

Химия и технология топлив и масел

2(576)'2013

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена
в базу данных Scopus

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия
И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
А. М. Мазгаров
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

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

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

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Новые продукты

Д. В. Онищенко, В. П. Рева. Сорбционные характеристики углеродных материалов, сформированных из сфагнового мха 3

Альтернативное сырье

М. Г. Жумагулов. Экспериментальное изучение теплофизических свойств шубаркольского угля 7

Альтернативные топлива

Ю. В. Максимук, А. Ф. Буглак, В. С. Крук, З. А. Антонова. Реологические характеристики мазутосодержащих топливных смесей с биодобавками. Часть 1. Биодобавки на основе рапсового масла 12

ТЕХНОЛОГИЯ

Бехрануз Рузбехани, Моджтаба Мирдрикванд, Саидех Имани Моквадам, Али Чешмех Рошан. Производство синтетического этанола на Ближнем Востоке: путь к выработке экологически безопасных топлив 16

АППАРАТУРА

А. Б. Жидков. Энергоэффективность эксплуатации трубчатых печей 21

С. П. Яковлев, В. А. Болдинов, В. А. Морозов. Новый реактор для получения окисленных битумов 26

ИССЛЕДОВАНИЯ

В. А. Любименко, И. М. Колесников. Распределение общей и меркаптановой серы по узким бензиновым фракциям нефтяного сырья различного состава 29

Хэ Цзэсяо, Цзу Шеньгуй, Мяо Тун, Лю Хуи, Ли Юся, Чжоу Фэн, Ци Вэйцзянь. Влияние модифицирования цеолита Cu^{+} -13X лантаном на характеристики адсорбции 3-метилтиофена и бензотиофена 33

Сяобо Ли, Сяойин Цзин. Получение дизельного топлива олигомеризацией пропилена на катализаторе Zr-ZSM-5 37

Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова, Д. В. Сараев. Критерий стабильности фазы асфальтенов в нефтях 43

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

М. Ю. Доломатов, Д. О. Шуляковская. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения 49

ЭКОЛОГИЯ

А. Ф. Туманян, Е. К. Батовская, Н. В. Тютюма. Оценка эффективности процесса экстрагирования углеводородов из нефтезагрязненных грунтов 53

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

2⁽⁵⁷⁶⁾'2013

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

119991,
ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65.
РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875
e-mail: htm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.
Бумага мелованная и офсетная.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7.
Тираж 1000 экз.

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

Contents

CURRENT PROBLEMS

Alternative Feedstock

D. V. Onishchenko and V. P. Reva. 3
Sorption Properties of Carbon-Base Materials
from Sphagnum Moss

Alternative Feedstock

M. G. Zhmagulov. 7
Experimental Study of Thermophysical Properties
of Shubarkol Coal

Alternative Feedstock

*Yu. V. Maksimuk, A. F. Buglak, V. S. Kruk,
and Z. A. Antonova.* 12
Rheological Properties of Residual Fuel Oil
Containing Fuel Blends with Bioadditives.
Part 1. Rapeseed Oil Based Bioadditives

TECHNOLOGY

*Behrooz Roozbehani, Mojtaba Mirdrikvand,
Saeedeh Imani Moqadam, Ali Cheshmeh Roshan.* 16
Synthetic Ethanol Production in the Middle East:
an Additive to Make Environment Friendly Fuels

APPARATUS ASSEMBLY

A. B. Zhidkov. 21
Energy Efficiency of Tube Furnace Operation

S. P. Yakovlev, V. A. Boldinov, and V. A. Morozov. 26
A New Reactor for Producing Oxidized Bitumens

RESEARCH

V. A. Lyubimenko and I. M. Kolesnikov. 29
Distribution of Total and Mercaptan Sulfur
in Close-Cut Gasoline Fractions of Crude Oil
of Various Compositions

*He Zexiao, Ju Shengui, Miao Tong, Liu Hui,
Li Yuxia, Zhou Feng, and Qi Weijian.* 33
Effect of Rare-Earth Element La on Adsorption Performance
of 3-Methyl-Thiophene and Benzothiophene on Zeolite Cu⁺-13X

Xiaobo Li and Xiaoying Jiang. 37
Propylene Oligomerization to Diesel Fuel over Zr-ZSM-5 Catalyst

E. E. Barskaya, T. N. Yusupova, and D. V. Saraev. 43
Criterion of Phase Stability of Asphaltenes in Crude Oils

METHODS OF ANALYSIS

M. Yu. Dolomatov and D. O. Shulyakovskaya. 49
Determination of Physicochemical Properties
of Multicomponent Hydrocarbon Systems Based
on Integral Characteristics of Electronic Absorption Spectra

ECOLOGY

A. F. Tumanyan, E. K. Batovskaya, and N. V. Tyutyuma. 53
Effect of Oil Contamination on Microbiological Processes in Soils

Д. В. Онищенко, В. П. Рева

Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ СФАГНОВОГО МХА

Приведены комплексные исследования сорбционных свойств углеродных материалов, полученных из сфагнового мха: пиролитического аморфного углерода и многостенных нанотрубок. Определена сорбционная емкость нанотрубок по катионам металлов. Установлено, что способность нанотрубок к окислительной модификации зависит от технологических параметров их формирования, а сорбционная емкость — от длительности их хранения. Рассмотрена возможность использования полученных углеродных материалов в качестве эффективных энтеросорбентов.

Ключевые слова: сфагнум бурый, пиролиз, аморфный углерод, механоактивация, углеродные нанотрубки, сорбционная емкость, энтеросорбенты.

Comprehensive studies of sorption properties of carbon-base materials from sphagnum (peat) moss, namely, pyrolytic amorphous carbon and multiwalled carbon nanotubules, are described. The capacity of nanotubules for sorbing metal cations is determined. It is shown that the ability of nanotubules to undergo oxidative modification depends on their formation process parameters and their sorption capacity depends on the retention time. The feasibility of use of the obtained carbon-base materials as efficient enterosorbents is examined.

Key words: grayish-brown sphagnum, pyrolysis, amorphous carbon, mechanical activation, carbon nanotubules, sorption capacity, enterosorbents.

М. Г. Жумагулов

Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева (г. Астана, Казахстан)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГЛЯ

Методом квазистационарного теплового режима исследованы теплофизические свойства шубаркольского угля. Получены температурные зависимости теплоемкости, теплопроводности угля и теплового эффекта реакции коксования, проведен их сравнительный анализ с температурными зависимостями ряда аналогичных углей Кузнецкого бассейна. Результаты теплофизического эксперимента необходимы для изучения возможности применения и переработки шубаркольских углей, а также при изучении теплофизических свойств любых твердых сыпучих материалов.

Ключевые слова: твердое топливо, уголь, теплофизические свойства, термоокислительное коксование, теплоемкость, теплопроводность, тепловой эффект.

The thermophysical properties of Shubarkol coal is studied using quasisteady thermal state method. The temperature dependences of heat capacity and heat conductivity of the coal are obtained as well as the heat effect of coking reaction is shown and their comparative analysis vis-a-vis the temperature dependences of a number of similar Kuznetsk coals is performed. The thermophysical experiment results are essential for the study of the feasibility of use and treatment of Shubarkol coals and for the study of thermophysical properties of any solid free-flowing bulk materials.

Key words: solid fuel, coal, thermophysical properties, thermooxidative coking, heat capacity, heat conductivity, heat effect.

Ю. В. Максимук, А. Ф. Буглак, В. С. Крук, З. А. Антонова

Белорусский государственный университет, НИИ физико-химических проблем (г. Минск)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЗУТСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ С БИОДОБАВКАМИ. ЧАСТЬ 1. БИОДОБАВКИ НА ОСНОВЕ РАПСОВОГО МАСЛА

В интервале температур 20–80°C исследованы реологические характеристики мазута, водомазутных эмульсий и их смесей с некондиционным рапсовым маслом. Установлено, что добавление 1–3% рапсового масла не изменяет характер течения нефтяных топлив, но на 5–57% снижает их вязкость.

Ключевые слова: динамическая вязкость, мазут, водомазутные эмульсии, рапсовое масло, реологические характеристики.

The rheological properties of residual fuel oil, water-residual fuel oil emulsions and their blends with off-grade rapeseed oil are studied in the 20–80°C range. It is shown that addition of 1–3% of rapeseed oil does not alter the flow pattern of oil fuels, but reduces their viscosity by 5–57%.

Key words: dynamic viscosity, residual fuel oil, water-residual fuel oil emulsions, rapeseed oil, rheological properties.

Бехруз Рубехани, Моджтаба Мирдрикванд, Саидех Имани Моквадам, Али Чешмех Рошан

Research Center of Petroleum University of Technology,

Abadan Faculty of Chemical Engineering (Abadan, Iran)

ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА НА БЛИЖНЕМ ВОСТОКЕ: ПУТЬ К ВЫРАБОТКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТОПЛИВ

С учетом особенностей рынка Ближнего Востока исследован процесс гидратации этилена, направленный на производство этанола повышенной чистоты с целью его использования в качестве добавки к топливам. Моделирование установки производства этанола на цирконий-вольфрамовых катализаторах осуществляли в программных пакетах HYSYS и Aspen-Plus. Показано, что концентрацию этанола в продукте возможно повысить с 87 до 99,7% в блоке экстрактивной дистилляции.

Ключевые слова: этанол, гидратация этилена, Ближний Восток, азеотроп, экстракционная колонна, ферментация.

Ethanol is produced by synthesis via ethylene hydration and by fermenting foodstuff, sugar-containing plants, and agricultural wastes. The ethylene hydration process for producing ethanol of increased purity for use as an additive to fuels is investigated in the context of the Middle East market situations. The plant for producing ethanol on zirconium-tungsten catalysts is modeled using HYSYS and Aspen-Plus software. It is shown that the ethanol purity can be raised from 87 to 99.7% by using an extractive distillation column in the plant. The economic aspects of such improvement in ethanol purity are discussed.

Key words: ethanol, ethylene hydration, Middle East, azeotrope, extraction column, fermentation.

А. Б. Жидков

ООО «Алитер-Акси»

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

Описаны пути повышения энергоэффективности эксплуатации трубчатых печей: улучшение качества футеровки, регулирование соотношения топливо : воздух : пар. Рассмотрены способы

очистки поверхности змеевиков от наружных отложений на работающей установке. Представлены характеристики работы ряда обследованных печей.

Ключевые слова: трубчатая печь, энергоэффективность, снижение расхода топлива.

Ways of enhancing energy efficiency of tube furnace operation (by improving lining quality, controlling fuel/air/steam ratio, etc.) are described. Methods of removing deposits from the outer surface of the coils in the operating furnace are examined. The operational characteristics of several investigated furnaces are cited.

Key words: tube furnace, energy efficiency, fuel consumption reduction.

С. П. Яковлев, В. А. Болдинов, В. А. Морозов

ООО «ВОКСТЭК»,

ОАО «ТНК-ВР»

НОВЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

Разработан реактор для получения окисленных битумов, оснащенный инжекционной системой подачи сырья и воздуха. Для предотвращения образования циркуляционных контуров в центральной зоне реактора, а также для интенсификации процесса окисления и повышения эффективности работы в широком диапазоне производительности аппарат снабжен пульсационным перемешивающим устройством (ППУ). Принцип работы ППУ основан на поочередном соединении соосно расположенной в реакторе полой цилиндрической пульсационной камеры, оснащенной соплами, с линией подачи сжатого воздуха в реактор и выхлопа воздуха из камеры в реактор. Частота и продолжительность создания давления в камере и выхлопа задаются пульсатором. Чередование наполнения пульсационной камеры средой из реактора и вытеснения ее обеспечивает высокоскоростное струйное истечение среды из сопел.

Ключевые слова: битум, окислительный реактор, инжекторы подачи сырья и воздуха, пульсационное перемешивающее устройство.

A reactor equipped with a feedstock and air injection system has been developed for producing oxidized bitumens. In order to prevent formation of circulation loops in the central zone of the reactor and to intensify the oxidation process and enhance operation efficiency in a wide output range, the reactor is provided with a pulsating stirring device (PSD). The operating principle of the PSD is based on alternate joining of nozzle-fitted hollow cylindrical pulsation chamber placed in the reactor coaxially with the line of injection of compressed air into the reactor and expulsion of the air from the chamber into the reactor. The frequency and duration of pressure building in the chamber and expulsion are fixed by the pulsator. High-speed jet flow of the medium from the nozzles ensures alternation of filling of the pulsation chamber with the medium from the reactor and its expulsion.

Key words: bitumen, oxidizing reactor, feedstock and air injectors, pulsating stirring device.

В. А. Любименко, И. М. Колесников

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ ПО УЗКИМ БЕНЗИНОВЫМ ФРАКЦИЯМ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Проанализировано содержание общей и меркаптановой серы в бензиновых фракциях нефтей разного состава и их смесей с газовыми конденсатами. Проведен анализ распределения низкомолекулярных меркаптанов по узким бензиновым фракциям. Даны рекомендации по оптимизации фракционного состава сырья блока гидроочистки установки риформинга.

Ключевые слова: содержание серы, меркаптановая сера, низкомолекулярные меркаптаны, узкие бензиновые фракции, гидроочистка.

The total and mercaptan sulfur contents in gasoline fractions of crude oils of various compositions and their blends with gas condensates are analyzed. An analysis has been made of the distribution of low-molecular mercaptans in close-cut gasoline fractions. Recommendations are offered for optimization of the fractional composition of the feedstock of the hydrofining unit of the reforming plant.

Key words: sulfur content, mercaptan sulfur, low-molecular mercaptans, close-cut gasoline fractions, hydrofining.

Хэ Цзэсяо, Цзу Шеньгуй, Мяо Тун, Лю Хуи, Ли Юся, Чжоу Фэн, Ци Вэйцзянь

Nanjing University of Technology (Nanjing, China)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА Cu^+ -13X ЛАНТАНОМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ 3-МЕТИЛТИОФЕНА И БЕНЗОТИОФЕНА

Методом ионного обмена приготовлены цеолитные сорбенты Cu^+ -13X и La/Cu^+ -13X. Исследованы статическое равновесие и кинетика адсорбции метилтиофена и бензотиофена указанными цеолитами. Изотерма адсорбции соответствует модели Ленгмюра. Кинетические данные описываются диффузионной моделью Кранка. Модифицирование цеолита Cu^+ -13X лантаном способствует увеличению поглотительной способности, максимальной адсорбционной емкости и ослаблению конкуренции адсорбции 3-метилтиофена и бензотиофена.

Ключевые слова: редкоземельный элемент, статическая адсорбция, кинетика адсорбции, 3-метилтиофен, бензотиофен.

Zeolite adsorbents Cu^+ -13X and La/Cu^+ -13X were prepared by ion-exchange method. The static equilibrium and kinetics of 3-methyl-thiophene and benzothiophene adsorption on these adsorbents are investigated. The adsorption isotherm corresponds to Langmuir and modified Langmuir models, while the kinetic data are described by Crank diffusion model. The La-modified zeolite Cu^+ -13X enhances absorption capacity and the maximum adsorption capacity, and weakens competitive adsorption of 3-methyl-thiophene and benzothiophene.

Key words: rare-earth element, static adsorption, kinetic adsorption, 3-methyl-thiophene, benzothiophene.

Сяобо Ли, Сяойин Цзин

Henan Institute of Science and Technology (Xinxiang, China)

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ПРОПИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Zr-ZSM-5

Методом частичного изоморфного замещения алюминия цирконием в цеолите ZSM-5 был получен катализатор Zr-ZSM-5, который исследовали в реакции олигомеризации пропилена с получением дизельной фракции. Введение циркония в состав цеолита привело к получению катализатора с умеренной кислотностью и средним размером пор, что, в свою очередь, способствовало улучшению каталитических свойств цеолита в реакции олигомеризации. Определены оптимальные условия проведения олигомеризации, при которых выход жидкого продукта составляет 87,65%, селективность по дизельной фракции — 61,28%. При оценке стабильности свойств катализатора Zr-ZSM-5 выявлено, что конверсия пропилена на уровне 80% сохраняется в течение 200 ч непрерывной работы.

Ключевые слова: изоморфное замещение, Zr-ZSM-5, дизельное топливо, пропилен, олигомеризация.

Zr-ZSM-5 catalyst synthesized by partial isomorphic substitution of Al in ZSM-5 zeolite by Zr was used to produce diesel fuel through propylene oligomerization. Partial incorporation of Zr in the zeolite yielded a catalyst with moderate acid strength and medium pore size leading to improvement in catalytic performance of Zr-ZSM-5 in propylene oligomerization reaction. Propylene was oligomerized more efficiently at 260°C and 4 MPa over 1 h with liquid yield of 87.65% and selectivity to diesel fraction of 61.28%. Evaluation of Zr-ZSM-5 stability showed that propylene conversion remains at about 80% over 200 h of continuous performance.

Key words: isomorphic substitution, Zr-ZSM-5, diesel fuel, propylene, oligomerization.

Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова, Д. В. Сараев

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,

Казанский (Приволжский) федеральный университет

КРИТЕРИЙ СТАБИЛЬНОСТИ ФАЗЫ АСФАЛЬТЕНОВ В НЕФТЯХ

Методами вискозиметрии и диэлектрической спектроскопии исследованы процессы ассоциатообразования в нефтях. Показано, что ухудшение текучести в интервале температур 36–40°C характерно для нефтей с высоким отношением содержаний смол и асфальтенов. Определена критическая концентрация полярных смол в стабильных наноагрегатах асфальтенов.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы, асфальтены, устойчивость нефти, вискозиметрия, диэлектрическая спектроскопия, фазовые переходы.

Associate formation processes in crude oils are investigated by viscometry and dielectric spectroscopy. It is shown that fluidity decline in the 36–40°C range is typical for crude oils with a high resin and asphaltene content ratio. The critical polar resin concentration in stable asphaltene nanoaggregates is determined.

Key words: crude oil disperse systems, asphaltenes, crude oil stability, viscometry, dielectric spectroscopy, phase transitions.

М. Ю. Доломатов, Д. О. Шуляковская

Уфимская государственная академия экономики и сервиса

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ПО ИНТЕГРАЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Разработан спектроскопический метод оценки физико-химических свойств различных многокомпонентных углеводородных систем, основанный на закономерности, связывающей физико-химические свойства веществ и их интегральные характеристики поглощения электромагнитного излучения в видимом и (или) ультрафиолетовом диапазоне. Разработанный метод может использоваться для оперативного контроля качества углеводородного сырья и режимных характеристик установок нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Ключевые слова: многокомпонентные углеводородные системы, электронные спектры, физико-химические свойства, интегральная сила осцилляторов, коксуемость, средняя молекулярная масса, энергия активации вязкого течения, плотность, температура начала деструкции, цветовые характеристики.

A spectroscopic method based on the law correlating the physicochemical properties of substances and their integral electronic radiation absorption characteristics in the visible and/or UV range has been developed for determining the physicochemical properties of various multicomponent hydrocarbon systems. This method can be used for rapid monitoring of hydrocarbon feedstock quality and performance characteristics of oil refining and petrochemical plants.

Key words: multicomponent hydrocarbon systems, electronic spectra, physicochemical properties, integral oscillator power, coking capacity, average molecular weight, viscous flow activation energy, density, destruction initiation temperature, color characteristics.

А. Ф. Туманян, Е. К. Батовская, Н. В. Тютюма

Российский университет дружбы народов,

Прикаспийский НИИ аридного земледелия

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

Рассмотрены вопросы влияния нефтяного загрязнения на естественный микробиоценоз и биологическую активность различных типов почв. Установлено, что показатели биологической активности и остаточное количество нефтепродуктов в почвах зависят от свойств исходной почвы и доз внесения.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, микроорганизмы, почвы.

The effect of oil contamination on natural microbiocenoses and biological activity of various types of soils is examined. It is shown that the biological activity indices and the amount of residual oil products depend on the properties of the original soil and the importation dose.

Key words: oil contamination, microorganisms, soils.