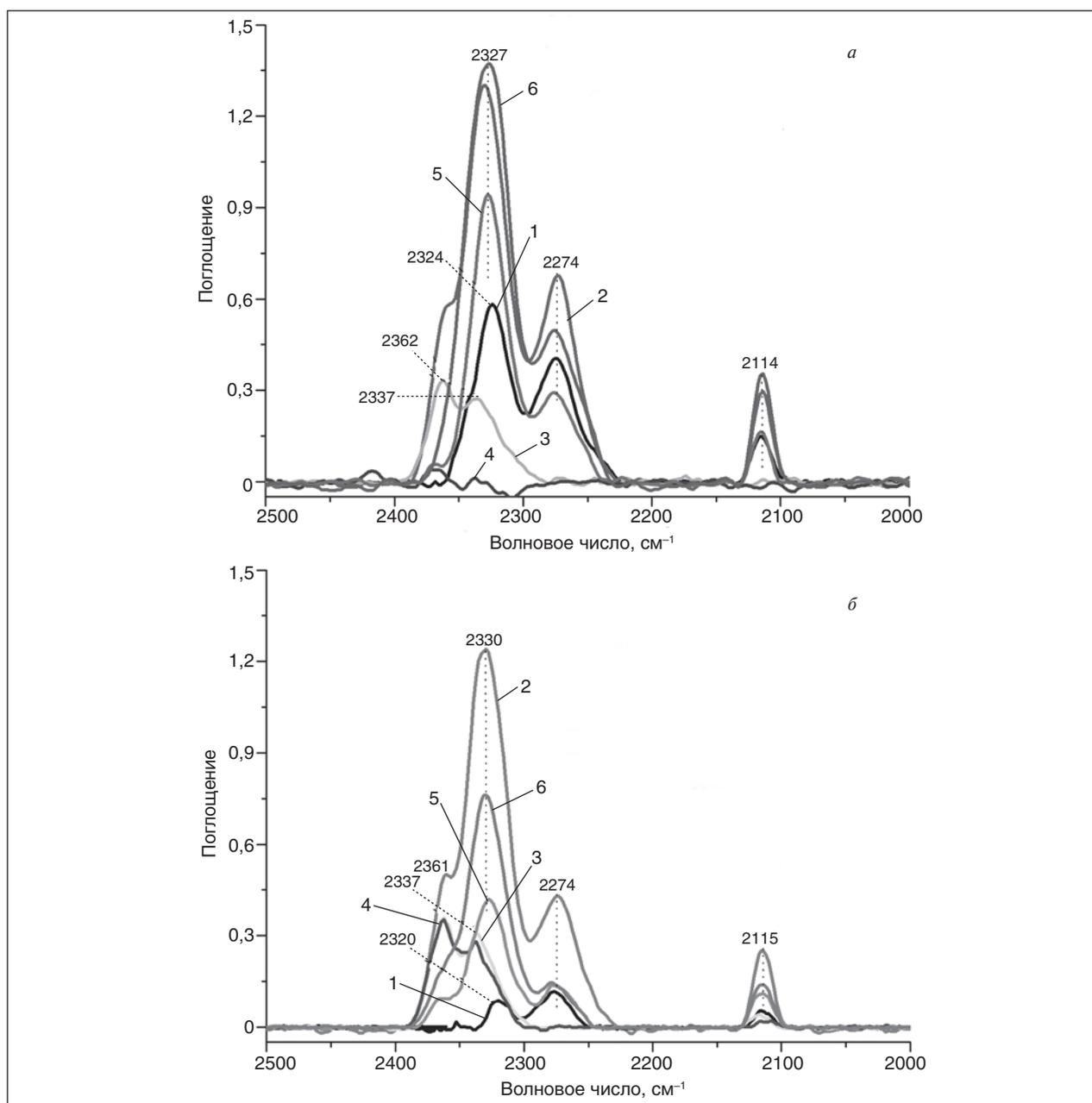


Рис. 3. ИК-спектры дейтерированного ацетонитрила (CD_3CN), адсорбированного на образце ГПК-1/ Al_2O_3 (а) и ГПК-2/ Al_2O_3 (б) после различной обработки: 1 — выдержка в вакууме при 300°C в течение 3 ч, затем обработка CD_3CN (20°C , 96 мм рт. ст.) в течение 10 мин; 2 — выдержка в вакууме при 300°C в течение 3 ч, затем обработка CD_3CN (20°C , 96 мм рт. ст.) в течение 17 ч; 3 — выдержка в вакууме при 350°C в течение 30 мин; 4 — выдержка в вакууме при 350°C в течение 3 ч; 5 — выдержка в вакууме при 350°C в течение 3 ч, затем обработка CD_3CN (20°C , 96 мм рт. ст.) в течение 10 мин; 6 — выдержка в вакууме при 350°C в течение 3 ч, затем обработка CD_3CN (20°C , 96 мм рт. ст.) в течение 17 ч

фазе (2253 см^{-1}). Частотный сдвиг второй полосы ($2324\text{--}2337\text{ см}^{-1}$) составляет $71\text{--}84\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, из вышеприведенных данных следует, что в синтезированных нанесенных катализаторах ГПК/ ZrO_2 и ГПК/ Al_2O_3 наряду с сильными протонными брэнстедовскими кислотными центрами присутствуют также и силь-

ные Льюисовские кислотные центры. То есть разработанные суперкислотные нанесенные каталитические системы ГПК/ ZrO_2 , ГПК/ Al_2O_3 обеспечивают одновременное присутствие на поверхности катализатора обоих типов кислотных центров БКЦ и ЛКЦ. А это, как уже отмечалось выше, является важным условием для наиболее

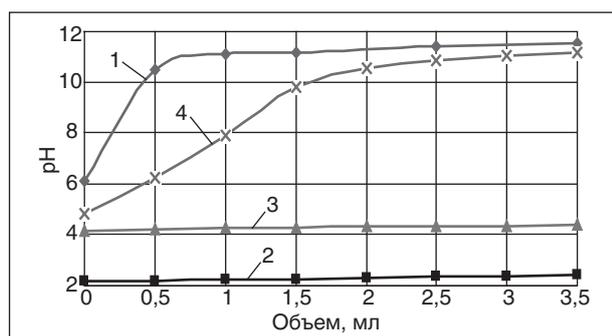


Рис. 4. Кривые титрования и сравнительные данные по кислотности нанесенного образца ГПК-1/ZrO₂ (кривая 2) и образцов промышленных сульфатноциркониевого (СИ-2) (кривая 3) и цеолитного (СИ-1) (кривая 4) катализаторов, 1 — холостой опыт

успешного протекания реакции изомеризации легких углеводородов на бифункциональных катализаторах.

Нами проведена сравнительная количественная оценка кислотных характеристик (бренстедовской протонной кислотности) ряда промышленных образцов катализаторов изомеризации (среднетемпературного цеолитного, низкотемпературного сульфатно-циркониевого и низкотемпературного хлорированного алюмооксидного катализаторов) и синтезированных нанесенных образцов ГПК-катализаторов (ГПК/ZrO₂, ГПК/Al₂O₃ и ГПК/SiO₂).

Наиболее информативным и удобным методом для количественных исследований кислотности поверхностных функциональных групп в твердых образцах является, как известно, метод потенциометрического титрования. Получение и анализ кривых потенциометрического титрования позволяет получить достаточно объективную количественную оценку показателей протонной

кислотности образцов и тем самым выстроить ряд активности твердых кислот различного химического состава.

По результатам наших исследований установлено, что кислотные свойства (БКЦ) наиболее ярко выражены для образцов ГПК-1/ZrO₂ и ГПК-1/SiO₂. Кислотные характеристики образца ГПК-1/Al₂O₃ проявляются значительно слабее. По результатам расчетов показатель протонной кислотности A~0,85 мг-экв/г для образцов ГПК-1/ZrO₂ и ГПК-1/SiO₂ и A~0,65 мг-экв/г для образца ГПК-1/Al₂O₃.

На рис. 4 представлены сравнительные данные по кривым титрования для синтезированного кислотного катализатора ГПК-1/ZrO₂ и образцов промышленных твердых кислот — среднетемпературного цеолитного и низкотемпературного сульфатно-циркониевого катализаторов изомеризации легких парафинов. Из представленных данных наглядно видно, что кислотные свойства наиболее ярко выражены для образца ГПК/ZrO₂. Кислотные характеристики промышленного образца SO₄/ZrO₂ проявляются значительно слабее. Сульфатно-циркониевый катализатор в свою очередь значительно превосходит по протонной кислотности цеолитный катализатор.

По результатам расчетов A ≈ 0,35 мг-экв/г — для цеолитного катализатора, A ≈ 0,65 мг-экв/г — для сульфатно-циркониевого катализатора. Весьма близкий по значению показатель кислотности для сульфатно-циркониевого катализатора (A ≈ 0,6 мг-экв/г) получен ранее в работе [6]. Для вновь синтезированного образца ГПК/ZrO₂ показатель кислотности составил, как уже упоминалось выше, ~0,85 мг-экв/г, что значительно выше показателя кислотности для сульфатно-циркониевого катализатора.

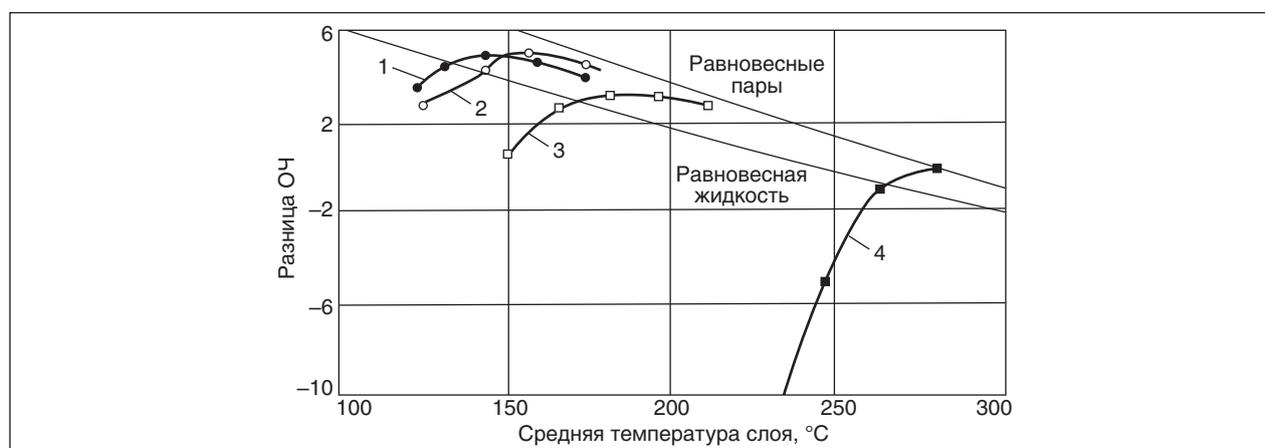
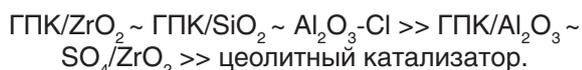


Рис. 5. Зависимость изменения ОЧ без ТЭС C₅₊ по сравнению с цеолитными катализаторами от температуры: 1 — Al₂O₃-Cl; 2 — ГПК; 3 — SO₄/ZrO₂; 4 — цеолитный катализатор

Следует отметить, что по известным патентным данным [7] для промышленных катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе хлорированного оксида алюминия оптимальное содержание хлора в катализаторе составляет ~3–4%, что соответствует расчетному показателю протонной кислотности $A \approx 0,8\text{--}0,9$ мг-экв/г.

Полученные данные позволяют, таким образом, выстроить следующий ряд по протонной (бренстедовской) кислотной активности для вышеперечисленных образцов катализаторов:



Тестирование полученных нанесенных ГПК-систем в каталитических превращениях углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_6$ с целью получения высокооктановых компонентов проводили на фракции легких углеводородов НК-70 Рязанского НПЗ.

Сравнительные данные для синтезированного ГПК-катализатора (оптимального состава) и ряда других известных катализаторов изомеризации представлены на рис. 5.

Из представленных данных видно, что вновь синтезированные суперкислотные оксокомплексные ГПК-катализаторы весьма эффективны в процессах изомеризации и способны обеспечить термодинамический выход высокооктановых продуктов низкотемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции без использования дополнительных реагентов (активаторов).

Таким образом, можно полагать, что в перспективе разрабатываемый новый тип суперкислотных «бифункциональных» катализаторов позволит получить реальную альтернативу процессу «низкотемпературной» изомеризации на платиновом катализаторе на основе хлорированной окиси алюминия.

Литература

1. Yuandong Xu, Xia Zhang, Hongling Li. A Highly Effective Pt and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Modified Zirconium Oxide Metal-Acid Bifunctional Catalyst for Skeletal Isomerisation // *Catal. Lett.* — 2008. — 125. — P. 340–347.
2. Xuebing Li, Nagaoka K., Lercher J. A. Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures // *Journal of catalysis.* — 2004. — 227. — P. 130–137.
3. Иванов А. В. Твердые суперкислоты на основе соединений элементов VII и VIII групп и их каталитические свойства в изомеризации алифатических углеводородов. Дисс. канд-та. хим. наук, 1997. — 182 с.
4. Lei T., Gao Z. New Catalysts of Y- Al_2O_3 Supported $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ for n-butane Isomerisation // *Chemistry Letters.* — 1999. — P. 509.
5. Angel C. L., Howell M. V. // *J. Phys. Chem.* — 1969. — 73. — P. 2551.
6. Стрелко В. В. Механизм влияния термообработки на возникновение сильнокислотных центров в поверхностном слое сульфатированных оксидов металлов // *Кинетика и катализ.* — 2003. — Т. 44. — № 6. — С. 909–914.
7. Patent 6297418 (US).

S. V. Mesheryakov, K. R. Gazarov, and V. V. Rusakova

Inorganic Solid Superacids – a New Type of Catalyst for Light Hydrocarbons Isomerization Process

A new catalyst for isomerization process of light hydrocarbons has been developed based on novel synthesized inorganic superacids.

Key words: low temperature isomerization, light hydrocarbons, catalyst, octane number, oxocomplexes.

Вниманию специалистов!

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

Синтез полимеров и сополимеров на основе итаконовой кислоты и ее производных

И. А. Антонов, Д. С. Копицын, М. С. Котелев, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Были оптимизированы параметры реакции полимеризации и сополимеризации итаконовой кислоты с ее диэтиловым эфиром и N-винилпирролидоном. Разработана методика полимеризации и сополимеризации итаконовой кислоты с другими мономерами, позволяющая получать сополимеры с заданными свойствами. Для всех полученных сополимеров сняты ЯМР-спектры, осуществлен расчет мономерного соотношения для сополимера итаконовой кислоты и N-винилпирролидона. Показано, что итаконовая кислота может выступать в качестве перспективного сырья для синтеза целого ряда полимерных материалов технического назначения.

Ключевые слова: ВМС, итаконовая кислота, диэтилитаконат, сополимеры N-винилпирролидона.

Итаконовая кислота является перспективным сырьем для получения целого ряда полимеров и сополимеров с ценными свойствами. Наличие двойной связи в структуре мономера позволяет проводить полимеризацию по радикальному механизму с получением полимерных молекул различной длины, а наличие двух карбоксильных групп позволяет проводить функционализацию получаемых полимеров. Расширить диапазон их физико-химических характеристик также возможно за счет проведения сополимеризации итаконовой кислоты и её производных с другими сомономерами. Таким образом, на основе итаконовой кислоты могут быть получены полимерные материалы и реагенты, обладающие самыми разнообразными свойствами, способные найти широкое применение в различных отраслях промышленности [1].

Получение диалкиловых эфиров итаконовой кислоты проводили стандартным методом путем этерификации кислоты алифатическим спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в растворе бензола при кипячении [2].

Поли(итаконовая кислота). Поскольку получение полимера итаконовой кислоты в растворе в кислой среде в присутствии персульфата аммония [2, 3] не дало удовлетворительных результатов, полимеризацию решено было проводить по следующей методике. В стеклянные ампулы помещали раствор итаконовой кислоты в 1,4-диоксане, тщательно продували аргоном и вносили инициатор — ABCN (1,1'-изобутилциклогексанкарбонитрил). Ампулы выдерживали при 70°C в течение 72 ч. Затем продукты полимеризации растворяли в ацетоне и осаждали из диэтилового эфира. После фильтрования полученный вязкий полимер помещали в лиофильную сушку прямо на фильтре, в результате чего был получен пористый полимерный продукт, медленно растворимый в воде с образованием вязкого раствора.

Поли(диалкилитакобаты). Полимеризация диалкиловых эфиров итаконовой кислоты проводилась в стеклянной ампуле в атмосфере аргона без растворителя, инициатор — ABCN. Запаянную ампулу с субстратом термостатировали при 70°C в течение суток. Полученный продукт растворяли в ацетоне, осаждали из воды и отфильтровывали. После фильтрации образец полимера сушили в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция в течение ночи и анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Поли(диэтилитаконат)-со-(итаконовая кислота). Итаконовую кислоту растворяли в 1,4-диоксане совместно с её диэтиловым эфиром до образования насыщенного раствора, что соответствовало мольному соотношению примерно 1:1. Раствор готовили в лабораторном стакане, после чего в горячем виде через специальную воронку переливали в ампулу, продували аргоном и вносили инициатор ABCN в количестве 0,5% от суммарного количества мономеров. Запаянные ампулы выдерживали в термостате при температуре 70°C до значительного увеличения вязкости. Полученный продукт осаждали из диэтилового эфира, фильтровали и подвергали лиофильной сушке.

Поли(N-винилпирролидон)-со-(итаконовая кислота). Продажный N-винилпирролидон (Sigma-Aldrich) очищали от стабилизатора перегонкой под вакуумом. После перегонки мономер представлял собой бесцветную подвижную жидкость, хорошо растворявшую итаконовую кислоту.

Процесс полимеризации вели по выработанной методике сополимеризации в запаянной ампуле с той разницей, что для растворения итаконовой кислоты не применяли нагревание во избежание термической полимеризации N-винилпирролидона. Выделение продукта вели путем осаждения из спиртового или ацетонового раствора диэтиловым эфиром при перемешивании.

Условия синтеза, растворимость и характеристическая вязкость полимеров и сополимеров итаконовой кислоты

Название	Условия синтеза	Растворимость	Характеристическая вязкость в дистиллированной воде
Поли(итаконовая кислота)	1,4-диоксан, 70°C, 72 ч, ABCN	Растворим в воде, диоксане, метаноле, этаноле, ДМСО. Нерастворим в хлороворме, диэтиловом эфире, гексане, бензоле	8,3
Поли(диэтиловый эфир итаконовой кислоты)	24°C, 72 ч, ABCN	Растворим в бензоле, хлороформе. Нерастворим в воде, диэтиловом эфире, гексане, спирте	–
Поли(диэтилитаконат)-со-(итаконовая кислота)	1,4-диоксан 70°C, 72 ч, ABCN	Растворим в воде, диоксане, ацетоне. Нерастворим в хлороформе, хлористом метиле, спирте, гексане	4,1
Поли(N-винилпирролидон)-со-(итаконовая кислота)	60°C, 24 ч, ABCN	Растворим в воде, диоксане, ацетоне Нерастворим в хлороформе, хлористом метиле, спирте, гексане	4,7

Расчет состава сополимеров, полученных на основе итаконовой кислоты, проводили по отношению интегральной интенсивности сигналов характеристических протонов и химическому сдвигу, соответствующему характеристическим пикам протонов в мономерных звеньях [3].

В таблице приведены сводные данные по условиям синтеза, свойствам и характеристической вязкости полученных полимеров и сополимеров.

В литературе описан ряд методик получения поли(итаконовой кислоты) полимеризацией в водном растворе в кислой среде под действием персульфата аммония [4]. Данный подход не позволяет достичь высоких выходов в течение длительного времени. Максимальная степень конверсии составляет 35% за 68 ч. Эмульсионная полимеризация также обладает низкими скоростными и количественными характеристиками [5]. В результате поиска новой эффективной методики было предложено проводить процесс полимеризации в запаянной ампуле в насыщенном растворе диоксана. Данный подход обладает всеми преимуществами блочной полимеризации, но не требует дополнительных количеств растворителя на растворение продуктов полимеризации. Поли(итаконовая кислота), растворенная в диоксане, может быть легко отделена от непрореагировавшего мономера путем осаждения из диэтилового эфира. Данная методика позволяет достичь конверсии 90–95% в течение 72 ч.

Предложенная методика является универсальной и позволяет получать также сополимеры итаконовой кислоты с её диалкиловыми

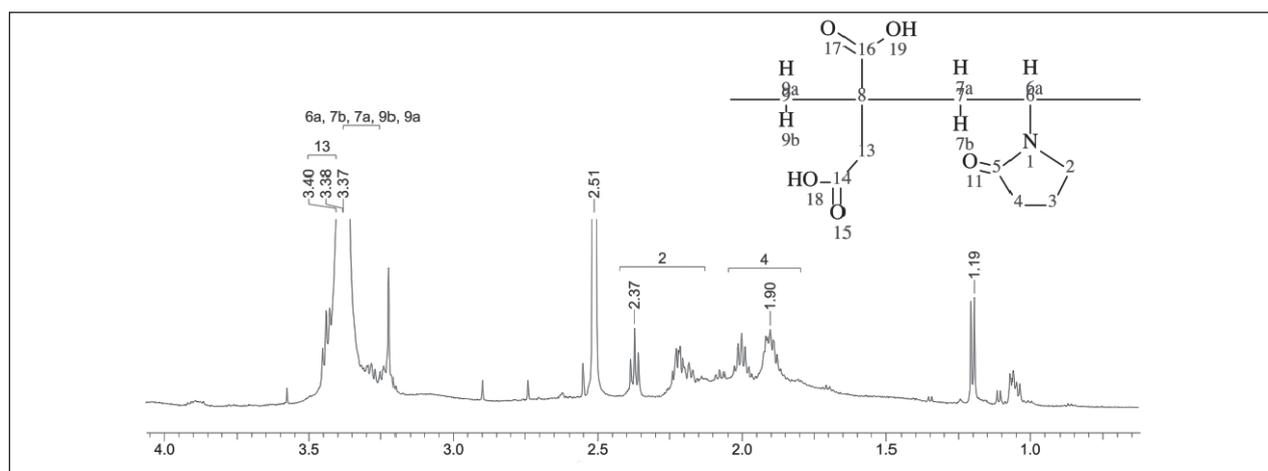
эфирами. Данные соединения представляют интерес с точки зрения использования их в качестве флокулянтов для очистки промышленных сточных вод.

При испытании методов получения сополимеров итаконовой кислоты и других мономеров было предложено использовать в качестве сомономера N-винилпирролидон, который является распространённым реагентом для химического синтеза, полимеры на его основе находят широкое применение в различных областях хозяйства, в том числе и в нефтегазодобывающей и нефтегазотранспортной отрасли.

Были проведены попытки получения сополимера итаконовой кислоты и N-винилпирролидона с различным соотношением мономерных звеньев. Для этого в одном случае исходные мономеры были взяты в мольном соотношении итаконовая кислота : N-винилпирролидон, равном 1 : 2, во втором случае — 1 : 3. Расчет мономерного соотношения по спектрам ЯМР показал, что образующиеся полимеры содержат одинаковое соотношение мономерных звеньев, равное примерно 1 : 2.

ЯМР-спектры полученной поли(N-винилпирролидон)-со-(итаконовой кислоты) приведены на рисунке.

Продукт сополимеризации после выделения представляет собой высоковязкий гигроскопичный продукт, который не затвердевает после лиофильной сушки и довольно быстро растворяется в воде. Присутствие в ЯМР-спектре слабого сигнала протона карбоксильной группы в области 11,6–12,6 м.д. дает основание говорить



ЯМР-спектр сополимера итаконовой кислоты и N-винилпирролидона

о наличии в строении молекулы сополимера оди-
ночных остатков итаконовой кислоты, которые не
могут переходить в ангидридные группы.

Полимеры и сополимеры на основе итаконо-
вой кислоты могут быть получены с хорошими
выходами. Свойства полученных полимеров
можно изменять в широких пределах путем
варьирования параметров реакции полимериза-
ции и подбора соответствующих сомономеров.
В будущем они могут быть использованы в раз-
личных отраслях техники и в дальнейшем могут
выступить в качестве альтернативы таким рас-
пространенным полимерам, как полиакриламид,
в области флокуляционной очистки сточных
вод, а также в качестве альтернативы полисти-
ролу и другим водонерастворимым полимерам
при производстве упаковочных материалов.

В нефтедобыче данные полимеры в перспективе
могут быть использованы для полимерного за-
воднения, выравнивания профиля приемистости
скважин и селективной водоизоляции.

*Исследование проводится в рамках Феде-
ральной целевой программы «Исследования и
разработки по приоритетным направлениям раз-
вития научно-технологического комплекса Рос-
сии на 2007–2013 годы» и Федеральной целевой
программы «Научные и научно-педагогические
кадры инновационной России» на 2009–2013
годы.*

*Работа выполнена при финансовой под-
держке Министерства образования Российской
Федерации (Государственный контракт от 1 мар-
та 2011 г. № 16.512.11.2146).*

I. A. Antonov, D. S. Kopitsyn, M. S. Kotelev, and V. A. Vinokurov

Polymers and Copolymers Synthesis on the Basis of Itaconic Acid and its Derivatives

Parameters of polymerization and copolymerization reactions of itaconic acid and its diethyl ester and N-vinylpyrrolidone were optimized. Effective method of itaconic acid polymerization and copolymerization with other monomers was developed. The method is useful to produce copolymers with required properties.

NMR spectra of obtained copolymers were analyzed, and monomer mole ratio of copolymer of itaconic acid and N-vinylpyrrolidone were calculated. A study showed that itaconic acid can be a potent precursor for production of a number of industrial use polymeric materials.

Key words: *macromolecular compounds, itaconic acid, diethyl itaconate, copolymers of N-vinylpyrrolidone.*

Литература

1. Котелев М. С., Новиков А. А., Марченко М. Ю. и др. Применение полимеров итаконовой кислоты и ее производных в качестве альтернативы полиакриламиду и полимерам из ископаемого сырья // Технологии нефти и газа. — 2012. — № 1. — С. 15–19.
2. Dominguez E., Laborra C., Linaza A. et al. A Series of Mono and Diesters of Itaconic Acid: Synthesis and Structural Determination // Monatshefte fur Chemie. — 1989 — V. 120. — P. 743–748.
3. Семенов А. П., Винокуров В. А., Викторов А. С. и др. Исследование кинетической ингибирующей способности высокомолекулярных соединений N-акрилоилпирролидина и N-виниллактамов в процессе образования газовых гидратов структуры КС-II // Башкирский химический журнал. — 2011. — Т. 18. — № 4. — С. 169–176.
4. Grespos E., Hill D. J. T., O'Donnel J. H. et al. Polymerization of itaconic acid in aqueous solution: Structure of the polymer and polymerization kinetics at 25°C, studied by 13C NMR // Makromol. Chem., Rapid Commun. — 1984. — Vol. 5. — P. 489–494.
5. Lock M. R., El-Aasser M. S., Klein A. et al. Investigation of the Persulfate/Itaconic Acid Interaction and Implications for Emulsion Polymerization // Journal of Applied Polymer Science. — Vol. 39. — P. 2129–2140.

Кинетическая модель жидкофазного окисления *n*-ксилола и этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеаратов кобальта и марганца

С. Е. Шуляка, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

*Исследована кинетика жидкофазного окисления *n*-ксилола и этилбензола кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора смеси стеаратов кобальта(II) и марганца(II). Исследование кинетики проводилось в периодическом реакторе смешения. Было получено кинетическое уравнение и определены его параметры, позволяющие адекватно описывать процесс жидкофазного окисления *n*-ксилола и этилбензола*

Ключевые слова: этилбензол, *n*-ксилол, окисление, катализ, кобальт, марганец.

Жидкофазное каталитическое окисление органических веществ кислородом воздуха часто применяется для получения множества кислородсодержащих веществ из-за дешевизны окислителя, высокой селективности реакций и относительно малого количества не утилизируемых и токсичных отходов. Очевидно, успешное осуществление окислительных реакций в промышленности в современных условиях невозможно без достоверного знания механизма и кинетики процессов, однако в большинстве случаев до сих пор отсутствуют надежные кинетические модели, согласующиеся с механизмом последовательно-параллельных реакций расходования и накопления исходных и промежуточных веществ и учитывающие изменения в составе каталитической системы.

На примере этилбензола (ЭБ) была наглядно подтверждена общая кинетическая модель его окисления, адекватно описывающая процесс до глубоких конверсий исходного вещества [1, 2]. В работе [3] было представлено окисление *n*-ксилола (ПК) в присутствии стеарата кобальта и было показано, что гидропероксидный радикал вовлекает углеводород в цепной процесс окисления, однако распад гидропероксида не является источником инициирования. В этой роли выступает реакция взаимодействия высшей валентной формы металла-катализатора с паратолуиловым спиртом (ПТС) или метилфенилкарбинолом (МФК) в присутствии Со, ацетофеноном (АФ) или паратолуиловым альдегидом (ПТА) в присутствии Mn (для ЭБ [4]). Бензойная кислота (БК) при этом образуется только при катализе марганцем, так как кобальт практически не вступает во взаимодействие с кетоном. При окислении ПК наблюдаются схожие закономерности: кобальт устойчив в реакционной среде,

его высшая валентная форма является каталитически активной. Для получения кислот подходит марганец вследствие его большей активности, но в процессе окисления он необратимо отравляется, что приводит к торможению реакции.

Очевидно, существует возможность сочетать достоинства обоих катализаторов и уменьшить их недостатки, применяя смешанные каталитические системы, в которых будут присутствовать оба металла и углеводороды.

ПК и ЭБ окисляли в кинетической области кислородом воздуха в реакторе периодического действия в присутствии стеаратов кобальта и марганца, чтобы устранить влияние типа лиганда в соли переходного металла. Схема лабораторной установки для окисления ПК при атмосферном давлении приведена в работе [1]. По ходу реакции отбирали пробы оксидата, в которых анализировали все основные компоненты реакционной смеси. За начало эксперимента принимали момент подачи воздуха в реактор, в котором находился раствор окисляемого углеводорода с катализатором, нагретый до температуры 120°C. За начальную скорость окисления ПК и ЭБ принималась скорость расходования реагентов после завершения индукционного периода, чему соответствовало фиксируемое визуально окрашивание раствора в интенсивно-зеленый (переход кобальта в трехвалентную форму) или темно-коричневый (переход марганца в трехвалентную форму) цвет. Начальная скорость расходования ПК и ЭБ измерялась методом графического дифференцирования.

Концентрации ПК, ЭБ, ПТС, ПТА, АФ, МФК, образующихся в результате окисления, определяли хроматографическим методом. Концентрации гидропероксида параксилола (ГП ПК), гидропероксида этилбензола (ГП ЭБ), паратолуи-

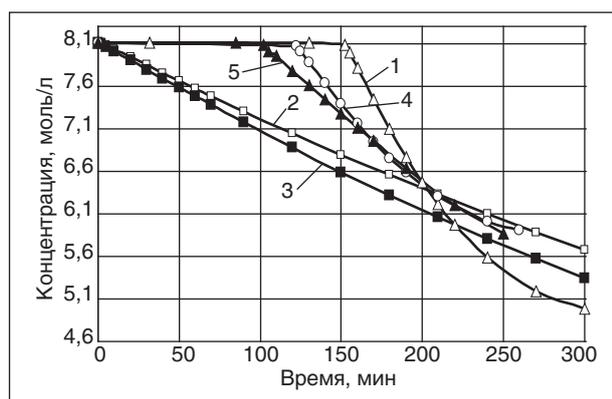


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ПК:
1 — Mn; 2 — Co; 3 — Co : Mn = 90 : 10;
4 — Co : Mn = 30 : 70; 5 — Co : Mn = 70 : 30

ловой кислоты (ПТК) и БК определяли методом титрования. Концентрации валентных форм катализатора анализировались спектрофотометрическим методом.

На первом этапе эксперимента были проведены опыты по окислению ПК на смешанном Co-Mn-катализаторе. Суммарная концентрация катализатора оставалась постоянной и равной концентрации индивидуального Co-катализатора в базовом опыте — 0,0016 моль/л. Соотношение солей металлов в смешанном катализаторе изменялось от 10 до 90% мол. Согласно литературным данным, принималось, что в оксидате в присутствии Co^{3+} весь марганец находится в трехвалентной форме: $Co^{3+} + Mn^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Mn^{3+}$. Было показано, что при окислении ПК в присутствии Co-катализатора скорость реакции ниже, чем в присутствии Co-Mn-катализатора, и в реакционной массе содержатся значительные количества ПТК (рис. 1).

Введение в реакционную массу добавок соли марганца приводят к появлению индукционного периода реакции по сравнению с Co катализатором, в присутствии которого практически отсутствует период индукции (рис. 2). Снятые спектры показали пики, характерные для комплексов марганцевого катализатора с ПТА и ПТС, причем комплекс со спиртом накапливается, в то время как с альдегидом $[R'O...Mn^{+3}]$ распадается и является источником иницирования. Кобальт также образует комплексы с продуктами реакции, но каталитически активным является комплекс со спиртом $[RO...Co^{+3}]$. Таким образом, при введении небольшого количества марганцевого катализатора (10% мол.) в кобальтовую систему достигается высокий выход продуктов реакции, в том числе кислоты, при одновременном снижении до минимума индукционного периода. После интегрирования системы дифференциальных

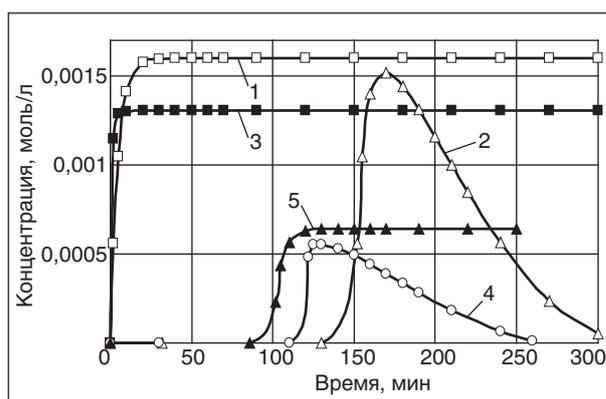


Рис. 2. Кинетические кривые накопления Me^{+3} :
1 — Co^{+3} ; 2 — Mn^{+3} ; 3 — Co : Mn = 90 : 10;
4 — Co : Mn = 30 : 70; 5 — Co : Mn = 70 : 30

уравнений было получено адекватное кинетическое описание окисления ПК в присутствии смешанного катализатора.

В следующей части эксперимента были проведены опыты по окислению смеси ПК-ЭБ на Co-, Mn- и Co-Mn-катализаторах. Сначала окисляли смесь ПК и ЭБ на кобальтовом катализаторе. Смесь состояла во всех случаях из 50 мл ПК и 50 мл ЭБ; следовательно, начальная концентрация ПК составляла 4,055 моль/л, ЭБ — 4,085 моль/л, $[CoSt_2] = 0,0016$ моль/л. Для сравнения были проведены опыты с идентичными концентрациями реагентов, разбавленных в два раза до необходимой концентрации хлорбензолом. Оказалось, что в смеси углеводородов реакция идет значительно быстрее, чем при индивидуальном окислении, так как в системе ПК-ЭБ существуют два источника иницирования, и при отсутствии перекрестных реакций происходит ускорение реакции.

Далее проводили окисление смеси ПК-ЭБ в присутствии стеарата марганца. Смесь состояла во всех случаях из 50 мл ПК и 50 мл ЭБ, $[MnSt_2] = 0,0016$ моль/л. Ускорение реакции, как показали экспериментальные данные, отсутствовало, что связано с отравлением катализатора.

В серии экспериментов окисления смеси ПК-ЭБ с Co-Mn катализатором суммарная концентрация во всех сериях была равна 0,0016 моль/л. В смешанном катализаторе содержалось 30% стеарата марганца и 70% стеарата кобальта. Такое соотношение позволило предотвратить отравление марганца и выявить наличие взаимодействия Co-Mn (рис. 3, 4). После обработки экспериментальных данных было получено кинетическое описание эксперимента и получены константы реакций, согласующиеся с литературными данными.

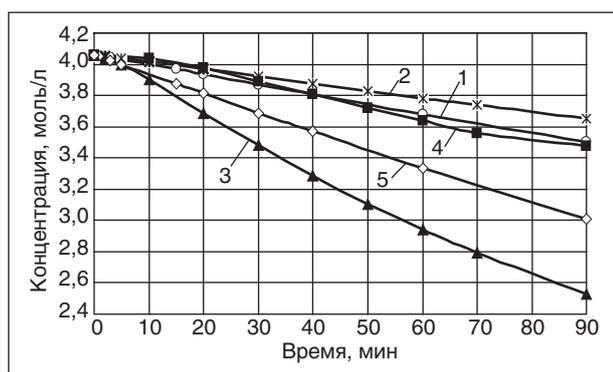


Рис. 3. Кинетические кривые ПК в смеси /без смеси с Со и Мп, Со-Мп катализатором: 1 — ПК в смеси Со; 2 — ПК без смеси Со; 3 — ПК в/без смеси Мп; 4 — ПК на смешанном катализаторе; 5 — ПК в смеси с ЭБ на катализаторе Со-Мп

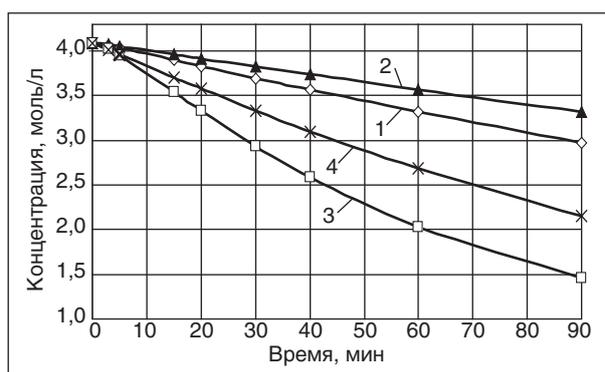


Рис. 4. Кинетические кривые ЭБ в смеси /без смеси с Со и Мп, Со-Мп катализатором: 1 — ЭБ в смеси на Со; 2 — ЭБ на Со; 3 — ЭБ в смеси на Мп; 4 — ЭБ в смеси на катализаторе Со-Мп

Общие реакции:

1) $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$ — продолжение цепи;

2) $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$;

3) $ROO^{\bullet} + Me^{+2}St_2 + HL \rightarrow ROOH + Me^{+3}LSt_2$;

Для кобальта:

4) $ROOH + Co^{+3}LSt_2 \rightarrow [RO...Co^{+3}]St_2 + HL + H_2O \uparrow$;

5) $ROOH + Co^{+2}St_2 + HL \rightarrow R'OCo^{+3}St_2 + L^- + H_2O \uparrow$;

6) $R'OCo^{+3} + HL \rightarrow R'OH + Co^{+3}L$;

7) $[RO...Co^{+3}] + HL \rightarrow ROH + Co^{+3}L$;

8) $R'OCo^{+3} + ROH \leftrightarrow [RO...Co^{+3}] + R'O$;

9) $[RO...Co^{+3}] \rightarrow RO^{\bullet} + Co^{+2}$ — иницирование;

10) $RO^{\bullet} + RH \rightarrow ROH + R^{\bullet}$.

Для марганца:

4') $ROOH + Mn^{+3}LSt_2 \rightarrow [R'O...Mn^{+3}]St_2 + HL + H_2O \uparrow$;

5') $ROOH + Mn^{+2}St_2 + HL \rightarrow ROMn^{+3}St_2 + L^- + H_2O \uparrow$;

6') $ROMn^{+3} + HL \rightarrow ROH + Mn^{+3}L$;

7') $[R'O...Mn^{+3}] + HL \rightarrow R'O + Mn^{+3}L$;

8') $ROMn^{+3} + R'O \leftrightarrow [R'O...Mn^{+3}] + ROH$;

9') $[R'O...Mn^{+3}] \rightarrow R'O^{\bullet} + Mn^{+2}$ — иницирование;

10') $R'O^{\bullet} + RH \rightarrow R'O + R^{\bullet}$.

Общие реакции:

11) $ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow R'O + ROH + O_2 \uparrow$ — обрыв цепи;

12) $ROO^{\bullet} + ROH \rightarrow ROOH + RO^{\bullet}$;

13) $RO^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROOO^{\bullet}$;

14') $ROOO^{\bullet} + MnSt_2 \rightarrow MnO_2 \downarrow + \text{продукты}$ — необратимое отравление катализатора.

Реакции 1–7 описывают очень быстрый распад ГП ПК и ГП ЭБ на продукты реакции по молекулярному пути. Принимая $r_1 \gg r_9$, $r_1 \gg r_{11}$, а

также то, что в радикально-цепных процессах с большой длиной цепи $r_9 = r_{11}$ (то есть скорость иницирования равна скорости обрыва цепи) и что концентрация ROOH является постоянной и очень низкой: $d[ROOH]/dt = 0$, тогда

$$[ROO^{\bullet}] =$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\sum \text{ЭБ, ПК } K_9 [Co^{+3}] [ROH]}{(ROH) + K_8 [R'O]} + \frac{\sum \text{ЭБ, ПК } K_9 [Mn^{+3}] [R'O]}{(R'O) + K_8 [ROH]} \right) \frac{1}{K_{11}}}$$

$$-\frac{d[RH]}{d\tau} = K_{11} [ROO^{\bullet}] [RH],$$

$$\frac{d[R'O]}{d\tau} = -\frac{d[RH]}{2d\tau} + K_{12} [ROO^{\bullet}] [ROH];$$

$$\frac{d[ROH]}{d\tau} = -\frac{d[RH]}{2d\tau} - K_{12} [ROO^{\bullet}] [ROH];$$

$k_{1ПК} = 1811$ моль/л мин, $k_{1ЭБ} = 3900$ моль/л-мин,

$k_{11} = 1,2 \cdot 10^9$ моль/л*мин;

$k_{12}^{ПК} = 67146$ моль/л*мин, $k_{12}^{ЭБ} = 8300$ моль/л-мин,

$k_9^{Co, ПК} = 0,366$ мин⁻¹, $k_9^{Mn, ПК} = 8,95$ мин⁻¹,

$k_9^{Co, ЭБ} = k_9^{Mn, ЭБ} = 0,3$ мин⁻¹, $K_8^{Mn, ЭБ} = 17$,

$K_8^{Co, ПК} = K_8^{Co, ЭБ} = 0,06$, $K_8^{Mn, ПК} = 0,633$.

Выводы

1. Предложены механизмы действия индивидуальных (Со, Мп) и смешанного катализатора в процессах окисления смеси ЭБ и ПК при температуре 120°C, объясняющие особенности действия марганца и кобальта, не противоречащие современным литературным данным, созданы кинетические модели, адекватно описывающие процесс после окончания индукционного периода.

2. Установлено, что двухвалентная форма является ингибитором, способна переходить в

активную трехвалентную форму. Отравление марганцевого катализатора при использовании смешанного кобальтмарганцевого катализатора не происходит

3. Установлено, что при использовании Co-Mn катализатора при окислении образуется больше кислот, тогда как при окислении в присутствии Co катализатора образуются лишь следовые количества бензойной кислоты при окислении ЭБ.

4. Показано, что распад гидропероксида происходит преимущественно по молекулярному пути и не является реакцией иницирования. В ходе окисления на смешанном катализаторе образовавшиеся Co^{3+} и Mn^{3+} участвуют в реакциях иницирования соответственно со скоростями, отвечающими скоростям иницирования окисления ЭБ и ПК в присутствии индивидуальных солей металлов. Этот факт говорит об аддитивности действия активных форм катализатора.

Литература

1. Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В., Макаров М. Е. и др. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта // Технологии нефти и газа. — 2009. — № 3. — С. 31–36.
2. Вержичинская С. В., Макаров М. Е., Шуляка С. Е. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеаратов кобальта или марганца // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Т. XXII. — №6. — С. 57–62.
3. Шуляка С. Е., Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В. и др. Кинетическая модель жидкофазного окисления *p*-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта // Технологии нефти и газа. — 2009. — №5. — С. 37–42.
4. Круковская Н. В. Окисление этилбензола в присутствии марганцевого катализатора. Канд. дисс., 1997.

S. Ye. Shulyaka, T. V. Bukharkina, and N. G. Digurov

The Kinetic Model of *p*-Xylene and Ethylbenzene Liquid Phase Oxidation with Atmospheric Oxygen in the Presence of Co and Mn Stearates

The kinetics of p-xylene and ethylbenzene liquid phase oxidation with atmospheric oxygen, catalyzed by a mixture of Co (II) and Mn (II) stearates was investigated. The experiments were carried out in a batch reactor. The kinetic equation and its parameters, which allow describing adequately the process of liquid phase oxidation of p-xylene and ethylbenzene, was obtained.

Key words: ethylbenzene, *p*-xylene, oxidation, catalysis, cobalt, manganese.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

Фазовое равновесие гидратов в системе углеводородная газовая смесь C_1-C_4 — вода — тетрагидрофуран

А. П. Семенов, А. В. Савин, А. С. Викторов, П. А. Гуцин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследовано влияние тетрагидрофурана на равновесные условия диссоциации гидратов газовой смеси состава 79,16% CH_4 , 12,07% C_2H_6 , 7,39% C_3H_8 , 0,93% $i-C_4H_{10}$, 0,45% $n-C_4H_{10}$. Равновесные условия диссоциации гидратов определены изохорным методом при концентрации ТГФ в водном растворе 0–10% мол. Максимальное смещение равновесных условий в сторону более низких давлений и более высоких температур наблюдается при концентрации ТГФ в водной фазе равной 5% мол.

Ключевые слова: газовые гидраты, равновесные условия диссоциации, тетрагидрофуран, газовая смесь C_1-C_4 .

Газовые гидраты представляют собой льдоподобные соединения, состоящие из молекул воды и молекул одного или нескольких гидратообразователей. Молекулы воды за счет водородных связей образуют каркас, имеющий полости, в которые внедряются молекулы гидратообразователей. Обычно гидратообразователями являются различные газообразные соединения, такие как CH_4 , C_2H_6 , H_2S , однако образовывать соединения включения с водой способны и более крупные молекулы, такие как тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, 1,4-диоксан.

В нефтегазовой отрасли образование гидратов является негативным процессом, вызывающим осложнения в работе оборудования и трубопроводов. Однако с другой стороны гидраты имеют значительный потенциал для использования в различных технологиях, например, для транспорта и хранения газов. Существенным недостатком гидратов углеводородных газов (в основном метана) является тот факт, что они могут быть получены только при повышенных давлениях и пониженных температурах. Для решения данной проблемы могут быть использованы дополнительные вещества (термодинамические промоторы) эффект от которых противоположен эффекту термодинамических ингибиторов гидратообразования. В присутствии термодинамических промоторов равновесные условия образования гидратов смещаются в сторону более низких давлений и высоких температур. Одним из наиболее известных термодинамических промоторов является ТГФ. Ранее были получены экспериментальные данные по трехфазному равновесию в системах CH_4 — вода — ТГФ [1, 2], CH_4+H_2 — вода — ТГФ [2], $CH_4+C_2H_4$ — вода — ТГФ [3], $CH_4+C_2H_6$ — вода — ТГФ [4].

В настоящей работе получены экспериментальные данные по трехфазному равновесию «газ — жидкость — гидрат» в системе газовая смесь $CH_4+C_2H_6+C_3H_8+i-C_4H_{10}+n-C_4H_{10}$ — вода — ТГФ при четырех концентрациях последнего в диапазоне 0–10% мол.

Исследования проводились на установке, подробное описание которой приведено в работе [5]. При определении условий разложения гидратов давление в ячейке измерялось с точностью $\pm 0,016$ МПа, температура — $\pm 0,1^\circ C$.

Для получения гидратов использовали газовую смесь производства ОАО «Линде Газ Рус», компонентный состав которой показан в табл. 1 (здесь и далее % мол.). Тетрагидрофуран с содержанием основного вещества не менее 99% (поставщик Fluka) перед использованием очищался от стабилизатора (2,6-дитретбутил-*n*-крезол) с помощью перегонки.

Методика проведения экспериментов была описана ранее в работе [6]. Определение равновесных условий диссоциации гидратов проводили изохорным методом. Дискретность повышения температуры при ступенчатом нагреве ячейки вблизи точки разложения гидратов во всех опытах составила 0,2 К. Исчезновение гидратной фазы в ячейке контролировали визуально.

Всего проведено четыре серии экспериментов, в которых в качестве жидкой фазы использовался водный раствор ТГФ следующих концентраций: в сериях №1 — 1% мол., в серии № 2 — 2% мол., в серии № 3 — 5% мол., в серии № 4 — 10% мол. Результаты измерения термобарических условий диссоциации гидратов газовой смеси C_1-C_4 в присутствии ТГФ представлены в табл. 2 и на рис. 1. На рис. 1 дополнительно показаны точки, соответствующие равновесным условиям диссоциации гидратов газовой смеси

Табл. 1. Состав рабочей газовой смеси

Компонент	Концентрация, % мол.	Абсолютная погрешность $\pm\Delta$, %
Метан	79,16	—
Этан	12,07	0,25
Пропан	7,39	0,22
Изобутан	0,93	0,04
n-Бутан	0,45	0,04

C_1-C_4 без ТГФ, рассчитанные с помощью программы CSMHYD 2.0.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ТГФ в водном растворе от 0 до 5% мол. стабильность смешанных гидратов возрастает, так как равновесные кривые смешаются в область более высоких температур и более низких давлений. Увеличение содержания ТГФ в растворе до 10% мол. не приводит к дальнейшему повышению стабильности гидратов, имеет место даже небольшой обратный эффект по сравнению с 5%.

Табл. 2. Условия трехфазного равновесия газ — жидкость — гидрат в системе газовая смесь C_1-C_4 — вода — ТГФ

Номер опыта	Жидкая фаза	Термобарические параметры	
		Давление, МПа	Температура, К
1	Водный раствор ТГФ 1% мол.	1,51	286,7
2		1,27	285,8
3		0,89	283,4
4		1,28	285,8
5		0,91	283,6
6		0,52	280,5
7		0,37	278,3
8		0,35	278,2
9		0,30	277,2
10	Водный раствор ТГФ 2% мол.	1,51	288,4
11		1,47	288,3
12		1,28	287,4
13		0,93	285,5
14		0,52	282,1
15		0,37	280,6
16		0,22	278,5
17		0,19	277,2
18	Водный раствор ТГФ 5% мол.	1,25	288,4
19		0,92	287,1
20		0,52	284,2
21		0,27	281,6
22		0,11	279,2
23	Водный раствор ТГФ 10% мол.	0,83	286,0
24		0,48	283,2
25		0,18	279,9

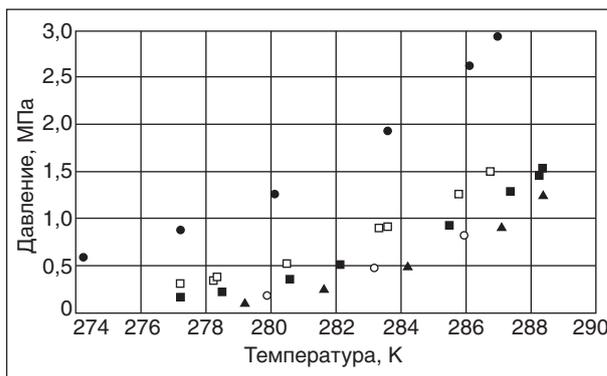


Рис. 1. Зависимость равновесного давления диссоциации от температуры для гидратов, полученных из газовой смеси C_1-C_4 и водных растворов ТГФ (% мол.): □ — 1; ■ — 2; ▲ — 5; ○ — 10; ● — дистиллированная вода (расчет с помощью программы CSMHYD 2.0)

В присутствии 5% ТГФ равновесное давление разложения гидратов при температуре 279,2 К уменьшается на 90% по сравнению с дистиллированной водой. На верхней границе исследованного диапазона температур (287–288 К) стабилизирующий эффект ТГФ при аналогичной концентрации также является весьма существенным, и снижение равновесного давления составляет около 65%. Полученные результаты согласуются с теоретическими данными, которые заключаются в том, что сравнительно крупные молекулы ТГФ занимают только большие Н-полости [5¹²⁶⁴] в кристаллической структуре гидрата КС-II. Элементарная ячейка такой структуры содержит 136 молекул воды, 8 Н-полостей и 16 меньших по размеру D-полостей. На одну Н-полость или одну молекулу ТГФ приходится 136/8 = 17 молекул воды. Таким образом, предельному заполнению Н-полостей отвечает стехиометрическое соотношение ТГФ и воды, равное 1 : 17. Мольная доля ТГФ при этом равна 5,6%. Этими теоретическими данными можно объяснить полученный оптимум концентрации ТГФ в водном растворе — 5%. Данная концентрация обеспечивает максимальное смещение равновесных условий к более низким давлениям и более высоким температурам.

Сравнение полученных результатов с данными других авторов показано на рис. 2.

Сравнивая результаты, полученные в данной работе с результатами измерения условий фазового равновесия метана в присутствии 6% ТГФ [2] можно отметить, что при одинаковых значениях давления равновесная кривая смещается в сторону более высоких температур для смеси C_1-C_4 на 1–1,5 К. Небольшой разницей

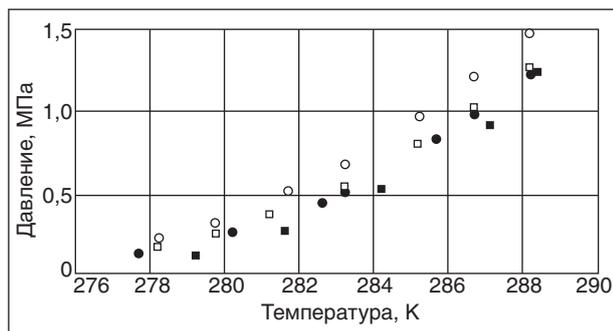


Рис. 2. Термобарические условия разложения гидратов, полученных из газовых смесей (% мол.): ■ – C_1-C_4 и 5% раствора ТГФ в данной работе; □ – 93,4% CH_4 + 6,6% C_2H_6 и 6% раствора ТГФ [4]; ○ – 71,6% CH_4 + 28,4% C_2H_6 и 6% раствора ТГФ [4]; ● – 100% CH_4 и 6% раствора ТГФ [2]

в концентрации ТГФ в водном растворе можно пренебречь, так как варьирование концентрации термодинамического промотора $\pm 0,5\%$ в окрестности его стехиометрической концентрации в водном растворе, равной 5,6%, не оказывает существенного влияния на равновесие смешанных гидратов, что подтверждается данными, полученными в работе [7].

Китайскими исследователями [4] было показано, что с ростом содержания этана в газовой смеси при образовании гидратов из 6%-ного раствора ТГФ равновесная кривая смещается влево, что также можно видеть на рис. 2 (точки □ и ○). Ими были получены данные для смесей метан + этан с содержанием последнего от 6,6 до 83,2%. На рис. 2 приведены данные только для смесей 93,4% CH_4 + 6,6% C_2H_6 и 71,6% CH_4 + 28,4% C_2H_6 . В данной работе нами были измерены равновесные условия разложения гидратов для смеси: 79,16% CH_4 , 12,07% C_2H_6 , 7,39% C_3H_8 , 0,93% *i*- C_4H_{10} , 0,45% *n*- C_4H_{10} . Исходя из содержания этана в использованной нами смеси, можно было предположить, что кривая трехфазного равновесия должна находиться между равновесными кривыми для смесей 93,4% CH_4 + 6,6% C_2H_6 и 71,6% CH_4 + 28,4% C_2H_6 . Однако выполненные нами измерения показали, что равновесная кривая для нашей смеси сильнее смещена вправо, что не в полной мере согласуется с результатами работы [4]. Несоответствие можно было бы объяснить наличием в смеси компонентов C_3-C_4 , однако размеры молекул данных компонентов позволяют им занимать только большие

Н-полости [$5^{12}6^4$] в кристаллической структуре гидрата КС-II, которые при гидратообразовании из стехиометрического водного раствора ТГФ вероятнее всего должны быть практически полностью заняты молекулами последнего. Таким образом, пропан и бутаны, скорее всего, не могут влиять на равновесные условия гидратообразования углеводородной смеси в присутствии 5% ТГФ, однако экспериментальные факты говорят об обратном. Для более полного понимания требуется проведение дополнительных спектроскопических исследований.

Экспериментально исследовано влияние ТГФ в диапазоне концентраций 0–10% мол. на трехфазное равновесие газ — жидкость — гидрат для газовой смеси 79,16% CH_4 , 12,07% C_2H_6 , 7,39% C_3H_8 , 0,93% *i*- C_4H_{10} , 0,45% *n*- C_4H_{10} . Установлено, что увеличение концентрации ТГФ в водном растворе от 0 до 5% мол. приводит к образованию более стабильных гидратов, характеризующихся более высокими температурами и более низкими давлениями диссоциации. Дальнейшее увеличение содержания ТГФ в растворе до 10% мол. не позволяет повысить стабильность гидратов. Полученные результаты согласуются с теоретическими данными о более высокой стабильности смешанных гидратов со стехиометрическим соотношением воды и ТГФ, равным 1 : 17, что соответствует 5,6% мол. концентрации эфира в водном растворе.

Более высокая стабильность гидратов углеводородов в присутствии ТГФ может быть использована для их получения в более мягких условиях в различных газогидратных технологиях, в том числе при разделении компонентов природного газа, их хранении и транспортировке в гидратном виде.

Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (Государственный контракт от 12 мая 2011 г. № 16.515.11.5045).

Литература

1. de Deugd R. M., Jager M. D. and de Swaan Arons J. Mixed Hydrates of Methane and Water-Soluble Hydrocarbons Modeling of Empirical Results // *AIChE Journal*. — 2001. — V. 47. — N. 3. — P. 693–704.

2. Qin Zhang, Guang-Jin Chen, Qiang Huang. Hydrate Formation Conditions of a Hydrogen + Methane Gas Mixture in Tetrahydrofuran + Water // J. Chem. Eng. Data. — 2005. — 50. — P. 234–236.
3. Ling-Wei Zhang, Qiang Huang, Chang-Yu Sun et al. Hydrate Formation Conditions of Methane + Ethylene + Tetrahydrofuran + Water Systems // J. Chem. Eng. Data. — 2006. — 51. — P. 419–422.
4. Chang-Yu Sun, Guang-Jin Chen, Ling-Wei Zhang. Hydrate phase equilibrium and structure for (methane + ethane + tetrahydrofuran + water) system // Chem, Thermodynamics. — 2010. — 42. — P. 1173–1179.
5. Семенов А. П., Викторов А. С., Волков А. С. и др. / Исследование влияния 2-бутоксигэтанол на ингибирующую способность высокомолекулярных соединений N-акрилоилпирролидина и N-виниллактамов в процессе образования газовых гидратов // Башкирский химический журнал — 2011. — Т. 18. — №4. — С. 18–25.
6. Семенов А. П., Викторов А. С., Волков А. С. и др. Экспериментальное изучение фазового равновесия смешанных гидратов углеводородов C₁–C₄ в присутствии тетрагидрофурана // Технологии нефти и газа. — 2011. -№6. — С. 22–27.
7. Jager M. D., de Deugd R. M., Peters C. J. et al. Experimental determination and modeling of structure II hydrates in mixtures of methane+water+1,4-dioxane // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — Vol. 165. — Is. 2. — P. 209–223.

A. P. Semenov, A. V. Savin, A. S. Viktorov, and P. A. Gushchin

Phase Hydrate Equilibrium in the System Hydrocarbon C₁–C₄ Gas Mixture – Water – Tetrahydrofuran

The influence of tetrahydrofuran on equilibrium conditions of hydrate dissociation was studied. Mixture, containing 79.16 % CH₄, 12.07 % C₂H₆, 7.39 % C₃H₈, 0.93 % i-C₄H₁₀, 0.45 % n-C₄H₁₀ was used for preparation of gas hydrates. Equilibrium conditions of hydrate dissociation were determined by isochoric method for concentration range of THF 0–10 mol. % in water solution. The maximum shift of the equilibrium conditions to the lower pressures and higher temperatures was observed at 5 mol. % THF concentration in water phase.

Key words: gas hydrates, equilibrium conditions of dissociation, tetrahydrofuran, C₁–C₄ gas mixture.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

Научно-практические аспекты получения битумно-эмульсионных мастик

Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов
Казанский федеральный (Приволжский) университет

Представляет интерес рассмотрение возможностей применения в качестве альтернативного сырья в производстве битумно-эмульсионных материалов остаточных битумов марки БНН 80/120, технология производства которых подразумевает существенное сокращение доли парафиновых углеводородов за счет выделения их в составе масляных фракций при вакуумировании тяжелых нефтяных остатков.

Ключевые слова: битумно-эмульсионные материалы, битумы остаточные, битумы окисленные, адгезионно-прочностные свойства, растворители, ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, деформативная способность.

Известно, что катионные водо-битумные эмульсии (ВБЭ) были разработаны еще в начале столетия, а их промышленное применение началось в 1953 г. По ряду объективных причин в России они все еще остаются относительно новым видом органического вяжущего материала [1–3]. В первую очередь это связано с особенностями химического состава, строения и природы сырья — тяжелых нефтяных остатков (ТНО), технологическими условиями процессов их переработки, направленных в основном на производство окисленных (преимущественно до 80% мас.), остаточных, а также компаундированных битумов дорожного и строительного назначения.

Следует отметить, что к основным достоинствам битумов как неотъемлемой части гидроизоляционного материала, в частности битумно-эмульсионных мастик (БЭМ), относят их высокие изолирующие свойства по отношению к водным средам, в виду того, что скорость диффузии воды в битуме составляет $0,83 \cdot 10^{-15} \dots 1,66 \cdot 10^{-15}$ кг·м/(с·н); а также дешевизну и практически неисчерпаемую отечественную сырьевую базу. Установлено [2, 3], что водопоглощение битумов зависит от их твердости, которое при контакте с водяным паром составляет 0,001–0,01% и при продолжительном выдерживании битума в воде не превышает 1–3% мас. В дополнение к основным достоинствам битума, БЭМ обладают существенными положительными отличиями, а именно гораздо меньшей вязкостью в температурном интервале от 0 до 100°C и более высокой степенью адгезии к различного рода минеральным и металлическим поверхностям. Важнейшим показателем качества БЭМ является скорость их распада, по значению которой эмульсии классифицируются как быстро-, средне- и медленнораспадающиеся: ЭБК-1, 2,

3, соответственно. Известно [2], что скорость распада БЭМ регулируется не только с помощью эмульгаторов, но и введением в дисперсионную среду стабилизаторов, а согласно современным научным изысканиям, полимеров с различным химическим строением и молекулярно-массовым распределением (ММР).

Необходимо отметить, что в современной России производство высококачественных БЭМ с приемлемой себестоимостью не распространено в должной степени, хотя все предпосылки к этому имеются.

В качестве сырья в производстве БЭМ, соответствующих современным нормам ISO и российских ГОСТов, должны применяться битумы, полученные из тяжелых нефтей нафтенароматического основания с минимальным содержанием высокомолекулярных *n*-парафинов таких как из Ярегского, Анастасьевского месторождений, а также из месторождений Венесуэлы и Атабаски, запасы которых во многом ограничены и труднодоступны. В связи с этим расширение сырьевой базы битумного производства за счет вовлечения ТНО смолисто-парафинового основания подтверждает актуальность проводимых нами исследований. Трудности в производстве изоляционных БЭМ, соответствующих требованиям ГОСТ 30693–2000, на основе окисленных ТНО парафинового основания связаны с тем, что защитные покрытия (Пк) из таких материалов при понижении температуры стеклования характеризуются повышенной степенью интенсивности нарастания внутренних напряжений δ_v в объеме БЭМ, в которой происходит увеличение интенсивности роста прочности δ_p , поэтому наступает преждевременное самопроизвольное разрушение в процессе окислительной деструкции, то есть в условиях их эксплуатации. Это объясняется тем, что при температурах выше точки

стеклования в битуме развиваются высокоэластические и пластические деформации, и внутренние напряжения легко релаксируют, поэтому их величина мала. С понижением температуры стеклования жесткость битума резко возрастает, релаксационные процессы затормаживаются, и внутренние напряжения существенно увеличиваются. Таким образом, представляет интерес рассмотрение возможностей применения в качестве альтернативного сырья в производстве БЭМ остаточных битумов марки БНН 80/120, технология производства которых подразумевает существенное сокращение доли парафинов за счет выделения их в составе масляных фракций при вакуумировании ТНО. Это в свою очередь позволит более эффективно подойти к вопросу увеличения упруго-деформационной и адгезионно-прочностной устойчивости битумных материалов, которую также можно обеспечить модификацией битумов с помощью полимеров за счет снижения в первую очередь внутренних напряжений и увеличения релаксационной способности БЭМ к внешним воздействиям.

Ранними исследованиями обнаружено, что добавки полимеров, особенно каучуков, позволяют снизить температуру хрупкости и одновременно увеличить теплостойкость битумов. В настоящее время имеются многолетние наблюдения различного рода Пк с участием полимеров с различным ММР. Общим для них является длительный период эксплуатации. Наряду с этими свойствами улучшаются, как правило, деформативная способность во всем интервале эксплуатационных температур, водостойкость, а также комплекс адгезионно-прочностных свойств.

Согласно вышеизложенному отметим, что традиционно в роли основных компонентов БЭМ выступают: нефтяной битум, вода, наполнитель, растворитель. Введение, а именно физико-химическое совмещение, полимеров и каучуков с битумами для получения БЭМ ограничено в силу ряда причин, одним из которых является невысокая эмульгирующая способность битум-полимерных материалов (БПМ). Это связано с тем, что в качестве битумной составляющей используют в промышленности в основном высокоокисленные аналоги марки БН 70/30 с температурами размягчения в пределах 70–80°C, соответствующие ГОСТ 6617–76 «Битумы нефтяные строительные». Такие битумы содержат дисперсионную среду, изменять свойства которой добавками полимеров трудно ввиду их количественных и качественных характеристик. Таким образом, влияние полимерного компо-

нента на свойства битума находится в прямо пропорциональной зависимости от содержания в битуме масляной фракции. С этой точки зрения целесообразно применение в производстве БЭМ битумов с более низкой температурой размягчения. В связи с этим уделено внимание следующим маркам нефтяных битумов: БНД 90/130, производимому на ЕНПУ НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» по ГОСТ 22245–90, и неокисленному марки БНН 80/120 Нижнекамского НПЗ по ТУ 0256-097-00151807–97.

Физико-химические свойства и групповой углеводородный состав исследуемых битумов, определенный адсорбционным методом по методике ВНИИ НП с учетом требований СоюзДорНИИ представлены в табл. 1. На основании представленных данных можно заключить, что компонентный состав битума марки БНН 80/120 физико-химически структурирован, то есть степень внутримолекулярных взаимодействий его углеводородных компонентов более выражена. Подтверждением этому служит тот факт, что значения пенетрации существенно ниже, а растяжимость выше, при этом температура хрупкости ниже, а температура вспышки выше по сравнению с аналогом битума марки БНД 90/130. Это свидетельствует о том, что у битума марки БНН 80/120 упруго-деформационная способность выше, чем у битума марки 90/130. Однако следует учитывать, что представленные образцы не соответствуют нормативам по показателю сцепляемости битума, так как битум марки БНД 90/130 характеризуется высоким содержанием нормальных высокомолекулярных парафинов (согласно данным ЕНПУ — более 4% мас.), а битум марки БНН 80/120 характеризуется высокой степенью межмолекулярного взаимодействия (ММВ), приводящего к снижению его адгезионной способности.

В связи этим становится необходимым исследовать взаимосвязь физико-химической природы сырья, способов его модификации и свойств, как продуктов окисления, так и конечных материалов, то есть БЭМ. Таким образом, необходимо использовать такие методы исследований, которые, учитывая сложность химического состава сырья, способны прогнозировать его реакционную способность и характеристики конечного продукта. К подобного рода методам исследования относим в первую очередь спектрометрические методы анализа.

С целью выявления различия в структуре рассматриваемых битумов нами был использован метод ИК-спектроскопии (рис. 1). Для их характеристики определены спектральные

Табл. 1. Характеристика дорожных вязких битумов, принятых для исследований

Показатели	ГОСТ 22245-90 БНД 90/130	Образец БНД 90/130	ТУ 0256-097-00151807-97 БНН 80/120	Образец БНН 80/120
Глубина проникания иглы $\times 0,1$ мм				
при 25°C	91–130	119,6	80–120	81,0
при 0°C	28	50,4		40,5
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	Не ниже 43	43,3	Не ниже 43	43,0
Растяжимость, см				
при 25°C	Не менее 65	91,7	100,0	100,0
при 0°C	Не менее 4	11,0		20,5
Температура, °C				
хрупкости	Не выше –17	–23,2	–	–12,9
вспышки	Не ниже 230	234	Не ниже 220	240,0
Сцепление с песком выдерживает по контрольному образцу	–	№3	№2	№3
Групповой химический состав, % мас.				
масла	–	39,46	–	36,71
смолы бензолные	–	31,96	–	37,71
смолы спирто-бензолные	–	13,19	–	14,82
асфальтены	–	15,39	–	10,76
(смолы+асфальтены)/масла	–	1,53	–	1,72
смолы/асфальтены	–	2,93	–	4,88

коэффициенты. Спектры сняты в пленке на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Perkin-Elmer Ltd». В качестве основной (реперной) принята полоса 1460 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям CH_2 -групп в открытых парафиновых цепях и нафтенах, считающаяся своеобразной мерой органического вещества. Спектральные коэффициенты, отражающие относительные характеристики состава и строения компонентов битумов, определяли как отношение оптической полосы, характеризующей какую-либо функциональную группу, к оптической плотности реперной полосы. На основе полос поглощения определены содержания групп: 720 см^{-1} — метиленовые группы (CH_2), 1380 см^{-1} — метильные группы (CH_3), разветвленность как соотношение CH_3/CH_2 , двойные связи ароматического кольца ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1030 см^{-1} сульфоксидные группы (SO) и 1700 см^{-1} — карбонильные группы (CO). Конденсированность асфальтенов определялась отношением оптических плотностей $D_{1600}/(D_{820} + D_{880})$, исходя из того, что чем больше незамещенных C–H-связей, тем менее конденсированы ароматические структуры, и наоборот. Окисленность асфальтенов определялась отношением оптических плотностей D_{1700}/D_{1600} . Результаты представлены в табл. 2.

В спектрах асфальтенов (рис. 1, з) полоса 1600 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C=C-связей ароматического кольца и

является аналитическим признаком замещенной ароматики. В их спектрах содержится три полосы поглощения валентных колебаний C–H-связей в замещенных в различных положениях ароматических кольцах: $880\text{--}870$, $820\text{--}810$ и 750 см^{-1} . Последняя полоса перекрывается полосой 720 см^{-1} CH_2 -групп, поэтому она не учитывалась. Конденсированность асфальтенов определяли как соотношение оптических плотностей $D_{1600}/(D_{820} + D_{880})$, исходя из того, что чем больше незамещенных C–H-связей, тем менее конденсированы ароматические структуры, и наоборот. Из данных табл. 2 следует, что содержание структурных групп в нефтяных битумах БНД 90/130 и БНН 80/120 различно. Так соединения битума БНД 90/130 более конденсированы, содержат большее количество метиленовых CH_2 групп, чем БНН 80/120, что подтверждается отношением групп CH_2/CH_3 . Вместе с этим масла и бензолные смолы битума БНН 80/120 более конденсированы у при одинаковой конденсированности асфальтенов обоих битумов.

Вместе с этим знания в области структурно-динамических параметров состояний термодинамической стабильности смолисто-асфальтеновых веществ в нефтяных дисперсных системах (НДС) исследуемых битумов позволят их охарактеризовать «экспресс анализом». Использование данных импульсной ЯМР-релаксометрии исходных состояний нефтяных систем позволит

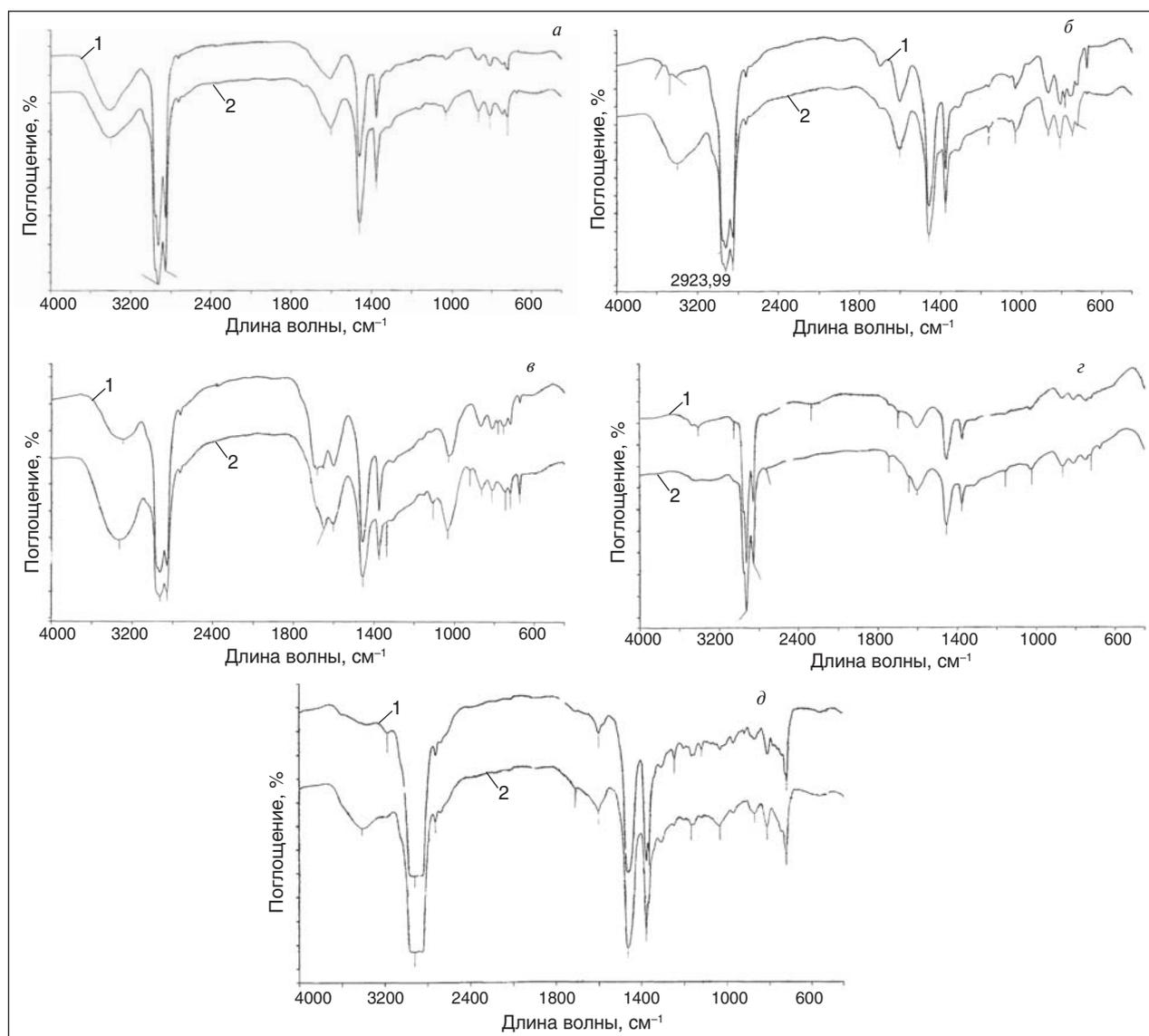


Рис. 1. ИК-спектры битумов (а) БНД 90/130 (линия 1) и БНН 80/120 (линия 2) и их компонентов: б — бензолные смолы; в — спирто-бензолные смолы; г — асфальтены; д — масла

выдвинуть теоретически обоснованные предположения физико-химической, термодинамической активности НДС при изменении их дисперсного состава, то есть в случае переработки ТНО активированием мальтенов добавками полимеров или различного рода наполнителями. Этот метод привлекает сегодня не только физиков и химиков, но и специалистов в области технологии, что обусловлено в первую очередь практической значимостью данных об импульсном ЯМР, процессы которой зависят от многих физико-химических свойств исследуемой системы и превосходно иллюстрируют динамические явления на молекулярном уровне.

При описании результатов анализа битумов с помощью импульсного ЯМР использовали мо-

дель, в которой магнитные моменты, или спины, отдельных ядер составляют в своей совокупности спиновую систему данного вещества. Спиновая система имеет температуру, в общем случае отличающуюся от температуры ее окружения (решетки) или температуры этого вещества. Такая модель позволяет рассматривать два не зависящих друг от друга процесса: обмен энергией внутри спиновой системы (спин-спиновая релаксация) и обмен энергией между спиновой системой и решеткой (спин-решеточная релаксация). Первый процесс обеспечивает восстановление нарушенного каким-либо образом термодинамического равновесия внутри спиновой системы, тогда как второй процесс — восстановление термодинамического равновесия между спиновой

Табл. 2. Характеристика дорожных вязких битумов, принятых для исследований

Марка битума	Содержание структурных групп*, а.е.							
	CH ₂	CH ₃	CH+CH ₃	CH ₂ /CH ₃	SO	CO ₂	CO ₃	Конденсированность
Битумы								
БНД 90/130	0,6	2,4	3,0	4,0	0,3	–	–	1,4
БНН 80/120	0,5	2,5	3,0	5,0	0,5	–	–	1,0
Масла								
БНД 90/130	2,9	11,6	14,5	4,0	1,5	0,4	–	0,38
БНН 80/120	2,2	8,8	11,0	4,0	1,2	0,4	–	0,55
Бензольные смолы								
БНД 90/130	0,6	2,6	3,2	4,3	0,7	0,3	–	0,56
БНН 80/120	0,5	2,3	2,8	4,6	0,7	0,3	–	0,75
Спирто-бензольные смолы								
БНД 90/130	0,4	1,9	2,3	4,8	0,8	–	–	2,0
БНН 80/120	0,3	1,6	1,8	5,3	1,0	–	–	2,0
Асфальтены								
БНД 90/130	0,3	1,5	1,8	5,0	0,5		0,3	2,0
БНН 80/120	0,2	1,5	1,7	7,5	0,5		0,2	2,0

* Относительно C=C_{аром} 1600 см⁻¹.

системой и решеткой. Каждый из этих процессов протекает во времени с некоторой определенной скоростью и характеризуется своей постоянной — временем спин-спиновой релаксации T_2 , а также временем спин-решеточной релаксации T_1 . Обратные величины этих времен являются мерой скорости соответствующей релаксации, причем всегда $T_2 > T_1$ [4].

В качестве исходного сырья процесса окисления исследовались структурно-динамические состояния ТНО при различных температурных режимах. Для анализа битумов использовались следующие режимы измерений: период запуска $T = 500$ мс — 2 с, интервал между 90 и 180° импульсами $N = 5–1000$, число накоплений $n = 3–50$. Время анализа не превышало 3 мин. Измерения времен спин-спиновой релаксации T_{2i} производились с использованием методики Кара — Парселла — Мейбум — Гилла. Во всех образцах была обнаружена полиэкспоненциальность огибающих сигналов спин-эхо, разделяющаяся в основном на три времени спин-спиновой релаксации. В процессе исследований образцы нефтяных битумов делились на фазы «а», «в» и «с», как это указывалось выше, с временами спин-спиновой релаксации T_{2a} , T_{2b} и T_{2c} и протонной населенностью P_a , P_b и P_c , в зависимости от подвижности в них протонов водорода, при этом погрешность амплитудных измерений не превышала 2%.

Измеряемый интервал температур, при которых производились исследования, выбран неслучайно. В интервале температур 120–160°C

осуществляются основные технологические операции с битумами. Характерно, что времена релаксации фаз в окисленном битуме выше по сравнению с неокисленным битумом. С изменением температуры в интервале 120–160°C населенность протонов фазы «с» остаются почти без изменения как для битума марки БНД 90/130, так и для БНН 80/120.

С увеличением температуры населенность протонов фазы «b» уменьшается, а населенность протонов фазы «а» увеличивается. Таким образом, с увеличением температуры от 120 до 160°C подвижность высокомолекулярных компонентов фазы «с» увеличивается, что характеризуется увеличением времени T_{2c} . По всей видимости, этого недостаточно для выхода асфальтенов из «клетки», «out of setu», то есть структура асфальтеновой части нефтяных битумов обладает деформативной устойчивостью.

Между молекулами масел и смол, характеризующихся фазами «а» и «b», наблюдается более высокий диффузионный фактор. Из приведенных данных следует, что фазовое равновесие компонентов битума БНН 80/120 более чувствительно к изменению температуры, чем у битума БНД 90/130 (рис. 2–4).

При разработке научно-практических подходов к производству качественных БЭМ, соответствующих ГОСТ 30693–2000, необходимо учитывать, что после распада БЭМ на поверхности подложки на водную и битумсодержащую часть важным обстоятельством становится регулирование адгезионно-прочностных и упруго-

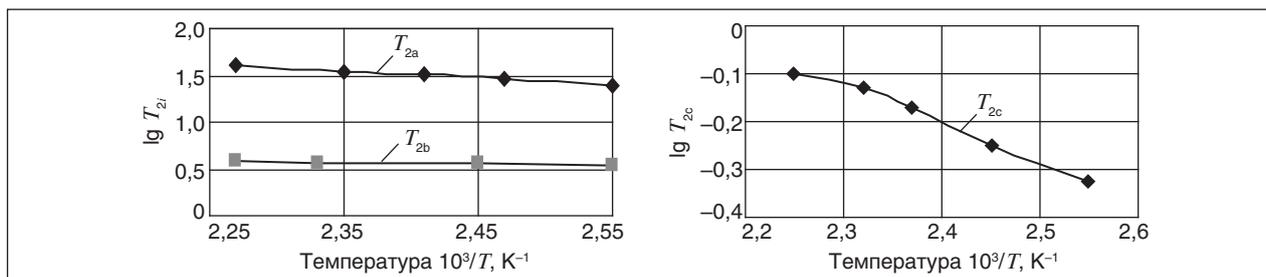


Рис. 2. Термограммы зависимостей времен спин-решеточной релаксации (T_2) фаз а, б (а) и с (б) для битума марки БНД 90/130, представляющие собой характеристическое кооперативное поведение группового химического состава битумов: масел, смол и асфальтенов

деформационных характеристик с помощью высокомолекулярных соединений.

Представления о физическом характере взаимодействия между компонентами наполненных БПМ способствовало созданию теории их совмещения. В связи с этим предлагается использовать параметр растворимости Хильдебранта для прогнозирования процесса растворения или совмещения полимеров с битумом. Параметр растворимости определяется по внутренним теплотам испарения в МДж/м³. Если теплоты испарения приблизительно равны, то взаимодействие между молекулами этих веществ близки и не будут расслаиваться (истинный раствор). Учитывая, что полимеры и битумы нелетучи и обладают высокой вязкостью, параметр их растворимости принимается равным параметру растворимости жидкости, которая является для них лучшим растворителем. Если известна структурная формула соединения, то широко используют

для определения параметра растворимости расчетный метод Смолла, основанный на аддитивности сил сцепления отдельных групп атомов и радикалов. В ряде работ японские исследователи приводят параметры растворимости как битума в целом (17,4 (МДж/м³)^{0,5}), так и входящих в него компонентов: насыщенных мальтенов (14,3 (МДж/м³)^{0,5}); ароматических мальтенов (18 (МДж/м³)^{0,5}); асфальтенов (20 (МДж/м³)^{0,5}). В связи с этим приведены результаты исследований модификации битумов, различными сополимерами, а именно синтетическим каучуком этиленпропиленовым тройным (СКЭПТ) и бутадиеновым, некоторые физико-химические свойства которых приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что полимеры близки по свойствам к друг другу и обладают свойствами, желательными для битумов, используемых для кровельного покрытия, а именно: повышенной эластичностью, гибкостью, гидроизоляционными

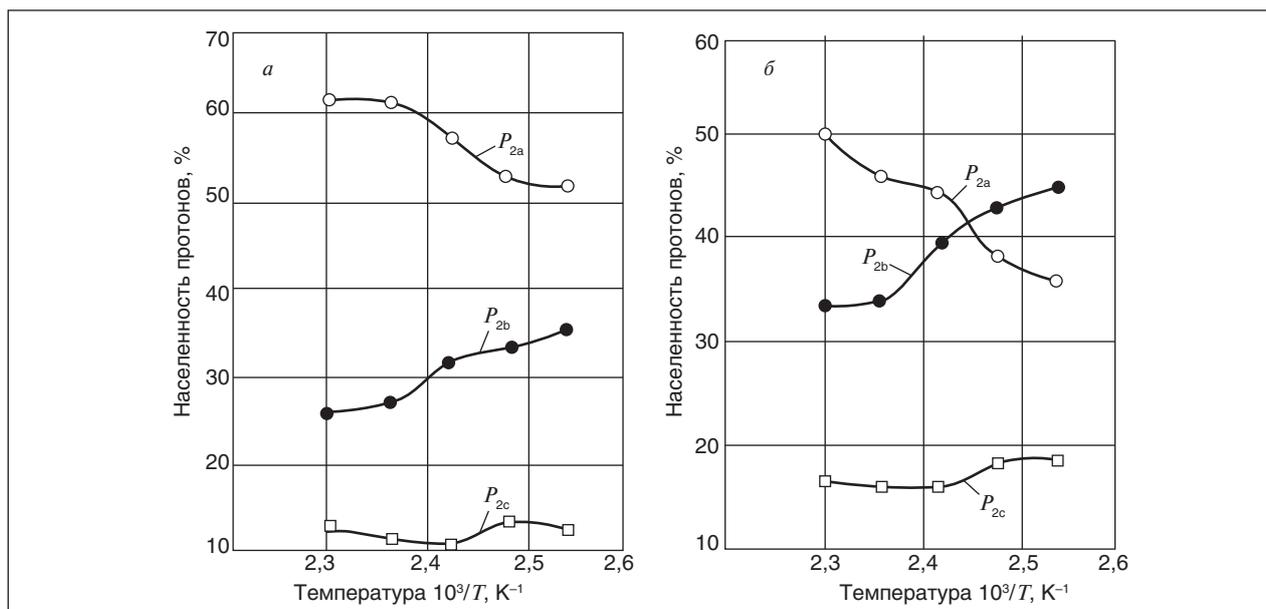


Рис. 3. Термограммы зависимостей времен населенностей протонов (P_2) фаз а, б и с для битумов: окисленного марки БНД 90/130 (а) и неокисленного марки БНД 80/120 (б)

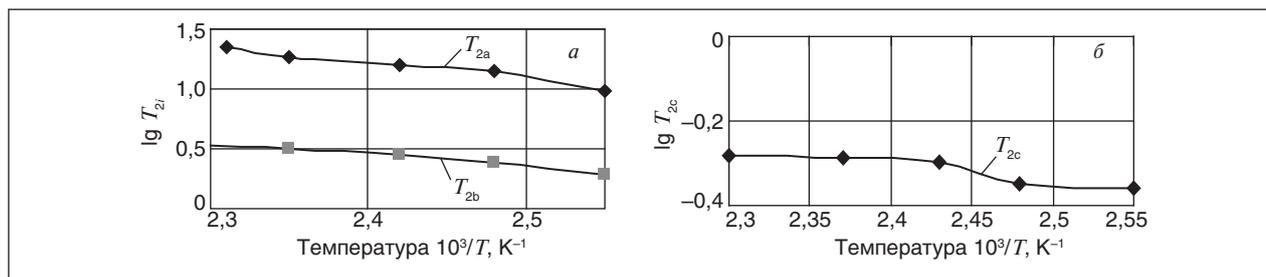


Рис. 4. Термограммы зависимостей времен спин-решеточной релаксации (T_2) фаз а, в (а) и с (б) для битума неокисленного марки БНН 80/120

свойствами и стойкостью к атмосферным воздействиям. Кроме того, учитывалось региональное преимущество данных продуктов.

При модификации битума полимерными добавками основной задачей является эффективная гомогенизация битума с полимером с участием растворителей, промотеров процесса растворения и физико-химической диффузии дисперсий битума и полимера. Неоднородность композиции является причиной отсутствия эластичности. Растворителями являются компоненты, обладающие приемлемыми значениями температур вспышки, способные обеспечить приготовление БПМ при температурах 120–140°C. В качестве растворяющих сред для каучуков используются разработанные нефтехимические сольвенты, вводимые в стехиометрических соотношениях. Разработанные составы клеящих полимерных дисперсий для дорожных мастик могут применяться непосредственно в их составе и самостоятельно в составе нефтяных битумов в роли адгезионных присадок.

В роли наполнителей БЭМ выступили такие продукты, как негашеная известь и асбест, где известь выполняет функцию, как наполнителя, так и пигментационной добавки. Асбест, помимо высокой прочности, обладает уникальным сочетанием таких свойств как низкой теплопроводностью (0,35–0,41 Вт/(м·К), устойчивостью к повышенным температурам, то есть нагрев до

400–500°C не вызывает в асбесте деструктивных процессов, а также высоким коэффициентом трения, на примере стали — 0,8. Показателем, определяющим качественные характеристики БЭМ, является длина волокон асбеста; таким образом, она выступает основным признаком, по которому асбест классифицируется.

Процесс приготовления БЭМ характеризуется в основном: приготовлением БПМ, суспензии и получением готового продукта путем эмульгирования БПМ. Приготовление БПМ производится в следующей последовательности: 1) приготовление гомогенных полимерных систем в заданных стехиометрических соотношениях компонентов, распределение полимера в растворителе; 2) стадия набухания дисперсий полимера в растворителе; 3) интенсивное перемешивание при соответствующих температурах, учитывая термостабильность полимера и растворителя; 4) совмещение полимерной системы с битумом при интенсивном перемешивании, исключая деструкцию компонентов.

Процессы эмульгирования БПМ в лабораторных условиях проводились непосредственно с участием асбеста, извести и воды при температуре 70°C на битумно-эмульсионной машине ЛЭМ-1.

Табл. 3. Физико-химические свойства каучуков

Свойства	Наименование каучука	
	СКЭПТ	Бутадиеновый каучук
Относительное удлинение при разрыве, %, не более	400	400–450
Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	0,3
Условная прочность при растяжении МПа при 100°C	18,6	21,3
Коэффициент морозостойкости при –45°C	0,8	0,75

Табл. 4. Физико-химические свойства растворителей

Показатели	Растворитель 1	Растворитель 2
Массовая доля воды, %	0,01	0,1
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Темно-коричневая жидкость
Температура застывания, °С, не выше	–45	–60
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	100	90
Вязкость кинематическая при 20°C, сСт, не более	8,0	6,0

Табл. 5. Анализ некоторых образцов БЭМ

Эксплуатационные характеристики	Образцы приготовленных мастик			
	1	2	3	4
Теплостойкость в течение 5 ч, °С	55	60	64	56
Водонепроницаемость	Абсолютная			
Водопоглощение в течение 24 ч, %	0,03	0,02	0,03	0,04
Гибкость при температуре –15...–20°С на стержне диаметром 25 мм	Выдерживают			
Температура хрупкости исходного БПВ, °С	–25			
Температура размягчения покровного состава, °С	64	68	63	65
Адгезия (сцепляемость с поверхностью применяемой основы)	1	1	1	1

Результаты проведенных исследований образцов БЭМ, приготовленных в различных соотношениях представлены в табл. 4. Из ранее проведенных работ известно, что для увеличения срока службы кровельного материала необходимо протекание процессов структурирования молекул полимера в матрице битума, то есть инициирование высокомолекулярного соединения (ВМС), так как в противном случае при совмещении ВМС с битумом в динамике протекают процессы окислительной деструкции или

старения. Анализ некоторых БЭМ с его участием показан в табл. 5.

По своим свойствам разработанные композиционные материалы, как правило, превосходят средние или суммарные свойства отдельных компонентов, то есть обнаруживается синергетический эффект. В результате проведенных исследований разработаны составы универсальных БЭМ для дорожного и гражданского строительства, в том числе превосходящие требования ГОСТ 30693–2000.

Литература

1. Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А., Ганиева Т. Ф. Производство нефтяных битумов: учебное пособие. — Казань: Изд-во КГТУ, 2010. — 116 с.
2. Кемалов А. Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе. Дисс. докт. техн. наук. Казань.: КГТУ, 2005. — 354 с.
3. Кемалов Р. А. Модифицированные битумы и лакокрасочные материалы на их основе. Автореферат дисс. канд. тех. наук. — М., 2003. — 186 с.
4. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. — М.: Наука, 1979. — 236 с.

R. A. Kemalov and A. F. Kemalov

Scientific-Practical Aspects of Bituminous Emulsion Pastes Production

The article considers the possibility of alternative feedstock (residual bitumen grade BNN 80/120) utilization in the process of bituminous emulsion materials production. The residual bitumen production technology implies a significant reduction of paraffinic hydrocarbons content in bitumen. This becomes possible by paraffinic hydrocarbons recovery with lube fractions at the process of heavy petroleum residue vacuum stripping.

Key words: bitumen emulsion materials, residual bitumen, oxidized bitumen, adhesion, mechanical properties, solvents, FTIR spectroscopy, NMR spectroscopy, deformation capacity.

Некоторые технологические особенности методов по удалению и предотвращению солеотложений и оценка их технологической эффективности

Р. Р. Кадыров, Э. Р. Хамидуллина, А. С. Жиркеев,
А. К. Сахапова, Д. К. Хасанова
ТатНИПИнефть, ООО «Наука»

В статье отражена проблема солеотложений, рассмотрены перспективы применения новых способов борьбы с ними, разработана оценочная методика по определению успешности технологий по удалению солей химическими методами.

Ключевые слова: солеотложения, эксплуатационная колонна, замкнутый цикл промывки, капиллярный рукав, методика.

Для скважин ОАО «Татнефть» характерны отложения карбонатных и сульфатных солей: кальцита, гипса и барита. Структура минеральных осадков на стенках подземного оборудования и их наиболее интенсивное выпадение в зависимости от геологических характеристик продуктивных отложений отражены в табл. 1, составленной на основании многочисленных исследований [1].

При эксплуатации с низким забойным давлением (ниже давления насыщения) возможно выделение кальцита и гипса в призабойной зоне еще на подходе к стволу скважины, там, где начинается процесс выделения газа и снижается содержание растворенного углекислого газа в водной фазе. Такой же процесс происходит при подъеме скважинной продукции вдоль эксплуатационной колонны. Выделяющиеся из жидкости пузырьки газа возникают не в объеме жидкости, а на поверхности эксплуатационной колонны, что создает благоприятные условия для зарождения микрокристаллов солей. Поверхность образующихся микрокристаллов гидрофобна, благодаря чему они интенсивно прилипают друг другу и к поверхности колонны. В зоне работающего погружного электродвигателя (ЭЦН) происходит нагрев скважинного флюида. С ростом температуры снижается растворимость карбоната

кальция и сульфата кальция, что приводит к отложению кальцита и гипса на поверхности насосного оборудования.

К выпадению солей приводят и смешение несовместимых вод, фильтрующихся через различные пропластки продуктивного горизонта, а также перетоки в скважине, связанные с разрушением цементного кольца.

В период с 2007 по 2012 гг. на объектах ОАО «Татнефть» проведено более 1070 ремонтных операций, связанных с удалением минеральных осадков (рис. 1), причем основная часть работ была проделана в НГДУ «Лениногорскнефть» и НГДУ «Джалильнефть». Стоит отметить, что в среднем межремонтный период работы скважин не превышает 20 месяцев, несмотря на то, что в целом количество выполняемых работ на объектах ОАО «Татнефть» сокращается (рис. 2).

На рис. 3 представлено распределение объема ремонтных работ, связанных с удалением солеотложений, из которого следует, что основная часть работ связана с насосным оборудованием.

Подъем насосного оборудования, его замена — трудоемкая и затратная операция, поэтому перспективными направлениями являются ингибиторные способы защиты скважин и оборудования от солеотложений. В настоящее время разра-

Табл. 1. Характеристика минеральных осадков на стенках подземного оборудования

Вид осадка	Физическое состояние отложения	Горизонт
Кальцит CaCO_3	Плотный тонкокристаллический	Терригенный девон
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Плотный мелкокристаллический; Плотный крупнокристаллический (кристаллы расположены перпендикулярно к поверхности оборудования); Рыхлый крупнокристаллический (кристаллы расположены параллельно к поверхности оборудования)	Залежи нижнего и среднего карбона
Барит BaSO_4	Плотный, прочный (при смешивании вод одного и того же горизонта); Рыхлый (при смешивании вод разных горизонтов)	Терригенный девон

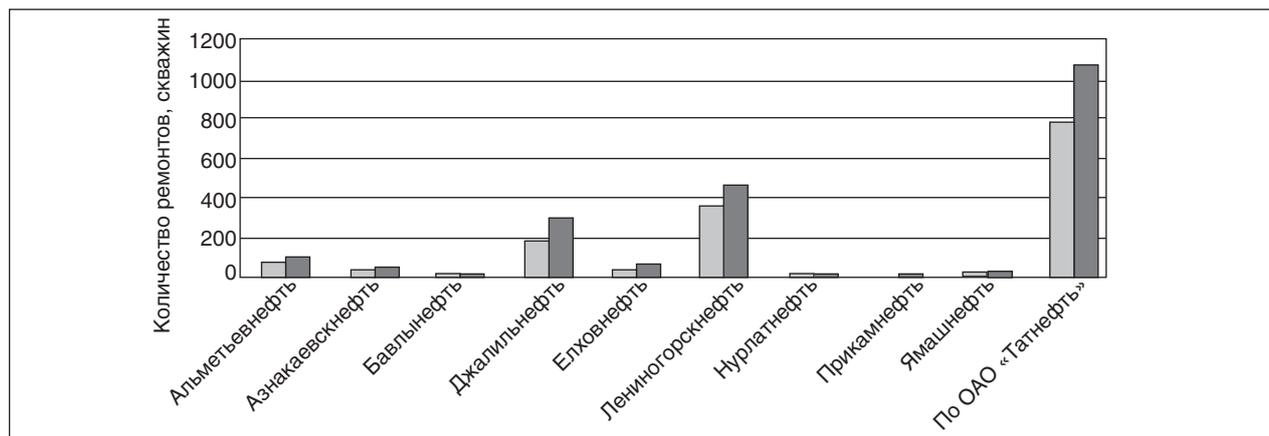


Рис. 1. Распределение количества ремонтов по удалению солеотложений на объектах ОАО «Татнефть» с 2007 по 2012 гг.

бываются ингибиторы комплексного действия, которые применяются для ингибирования как солеотложений, так и асфальтосмолопарафиновое отложение (АСПО) [2]. В основном применяют фосфорсодержащие реагенты как в твердой, так и в жидкой товарной форме. Как правило, это производные органических фосфатов: эфиры фосфорной кислоты, фосфонаты, аминофосфонаты. Их отличает относительная дешевизна и меньшая эффективная дозировка. На объектах ОАО «Татнефть» в основном применяют следующие ингибиторы солеотложений: СНПХ-5312, СНПХ-5313, СНПХ-5314 и ФОКС-03.

Надежным методом считается дозированная подача ингибитора в скважину (систему), но это требует постоянного контроля и обслуживания дозирующих насосов и устройств. Распространение получил метод периодической подачи ингибитора в затрубное пространство скважины, однако он не всегда эффективен, так как при низких динамических уровнях реагент быстро уносится потоком жидкости.

Особое внимание при разработке глубинных дозаторов уделяется качеству доставки химического реагента в заданный интервал скважины при ее эксплуатации. Одним из таких техниче-

ских решений является применение всевозможных капиллярных рукавов — плоских, круглых, в различных видах оболочек. Данные устройства изготавливаются из полиэтилена высокой плотности, термически устойчивого при температуре свыше 50°C. Длина капиллярных рукавов может достигать до 3600 м, что обуславливает удобство их применения при спуске в заданный интервал.

В том случае, когда невозможно предотвратить выпадение солей, мероприятия по их удалению должны быть быстрыми и эффективными и не должны оказывать негативного влияния на пласт и внутрискважинное оборудование. Методы удаления отложения солей из скважин в основном подразделяются на механические и химические. Сущность механических методов удаления отложений заключается в проведении очисток стенок скважин путем разбуривания мощных солевых пробок, как, например, барита (данный вид отложений в скважинных условиях не поддается химическому способу удаления), либо путем проработки колонны расширителем, скребками с последующим шаблонированием. Но механические методы очистки — дорогостоящие, поэтому при условии сохранения про-

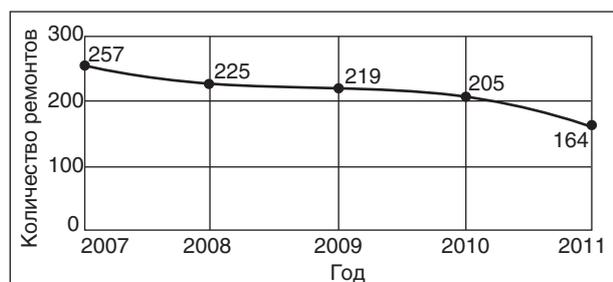


Рис. 2. Динамика проведения ремонтов на объектах ОАО «Татнефть» в период с 2007 по 2012 гг.

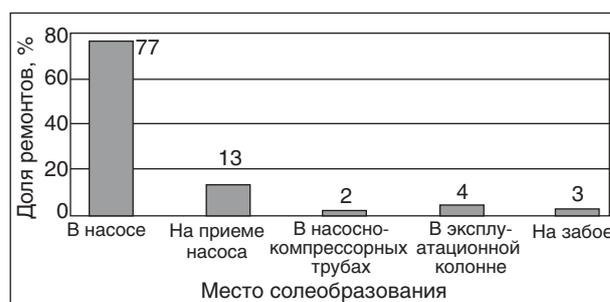


Рис. 3. Распределение объема работ по удалению солеотложений в скважине

Табл. 2. Результаты работ по очистке эксплуатационных колонн от отложений солей

Номер скважины, НГДУ	Дата ремонта	Отложения	Диаметр эксплуатационной колонны, мм	Проходное сечение эксплуатационной колонны, мм	Успешность	Реагент обработки	Рекомендуемая технология солеудаления
1365 Елховнефть	06.10.11–30.10.11	Кальцит	146 /130	92	+	HCl	Химическая
7867 Джалиль-нефть	02.10.10–14.10.10	Кальцит	146/132	51	–	HCl	Разбуривание
11825 Джалиль-нефть	24.11.10–07.12.10	Кальцит	146/132	51	+	HCl	Разбуривание
7528 Ямашнефть	28.06.11–04.07.11	Гипс	168/153	119	-	NaOH	Химическая
1505 Елховнефть	20.07.11–04.08.11	Гипс	146/130	58	+	NaOH	Химическая
7420 Ямашнефть	29.06.11–04.07.11	Гипс	146/129	81	+	NaOH	Химическая

хождения инструмента (пера, шаблона, печати) до забоя распространение получили химические методы удаления солей.

Одним из широкоприменяемых и эффективных способов доставки химического реагента непосредственно в саму структуру солевого осадка является способ, включающий в себя прямую и обратную промывку с обеспечением циркуляции жидкости по замкнутому циклу: емкость — насосный агрегат — скважина — емкость по РД-53.39.0-520–2007, разработанному институтом «ТатНИПИнефть». На основе опыта работы многочисленных исследователей установлено: для удаления гипсовых отложений со стенок эксплуатационной колонны необходима установка в интервале отложений ванны из водного раствора каустической соды 20%-ной концентрации в количестве 0,5 объема эксплуатационной колонны с последующей промывкой скважины этим же раствором; для удаления карбонатных отложений — промывка водным раствором ингибированной соляной кислоты 10–12%-ной концентрации в количестве 0,5 объема эксплуатационной колонны. Установление состава отложений и выбор типа жидкости для их удаления производится либо по результатам анализа предыдущих мероприятий по удалению солей, либо на основе химического анализа проб солей, отобранных из скважины [3].

В 2011 г. были проведены опытные работы по очистке эксплуатационных колонн от отложений солей в 6 скважинах ОАО «Татнефть». Результаты работ представлены в табл. 2.

При этом выявлены следующие особенности. Так, при работе на скважине 1365 (Ново-Елховское месторождение, Акташская площадь) при подготовке удаления кальцита в эксплуатационной колонне в интервале 1521–1576 м выя-

вили нарушение: поглощение рабочих растворов при химической обработке. Приемистость составила 313 м³/сут. при давлении 7,5 МПа. Поэтому установка солянокислотной ванны или промывка раствором кислоты была невозможна, так как кислота уходила в пласт, поэтому было принято решение по закачке водонабухающего полимера (ВНП). После закачивания ВНП эксплуатационная колонна была герметична при давлении 9 МПа. После чего провели солянокислотную обработку эксплуатационной колонны — и процесс солеудаления был успешно завершен.

При удалении гипса раствором каустической соды (20%-ной концентрации и плотностью 1219 кг/м³) неизбежное попадание щелочи в продуктивный коллектор могло привести к существенному падению продуктивности скважины, поскольку наличие хлорида кальция в пластовом флюиде приведет к образованию в порах и каналах пласта нерастворимого гидрата окиси кальция. Поэтому была выдана рекомендация о необходимости первоначальной смены скважинной жидкости на пресную воду и только после этого начинать промывку раствором щелочи.

Нами была предпринята попытка по разработке несложных методов оценки для подбора технологий и определения эффективности проведенных работ. Для этого необходимо было определить сужение диаметра эксплуатационной колонны вследствие отложения солей. Исходные данные для расчета представлены на рис. 4. На рисунке изображен один из вариантов распределения соли на стенках эксплуатационной колонны между насосом и интервалом перфорации, где r_1 — внутренний радиус чистой эксплуатационной колонны; r_2 — усредненный радиус проходного сечения эксплуатационной колонны после от-

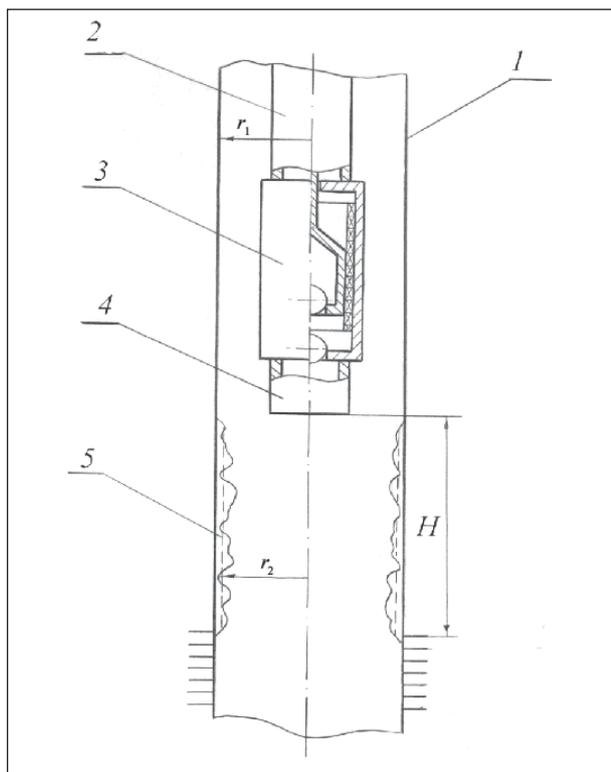


Рис. 4. Солеотложение в эксплуатационной колонне: 1 — эксплуатационная колонна; 2 — колонна насосно-компрессорных труб; 3 — насос; 4 — хвостовик насоса; 5 — солеотложения

ложившейся соли; H — расстояние от конца хвостовика насоса до интервала перфорации.

Пусть v_1 — скорость, с которой движется скважинная жидкость по эксплуатационной колонне к насосу. Тогда объем жидкости, проникающей по чистой колонне, равен:

$$Q_1 = \pi r_1^2 \cdot v_1 \quad (1)$$

Объем жидкости, протекающей по сечению колонны с солеотложениями:

$$Q_2 = \pi r_2^2 \cdot v_2 \quad (2)$$

Ввиду того, что насос в обоих случаях работает в одном режиме, $v_1 = v_2$. Q_1 и Q_2 определяются по графикам динамики добычи в зависимости от времени (рис. 5). Q_1 выбирается на участке кривой, соответствующей максимальному стабильному отбору жидкости до КРС. На этом участке предполагается отсутствие соли на колонне.

Поделив равенство (1) на (2) получим:

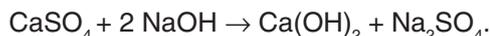
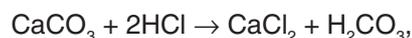
$$r_2 = r_1 \sqrt{\frac{Q_2}{Q_1}} \quad (3)$$

Значения Q_2 и Q_1 находим по графикам, представленным на рис. 5. В случае если $r_2 >$

$r_{\text{долота}}$, то проводим удаление солеотложения химическим методом, а в случае $r_2 < r_{\text{долота}}$, проводим разбуривание.

Оценку эффективности химического способа удаления солеотложений можно провести по графикам динамики добычи жидкости, сравнив количество добываемой жидкости до и после удаления солевого осадка. Проанализируем кривую для скважины 7420: на стабильном участке кривой АВ добыча жидкости до солеудаления составляет 23 м³/сут., после проведения ремонта на участке CD — около 17 м³/сут., то есть уровень добычи жидкости достиг 74% от первоначального. Таким образом, обработку скважины можно считать успешной. За критерий успешности можно принять такую скважину, добыча жидкости из которой составит не менее 20% от первоначального уровня, поскольку такие значения добычи жидкости перекрывают все ошибки измерений. Исходя из этого критерия, была произведена оценка успешности проведенных на 6 скважинах химических обработок по графикам, представленным на рис. 5; успешность составила 66%.

По результатам химического анализа можно расчетным путем оценить увеличение размера проходного сечения за счет удаления солеотложений. Суть расчета заключается в определении количества удаленных минеральных осадков по химическим уравнениям:



Количество удаленного кальцита в килограммах определяется по формуле:

$$K = \frac{a \cdot \rho_k n(n-f)}{7300},$$

где a — объем соляной кислоты, дм³; ρ_k — плотность раствора исходной соляной кислоты, кг/м³; n — концентрация исходной соляной кислоты, поставленной на скважину для обработки; f — остаточная концентрация соляной кислоты после обработки скважины, которая определяется по ГОСТ857–95.

Количество удаленного гипса в кг определяется по формуле:

$$y = \frac{0,17 \cdot b \cdot \rho_{\text{щ}} \alpha(\alpha - \beta)}{100},$$

где b — объем щелочи, дм³; $\rho_{\text{щ}}$ — плотность исходного раствора исходной щелочи, кг/м³; α — концентрация исходного раствора щелочи, поставленной на скважину для обработки; β — остаточная концентрация щелочи после обработки скважины, которая определяется по РД 34.37.305.10–97.

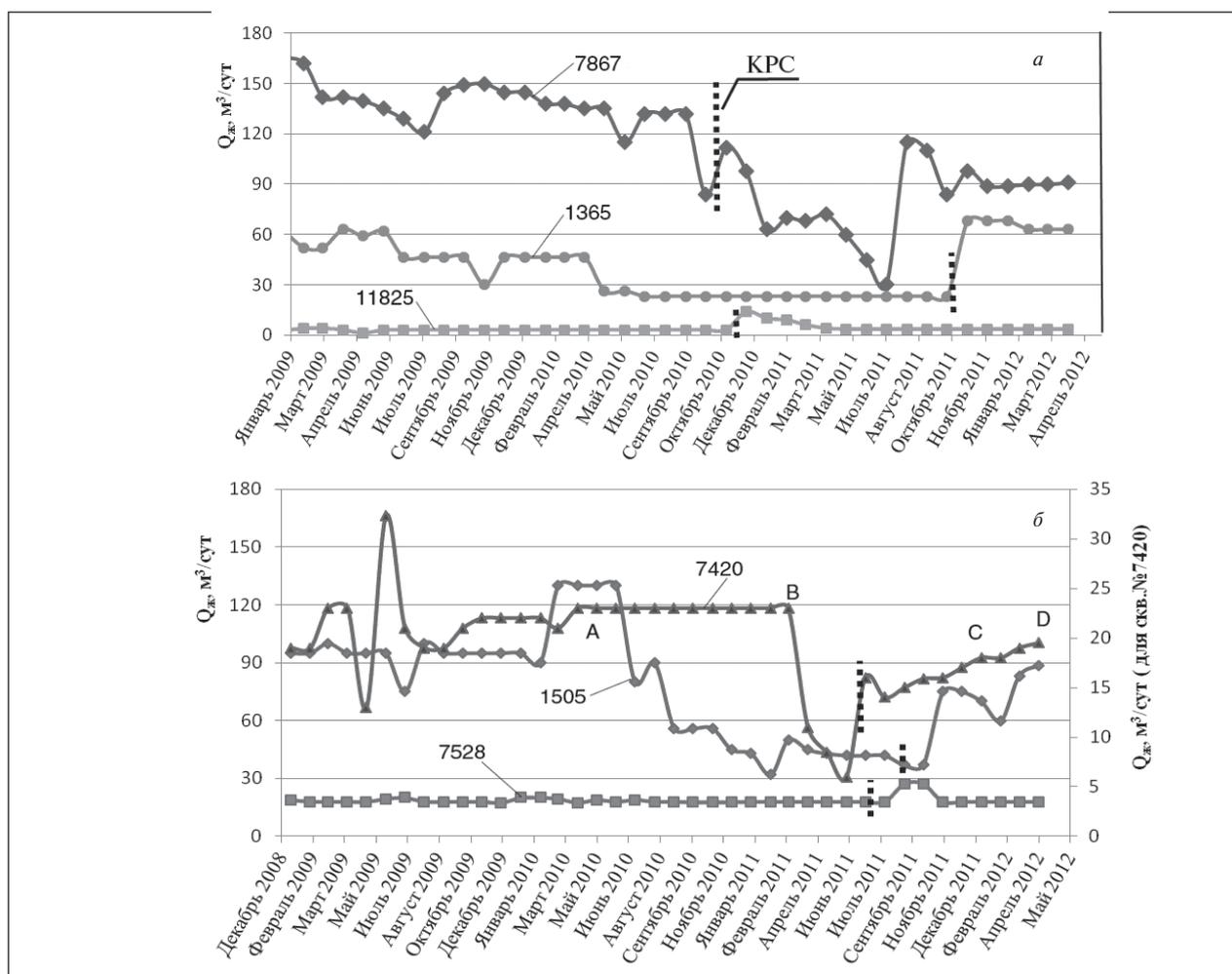


Рис. 5. Динамика добычи жидкости в скважинах до и после удаления кальцита (а) и гипса (б) для различных скважин (см. обозначения на кривых)

Тогда объем удаленного кальцита определяется по формуле:

$$V_k = K/\rho_k.$$

Составим уравнения согласно рис. 4 для кальцита для определения величины r_3 — радиуса проходного сечения эксплуатационной колонны после обработки:

$$\pi \cdot \rho_3^2 \cdot H - \pi \cdot \rho_2^2 \cdot H = K/\rho_k,$$

$$r_3 = \frac{K}{\rho_k} \sqrt{\frac{K/\rho_k + \pi \cdot r_2^2 \cdot H}{\pi H}}.$$

Точно так же определяется величина r_3 для гипса.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. При применении технологий по удалению солеотложений необходимо, чтобы в скважине отсутствовали поглощения. При необходимости проводится мероприятия по их ликвидации.
2. При удалении гипса все буферные жидкости и скважинная жидкость должны быть из пресной воды.
3. Разработана оценочная методика определения успешности технологий по удалению минеральных осадков химическими методами. Предусмотрена методика оценки проходного сечения эксплуатационной колонны после солеудаления.

Литература

1. Саттарова Ф. М. Результаты исследования отложения минеральных солей в нефтепромысловом оборудовании и разработка способов борьбы с ними для условий нефтяных месторождений Татарской АССР. Автореф. дисс. канд. техн. наук. — Уфа, 1984. — 22 с.

2. Кащавцев В. Е., Мищенко И. Т. Солеобразование при добыче нефти. — М.: ОРБИТА-М, 2004. — 432 с.
 3. РД 153-39.0-520–2007. Инструкция по технологии очистки стенок эксплуатационной колонны от солеотложений. — Бугульма, 2007.

R. R. Kadyrov, E. R. Khamidullina, A. S. Zhirkeyev, A. K. Sakhapova, and D. K. Khasanova

Some Technological Characteristics and Efficiency Estimation of Scale Control and Removal Techniques

This paper describes the problem of scale build up on down-hole equipment and presents new scale control techniques. A new procedure for estimation the efficiency of chemical scale removal methods was developed.

Key words: scale build up, production casing, closed-loop circulation, capillary tubing, procedure.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. Материалы для публикации представляются в виде файла в формате Microsoft Word for Windows — по электронной почте.
2. Титульный лист статьи, заверенный подписью автора, следует прислать по факсу или электронной почте (скан).
3. Материалы для публикации обязательно должны содержать аннотацию и ключевые слова на русском и (желательно) английском языках.
4. К материалам для публикации прилагаются сведения обо всех авторах: фамилия, имя, отчество, место работы полностью, e-mail, адрес (с индексом), телефон.
5. Статья должна быть написана хорошим литературным языком. В ней не должны содержаться базисные, общеизвестные, сведения по профильной научной тематике.
6. Объем материала не должен превышать 14 страниц, включая рисунки и таблицы. Рекомендуется использовать 12 шрифт с полуторным межстрочным интервалом.
7. При использовании единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ (давление — в МПа, плотность — в кг/м³ и т. д.).
8. Дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках недопустимо.
9. Если авторы статьи ссылаются на собственные труды, то их общее количество не может превышать 50% списка литературы.
10. Ссылки на литературу приводятся в тексте в квадратных скобках, например [1, 2], [4–6]. Список литературы формируется в соответствии с очередностью упоминания цитируемых источников в тексте статьи (а НЕ в алфавитном порядке).
11. Графическая информация должна быть черно-белой (за исключением фотографий). Графики, диаграммы, схемы и др. рекомендуется представлять в файлах формата EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале. Рисунки должны быть четкими и выполняться на белом фоне. Каждый рисунок должен быть снабжен подрисуночной подписью. Оси графиков должны иметь подписи без сокращений. Элементы схем, чертежей и др. должны иметь подписи или обозначения, расшифровка которых должна содержаться в подрисуночной подписи.
12. Таблицы выполняются в форматах Microsoft Word или Excel. Каждая строка таблицы должна оформляться именно как отдельная строка. Разделение строк и столбцов таблицы с помощью знаков «пробел», «Enter» не допускается.
13. Простые формулы рекомендуется выполнять в Microsoft Word, более сложные — в Редакторе формул Microsoft Equation Editor или аналогичном редакторе. Все входящие в формулу параметры должны быть расшифрованы. Расшифровку приводят один раз, когда параметр встречается впервые. Выполнение формул в виде рисунков не допускается.

Подробнее о правилах публикации — на сайте www.nitu.ru.

Разработка технологического регламента предварительного сброса пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении

Ф. Ф. Хамидуллина, Р. Ф. Хамидуллин, Р. М. Фатхутдинова, Р. Ф. Валиев
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ООО Управляющая Компания «Шешмаойл»

По существующей технологии добытая вместе с нефтью и попутным газом на Тумутукском месторождении пластовая вода направляется на Чеканскую установку подготовки нефти.

После очистки пластовая вода используется в системе поддержания пластового давления для добычи нефти на Чеканском узле добычи нефти. В связи с этим собственная пластовая вода не могла быть использована для добычи нефти на Тумутукском месторождении.

С целью решения этой проблемы разработана принципиально новая технология для предварительного сброса, очистки пластовой воды на Тумутукском месторождении и перекачки газожидкостной смеси на Чеканскую УПН для сепарации, обезвоживания и обессоливания нефти до товарных кондиций.

По разработанной технологии добытая пластовая вода после очистки используется непосредственно на самом Тумутукском месторождении для добычи нефти.

Ключевые слова: нефть, пластовая вода, газожидкостная смесь, предварительный сброс, очистка пластовой воды, технологический регламент.

На Тумутукском месторождении осуществляется добыча и сбор продукции скважин девонского горизонта в количестве 691,1 т/сут. с содержанием пластовой воды 81,0% мас. и газосодержанием 25,0 м³/т нефти (газовый фактор).

В настоящее время по существующей технологии и технологической схеме сбора продукции скважин пластовая вода из Тумутукского месторождения вместе с нефтью и газом направляется на Чеканскую установку подготовки нефти (УПН) для сбора, сепарации, подготовки и дальнейшей транспортировки. Пластовая вода после подготовки, то есть после очистки от нефтепродуктов, механических и других примесей используется в системе поддержания пластового давления (ППД) на Чеканском участке добычи нефти [1].

Существующая технология экономически и технологически невыгодна. Оказалось, что пластовая вода на Тумутукском месторождении не используется в системе ППД.

С целью эффективного решения этой проблемы разработана новая технология предварительного сброса пластовой воды для использования добытой пластовой воды в системе ППД непосредственно на Тумутукском месторождении и перекачки нефти с остаточным содержанием воды (не более 5% мас.) вместе с газом (газожидкостная эмульсия) на Чеканскую УПН для сепарации, обезвоживания и обессоливания нефти [2].

Существующая принципиальная технологическая схема установки предварительного сброса пластовой воды (УПСВ) на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология» представлена на рис. 1.

В данной статье предлагается осуществлять технологический процесс в отстойнике ОГХ-100, как в основном аппарате УПСВ, который осуществляется следующим образом [3, 4]. Принципиальная конструкция отстойника представлена на рис. 2.

Продукция скважин из системы сбора вместе с введенным реагентом-деэмульгатором поступает в емкость 1 отстойника через патрубок А и горизонтальный коллектор 2, изготовленный из трубы диаметром 200 мм и установленный в промежуточном эмульсионном слое выше уровня раздела фаз нефть — вода на 0,4 м до оси трубы коллектора или выше нижней образующей емкости 1 обечайки на 1,1 м. В емкости 1 уровень раздела фаз нефть — вода поддерживается на высоте 0,7 м от нижней образующей отстойника с целью отбора из него воды с минимальным содержанием нефтепродуктов и механических примесей.

При возможности эмульсия перед вводом в отстойник может быть нагрета до необходимой температуры с учетом ее физико-химических свойств, фракционного и группового составов, реологических параметров и вязкостно-

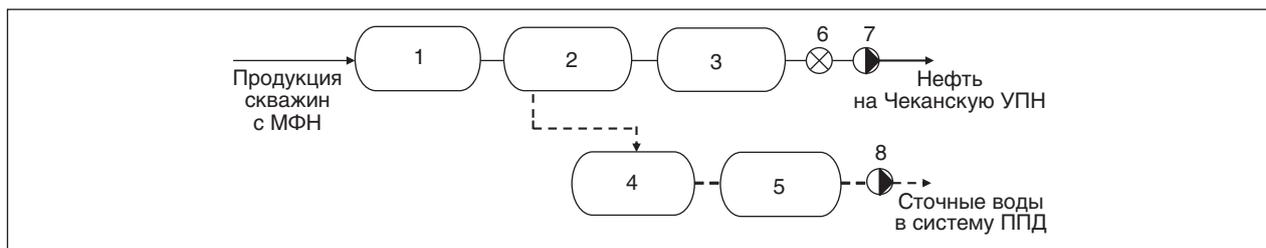


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема УПСВ на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология»: 1 – нефтегазосепаратор (25 м³); 2 – отстойник ОГ-200С (200 м³); 3 – буферная емкость (100 м³); 4 – отстойник ОГЖФ (50 м³); 5 – буферная емкость (200 м³); 6 – система измерения коммерческой нефти (СИКН); 7 – нефтяной насос; 8 – насос сточных вод

температурной зависимости, агрегативной и кинетической устойчивостей.

Эмульсия из горизонтального коллектора 2 равномерно распределяется по объему и поступает в горизонтальные поперечные отводы 3, изготовленные из трубы диаметром 100 мм и расположенные по 5 шт. на двух боковых образующих коллектора по длине на расстоянии 2,5 м друг от друга по осям. На каждом поперечном отводе 3 установлены сопла по 3 шт. Сопла 4 изготовлены из трубы диаметром 40 мм и длиной 150 мм, а выходные концы сплющены в гори-

зонтальной плоскости, осевые сечения которых имеют высоту 16 мм и длину 50 мм.

Эмульсия из поперечных отводов 3 через расширенные в горизонтальной плоскости выходные концы сопел 4 примерно со скоростью 0,6 м/с подается в промежуточный эмульсионный слой. При этом весь объем промежуточного эмульсионного слоя по длине емкости 1 приводится в постоянное поступательное движение, происходит его интенсивное механическое возмущение за счет скоростного ввода обрабатываемой нефтяной эмульсии через сопла. В результате

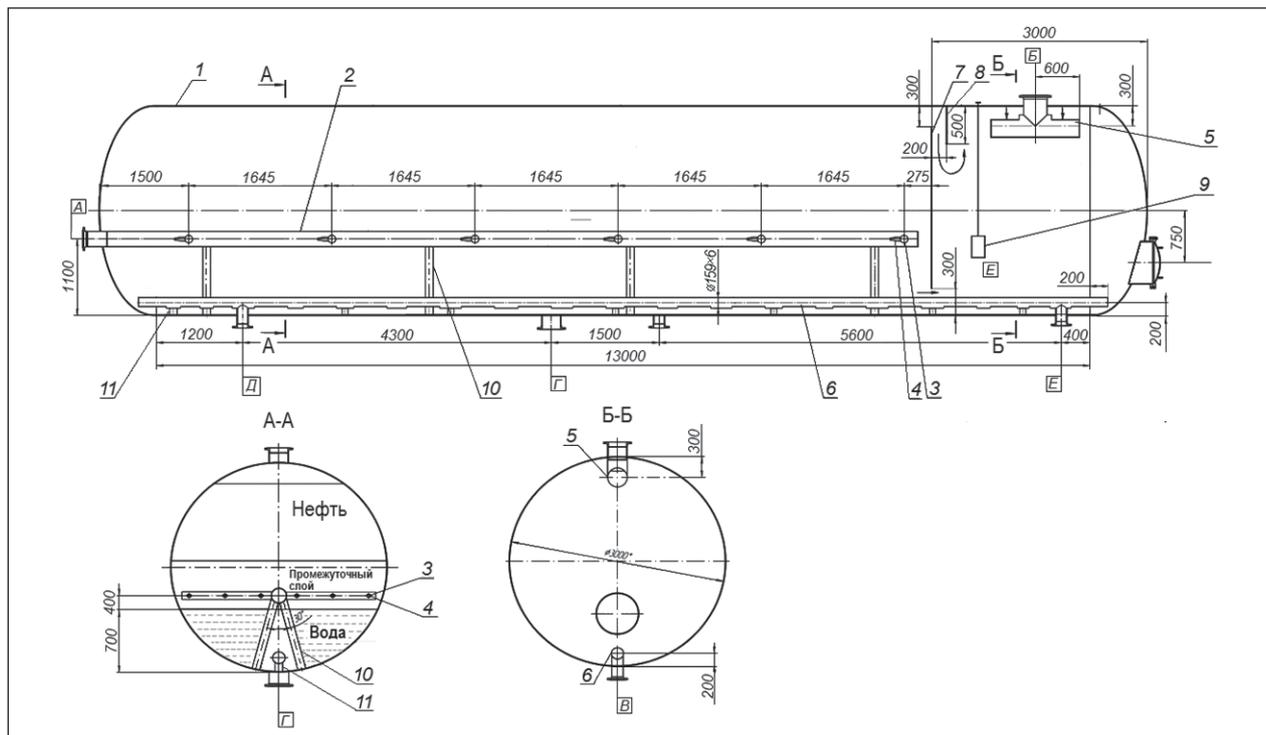


Рис. 2. Отстойник ОГХ-100 для предварительного сброса пластовой воды: Потoki: А – выход эмульсии, Б – выход нефти, В – выход воды, Г – для промыва осадка, Д – выход воды, Е – лак монтажный; 1 – емкость; 2 – коллектор для ввода газоводонефтяной эмульсии; 3 – поперечные распределители; 4 – сопла; 5 – устройство для вывода нефти; 6 – коллектор для вывода дренажной воды; 7, 8 – вертикальные перегородки; 9 – датчик регулятора уровня раздела фаз нефть – вода; 10, 11 – опоры. Давление рабочее – 10 МПа, объем – 100 м³, производительность по жидкости – 15 м³/ч, температура процесса – не менее 60°С; высота уровня раздела фаз нефть – вода – 0,6–0,8 м

осуществляется дробление и разрушение вязких образований, снижение прочности и разрушение бронирующих оболочек на глобулах воды, уменьшение вязкости и плотности промежуточного эмульсионного слоя, интенсивная коалесценция, то есть укрупнение и седиментация глобул воды на дно емкости 1.

Введение обрабатываемой нефтяной эмульсии по всему сечению промежуточного слоя в противоположном направлении к точке отбора нефти и воды способствует увеличению пути движения эмульсии в емкости 1 практически в 2 раза, сокращению времени отстоя нефти от воды и исключает возможность попадания нефти в водную зону, а воды в нефтяную фазу. Нефтяная эмульсия после ввода через сопла 4 в промежуточной эмульсионный слой движется по длине емкости 1, далее разворачивается в обратном направлении и движется к зонам отбора обезвоженной нефти и отделившейся от нефти воды. Уже по пути движения жидкости эмульсия эффективно разделяется на нефть и воду. Предварительно обезвоженная нефть с остаточным содержанием воды не более 5% мас. вместе с газом, проходя через верхнее сегментное сечение емкости 1 и перегородки 7 и 8, отбирается из отстойника через нефтесборную трубу 5 и патрубок Б. Отделившаяся от нефти вода, проходя через нижнее сегментное сечение емкости 1 и перегородку 7, отбирается через водосборный коллектор 6 и патрубки В и Д и направляется в

емкость для очистки от нефтепродуктов и механических примесей, а затем используется в системе ППД.

Предварительно обезвоженная нефть из отстойника ОГХ-100 направляется на Чеканскую установку подготовки нефти для сепарации, обезвоживания и обессоливания.

Принципиальная технологическая схема Чеканской УПН представлена на рис. 3.

В сложившихся на текущий момент условиях нефтегазодобывающее предприятие ООО «Татнефть-Геология» оказалось неготовым использовать собственную дренажную (пластовую) воду в системе ППД непосредственно на самом Тумутукском месторождении.

Расстояние от Тумутукского месторождения до Чеканской УПН составляет 25,0 км. Возвращение очищенных на Чеканской УПН сточных вод на Тумутукское месторождение было бы экономически невыгодно, так как это потребовало бы строительства дополнительного трубопровода-водовода.

Многолетние исследования на многих объектах нефтяной промышленности показали, что в процессе добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти в технологических аппаратах (отстойники, резервуары, электродегидраторы) образуются стойкие и плотные промежуточные эмульсионные слои, существенно осложняющие процесс отделения воды от нефти. Действие реагента-деэмульгатора и температуры, а так-

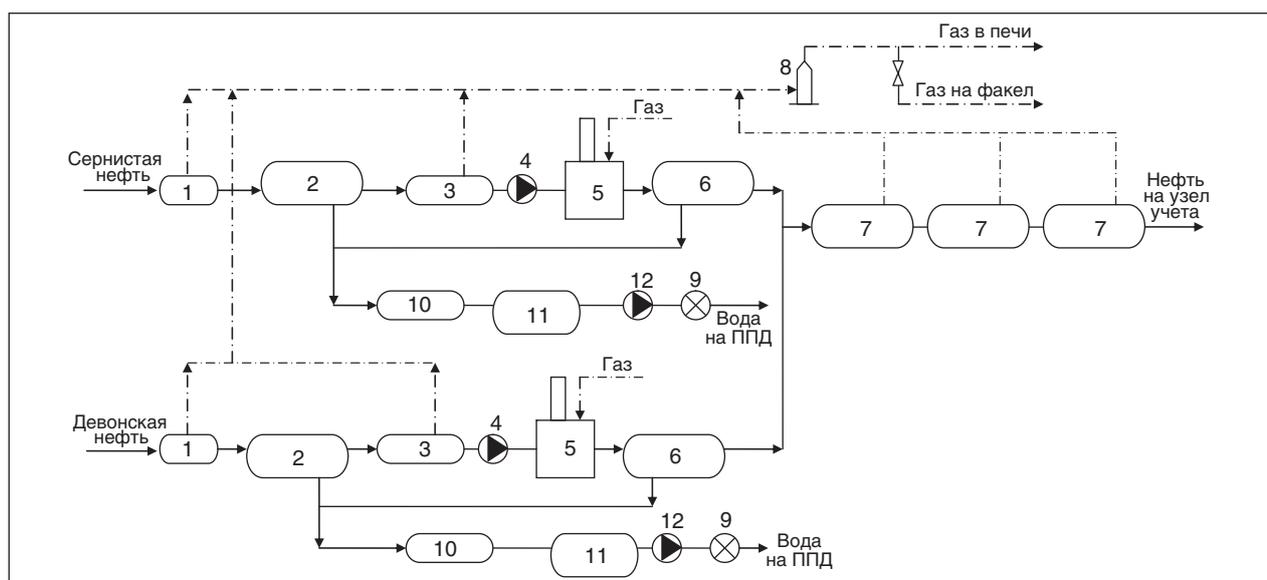


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема Чеканской УПН ЗАО «Геология»:
 1 – сепаратор (50 м³); 2 – отстойник (200 м³); 3 – сепаратор ступени (100 м³); 4 – нефтяные насосы;
 5 – печь; 6 – электродегидраторы; 7 – нефтяные буферные емкости (200 м³, 100 м³);
 8 – газоосушитель; 9 – расходомеры; 10 – гидрофобный фильтр; 11 – водяная буферная емкость;
 12 – водяные насосы

же отстойников, серийно выпускаемых машиностроительными заводами, эффективно не решают проблему отделения воды от нефти без применения нетрадиционного механического воздействия. Поэтому были разработаны способы и технологические аппараты, основанные на механическом воздействии с использованием принципа скоростного ввода жидкости через сопла на образующиеся стойкие и плотные промежуточные эмульсионные слои.

С целью эффективного решения этой довольно сложной проблемы разработана новая технология предварительного сброса пластовой воды, использования отделившихся сточных вод непосредственно на самом Тумутукском месторождении в системе ППД и перекачки нефти с минимальным остаточным содержанием пластовой воды вместе с газом (газожидкостная смесь) от Тумутукского месторождения на Чеканскую УПН.

Разработанная новая принципиальная технологическая схема процесса предварительного сброса пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология» представлена на рис. 4.

Продукция скважин (рис. 4) девонского горизонта в количестве 691,1 м³/сут.с содержит

занием воды 81% и газосодержанием 25 м³/т нефти вместе с введенным с помощью нового блочного дозатора реагентов деэмульгатором из системы сбора поступает в отстойник. В технологическом трубопроводе в присутствии реагента-деэмульгатора осуществляется предварительное разрушение нефтяной эмульсии. Эмульсия поступает в отстойник через внутренние устройства, показанные на рис. 2. В отстойнике осуществляется разделение эмульсии на нефть с газом и пластовую воду.

Процессы подготовки нефти (предварительный сброс пластовой воды и обезвоживание нефти) в системе сбора, при транспортировке и внутритрубной деэмульсации, а также непосредственно на установке нефтепромыслового объекта ведутся с использованием реагентов-деэмульгаторов, подачу которых можно осуществлять установками дозирования типа БР или БУР в поток сырой нефти.

Установка для дозирования деэмульгаторов, например, БР-25 включает в себя бачок для хранения реагентов и насос-дозатор, помещенные в стальную теплоизоляционную емкость. Однако данная установка имеет некоторые недостатки, наиболее значимый из которых — большие затраты электроэнергии

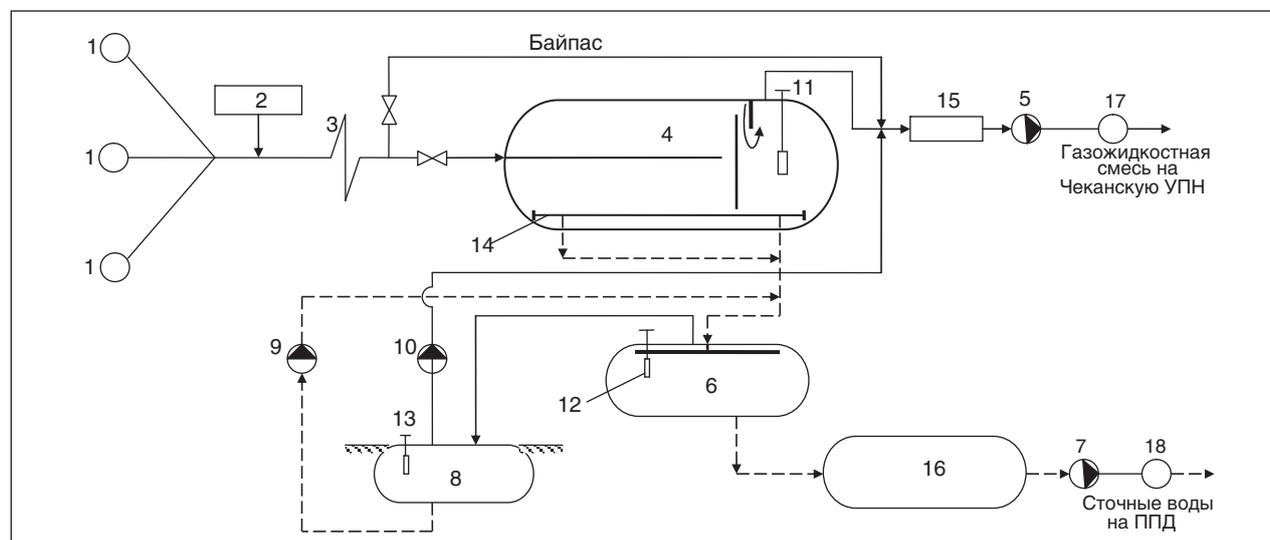


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема предварительного сброса пластовой воды и перекачки нефтегазоводяной смеси на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология»: 1 – скважины; 2 – дозатор реагента-деэмульгатора с насосом НД-25/40, 1 компл.; 3 – технологический трубопровод системы сбора продукции скважин; 4 – отстойник ОГХ-100 для предварительного сброса пластовой воды (1 шт., 100 м³); 5 – насос для перекачки газожидкостной смеси (насосный агрегат АПН-25/2,5; 2 компл.); 6 – емкость для очистки воды ОГЖФ (1 шт., 50 м³); 7 – насос водяной (ЦНСг-30-88, 2 компл.); 8 – подземная дренажная емкость (1 шт., 16 м³); 9 – насос для перекачки дренажных вод (ЦНСг-10-70, 1 компл.); 10 – насос для перекачки уловленной нефти (ЦНСН-10-70); 11, 12, 13 – регуляторы уровня раздела фаз нефть – вода в емкостях 4,6,8 (РУМФ, 3 компл.); 14 – коллектор для сброса дренажной воды; 15 – депульсатор; 16 – буферная емкость сточных вод (1 шт., 50 м³); 17 – расходомер газожидкостной смеси; 18 – расходомер сточных вод

для нагрева химреагентов. Выход из строя электронагревательного элемента приводит к срыву дозирования деэмульгаторов в поток продукции скважин. Кроме того, блочно-комплектная установка БР-25 не обеспечивает равномерно-распределительного ввода химреагентов в поток обрабатываемой эмульсии. Насосом-дозатором деэмульгатор подается в поток эмульсии в пульсирующем режиме, что приводит к взаимодействию реагента лишь с определенной порцией эмульсии. При этом часть эмульсии оказывается вне поля взаимодействия с деэмульгатором, то есть массообменный процесс происходит периодически, что снижает процесс эффективного разрушения эмульсии. С этим также обычно бывает связан повышенный расход деэмульгатора для получения нефти товарного качества. Существующие установки типа БР сложные и дорогостоящие.

В зимних, а также суровых климатических условиях, например, Западной Сибири и Крайнего Севера на УПН для процессов обезвоживания и обессоливания нефти используют в основном деэмульгаторы с низкой температурой застывания. Низкотемпературные свойства реагентов достигаются при смешении активной части основного вещества деэмульгатора с различными растворителями и низкомолекулярными спиртами (например, метанольный раствор деэмульгатора). Однако для получения соответствующих эксплуатационных свойств товарной формы реагента, как правило, требуется большее соотношение растворитель : активное начало, что, несомненно, приводит к снижению поверхностной активности деэмульгатора и, соответственно, повышенному его расходу.

Имеющиеся недостатки в существующей технологии применения и дозирования химреагентов могут быть устранены при эксплуатации предложенной в данной работе установки [5] для дозирования деэмульгаторов в сырую нефть, использующей тепло основного технологического потока продукции нефтяных скважин (рис. 5).

Установка содержит емкость 1, изготовленную из трубы большого диаметра, соединенную патрубками ввода 2 и вывода 3 с трубопроводом 4 основного технологического потока продукции нефтяных скважин. Внутри емкости 1 установлена емкость 5 с деэмульгатором с патрубками 6 и 7 для подвода реагента и отвода воздуха, соответственно. В кольцевом пространстве между стенками емкостей 1 и 5, а также патрубками ввода 2 и вывода 3 нефти установлен кольцевой перфорированный распределитель 8, который трубопроводом 9 через дозировочный

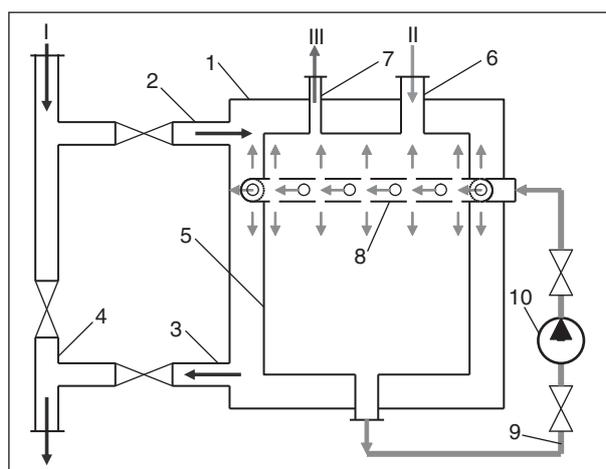


Рис. 5. Установка для дозирования деэмульгатора. Поток: I – продукция нефтяных скважин; II – деэмульгатор; III – воздух

насос 10 соединен с нижней частью емкости с реагентом.

В рекомендуемой установке ликвидируется отрицательный момент неравномерного распределения деэмульгатора в потоке обрабатываемой эмульсии за счет пребывания ее в емкости 1 в течение необходимого для осуществления полного массообменного процесса времени (не менее 3 мин). Это способствует интенсификации процесса разрушения нефтяной эмульсии и сокращению времени отделения воды от нефти с 2 до 1–1,5 ч в отстойных аппаратах предварительного сброса пластовой воды на дожимных насосных станциях и на ступенях обезвоживания установок подготовки нефти.

Таким образом, установка позволяет исключить срывы процессов дозирования деэмульгаторов в поток продукции скважин за счет поддержания необходимой вязкости и температуры застывания, как самого деэмульгатора (за счет тепла нефтяного потока), так и эмульсионной системы (за счет депрессорных свойств ПАВ). В зимних и суровых климатических условиях могут быть использованы традиционные товарные формы деэмульгаторов, применяемые в средней географической полосе России, что позволит отказаться от разработки реагентов с низкотемпературными свойствами. При этом также исключаются какие-либо энергетические затраты на нагрев деэмульгаторов. Упрощенная конструкция и уменьшенные габариты по сравнению с установкой БР-25 позволят сократить материальные затраты за счет уменьшения стоимости рекомендуемой установки и стабильного протекания тепломассообменных процессов в результате более интенсивной диффузии моле-

Технические и технологические характеристики режима работы Тумутукского месторождения

Показатели	Значение
Технологический отстойник ОГХ-100 (1 шт.), м ³	100
Время отстоя нефти (не менее), ч	2,0
Скорость ввода эмульсии в отстойник (не менее), м/с	0,6
Отстойник для очистки сточных вод ОГЖФ (1 шт.), м ³	50
Буферная емкость сточных вод (1 шт.), м ³	50
Подземная дренажная емкость (1 шт.), м ³	16
Регуляторы уровня раздела фаз нефть — вода РУМФ, комплект	3
Роторный насосный агрегат типа АРН-25/2,5 для перекачки газожидкостной смеси, комплект	2
Дозатор для реагента-деэмульгатора (насос НД-25/40) с электродвигателем), комплект	1
Депульсатор	1
Расходомеры газожидкостной смеси и сточных вод, шт.	2
Количество продукции нефтяных скважин, поступающей в отстойник ОГХ-100, м ³ /сут	691,1
Количество нефти, т/сут.	131,3
Обводненность сырой нефти, %	81,0
Количество пластовой воды в сырой нефти, м ³ /сут.	559,8
Газовый фактор в сырой нефти, м ³ /т	25,0
Давление в системе сбора продукции скважин, атм. (МПа)	19,0 (1,9)
Остаточное содержание воды в предварительно обезвоженной нефти после отстойника ОГХ-100, не более, %	10–30
Количество предварительно обезвоженной нефти с остаточным содержанием воды (10–30%), м ³ /сут.	144,4–170
Количество воды, используемой в системе ППД, м ³ /ч	7
Насосный агрегат ЦНСг-30-88 для перекачки сточных вод в систему ППД	16,4–21,0
Насосный агрегат ЦНСН-10-70 для перекачки уловленной нефти	2
Насосный агрегат ЦНСг-10-70 для перекачки уловленных дренажных вод	1
Длина трубопровода от Тумутукского месторождения до Чеканской УПН, км	1
Остаточное содержание в сточных водах после отстойника ОГЖФ:	25,0
нефтепродуктов, не более, мг/л	50
механических примесей, не более, мг/л	30
Температура технологического процесса, °С	Температура продукции скважин

кул деэмульгатора к межфазной поверхности адсорбционных слоев на глобулах пластовой воды.

После предварительного разделения эмульсии обезвоженная нефть из нефтеводоразделительного отсека отстойника 4 отбирается вместе с газом и остаточным содержанием пластовой воды до 3–5% мас. Газожидкостная смесь после отстойника через депульсатор 15 насосным агрегатом АРН 25/2,5 через расходомер 17 перекачивается на Чеканскую УПН для окончательной обработки, то есть для сепарации газа, более глубокого обезвоживания и обессоливания.

Отделившаяся от нефти пластовая вода из отстойника 4 поступает в емкость 6 (ОГЖФ) для окончательной очистки от нефтепродуктов и механических примесей. Из буферной емкости 16 сточные воды насосом 7 через расходомер 18 направляются в систему ППД для закачки в нагнетательные скважины.

Накапливающаяся в емкости 6 нефть периодически сбрасывается в подземную дренажную емкость 8, где происходит постепенное отделение воды от поступающей нефти, то есть ее разделение на нефть и воду.

Нефть из подземной дренажной емкости 8 насосом 10 периодически перекачивается на прием насоса 5, а дренажная вода насосом 9 периодически перекачивается на вход емкости 6 для очистки от нефтепродуктов и механических примесей.

Остаточное содержание нефтепродуктов в сточных водах после очистки емкости должно быть не более 50 мг/л, механических примесей — не более 30 мг/л.

Применение отстойника ОГХ-100 с механическим воздействием на промежуточный эмульсионный слой позволяет исключить образование и накопление стойкого и плотного промежуточного эмульсионного слоя в емкости

1, интенсифицировать процесс отделения воды от нефти и снизить остаточное содержание воды в предварительно обезвоженной нефти.

Отстойник ОГХ-100, емкость для очистки сточных вод ОГЖФ и подземная дренажная емкость должны быть оснащены регуляторами уровня раздела фаз нефть — вода.

Таким образом, разработаны принципиальная технологическая схема и технологический регламент предварительного сброса пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология» с применением новых технических

решений и следующих технологических аппаратов (см. таблицу):

- отстойник ОГХ-100 для предварительного сброса пластовой воды с получением нефти с минимальным остаточным содержанием пластовой воды;
- блочная установка для дозирования реагентов-деэмульгаторов;
- депульсатор для создания в нефтепроводе после отстойника ОГХ-100 однофазного газожидкостного потока-смеси;
- роторный насос типа АПН 25/2,5 для перекачки газожидкостной смеси.

Литература

1. Отчет «Разработка технологического регламента предварительного сброса пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология». — Казань: ООО «Нефтехимпроект», 2010.
2. Отчет «Исследование и выполнение технологических расчетов нормативов потерь нефти и газа на объектах ООО «Татнефть-Геология». — Казань: ООО «Нефтехимпроект», 2008.
3. Хамидуллин Ф. Ф., Хамидуллин М. Ф., Хамидуллин Р. Ф. Отстойник ОГХ-200 для подготовки нефти // Нефтепромысловое дело. — 1996. — №8.
4. А. С. №1736543, 1992.
5. А. С. № 2049519, 1995.

F. F. Khamidullina, R. F. Khamidullin, R. M. Fatkhutdinova, F. F. Khamidullin, and R. F. Valiyev

Drafting an Operator's Manual on Initial Formation Water Separation and Liquid-Gas Mixture Pumping at Tumutuk Oilfield

According to the current technology, formation water along with oil and associated gas is fed to Chekansk oil treatment plant at Tumutuk oilfield (Tatar Republic). Formation water after treatment is utilized in reservoir pressure maintenance system at Chekansk crude production site. That is why formation water can't be utilized for crude production at Tumutuk oilfield.

In response to this problem a new technology was developed for initial formation water separation, formation water treatment at Tumutuk oilfield and liquid-gas mixture pumping to Chekansk oil treatment plant for oil separation, desalting and dewatering to meet commercial standards. According to the developed technology, produced formation water is used after treatment directly at Tumutuk oilfield for the purpose of crude production.

Key words: *crude, formation water, liquid-gas mixture, initial water separation, formation water treatment, operator's manual.*

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируется влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.

Расчет детального компонентного состава пластового газа и его практические приложения

С. А. Арыстанбекова, А. Б. Вольтинский
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Разработан комплекс методик химического анализа (в основном методом газовой хроматографии), позволяющий получать информацию по детальному составу пластового газа, в том числе по компонентно-фракционному составу углеводородов группы C_{5+} (до температур кипения 540°C). Рассмотрены три способа расчета состава пластового газа на основе промысловых и лабораторных данных. Разработанные подходы могут быть использованы при дальнейшем развитии существующих методик газоконденсатных исследований.

Ключевые слова: пластовый газ, компонентно-фракционный состав, газоконденсатные исследования.

Вследствие уменьшения запасов природного газа сеноманских залежей и интенсификации разработки ачимовских залежей происходит процесс постоянного утяжеления газоконденсатного сырья. Проблема наиболее полного извлечения газового конденсата и его наиболее эффективного использования выдвигает новые требования к уровню проведения газоконденсатных исследований (ГКИ).

Основу газоконденсатных исследований составляет отбор проб газа сепарации (ГС) и нестабильного газового конденсата (НГК) на выходе из сепарационной установки и их последующий химический анализ, замер конденсатогазового фактора (КГФ) и расчет состава пластового газа методом рекомбинации газовых и жидкостных потоков [1]. В 1973 г. [2] был введен действующий в настоящее время подход, согласно которому состав тяжелой части пластового газа определяют в виде C_{5+B} . Серосодержащие соединения (ССС) в составе пластового газа вообще не учитывались, хотя они составляют значительную часть углеводородного сырья Астраханского, Оренбургского и Карачаганакского газоконденсатных месторождений (ГКМ). Такой подход отчасти был обусловлен относительно слабым развитием методов аналитической химии (и в первую очередь газовой хроматографии). Причем здесь имеются в виду не теоретические основы метода (они уже были в основном сформулированы), а наличие методик анализа, которые могли бы выполняться на серийном оборудовании в рутинном режиме в заводских лабораториях.

В 2008 г. введены в действие стандарты ОАО «Газпром» [3–5], регламентирующие методы определения компонентно-фракционного состава НГК (до группы C_{12+B} либо до фракции с температурой кипения выше 540°C), а также определения в НГК индивидуальных серосодержащих

соединений и метанола. После разработки СТО Газпром по определению химического состава газа сепарации [6] появились предпосылки для создания комплекса взаимосвязанных методик химического анализа, предназначенного для расчета полного химического состава пластового газа.

Определение полного химического состава составляющих пластового газа

Разработанные в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» подходы позволяют экспериментально определять детальный углеводородный состав НГК и газа сепарации, содержащиеся в них постоянные газы, индивидуальные ССС, а также метанол. Последний не является природным компонентом пластового газа, однако широко применяется в качестве ингибитора гидратообразования. Основной метод, используемый для решения этих задач, — различные варианты газовой хроматографии. Для определения легких углеводородов, сероводорода и метанола используют набивные колонки, для определения углеводородов тяжелее пентанов и индивидуальных ССС — капиллярные колонки. Также может быть использован широко распространенный в настоящее время подход, в котором содержание сероводорода и суммарное содержание ССС (в виде меркаптановой серы) в газе сепарации и НГК определяют титриметрическими методами по ГОСТ 22387.2 и ГОСТ 17323.

В разработанном комплексе методик газохроматографического анализа наиболее широко используется пламенно-ионизационный детектор. Для определения неорганических соединений используют детектор по теплопроводности, для определения индивидуальных ССС — сероселективный пламенно-фотометрический детектор.

Для определения состава НГК могут быть использованы два подхода. В классическом подходе состав исходной пробы рассчитывают после ее разгазирования и газохроматографического анализа газа дегазации и дегазированного конденсата. Намного более экспрессным является прямой газохроматографический анализ проб НГК под рабочим давлением. Доказано, что применение данного подхода не приводит к искажению данных по составу проб НГК по сравнению с результатами, получаемыми после их предварительного разгазирования [7].

После метрологической аттестации всех разработанных методик анализа во ФГУП «ВНИИМС», г. Москва, они составили основу СТО Газпром 5.40–2011 «Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава».

Расчет компонентно-группового и компонентно-фракционного углеводородного состава пластового газа

Экспериментальные данные по химическому составу газа сепарации и НГК используют для расчета состава пластового газа методом материального баланса рекомбинацией газового (ГС) и жидкостного (НГК) потоков после их сепарации. При этом используют промысловые данные: дебиты газа сепарации (тыс. м³/сут.) и НГК (м³/сут.), конденсатогазовый фактор (удельный выход НГК, см³/м³ газа сепарации).

В конечном счете, расчет состава пластового газа проводят, исходя из одного кубометра (1000 дм³) газа сепарации. Суммированием содержания каждого компонента *i* в газе сепарации и в НГК получают его содержание в пластовом газе в расчете на 1 м³ газа сепарации. В общем виде соответствующая формула выглядит следующим образом:

$$Z_{иг} = Z_{игс} + Z_{ингк} + Z_{игд} + Z_{идк}, \quad (1)$$

где $Z_{игс}$, $Z_{ингк}$, $Z_{игд}$, $Z_{идк}$ — содержание компонента *i* в газе сепарации, в нестабильном газовом

конденсате, в газе дегазации, дегазированном конденсате, соответственно, г/м³ или дм³/м³ ГС.

В методике предусмотрены три способа, позволяющие получить информацию по содержанию компонента $Z_{иг}$ (табл. 1). В способах 1 и 2 используют информацию, полученную при определении состава НГК после предварительного разгазирования пробы. В способе 1 расчета состава пластового газа используют данные по объему выделенного газа дегазации $V_{гд}$ (измеряемого газометром либо счетчиком газа) и дегазированного конденсата $V_{дк}$ (измеряемого мерным цилиндром). Кроме того, в способе 1 используют данные по плотности ДК (по ГОСТ 3900–85) и его средней молярной массе, определяемой криоскопическим методом. Способ 2 предусматривает прямое измерение массы газа дегазации $m_{гд}$ и дегазированного конденсата $m_{дк}$ путем фиксирования исходной массы пробоотборника с пробой НГК и её изменения после разгазирования пробы. Данные по средней молярной массе ДК в способе 2 используют только при пересчете состава ДК, НГК и пластового газа из массовых в молярные доли. Способ 3 расчета состава пластового газа основан на данных по химическому составу проб НГК, проанализированных в одну стадию, без их предварительного разгазирования. В этом случае процедура проведения как самого анализа, так и расчета состава пластового газа намного экспресснее по сравнению со своими аналогами.

Последовательность операций при расчете состава пластового газа по способу 1 приведена в табл. 2. После получения суммарного содержания всех компонентов в пластовом газе по формуле (1) вычисляют его состав по формулам (19) и (20).

Содержание компонента *i* в газе сепарации вычисляют по формулам (2, 3); полученные результаты используют во всех способах расчета пластового газа. По компонентному составу газа определяют его молярную массу

Табл. 1. Общая схема трех способов расчета состава пластового газа

Показатель	Способ 1	Способ 2	Способ 3
	НГК с предварительным разгазированием		НГК с вводом пробы под давлением
Объем (масса) газа дегазации (ГД)	$V_{гд}$, дм ³	$m_{гд}$, дм ³	–
Объем (масса) дегазированного конденсата (ДК)	$V_{дк}$, см ³	$m_{дк}$, см ³	–
Плотность НГК при рабочих условиях	–	–	$\rho_{нгк}$, кг/м ³
Плотность ДК при температуре 20°С	$\rho_{дк}$, г/см ³	–	–
Средняя молярная масса ДК	$M_{дк}$, г/моль	–	–
Объем пробоотборника с пробой НГК	$V_{по}$, см ³		–

Табл. 2. Основные уравнения при расчете состава пластового газа по способу 1

№	Показатель	Формула	Единица измерения
2	Объем компонента i газа сепарации	$V_{i\text{гс}} = C_i \cdot 10$	дм ³
3	Масса компонента i газа сепарации	$m_{i\text{гс}} = \frac{C_{i\text{гс}} \cdot 10 \cdot M_i}{24,04}$ или $m_{i\text{гс}} = \frac{V_{i\text{гс}} \cdot M_i}{24,04}$	г
4	Удельный объем газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$Q_{\text{гд}} = \frac{V_{\text{гд}}}{V_{\text{по}}} \cdot q_{\text{НГК}}$	дм ³ /м ³
5	Объем компонента i газа дегазации	$V_{i\text{гд}} = \frac{Q_{\text{гд}} \cdot C_{i\text{гд}}}{100}$	дм ³ /м ³
6	Массовая доля компонента i газа дегазации	$X_{i\text{гд}} = \frac{C_{i\text{гд}} \cdot M_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n C_{i\text{гд}} \cdot M_i}$	%
7	Средняя молярная масса газа дегазации	$M_{\text{гд}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{i\text{гд}} \cdot M_i}{100}$	г/моль
8	Плотность газа дегазации при стандартных условиях	$\rho_{\text{гд}} = \frac{M_{\text{гд}}}{24,04}$	кг/м ³
9	Удельное содержание газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$Q_{\text{гд}} = Q_{\text{гд}} \cdot \rho_{\text{гд}}$	г/м ³
10	Масса компонента i газа дегазации	$m_{i\text{гд}} = \frac{q_{\text{гд}} \cdot X_{i\text{гд}}}{100}$	г/м ³
11	Удельный выход (КГФ) дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК	а) $q'_{\text{дк}} = \frac{V_{\text{дк}} \cdot q_{\text{НГК}}}{V_{\text{по}}}$ б) $q'_{\text{дк}} = \frac{V_{\text{дк}} \cdot q_{\text{НГК}} \cdot \rho_{\text{дк}}}{V_{\text{по}}}$	а) см ³ /м ³ б) г/м ³
12	Масса компонента i дегазированного конденсата	$m_{i\text{дк}} = \frac{q'_{\text{дк}} \cdot X_{i\text{дк}}}{100}$	г/м ³
13	Удельный объем дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК, переведенного в газообразное состояние	$Q_{\text{дк}} = \frac{q'_{\text{дк}} \cdot 24,04}{M_{\text{дк}}}$	дм ³ /м ³
14	Условный объем каждого компонента i дегазированного конденсата при переводе его в газовую фазу	$V_{i\text{дк}} = \frac{Q_{\text{дк}} \cdot C_{i\text{дк}}}{100}$	дм ³ /м ³
15	Молярная масса остатка $C_{12+\text{в}}$ в дегазированном конденсате	$M_{C_{12+\text{в}}} = \frac{X_{C_{12+\text{в}}}}{M_{\text{дк}} - \sum_{i=1}^n \frac{X_{i\text{дк}}}{M_{i\text{дк}} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{кислые}}}$	г/моль
16	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в дегазированном конденсате	$F_{i\text{дк}} = \frac{f_i \cdot \sum_6 X_i}{100}$	%
17	Состав НГК	а) $X_{i\text{НГК}} = \frac{m_{i\text{НГК}} \cdot 100}{m_{\text{НГК}}}$ б) $C_{i\text{НГК}} = \frac{X_{i\text{НГК}} \cdot 100}{\sum \frac{X_{i\text{НГК}}}{M_i}}$	а) % мас. б) % мол.
18	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в НГК	$F_{i\text{НГК}} = F_{i\text{дк}} \cdot \sum_6 X_{\text{НГК}} / \sum_6 X_{\text{дк}}$	%
19	Состав пластового газа	а) $X_{i\text{пг}} = \frac{m_{i\text{пг}} \cdot 100}{m_{\text{пг}}}$ б) $C_{i\text{пг}} = \frac{V_{i\text{пг}} \cdot 100}{V_{\text{пг}}}$	а) % мас. б) % мол.
20	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в пластовом газе	$F_{i\text{пг}} = F_{i\text{НГК}} \cdot \sum_6 X_{\text{пг}} / \sum_6 X_{\text{НГК}}$	%

Табл. 3. Основные уравнения при расчете состава пластового газа по способу 2

№	Показатель	Формула	Единица измерения
21	Масса НГК в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{НГК}} = \frac{m_{\text{НГК}}}{V^{\text{по}}} \cdot q_{\text{НГК}}$	г/м ³
22	Масса дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{ДК}} = \frac{m_{\text{ДК}}}{V^{\text{по}}} \cdot q_{\text{НГК}}$	г/м ³
23	Масса газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{ГД}} = m_{\text{НГК}} - m_{\text{ДК}}$	г/м ³
24	Масса каждого компонента газа дегазации	$m_{i \text{ ГД}} = \frac{X_{i \text{ ГД}} \cdot m_{\text{ГД}}}{100}$	г/м ³
25	Масса каждого компонента дегазированного конденсата	$m_{i \text{ ДК}} = \frac{X_{i \text{ ДК}} \cdot m_{\text{ДК}}}{100}$	г/м ³
26	Молярные доли каждого компонента дегазированного конденсата	$C_{i \text{ ДК}} = \frac{\frac{X_{i \text{ ДК}}}{M_i} \cdot 100}{\sum \frac{X_{i \text{ ДК}}}{M_i}}$	%
27	Состав пластового газа	$X_{i \text{ НГ}} = \frac{m_{i \text{ НГ}} \cdot 100}{m_{\text{НГ}}}$	% мас.
28	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в пластовом газе	$F_{i \text{ НГ}} = \frac{F_{i \text{ НГК}} \cdot \sum_6 X_{\text{НГ}}}{\sum_6 X_{\text{НГК}}}$	%

и плотность при заданных условиях (например, для газа дегазации — по формулам 7 и 8). При пересчете состава газа сепарации и газа дегазации из молярных долей в массовые доли в качестве молярной массы групп углеводородов C_n принимают значение для соответствующего n -алкана.

Для расчета содержания компонента i в газе дегазации и в дегазированном конденсате сначала определяют удельный выход продуктов разгазирования по формулам (4, 11) с учетом удельного выхода НГК, определенного по результатам газоконденсатных исследований скважин. Для расчета массы компонента i в дегазированном конденсате требуется также экспериментальное значение плотности последнего (формулы 11 и 12). При пересчете компонентно-группового состава НГК из массовых в молярные доли в

качестве молярной массы групп углеводородов до C_{11} включительно принимают молярные массы соответствующих n -алканов. В качестве молярной массы группы углеводородов $C_{12+В}$ принимают расчетные значения (формула 14, табл. 2), полученное с использованием экспериментального значения молярной массы ДК. Это позволяет повысить точность определения молярной доли углеводородов $C_{5+В}$ в пластовом газе до 10% отн.

Способ 1 позволяет сразу получать состав пластового газа как в массовых, так и в молярных долях.

Как было указано выше, для расчета состава НГК и пластового газа по способу 2 используют данные по массам выделенного газа дегазации $m_{\text{ГД}}$ и дегазированного конденсата $m_{\text{ДК}}$ (табл. 3). Для каждого компонента суммируют его массы в

Табл. 4. Результаты расчета состава пластового газа Астраханского ГКМ (способ 3)

№	Показатель	Формула	Единица измерения
29	Масса НГК в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{НГК}} = \frac{q_{\text{НГК}} \cdot \rho_{\text{НГК}} \cdot 10^3}{10^6}$	г/м ³
30	Масса каждого компонента i в НГК	$m_{i \text{ НГК}} = \frac{m_{\text{НГК}} \cdot X_{i \text{ НГК}}}{100}$	г/м ³

Табл. 5. Результаты расчета состава пластового газа Астраханского ГКМ (способ 3)

Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , % мас.	C_i , % мол.	Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , % мас.	C_i , % мол.
Серооксид углерода	0,08	0,01	0,00	H ₂ S	414,37	29,54	26,14
Сероуглерод	0,68	0,05	0,02	CO ₂	268,01	19,11	13,09
Метилмеркаптан	1,72	0,12	0,08	S _{РSH}	1,66	0,12	0,06
Этилмеркаптан	2,20	0,15	0,08	N ₂	21,55	1,54	1,65
Диметилсульфид	1,55	0,11	0,05	CH ₄	382,37	27,26	51,24
<i>i</i> -Пропилмеркаптан	3,51	0,25	0,10	C ₂ H ₆	29,06	2,07	2,08
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	0,99	0,07	0,03	C ₃ H ₈	18,11	1,29	0,88
2-Метил-2-пропил-меркаптан	0,42	0,03	0,01	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	4,15	0,30	0,15
2-Метил-1-пропил-меркаптан	0,64	0,05	0,02	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	9,53	0,68	0,35
1-Метил-1-пропил-меркаптан	4,41	0,31	0,11	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	8,21	0,59	0,24
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	0,84	0,06	0,02	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	7,68	0,55	0,23
Диметилдисульфид	0,11	0,01	0,00	C ₆ H ₁₄	18,15	1,29	0,45
Диэтилсульфид	0,56	0,04	0,01	C ₇ H ₁₆	27,00	1,92	0,58
2-Этилтиофен	2,36	0,17	0,05	C ₈ H ₁₈	32,15	2,29	0,61
2,5-Диметилтиофен	1,10	0,08	0,02	C ₉ H ₂₀	31,41	2,24	0,53
Тетрагидротиофен	0,41	0,03	0,01	C ₁₀ H ₂₂	24,39	1,74	0,37
Диэтилдисульфид	0,02	0,00	0,00	C ₁₁ H ₂₄	17,86	1,27	0,25
Всего ССС	21,60	1,52	0,60	C ₁₂ H ₂₆₊	87,09	6,21	1,10
				Всего	1402,75	100,00	100,00
				C ₅ H _{12+B}	253,93	18,10	4,35
Молярная масса, г/моль	30,608 (расчет по способу 1) 30,607 (расчет по способу 2) 30,457 (расчет по способу 3)						
Плотность, кг/м ³	1,273 (расчет по способу 1) 1,273 (расчет по способу 2) 1,267 (расчет по способу 3)						

газе сепарации и в НГК (в граммах) в расчете на 1 м³ газа сепарации. Среднюю молярную массу $M_{гд}$, г/моль, и плотность газа дегазации $\rho_{гд}$, кг/м³, вычисляют по формулам (7) и (8) (табл. 2), соответственно. Пересчет состава дегазированного конденсата, выраженного в массовых долях, в молярные доли проводят по той же схеме, которая используется в способе 1.

При расчете состава пластового газа по способу 3 массы каждого компонента i в НГК определяют по формуле (4) с использованием результатов прямого газохроматографического анализа проб НГК под рабочим давлением в соответствии с СТО Газпром 5.5–2007 (метод Б).

Результаты определения состава проб НГК получают в виде компонентно-группового (C₁–C_{12+B}) или компонентно-фракционного состава (при использовании анализатора, оборудованного пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности). Использование анализатора, оборудованного пламенно-фотометрическим детектором, позволяет получить информацию о массовой

концентрации индивидуальных серосодержащих соединений. Значение плотности НГК определяют как отношение массы пробы, отобранной в пробоотборник при рабочих условиях, к известному объему пробоотборника. После суммирования масс компонентов в ГС и НГК (формула 1) состав пластового газа определяют по формулам (27) и (28) табл. 3. При пересчете компонентно-группового состава НГК и пластового газа из массовых в молярные доли в способе 3 (табл. 4) в качестве молярной массы групп углеводородов C_n принимают молярные массы соответствующих *n*-алканов. В связи с отсутствием дегазированного конденсата в качестве молярной массы углеводородов C_{12+B} принимают массу додекана (C₁₂H₂₆), что несколько снижает точность получаемых данных.

Апробация разработанного комплекса методов

На основе результатов химического анализа проб ГС и НГК, а также промысловых данных рассчитан полный химический состав пластового газа ряда ГКМ (табл. 5).

Видно, что расхождение между результатами расчета значений молярной массы и плотности пластового газа по способам 1 и 2 практически отсутствует. Большее отличие наблюдается для значений, рассчитанных по способу 3. Расхождение обусловлено тем, что при расчете физико-химических характеристик ПГ по способам 1 и 2 используют экспериментальные значения молярной массы дегазированного конденсата, а по способу 3 — экспериментальное значение плотности НГК.

Детальный состав пластового газа в газоконденсатных исследованиях

Основные цели проведения ГКИ сформулированы в работе [8]: подсчет запасов газа и конденсата; составление проекта разработки месторождений; составление проекта обустройства промысла; определение направлений использования конденсата. Для достижения каждой из этих целей необходимо изучение своего комплекса параметров пластовой углеводородной системы.

Для подсчета запасов определяют химический состав пластового газа, представляя содержание тяжелых углеводородов в виде C_{5+B} . В то же время хорошо известно, что применяемые методики оценки запасов газоконденсатного сырья характеризуются большими погрешностями. В настоящий момент нельзя однозначно утверждать, что получение более детальной информации по химическому составу пластового газа позволит повысить точность этих оценок в значимой степени. Однако разработка методик расчета полного химического состава пластового газа позволяет изучить влияние степени детальности описания химического состава добываемого сырья на точность оценки запасов ГКМ.

Одним из основных факторов, изучаемых при составлении проекта разработки месторождений, является определение давления начала конденсации пластового газа. Как известно, в процессе разработки газоконденсатных месторождений (в отличие от нефтяных) изотермическое снижение пластового давления сопровождается ретроградными процессами конденсации жидких углеводородов из газовой фазы. Очевидно, что в первую очередь происходит ретроградная конденсация наиболее тяжелых углеводородов. На завершающей стадии разработки также происходит изменение состава пластового газа за счет испарения частично сконденсированной жидкой углеводородной фазы. Оценить влияние этих процессов на состав добываемого сырья, имея только данные

по содержанию группы углеводородов C_{5+B} , просто невозможно, так как температуры кипения входящих в нее углеводородов варьируются в диапазоне от 36°C для *n*-пентана до 540°C для углеводородов группы C_{44} .

Наконец, детальная информация о фракционном составе добываемого конденсата необходима для обеспечения рабочих параметров установок промышленной обработки газа, перерабатывающих объектов, прогноза загрузки производственных мощностей перерабатывающих объектов и выпуска товарных продуктов [9]. Процедуры получения данной информации методами физической разгонки описаны в соответствующих нормативных документах. Но в настоящее время ни в каких нормативных документах не прописана очевидная взаимосвязь между номенклатурой и объемами получаемой товарной продукцией, с одной стороны, и составом и запасами добываемого сырья, с другой стороны. Поэтому эти параметры считают независимо друг от друга, что приводит к большим нестыковкам между получаемыми результатами [9].

Необходимо уточнить, что фазовое поведение и свойства пластовых углеводородных систем экспериментально исследуют с помощью установок фазовых равновесий (УФР) или PVT установок различных типов [10]. Исследования методом контактной конденсации позволяют определить давление начала конденсации рекомбинированной газоконденсатной смеси; объем конденсирующейся жидкости при снижении давления от начального до минимально возможного и построение на основе этих данных изотерм контактной конденсации. Методом дифференциальной конденсации можно также получить данные по поведению пластовой смеси при разработке залежи, коэффициент конденсатоотдачи системы, а также состав пластовой смеси на каждой стадии эксперимента.

При проведении этих экспериментов на рекомбинированных пробах пластового газа получаемые данные вполне достоверны. Однако получение фазовых диаграмм экспериментальным путем сопряжено со значительными трудовыми и временными затратами [11]. В частности, это вызвано нахождением в составе пластовых систем ряда месторождений неуглеводородных компонентов, обладающих высокой коррозионной активностью и токсичностью, особенно при повышенных давлениях и температурах (сероводород и другие ССС, а также диоксид углерода) [12]. Поэтому при большом числе вводимых в эксплуатацию скважин желательно не прибе-

гать к сложным и трудоемким экспериментам, а иметь достаточно точный расчетный метод, который позволил бы определить фазовые соотношения в широком диапазоне изменений компонентного состава системы, давления и температуры [13].

Известно, что фазовое состояние любой многокомпонентной углеводородной газожи-дкостной смеси может быть описано уравнением фазовых концентраций, позволяющим определить количество каждой фазы в равновесной термодинамической системе, а также концен-трацию отдельных компонентов в каждой из фаз [11]. В настоящее время математические модели, описывающие процессы, которые происходят в пласте, скважинах и промысловом оборудовании при разработке ГКМ, получили серьезное раз-

витие [12]. Значительные успехи в разработке и совершенствовании расчетных методов опреде-ления параметров парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных смесей привели к тому, что точность расчетов определяется уже не только точностью исполь-зуемых методов, но и точностью определения химического состава пластовой смеси. Нередко влияние погрешности определения состава яв-ляется доминирующим [12].

Таким образом, можно сделать вывод, что получение детальной информации о химическом составе пластового газа, включая компонентно-фракционный состав углеводородов группы C_{5+} , представляет большой теоретический и практи-ческий интерес для всех этапов исследования и разработки ГКМ.

Литература

1. Гриценко А. И., Алиев З. С., Ермилов О. М. и др. Руководство по исследованию скважин. — М.: Наука, 1995. — 523 с.
2. Инструкция по исследованию газоконденсатных залежей с целью определения балансовых и извлекаемых запасов конденсата и других компонентов газа. — М.: Недра, 1973. — 38 с.
3. СТО Газпром 5.5–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и углеводородного состава» (с Изменением № 1). — М.: ОАО «Газпром», 2007. — 86 с.
4. СТО Газпром 5.6–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии». — М.: ОАО «Газпром», 2007. — 40 с.
5. СТО Газпром 5.7–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение метанола методом газовой хроматографии». — М.: ОАО «Газпром», 2007. — 29 с.
6. СТО Газпром 5.36–2010. Газ сепарации. Методика определения химического состава. — М.: ОАО «Газпром», 2010. — 53 с.
7. Арыстанбекова С. А., Скрябина А. Е., Смирнов В. В. и др. Новые подходы к определению полного состава нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии // Газовая промышленность. — 2006. — № 6. — С. 81–85.
8. Гриценко А. И., Гриценко И. А., Юшкин В. В. и др. Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем. — М.: Недра, 1995. — 432 с.
9. Касперович А. Г., Магарил Р. З. Балансовые расчеты при проектировании и планировании переработки углеводородного сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. — М.: КДУ, 2008. — 412 с.
10. Лапшин В. И., Троицкий В. М. Проблемы термодинамических исследований пластовых газожи-дкостных систем. Современное состояние // Аналитик-2009. Сб. науч. тр. — М.: ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2010. — С. 314.
11. Киреева Л. Н., Кушниров В. В. Характеристика состояния и состава углеводородных газожи-дкостных систем с использованием расчетных фазовых диаграмм // Геология нефти и газа. — 1993. — № 1. — С. 15.
12. Гуревич Г. Р., Брусиловский А. И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. — М.: «Недра», 1984. — 264 с.
13. Вяхирев Р. И., Гриценко А. И., Тер-Саркисов Р. М. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. — М.: Недра, 2002. — 880 с.

S. A. Arystanbekova and A. B. Volynsky

Calculation of the Detailed Chemical Composition of Formation Gas and its Practical Applications

The complex of methods (mostly, gas chromatographic ones) is developed allowing the detailed chemical composition of formation gas to be analyzed. This includes the hydrocarbon composition determination for C_{5+} up to 540°C boiling point. Three approaches for the calculation of the chemical composition of formation gas on the basis of the laboratory and field data are discussed. The new approaches may be used in further development of the gas condensate research techniques.

Key words: formation gas, chemical composition, gas condensate investigation.

Один из путей энергосбережения при трубопроводном транспорте природного газа

М. М. Шпотаковский
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Предложена методика оптимизации теплового (температурного) режима магистрального газопровода большого диаметра. Это мероприятие является одним из путей энергосбережения при трубопроводном транспорте природного газа, так как позволяет минимизировать стоимость энергозатрат на перекачку газа.

Ключевые слова: магистральные газопроводы больших диаметров, тепловые режимы, оптимизация, энергозатраты.

Тепловой режим магистрального газопровода (МГ) большого диаметра надо признать основным технологическим фактором, который наряду с другими определяет энергетическую и экономическую эффективность работы такого МГ.

Оперативно и существенно влиять на тепловой режим МГ большого диаметра можно только с помощью охлаждения газа на компрессорных станциях (КС). Поэтому указанная оптимизационная задача решена для так называемого «технологического участка» (ТУ), понятие которого введено автором ([1]) и который в отличие от используемого при проектировании МГ расчетного участка (РУ), включающего КС- n и линейный участок (ЛУ) трубопровода до КС- $(n+1)$, состоит из этого РУ и КС- $(n+1)$ [2]. На указанном ТУ выделены два сечения: первое расположено на входе в установку воздушного охлаждения газа (УВОГ) на КС- n (УВОГ, состоящая из аппаратов воздушного охлаждения (АВО) газа, рассмотрена потому, что УВОГ используются на большинстве МГ России), а второе — на выходе из компрессорного цеха КС- $(n+1)$. В пределах этих сечений реализуются два технологических процесса, обеспечивающие безаварийный транспорт газа: охлаждение газа на КС- n и его компримирование на КС- $(n+1)$.

Впервые охлаждение газа на КС учтено в исследованиях ВНИИГаза и кафедры термодинамики и тепловых двигателей МИНХ и ГП им. И. М. Губкина (ныне РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина). Эти исследования позволяют рационально выбрать основные рабочие параметры МГ в зависимости от его пропускной способности [3]. Однако в отмеченных исследованиях тепловой режим МГ большого диаметра не оптимизировался.

В качестве критерия оптимизации теплового режима целесообразно принять стоимость энергозатрат на транспорт газа по отмеченному ТУ в

течение периода времени $\tau_{\text{ТУ}}$. Эта стоимость, определяемая соотношением (1) и зависящая от температуры охлаждения газа на КС- n $T_{\text{ох}(n)}$, должна быть минимальной [1, 2]:

$$C_{\text{ТУ}} = C_{\text{ох}(n)} + C_{\text{км}(n+1)} = C_{\text{ТУ}}(T_{\text{ох}(n)}) = \min. \quad (1)$$

где $C_{\text{ох}(n)}$, $C_{\text{км}(n+1)}$ — стоимость энергозатрат за период $\tau_{\text{ТУ}}$ на охлаждение газа на КС- n и на компримирование газа на КС- $(n+1)$, соответственно.

Если стоимость энергозатрат для каждого из T технологических участков МГ $C_{\text{ТУ},i}$ удовлетворяет условию (1), то стоимость энергозатрат на перекачку газа по всему газопроводу $C_{\text{МГ}}$ также будет минимальной [4]:

$$C_{\text{МГ}} = \sum_{i=1}^T C_{\text{ТУ},i} = C_{\text{ТУ}}(t_{\text{ох}(n)}) = \min. \quad (2)$$

Энергозатраты за период $\tau_{\text{ТУ}}$ на охлаждение газа на КС- n представляют собой расход электроэнергии в электроприводах работающих в УВОГ вентиляторов $W_{\text{ох}(n)}$, а стоимость этой электроэнергии $C_{\text{ох}(n)}$ определяется из соотношения

$$C_{\text{ох}(n)} = \frac{N_{\text{ох}(n)} \tau_{\text{ох}(n)}}{\eta_{\text{э}} \eta_{\text{т.п}}} \Pi_{\text{э}(n)} = \frac{N_{\text{в.р.1}(n)} n_{\text{в.р}(n)} \tau_{\text{ох}(n)}}{\eta_{\text{э}} \eta_{\text{т.п}}} \Pi_{\text{э}(n)} = C_{\text{ох}(n)}(T_{\text{ох}(n)}), \quad (3)$$

где $N_{\text{ох}(n)}$, $\tau_{\text{ох}(n)}$ — рабочая мощность электроприводов работающих в УВОГ вентиляторов и продолжительность их работы в течение периода $\tau_{\text{ТУ}}$, соответственно; $\eta_{\text{э}}$, $\eta_{\text{т.п}}$ — коэффициенты полезного действия электропривода вентилятора и трансформатора подстанции, соответственно; $N_{\text{в.р.1}(n)}$ — рабочая мощность электропривода вентилятора АВО; $n_{\text{в.р}(n)}$ — количество работающих в УВОГ вентиляторов.

Если УВОГ состоит из A типов АВО, то стоимость расходуемой в электроприводах вентиля-

торов УВОГ электроэнергии за периода времени $\tau_{\text{ТУ}}$, $C_{\text{ox}(n)}$ рассчитывается из соотношения [1]

$$C_{\text{ox}(n)} = \sum_{i=1}^A C_{\text{ox},i(n)} = C_{\text{ox}(n)}(T_{\text{ox}(n)}), \quad (4)$$

где $C_{\text{ox},i(n)}$ — стоимость энергозатрат на охлаждение газа в группе АВО i -го типа.

Энергозатраты за период $\tau_{\text{ТУ}}$ на компримирование газа на КС-($n+1$), оснащенной газотурбоприводными (ГГПА) и электроприводными (ЭГПА) газоперекачивающими агрегатами (ГПА), представляют собой сумму расхода топливного природного газа в ГГПА $\Gamma_{\text{KM}(n+1)}$ и расхода электроэнергии в ЭГПА $W_{\text{KM}(n+1)}$, а стоимость этих энергозатрат $C_{\text{KM}(n+1)}$ определяется следующим образом:

$$C_{\text{KM}(n+1)} = C_{\Gamma, \text{KM}(n+1)} + C_{\text{Э}, \text{KM}(n+1)} = 10^{-3} \Gamma_{\text{KM}(n+1)} \underline{C}_{\Gamma(n+1)} + W_{\text{KM}(n+1)} \underline{C}_{\text{Э}(n+1)} = C_{\text{KM}(n+1)}(T_{\text{ox}(n)}), \quad (5)$$

где $C_{\Gamma, \text{KM}(n+1)}$, $C_{\text{Э}, \text{KM}(n+1)}$ — стоимость энергозатрат в ГГПА и в ЭГПА, соответственно; $\underline{C}_{\Gamma(n+1)}$, $\underline{C}_{\text{Э}(n+1)}$ — цена топливного газа и электроэнергии, соответственно.

Если газ компримируется в центробежных нагнетателях (ЦБН) с приводом от Г типов газотурбинных установок и Э типов электродвигателей, то стоимость энергозатрат на компримирование газа на КС-($n+1$) за период времени $\tau_{\text{ТУ}}$ $C_{\text{KM}(n+1)}$ определяется из соотношения [1]

$$C_{\text{KM}(n+1)} = \sum_{j=1}^{\text{Э}} C_{\text{Э}, \text{KM}, j(n+1)} + \sum_{i=1}^{\Gamma} C_{\Gamma, \text{KM}, i(n+1)} = C_{\text{KM}(n+1)}(T_{\text{ox}(n)}), \quad (6)$$

где $C_{\Gamma, \text{KM}, i(n+1)}$, $C_{\text{Э}, \text{KM}, j(n+1)}$ — стоимость топливного газа для ГГПА i -го типа и электроэнергии для ЭГПА j -го типа, соответственно.

В настоящее время количество ГГПА на КС ОАО «Газпром» примерно в 4 раза превышает количество ЭГПА [5].

При постоянных параметрах газа на входе в ТУ (КС- n)–(КС-($n+1$)) технико-экономические показатели работы этого ТУ зависят от температуры охлаждения газа на КС- n $T_{\text{ox}(n)}$, которая, в основном, определяет тепловой режим ТУ. Так при уменьшении $T_{\text{ox}(n)}$, за счет увеличения количества работающих в УВОГ вентиляторов на КС- n технико-экономические показатели работы ТУ (КС- n)–(КС-($n+1$)) изменяются следующим образом:

1) в УВОГ на КС- n увеличиваются: мощность электроприводов работающих вентиляторов $N_{\text{ox}(n)}$; энергозатраты на охлаждение газа $W_{\text{ox}(n)}$ и их стоимость $C_{\text{ox}(n)}$;

2) на ЛУ трубопровода между КС- n и КС-($n+1$) увеличивается давление газа на выходе из

ЛУ p_k ; уменьшаются температура газа на входе в ЛУ T_n , средняя на ЛУ температура газа T_m , температура газа на выходе из ЛУ T_k ;

3) в ЦБН газа на КС-($n+1$) увеличивается давление газа на входе в нагнетатели $p_{\text{BC}(n+1)}$; уменьшаются степень сжатия газа $\varepsilon_{(n+1)}$ при условии поддержания постоянным давления газа после его компримирования $p_{\text{KM}(n+1)}$, температура газа на входе в нагнетатели $T_{\text{BC}(n+1)}$, мощность $N_{\text{KM}(n+1)} = (N_{\Gamma, \text{KM}(n+1)} + N_{\text{Э}, \text{KM}(n+1)})$, затрачиваемая на компримирование газа в ГГПА $N_{\Gamma, \text{KM}(n+1)}$ и в ЭГПА $N_{\text{Э}, \text{KM}(n+1)}$, что обусловлено уменьшением температуры $T_{\text{BC}(n+1)}$ и степени сжатия $\varepsilon_{(n+1)}$ газа, энергозатраты на компримирование газа ($\Gamma_{\text{KM}(n+1)} + W_{\text{KM}(n+1)}$) и их стоимость $C_{\text{KM}(n+1)}$.

Под оптимизацией теплового режима МГ следует понимать минимизацию стоимости энергозатрат на транспорт газа в обычном состоянии за счет уменьшения в технологически допустимых пределах температуры газа по длине газопровода по сравнению с имеющей место температурой. Это достигается уменьшением температур охлаждения газа на КС. Поэтому оптимальным является такой тепловой режим ТУ (КС- n)–(КС-($n+1$)), при котором наименьшая температура газа на ЛУ трубопровода между указанными КС (то есть температура газа в конце ЛУ T_k) будет равна минимальной допустимой температуре газа $T_{\text{min}, \text{д}}$ ($T_k = T_{\text{min}, \text{д}}$), определяемой с учетом технологических ограничений, накладываемых на температуру газа. Эта температура и будет являться оптимальной температурой газа в конце указанного ЛУ $T_{\text{к}, \text{о}}$ (индекс «о» при показателе указывает на то, что показатель является оптимальным): $T_{\text{к}, \text{о}} \equiv (T_k = T_{\text{min}, \text{д}})$. Температуре газа $T_{\text{к}, \text{о}}$ соответствуют оптимальная температура газа на входе в указанный ЛУ $T_{\text{н}, \text{о}}$ и принимаемая в расчетах равной ей оптимальная температура охлаждения газа на КС- n $T_{\text{ox}(n), \text{о}}$ ($T_{\text{ox}(n), \text{о}} = T_{\text{н}, \text{о}}$):

$$T_{\text{ox}(n), \text{о}} = T_{\text{н}, \text{о}} \text{ при } T_{\text{к}, \text{о}}. \quad (7)$$

Соответствующая такому охлаждению газа стоимость энергозатрат на транспорт газа в обычном состоянии по ТУ (КС- n)–(КС-($n+1$)) также будет минимальной $C_{\text{ТУ}, \text{min}}$ или оптимальной $C_{\text{ТУ}, \text{о}}$:

$$C_{\text{ТУ}, \text{о}} \equiv C_{\text{ТУ}, \text{min}} \text{ при } T_{\text{ox}(n), \text{о}}. \quad (8)$$

Решение любой инженерной задачи обречено на успех, если задача решается как технико-экономическая. Так, при проектировании или реконструкции МГ необходимо рассматривать как технический (то есть технологический), так и экономический аспекты решения задачи охлаждения газа на КС: если установлена необходи-

мость охлаждения газа (технический аспект), то следует решить вопрос о целесообразности оптимизации теплового режима МГ (экономический аспект). В свою очередь, прежде чем решать указанную оптимизационную задачу, сначала надо ответить на первый вопрос: целесообразно ли оптимизировать тепловой режим с энергетической точки зрения, для чего введено понятие «коэффициент энергетической эффективности оптимизации теплового режима ТУ» $K_{\text{ох,эн}}$. Для ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) этот коэффициент определяется как отношение уменьшения мощности $N_{\text{км}(n+1)}$ ($\Delta N_{\text{км}(n+1)} < 0$), взятого для удобства по абсолютной величине $|\Delta N_{\text{км}(n+1)}|$, к увеличению мощности $N_{\text{ох}(n)}$ ($\Delta N_{\text{ох}(n)} > 0$) [1, 4]:

$$K_{\text{ох,эн}} = (|\Delta N_{\text{км}(n+1)}| / \Delta N_{\text{ох}(n)}). \quad (9)$$

Оптимизировать тепловой режим ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) энергетически выгодно, если выполняется условие

$$K_{\text{ох,эн}} > 1, \quad (10)$$

которое является необходимым, но недостаточным для оптимизации теплового режима МГ. Поэтому надо ответить на второй вопрос – целесообразно ли оптимизировать тепловой режим указанного ТУ с экономической точки зрения, для чего введено понятие «коэффициент экономической эффективности оптимизации теплового режима ТУ» $K_{\text{ох,эк}}$. Для ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) этот коэффициент определяется как отношение уменьшения стоимости энергозатрат $C_{\text{км}(n+1)}$ ($\Delta C_{\text{км}(n+1)} < 0$), взятого для удобства по абсолютной величине $|\Delta C_{\text{км}(n+1)}|$, к увеличению стоимости энергозатрат $C_{\text{ох}(n)}$ ($\Delta C_{\text{ох}(n)} > 0$) [1, 4]:

$$K_{\text{ох,эк}} = (|\Delta C_{\text{км}(n+1)}| / \Delta C_{\text{ох}(n)}). \quad (11)$$

Важно отметить, что экономический эффект от оптимизации температуры охлаждения газа на КС- n получается на КС- $(n+1)$. Поэтому экономическую эффективность от реализации указанного мероприятия необходимо рассчитывать для всего ТУ, а не для отдельных его объектов, как рекомендуется в работах [6, 7]. Поэтому для определения значения коэффициента $K_{\text{ох,эк}}$, при котором оптимизировать тепловой режим ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) экономически выгодно, необходимо рассматривать отношение

$$\frac{\Delta C_{\text{ТУ}}}{\Delta C_{\text{ох}(n)}} = \frac{\Delta C_{\text{ох}(n)} + \Delta C_{\text{км}(n+1)}}{\Delta C_{\text{ох}(n)}} = 1 - \frac{|\Delta C_{\text{км}(n+1)}|}{\Delta C_{\text{ох}(n)}}, \quad (12)$$

в котором $\Delta C_{\text{ох}(n)}$ и $\Delta C_{\text{км}(n+1)}$ рассчитываются следующим образом:

$$\Delta C_{\text{ох}(n)} = \Delta W_{\text{ох}(n)} \cdot \Pi_{\text{э}(n)},$$

$$\Delta C_{\text{г,км}(n+1)} = 10^{-3} \Delta \Gamma_{\text{км}(n+1)} \cdot \Pi_{\text{г}(n+1)},$$

$$\Delta C_{\text{э,км}(n+1)} = \Delta W_{\text{км}(n+1)} \cdot \Pi_{\text{э}(n+1)}.$$

$$\Delta C_{\text{км}(n+1)} = \Delta C_{\text{г,км}(n+1)} + \Delta C_{\text{э,км}(n+1)},$$

Если стоимость энергозатрат $C_{\text{ТУ}}$ не изменяется или увеличивается ($\Delta C_{\text{ТУ}} \geq 0$), то оптимизировать тепловой режим ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) экономически не эффективно, а если $C_{\text{ТУ}}$ уменьшается ($\Delta C_{\text{ТУ}} < 0$) и при этом выполняется условие

$$\frac{\Delta C_{\text{ТУ}}}{\Delta C_{\text{ох}(n)}} = \left(1 - \frac{|\Delta C_{\text{км}(n+1)}|}{\Delta C_{\text{ох}(n)}} \right) < (-1), \quad (13)$$

то указанная оптимизация экономически выгодна. С учетом соотношения (11) условие (13) принимает вид

$$K_{\text{ох,эк}} > 2. \quad (14)$$

Дальнейшее решение оптимизационной задачи зависит от вида энергопривода ЦБН газа на КС- $(n+1)$.

При оснащении КС- $(n+1)$ **газотурбоприводными** ГПА для перекачки газа используются два энергоносителя — электроэнергия в УВОГ на КС- n и топливный природный газ в ГГПА на КС- $(n+1)$. В этом случае экономическая целесообразность решения оптимизационной задачи зависит от соотношения цен энергоносителей.

Если цену электроэнергии на КС- n $\Pi_{\text{э}(n)}$ принять в качестве базовой (то есть заданной) величины, то цена топливного газа на КС- $(n+1)$ $\Pi_{\text{г,г}(n+1)}$, при которой оптимизировать тепловой режим рассматриваемого ТУ экономически выгодно, должна удовлетворять условию [8]

$$\Pi_{\text{г,г}(n+1)} > 2 \cdot 10^3 \frac{\Delta W_{\text{ох}(n)}}{|\Delta \Gamma_{\text{км}(n+1)}|} \cdot \Pi_{\text{э}(n)}. \quad (15)$$

При этом важно отметить, что расчеты за топливный газ для ГГПА осуществляются со своим ведомством (ОАО «Газпром»), то есть по льготной цене.

Расчеты за электроэнергию для УВОГ производятся, как правило, с внешним поставщиком, диктующим цену электроэнергии. По этой причине расход электроэнергии необходимо минимизировать, что достигается реализацией оптимальной температуры охлаждения газа на КС- n $T_{\text{ох}(n),\text{о,в}}$, позволяющей поддерживать на выходе из ЛУ трубопровода между КС- n и КС- $(n+1)$ оптимальную температуру газа $T_{\text{к,о,в}}$, равную температуре грунта на глубине заложения оси трубопровода в конце указанного участка $T_{\text{гр,к}}$ (индекс «в» при показателе указывает на то, что электроэнергия подается на объекты МГ внешним поставщиком):

$$T_{к,о,в} = T_{гр,к} \cdot (16)$$

Оптимальная температура газа на входе в ЛУ трубопровода между КС-*n* и КС-(*n*+1). $T_{н,о,в}$ и принимаемая в расчетах равной ей оптимальная температура охлаждения газа на КС-*n* $T_{ок(н),о,в}$ ($T_{ок(н),о,в} = T_{н,о,в}$) определяются в этом случае по формуле [9]

$$T_{ок(н),о,в} = T_{н,о,в} = \frac{T_{гр,к} + (A - T_{о,с,м})(1 - e^{-aL})}{e^{-aL}}, \quad (17)$$

где

$$A = D_{н,м} \frac{p_n^2 - p_k^2}{2(aL)p_m},$$

$T_{о,с,м}$ — средняя на указанном ЛУ температура окружающей среды; (aL) — параметр В. Г. Шухова для указанного ЛУ длиной L ; $D_{н,м}$ — средний на указанном ЛУ коэффициент Джоуля—Томсона; p_n, p_k, p_m — абсолютное давление газа на входе в указанный ЛУ, на выходе из него и среднее на этом ЛУ, соответственно.

При реализации температуры газа $T_{ок(н),о,в}$ расход и стоимость электроэнергии в УВОГ на КС-*n* будут также оптимальными: $W_{ок(н),о,в}$ и $C_{ок(н),о,в}$.

Определение температуры газа $T_{ок(н),о,в}$ по формуле (17) обусловлено следующим. При выполнении условия (16) теплота в любом сечении ЛУ трубопровода между КС-*n* и КС-(*n*+1) будет передаваться только в одном направлении — от перекачиваемого газа в грунт. Если же температура газа $T_{ок(н),о,в}$ станет меньше оптимальной $T_{ок(н),о,в} (T_{ок(н),о,в} < T_{ок(н),о,в})$, то на указанном ЛУ появится так называемый «критический» участок (КУ), на котором температура газа $T_{х,КУ}$ будет меньше температуры грунта $T_{гр}$ ($T_{х,КУ} < T_{гр}$), что приведет к нагреванию газа на КУ за счет теплоты грунта. Отсюда следует, что при обеспечении электроэнергией УВОГ на КС-*n* внешним поставщиком охлаждать газ до температуры $T_{ок(н),о,в}$ меньшей оптимальной температуры $T_{ок(н),о,в}$ экономически невыгодно, так как в этом случае расход $W_{ок(н),о,в}$ и стоимость $C_{ок(н),о,в}$ электроэнергии в УВОГ на КС-*n* будут больше их оптимальных значений ($W_{ок(н),о,в}$ и $C_{ок(н),о,в}$):

$$\begin{cases} W_{ок(н),о,в} > W_{ок(н),о,в} \\ C_{ок(н),о,в} > C_{ок(н),о,в} \end{cases} \text{ при } T_{ок(н),о,в} < T_{ок(н),о,в}. \quad (18)$$

При получении электроэнергии для УВОГ от своего ведомства (ОАО «Газпром») оптимальной является температура охлаждения газа, при которой выполняется условие $T_{к,о} \equiv (T_k = T_{мин,д})$. В этом случае оптимальная температура газа на входе в ЛУ трубопровода между КС-*n* и КС-(*n*+1) $T_{н,о,с}$ и оптимальная температура охлаждения

газа на КС-*n* $T_{ок(н),о,с}$ ($T_{ок(н),о,с} = T_{н,о,с}$) определяются по формуле (17), в которой температуру грунта на выходе из указанного ЛУ $T_{гр,к}$ надо заменить температурой газа $T_{мин,д}$ (индекс «с» при показателе указывает на то, что электроэнергия подается на объекты МГ «своим» поставщиком).

Оптимальный тепловой режим ТУ (КС-*n*)–(КС-(*n*+1)), характеризуемый температурами газа $T_{ок(н),о} = T_{н,о}$ и $T_{к,о} = T_{мин,д}$, реализуется в течение всего года только с помощью станций охлаждения газа (СОГ), позволяющих охлаждать газ на КС практически до любой температуры. Рассматриваемая УВОГ позволяет реализовать условие оптимального теплового режима МГ ($T_{к,о} = T_{мин,д}$) только в холодное время года, в теплый же период времени температура газа в конце ЛУ трубопровода между КС-*n* и КС-(*n*+1) T_k может только стремиться к минимальной допустимой температуре газа $T_{мин,д}$:

$$\begin{cases} (T_{к,по} \equiv T_{к,о}) = T_{мин,д} - \text{в холодное время года} \\ (T_{к,по} \equiv T_k) \rightarrow T_{мин,д} - \text{в теплое время года} \end{cases} \text{ при } T_{ок(н)} = T_{ок(н),по}. \quad (19)$$

Другими словами, разность $\Delta t_{к,по}$ между температурами газа t_k и $t_{мин,д}$ должна быть равна нулю в холодное время года и стремиться к нулю (оставаясь положительной) в теплое время года (индекс «по» при показателе указывает на то, что показатель относится к псевдооптимальному тепловому режиму МГ):

$$\begin{cases} [\Delta T_{к,по} = (T_k - T_{мин,д})] = 0 - \text{в холодное время года} \\ \Delta T_{к,по} \rightarrow 0 - \text{в теплое время года} \end{cases} \text{ при } T_{ок(н)} = T_{ок(н),по}.$$

Такой тепловой режим МГ назовем псевдооптимальным, т. е. максимально приближенным к оптимальному режиму, а соответствующие ему температуры газа — псевдооптимальными.

При оснащении КС-(*n*+1) **электроприводными** ГПА для перекачки газа используется только один энергоноситель — электроэнергия в УВОГ на КС-*n* и в ЭГПА на КС-(*n*+1). Экономическая целесообразность оптимизации теплового режима ТУ (КС-*n*)–(КС-(*n*+1)) в этом случае зависит от соотношения цен электроэнергии на КС-*n* и на КС-(*n*+1). Если цену электроэнергии на КС-*n* $\Pi_{э(н)}$ принять в качестве базовой (т. е. заданной) величины, то цена электроэнергии на КС-(*n*+1) $\Pi_{э(н+1)}$, при которой оптимизировать тепловой режим рассматриваемого ТУ экономически выгодно, должна удовлетворять условию

$$\Pi_{э(н+1)} > 2 \frac{\Delta W_{ок(н)}}{|\Delta W_{км(н+1)}|} \Pi_{э(н)}. \quad (20)$$

При одинаковых ценах электроэнергии на КС- n и на КС- $(n+1)$ ($\Pi_{э(n)} = \Pi_{э(n+1)}$), что характерно для большинства технологических участков МГ России, условие (20) принимает вид

$$\frac{|\Delta W_{км(n+1)}|}{\Delta W_{ок(n)}} > 2, \quad (21)$$

откуда следует важный вывод о том, что в этом случае экономическая целесообразность оптимизации теплового режима ТУ определяется только техническими показателями работы этого участка.

При расчетах за электроэнергию с внешним поставщиком оптимальные температура газа на входе в ЛУ трубопровода между КС- n и КС- $(n+1)$ и температура охлаждения газа на КС- n определяются по формуле (17), в то время как при расчетах за электроэнергию со своим ведомством (ОАО «Газпром») указанные температуры газа определяются по той же формуле, но в которой $T_{гр,к}$ надо заменить $T_{мин,д}$.

И наконец, при оснащении КС- $(n+1)$ **ГГПА** и **ЭГПА** для перекачки газа (как и в п. 1) используются два энергоносителя — электроэнергия в УВОГ на КС- n и в ЭГПА на КС- $(n+1)$ и топливный газ в ГГПА на КС- $(n+1)$, а экономическая целесообразность решения рассматриваемой оптимизационной задачи в этом случае зависит от соотношения цен на указанные энергоносители. Если цены электроэнергии на КС- n $\Pi_{э(n)}$ и на КС- $(n+1)$ $\Pi_{э(n+1)}$ принять в качестве базовых (то есть заданных) величин, то цена топливного газа на КС- $(n+1)$ $\Pi_{т,г(n+1)}$, при которой оптимизировать тепловой режим ТУ (КС- n)–(КС- $(n+1)$) экономически выгодно, должна удовлетворять условию

$$\Pi_{т,г(n+1)} > 10^3 \frac{2\Delta W_{ок(n)}\Pi_{э(n)} - |\Delta W_{км(n+1)}|\Pi_{э(n+1)}}{|\Delta W_{км(n+1)}|}. \quad (22)$$

Оптимальные температура газа на входе в ЛУ трубопровода между КС- n и КС- $(n+1)$ и температура охлаждения газа на КС- n определяются так же, как и при оснащении электроприводными ГПА.

Решение рассмотренной оптимизационной задачи зависит также от этапа ее реализации.

Рассмотренная методика проиллюстрирована примером оптимизации теплового режима участка одного из МГ России наружным диаметром 1420 мм при современных ценах энергоносителей. Такого рода пример является неотъемлемой частью рассмотренной методики, а полученные в нем результаты подтверждают следующие важные выводы.

Если установлено, что оптимизировать тепловой режим МГ большого диаметра энергетически выгодно (как следует из примера, это очень выгодно ($K_{ок,эп} \approx 13$) почти всегда), то окончательное решение о реализации этого мероприятия принимается только после установления его экономической целесообразности, зависящей от вида энергопривода нагнетателей газа на компрессорных станциях газопровода.

При оснащении КС газотурбинным или смешанным приводами ЦБН газа экономическая целесообразность и эффективность оптимизации теплового режима МГ определяется соотношением цен энергоносителей — электроэнергии и топливного природного газа.

В случае же установки на КС электроприводных ГПА указанное оптимизационное мероприятие будет экономически, во-первых, очень эффективным (так как в примере $K_{ок,эп} \approx 14$) и, во-вторых, эффективным всегда, поскольку для перекачки газа используется только один энергоноситель — электроэнергия.

Экономическая эффективность оптимизации теплового режима газопровода, КС которого оснащены ЭГПА, значительно больше (в примере — почти в 2,8 раза), чем в случае установки на КС ГГПА.

Кроме того, оптимизация теплового режима МГ экономически значительно эффективнее (в примере — почти в 2,8 раза) при оснащении компрессорных станций ЭГПА по сравнению с использованием на КС газотурбоприводных ГПА.

Литература

1. Бикчентай Р. Н., Козаченко А. Н., Поршаков Б. П. и др. Влияние температуры транспортируемого газа на топливно-энергетические затраты компрессорных станций // Газовая промышленность. — 1991. — № 2. — С. 19–21.
2. Шпотаковский М. М. Охлаждение транспортируемого природного газа на компрессорных станциях магистральных газопроводов: Методические указания. — М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1991. — 60 с.
3. Карпов С. В., Галиуллин З. Т., Ходанович И. Е. и др. Транспорт больших потоков газа с учетом тепловых режимов газопроводов и охлаждения газа на КС // Газовая промышленность. — 1972. — № 5. — С. 14–17.
4. Шпотаковский М. М. Энергосбережение при трубопроводном транспорте природного газа // Газовая промышленность. — 1998. — № 11. — С. 19–21.

5. Апостолов А. А., Бикчентай Р. Н., Бойко А. М. и др. Энергосбережение в трубопроводном транспорте газа. — М.: Нефть и газ, 2000. — 176 с.
6. Калинин А. Ф. Эффективность и регулирование режимов работы систем трубопроводного транспорта природного газа. — М.: МПА-Пресс, 2004. — 168 с.
7. Перевозчиков С. И. Оценка эффективности охлаждения газа на компрессорных станциях магистральных газопроводов // Нефть и газ. — 1997. — № 1. — С. 81–85.
8. Шпотаковский М. М. Энергосбережение при эксплуатации газопровода большого диаметра // Газовая промышленность. — 2004. — № 3. — С. 49–51.
9. Бикчентай Р. Н., Шпотаковский М. М., Панкратов В. С. Оптимизационные расчеты установок воздушного охлаждения газа в АРМ диспетчера КС // Обз. информ.: Сер. Автоматизация, телемеханизация и связь в газовой промышленности. — М.: ИРЦ Газпром, 1993. — 35 с.

M. M. Shpotakovskiy

One of the Routs of Energy Saving at Natural Gas Pipeline Transportation

A method for optimization of thermal (temperature) conditions of a main gas pipeline with high diameter is proposed. The method is one of the routes of energy saving at natural gas pipeline transportation, since it helps to minimize energy demands for gas piping.

Key words: *main gas pipeline with high diameter, thermal conditions, optimization, energy demands.*

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА

В учебном пособии излагаются основы теории надежности систем трубопроводного транспорта нефти и газа и их практическое применение для решения научных и инженерных задач. Приводится анализ и классификация отказов газонефтепроводов, а также обработка статистических данных по отказам.

Рассматриваются методы обеспечения надежности на стадии проектирования и оценки надежности газонефтепроводов на стадии эксплуатации. Рассматриваются теория, критерии и показатели надежности невосстанавливаемых и восстанавливаемых систем.

Представлены методология исследования и оценки эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта; методика построения структурных схем надежности газонефтепроводов; методика построения моделей надежности объектов газонефтепроводов; методика компьютерного моделирования в Excel для решения задач надежности; методы оценки достоверности построенных моделей надежности. Практическая реализация методов приводится в ранее изданных книгах «Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями» и «Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум», которые дополняют данное учебное пособие.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ», а также может быть использовано инженерно-техническим персоналом, связанным с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2011. — 176 с.