

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№2⁽⁵⁵⁾ 2008

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ

К. С. БАСНИЕВ

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

Специальное приложение

НЕФТЬ — ГАЗ — ГОСУДАРСТВО

ПОД НАДЕЖНОЙ ЗАЩИТОЙ ГОСУДАРСТВА..... 30

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева,
И. М. Либерзон, Э. З. Аладышева, В. Н. Попов

РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННОГО
ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
ДЛЯ ВНОВЬ СООРУЖАЕМЫХ УСТАНОВОК..... 3

В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Н. Г. Гаврилов, В. Н. Славин,
О. Ю. Шлыгин, Г. Г. Васильев, А. Н. Коваленко,
Н. М. Лихтерова

ПРОИЗВОДСТВО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ
В ОАО «ЛУКОЙЛ —
НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»..... 7

Ю. С. Белоусова, В. Б. Марышев, А. И. Осадченко,
М. Ф. Минхайров

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА
АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА
ПРОИЗВОДИМОГО
НА СУРГУТСКОМ ЗСК..... 22

ИССЛЕДОВАНИЯ

И. Б. Туманян

ВОЗМОЖНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НАПОЛНЕННЫХ
НАНОУГЛЕРОДОМ..... 25

Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА
НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЕЙ
К ВЫПАДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ..... 39

Р. С. Магадов, М. А. Силин, Н. М. Николаева,
М. Д. Пахомов, Н. С. Маркова

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ
СЕРИИ «НЕФТЕХИМЕКО» 44

Р. А. Кемалов, С. В. Борисов,
А. Ф. Кемалов

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ 49

ЭКОЛОГИЯ

И. Ю. Якимова, Ю. В. Савицкая,
М. В. Вишнецкая

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ SO₂ 56

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

Н. А. Козобкова

ТРЕБОВАНИЯ К ИСПЫТАТЕЛЬНЫМ
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИМ
ЛАБОРАТОРИЯМ В СИСТЕМЕ
ОАО «АК «ТРАНСНЕФТЬ»..... 60

В. И. Марон, Л. А. Острер

О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ
ЭНЕРГИИ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПУЛЬСАЦИЙ
В СДВИГОВОМ ПОТОКЕ..... 63

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№2⁽⁵⁵⁾ 2008

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

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

Разработка современного отечественного процесса каталитического крекинга для вновь сооружаемых установок

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева,
И. М. Либерзон, Э. З. Аладышева, В. Н. Попов
ОАО «ВНИИ НП»

Современная отечественная технология каталитического крекинга (КК), соответствующая по своим технико-экономическим показателям лучшим зарубежным аналогам, разработана на основе:

- многолетнего опыта по разработке промышленных установок КК;
- комплекса современных разработок по совершенствованию процесса КК, высокая эффективность и надежность которых подтверждена широким применением (более 80 внедрений за последние 10 лет) при реконструкции шести и модернизации двух действующих установок КК различных типов (Г-43-107, КТ-1, 1-А/1М, ГК-3 и др.);
- хорошо зарекомендовавшей себя при эксплуатации на многих НПЗ конфигурации реакторного блока установки КК в составе отечественных комплексов Г-43-107 и КТ-1 (всего построено 8 установок подобного типа);
- использования в основном отечественных материалов и оборудования.

Разработанный процесс КК включает следующие новые и усовершенствованные узлы технологического и конструктивного оформления, в том числе защищенные патентами РФ:

- прямоточный реактор с участками ускорения регенерированного катализатора, ввода и испарения сырья, контактирования сырья в восходящем потоке катализатора;
- усовершенствованные распылительные форсунки с камерой предварительного диспергирования сырья;
- сепарационное устройство для разделения паров и катализатора на конце прямоточного реактора;
- систему охлаждения продуктов крекинга в сепарационной зоне реактора;
- двухстадийную отпарку катализатора для обеспечения эффективной десорбции увлеченных углеводородов;
- одноступенчатые высокоэффективные циклоны реактора;
- воздухораспределительное устройство регенератора усовершенствованной конструкции

с футеровочным покрытием наружной поверхности;

- двухступенчатые высокоэффективные циклоны регенератора;
- циклоны третьей ступени для тонкой очистки дымовых газов регенерации от катализаторной пыли.

На основе этой технологии разработан базовый проект реакторно-регенераторного блока процесса КК, предназначенный для вновь сооружаемых установок. Его принципиальное устройство показано на рисунке.

Каталитический крекинг углеводородного сырья осуществляется в прямоточном реакторе 1. В нижнюю часть прямоточного реактора поступает регенерированный катализатор, где он ускоряется водяным паром, подаваемым через паровую форсунку 2, и направляется в зону ввода сырья.

Сырье подается в прямоточный реактор через радиальные высокоэффективные форсунки 3, которые включают в качестве основных элементов камеру предварительного диспергирования сырья и модифицированное сопло Вентури с целевым распылительным наконечником [1].

В камере осуществляется диспергирование сырья путем дробления жидкой струи под воздействием высокоскоростных струй водяного пара и однородное перемешивание жидкой и паровой фаз. Дополнительное диспергирование сырья производится в модифицированном сопле Вентури. Окончательное распыление сырья в поток катализатора осуществляется через щелевой наконечник, формирующий плоскую веерообразную струю.

Распределение скоростей потоков сырья и водяного пара по конструктивным элементам форсунок выбирается так, чтобы при умеренном перепаде давления на форсунках обеспечить максимальную скорость в тех их элементах, которые характеризуются наибольшей эффективностью расходования кинетической энергии паровой фазы при диспергировании сырья.

При применении этих форсунок обеспечивается образование очень мелких капель сырья размером менее 100 мкм и их равномерное

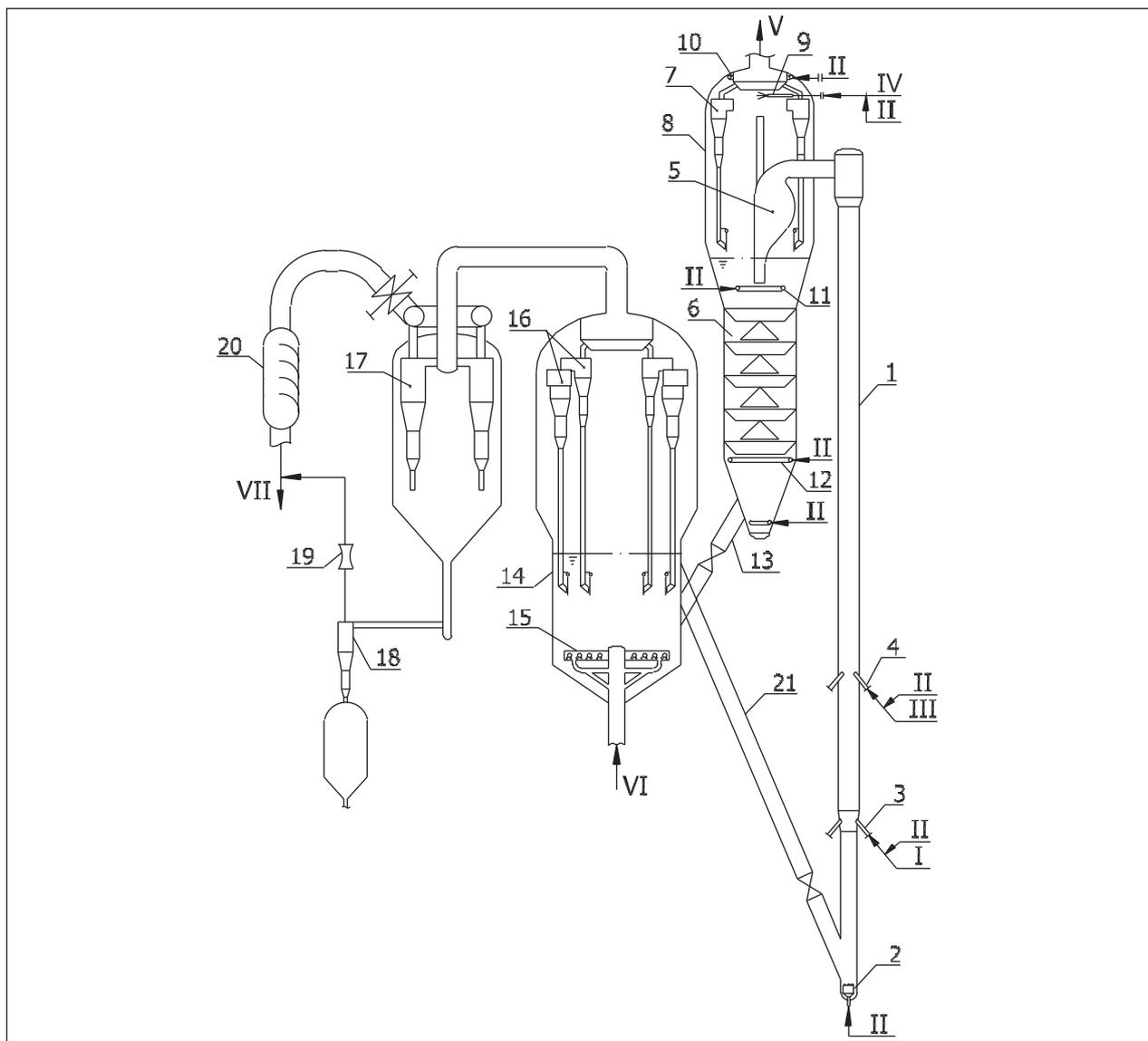


Схема реакторно-регенераторного блока современного отечественного процесса КК:
 I — сырье; II — водяной пар; III — шлам; IV — рециркулянт; V — продукты крекинга; VI — воздух;
 VII — дымовые газы

распределение по поперечному сечению прямо- точного реактора, что способствует практически мгновенному их испарению при контактировании с горячими частицами катализатора.

После испарения сырья линейная скорость паров в прямоточном реакторе резко увеличивается и контактирование фаз продолжается в вос- ходящем разбавленном потоке катализатора при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Ввод шлама в прямоточный реактор осу- ществляется через специальные эрозион- ностойкие форсунки 4, располагаемые на несколько метров выше сырьевых форсунок. Разделение точек ввода сырья и шлама позво- ляет снизить величину коксовых отложений

на катализаторе и повысить его активность в процессе крекинга.

На выходе из прямоточного реактора про- дукты крекинга отделяются от катализатора в сепараторе 5, предназначенном для быстрого гашения каталитических реакций.

Сепаратор представляет собой компактное двухступенчатое устройство, в котором разде- ление катализатора и паров происходит за счет со- вокупного действия инерционных и центробежных сил. Частицы катализатора, уловленные на обеих ступенях сепарации, поступают по пылевозврат- ному стояку в псевдоожиженный слой отпарной секции реактора 6. В результате дегазации потока в стояке снижается количество углеводородных

паров, увлекаемых в отпарную секцию с отработанным катализатором. Очищенные в сепараторе продукты крекинга направляются по газывыводной трубе на вход циклонов реактора 7.

Сепаратор характеризуется сравнительно высокой эффективностью сепарации (96–98%), приближающейся к эффективности циклона грубого разделения, но отличается от последнего временем разделения (~ 0,2–0,3 с по сравнению с 1,0–1,5 для циклона).

Для предупреждения термического крекинга углеводородов в сепарационной секции реактора 8 на выходе паров из сепаратора осуществляется их охлаждение на 20–30°C путем ввода рециркулирующего легкого газойля через распылительные форсунки 9.

Применение высокоэффективного сепаратора совместно с системой охлаждения продуктов крекинга на выходе из прямоточного реактора позволяет сократить вклад нежелательных вторичных реакций в сепарационной зоне реактора, что способствует снижению селективности образования кокса и сухого газа.

Очистка продуктов крекинга от катализаторной пыли осуществляется в высокоэффективных одноступенчатых циклонах 7. Эффективность пылеулавливания этих циклонов достигает 99,995%, что обеспечивает содержание катализатора в шламе, отбираемом с низа ректификационной колонны, менее 0,10% мас.

Новые циклоны реактора характеризуются высоким отношением длины к диаметру цилиндрической части корпуса и оптимальным отношением площади поперечного сечения корпуса к площади входного патрубка. Внутренняя поверхность циклонов и верхней части пылевозвратных стояков футерованы эрозионностойким бетоном, нанесенным на панцирную сетку.

Пылевозвратные стояки циклонов оборудованы затворными клапанами усовершенствованной конструкции. Подвеска затворной плиты обеспечивает ее плотное прилегание к кромкам выводного патрубка. Более прочная конструкция ограничительной рамы способна выдержать значительные циклические нагрузки при повышенной температуре.

Для предупреждения отложения кокса на внутренней поверхности верхнего днища реактора и наружной поверхности газосборной камеры циклонов в куполе реактора предусматривается кольцевой парораспределитель 10, снабженный ниппелями с проходным каналом переменного сечения.

Отпарка отработанного катализатора проводится с применением двухстадийной технологии,

обеспечивающей как эффективную десорбцию увлеченных углеводородов, так и предупреждение их дальнейшего разложения с образованием сухого газа и кокса.

На первой стадии отпарки осуществляется быстрое удаление увлеченных углеводородов, находящийся в пространстве между частицами катализатора, путем локальной подачи водяного пара через кольцевой парораспределитель предварительной отпарки 11 непосредственно под выводным отверстием пылевозвратного стояка сепаратора прямоточного реактора.

На второй стадии отпарки осуществляется глубокое удаление адсорбированных углеводородов в нижней части отпарной секции, оборудованной конусными каскадными элементами, конструкция которых обеспечивает эффективное перекрестное контактирование водяного пара и катализатора. Водяной пар в эту зону подается через основную кольцевую парораспределитель 12.

Технология двухстадийной отпарки обеспечивает низкое содержание водорода в коксе — не более 6–7% мас.

После отпарки отработанный катализатор поступает по наклонному катализаторопроводу 13 в псевдоожиженный слой регенератора 14, где осуществляется выжиг кокса с его поверхности путем обработки воздухом при высокой температуре (650–730°C).

Воздух на регенерацию подается через трубчатый воздухораспределитель 15, состоящий из центральной вертикальной коллекторной трубы, четырех горизонтальных раздаточных труб, на которых крепятся распределительные трубы. Распределительные трубы оснащаются ориентированными вниз под углом 45° ниппелями с каналом переменного сечения. Короткий входной участок канала (диафрагма) обеспечивает требуемое для равномерного распределения воздуха газодинамическое сопротивление воздухораспределителя. Удлиненный выводной участок канала большего диаметра обеспечивает полное расширение струи воздуха и, как следствие, исключение эрозионного износа ниппеля.

Высокая механическая прочность и надежность трубчатого воздухораспределителя достигается благодаря устойчивой и гибкой конструкции крепления раздаточных труб, надежной конструкции соединения раздаточных и распределительных труб, выбором оптимального соотношения L/D распределительных труб, а также нанесением эрозионностойкого футеровочного покрытия на наружную поверхность воздухораспределителя.

Выход продуктов крекинга, % мас.

| Продукты крекинга | Прямогонное сырье | Гидроочищенное сырье |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------|
| Сероводород | 1,0 | 0,1 |
| Сухой газ | 2,7 | 2,4 |
| Пропан-пропиленовая фракция (ППФ) | 5,6 | 6,2 |
| Бутан-бутиленовая фракция (ББФ) | 9,7 | 10,9 |
| Бензин | 50,5 | 56,2 |
| Легкий газойль | 19,4 | 15,6 |
| Тяжелый газойль | 6,5 | 4,2 |
| Кокс | 4,6 | 4,4 |
| ППФ + ББФ + бензин + легкий газойль | 85,2 | 88,9 |
| Конверсия | 74,1 | 80,2 |

Дымовые газы регенерации подвергаются очистке от увлеченного катализатора во внутренней системе высокоэффективных двухступенчатых циклонов 16. Циклоны характеризуются оптимальным соотношением геометрических размеров. Их внутренняя поверхность покрыта эрозионностойким бетоном, нанесенным на панцирную сетку.

Усовершенствованная конструкция подвески циклонов на вращающихся тягах обеспечивает компенсацию температурного расширения узлов циклонной системы как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях.

Эффективность пылеулавливания двухступенчатых циклонов превышает 99,997%.

После регенератора дымовые газы проходят дополнительную тонкую очистку от катализаторной пыли в высокоэффективных циклонах третьей ступени 17, установленных в отдельно стоящей компактной камере. Для повышения эффективности работы этих циклонов снизу камеры отводится небольшая часть газа через циклон четвертой ступени 18 и сопло критической скорости 19.

Комплексная пылеочистка дымовых газов регенерации позволяет сократить концентрацию катализаторной пыли до менее 100 мг/м³.

После пылеочистки дымовые газы направляются в котел-утилизатор на рекуперацию тепла, предварительно минуя двухшиберную задвижку и аппарат снижения давления 20, где давление газов снижается от рабочего до близкого к атмосферному.

Регенерированный катализатор по наклонному катализаторопроводу 21 поступает в низ прямооточного реактора.

Для футеровки внутренней поверхности реактора, регенератора, наружных участков прямооточного реактора и катализаторопроводов предусматривается применение современной технологии однослойного покрытия эрозионностойким бетоном толщиной 100–150 мм. Эта технология обеспечивает высокую надежность футеровочного покрытия при сравнительно низких капитальных затратах.

Применение разработанной технологии КК обеспечивает эффективную и гибкую переработку утяжеленного вакуумного газойля с концом кипения 550°C и выше (как прямогонного, так и гидроочищенного) с возможностью варьирования режима эксплуатации установки (по бензиновому, дизельному или нефтехимическому варианту) в зависимости от конъюнктуры рынка.

В таблице приведена структура выхода продуктов крекинга, получаемых при переработке прямогонного и гидроочищенного вакуумного газойля западно-сибирской нефти с концом кипения 550°C на современных катализаторах.

При переработке прямогонного вакуумного газойля по бензиновому варианту достигаются следующие показатели:

- выход бензина — 50,5% мас.;
- суммарный выход пропан-пропиленовой фракции, бутан-бутиленовой фракции, бензина и легкого газойля (компонента дизельного топлива) — 85,2% мас.;
- октановое число бензина по ИМ — 94,0 пункта, по ММ — 82,4 пункта.

При переработке гидроочищенного вакуумного газойля по бензиновому варианту достигаются следующие показатели:

- выход бензина — 56,2% мас.;
- суммарный выход пропан-пропиленовой фракции, бутан-бутиленовой фракции, бензина и легкого газойля (компонента дизельного топлива) — 88,9% мас.;
- октановое число бензина по ИМ — 93,8 пункта, по ММ — 82,2 пункта.

По сравнению с типовой системой КК в составе действующих комплексов Г-43-107 и КТ-1 новый процесс КК позволяет увеличить выход бензина на 3% мас. при повышении его октанового числа на 1,0 пункт по моторному методу и на 1,5 пункта по исследовательскому методу.

Литература

1. Патент № 2078115 (Россия).
2. Патент № 2115460 (Россия).

Производство экологически чистых автомобильных бензинов в ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез»

В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Н. Г. Гаврилов, В. Н. Славин,
О. Ю. Шлыгин, Г. Г. Васильев, А. Н. Коваленко, Н. М. Лихтерова
ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез»,
Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Момент введения в действие Федерального закона «О техническом регулировании» совпал с введением в действие новой нормативной документации по требованиям к автомобильным бензинам (ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002), что негативно отразилось на работе многих отечественных НПЗ. Производители автомобильных бензинов, не имеющие в составе заводов комплексов по глубокой переработке нефти, испытывали трудности по выпуску высокооктановых автомобильных бензинов, полностью соответствующих требованиям выше указанных стандартов по испаряемости, содержанию бензола, ароматических углеводородов и сере. Изменение требований к испаряемости и горючести отечественных автомобильных бензинов при одновременном ужесточении требований к их экологической безопасности в соответствии с законом «О техническом регулировании» выявили дефицит низкокипящих высокооктановых компонентов в бензиновом пуле многих НПЗ. Особенно это характерно для предприятий, на которых базовым высокооктановым компонентом товарных бензинов является (до 90%) бензин риформинга [1]. В ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез» в 2000-2001 гг. бензины риформинга были единственными базовыми компонентами товарных автомобильных бензинов, и по этой причине после введения в действие новых стандартов завод испытывал трудности при производстве высокооктановых марок бензинов (табл. 1).

Как следует из приведенных данных в 2000-2001 гг. качество товарных бензинов не соответствовало требованиям ГОСТ Р 51866-2002 и EN-228 по содержанию бензола, ароматических углеводородов, испаряемости, а в зимнее время возможности предприятия были ограничены в части производства высокооктановых бензинов (Премиум 95) по ГОСТ Р 51105-97 по показателям испаряемости. Несоответствие качества выпускаемых бензинов текущим и перспективным требованиям способствует ограничению сбыта продукции и сужению рынков сбыта. Для вы-

работки товарных бензинов, удовлетворяющих требованиям вышеуказанных ГОСТов, необходимо удаление бензола из состава базового компонента (катализат риформинга), снижение общего количества ароматических углеводородов и улучшение испаряемости бензинов за счет введения легкокипящих высокооктановых компонентов: изопентанов, алкилэфиров и бензиновых фракций процесса изомеризации.

В 2002 г. в ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез» на базе системного подхода была разработана целевая комплексная программа модернизации, перевооружения и развития НПЗ до 2014 г.

Программа состояла из двух этапов: среднесрочного — 2002-2006 гг. и долгосрочного — 2007-2014 гг. В рамках среднесрочной целевой программы предусматривались модернизация и перевооружение всех производств и инфраструктуры НПЗ с целью получения товарной продукции, соответствующей европейскому уровню качества. Производство автомобильных бензинов является одним из элементов системы всего НПЗ. В этой связи при выполнении исследований по выбору оптимального варианта реконструкции производства автомобильных бензинов учитывалось влияние изменения материальных и энергетических потоков на всю систему. Вычислительный эксперимент выполнялся для завода производительностью 12 млн т перерабатываемого сырья в год на основании фактических и плановых данных по заводу. В 2001 г. на НПЗ объем перерабатываемой нефти составлял 7 млн т в год.

Организация производства высокооктановых бензинов в ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез» включала в себя следующие мероприятия:

- реконструкцию установки четкой ректификации бензинов 22/4;
- завершение строительства и ввод в эксплуатацию объектов пускового комплекса установки ЛФ-35/21-1000;

Табл. 1. Сравнение показателей качества высокооктановых бензинов ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез» с требованиями отечественных стандартов и спецификациями Евросоюза

| Показатель | Требования ГОСТ Р 51105–97 | Требования ГОСТ Р 51866–2002 | | Евросоюз. Нормы EN-228 | | | Фактические данные за 2000–2001 гг. |
|---|----------------------------------|---------------------------------|----------------|------------------------|-------------|-------------|---|
| | Премиум-95 | Премиум-95 | Супер-98 | 2000 г. | 2005 г. | 2010 г. | АИ-95 |
| 1. Октановое число: | | | | | | | |
| ИМ | Не менее 95 | Не менее 95 | Не менее 98 | Не менее 95 | – | – | 95,3 |
| ММ | Не менее 85 | Не менее 85 | Не менее 88 | Не менее 85 | – | – | 85,6 |
| 2. Массовая доля серы, % | Не более 0,05 | Не более 0,015 | Не более 0,015 | 0,015 | 0,005 | 0,003 | 0,0001 |
| 3. Объемная доля бензола, % | Не более 5 | Не более 1,0 | Не более 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 4,13 |
| 4. Содержание ароматических соединений, % об. | Не норм. | Не более 42 | Не более 42 | Не более 42 | Не более 35 | Не более 25 | 53,5–54,5 |
| 5. Давление насыщенных паров, кПа: | | | | | | | |
| летний | 45–80 | 45–70 | 45–70 | 45–70 | – | – | 59,3 |
| зимний | 60–95 | 70–95 | 70–95 | 60–100 | – | – | Не вып. |
| 6. Испаряемость, % об.: | | | | | | | |
| при температуре 70°C: | | | | | | | |
| летний | 15–45 | 20–48 | 20–48 | 20–48 | – | – | 10–13 |
| зимний | 15–50 | 22–50 | 22–50 | 22–50 | – | – | Не вып. |
| при температуре 100°C | 40–70 | 46–71 | 46–71 | 46–71 | – | – | 35–39 |
| 7. Индекс испаряемости: | | | | | | | |
| летний | Не более 1000 | – | – | Не норм. | – | – | 651–700 |
| зимний | Не более 1200 | Не более 1200 | Не более 1200 | 1050–1250 | – | – | Не вып. |

• реконструкцию установки 35/5 под процесс изомеризации пентан-гексановой фракции н.к.–70°C «Пар — Изом»;

• строительство новой установки экстракции ароматических углеводородов или гидрирования бензольной фракции в новом реакторе, на установке изомеризации пентан-гексановой фракции.

В составе завода имелась современная установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора ЛФ-35/21-1000 (платформинг), строительство которой было не завершено.

Необходимость завершения строительства установки ЛФ-35/21-1000 диктовалась следующими причинами:

• моральным и физическим износом существующих установок каталитического риформинга (эксплуатируются с 1963–1974 гг.);

• возможностью восполнения дефицита водорода для очистки дизельного топлива в соответствии с ужесточением экологических

требований (содержание серы 10–50 ppm) без строительства капиталоемкой установки производства водорода, благодаря высокому выходу водорода на платформинге;

• возможностью получения катализата с более высоким октановым числом (102 ИМ).

Результаты пуска и освоения риформинга с непрерывной регенерацией катализатора в ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез» изложены в работе [2].

Для определения целесообразности включения в схему завода процесса изомеризации фр. н.к.–70°C рассмотрен вариант технологической схемы и определено качество получаемых бензинов без изомеризации с реконструкцией установки 22/4, выделением на ней бензольной фракции из катализата и деизопентанизацией прямогонной и выделенной из катализата фракции н.к.– 85°C.

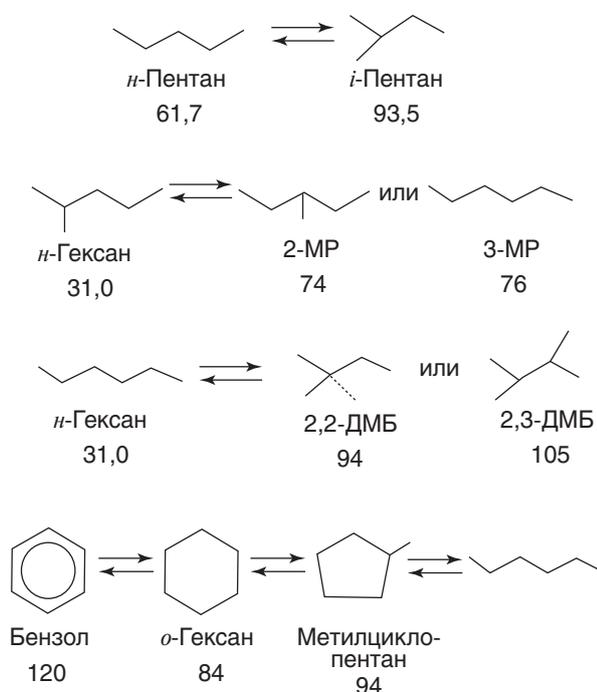
Получаемые по этой схеме высокооктановые бензины не соответствуют требованиям ГОСТ Р 51866–2002 и EN-228 по содержанию аромати-

ческих соединений (54,7% об. в бензине АИ-95, 49,2% об. в бензине АИ-92 вместо требуемых 42 и 35% об.), что доказывает необходимость включения в схему производства высокооктановых бензинов процесса изомеризации пентан-гексановой фракции.

Легкие парамогонные фракции содержат значительное количество парафиновых углеводородов C_5-C_6 , которые могут быть подвергнуты изомеризации на катализаторах различной природы. Изомеры C_5-C_6 обладают высокими антидетонационными характеристиками [3]. Они характеризуются низкой чувствительностью — разницей между исследовательским и моторным октановыми числами, составляющей 2–3 пункта [4] и низким давлением насыщенных паров [3–5]. При вовлечении низкомолекулярных изопарафинов в состав товарных бензинов выравниваются детонационные характеристики во всем интервале температур его кипения [3].

Основными лицензиарами процесса изомеризации на мировом рынке являются фирмы UOP, Axens, Shell, Sud Chemie, а на отечественном рынке внедряют свои катализаторы ОАО «НПП «Нефтехим» и АО «Олкат» [6].

Реакции изомеризации протекают с образованием продуктов с высоким октановым числом [7].



Однако, как и в случае с большинством проблем в нефтеперерабатывающей промышленности, данная проблема не столь проста, как кажется на первый взгляд. Сегодня установка

изомеризации не только должна производить высокооктановый компонент, она должна также управлять качеством всего объема бензина на НПЗ. При необходимости снизить содержание бензола в бензине нефтепереработчики удаляют бензол из риформата и перерабатывают его на установке изомеризации с целью преобразования бензола в низкооктановый циклогексан [8]. Желательно, чтобы шли и другие реакции, а не только те, которые способствуют повышению октанового числа. Изомеризация циклогексана в метилциклопентан с последующим открытием кольца и образованием *n*-гексана является желательной реакцией в реакторе изомеризации, несмотря на потерю величины октанового числа. Причина в том, что метилциклопентан и, в меньшей степени, циклогексан образуют очень устойчивые карбокатионы, которые занимают кислотные центры на катализаторе, что приводит к снижению активности катализатора. Следовательно, чрезвычайно важно иметь катализатор, способствующий быстрой изомеризации циклогексана в *n*-гексан [9, 10]. Процессы изомеризации парафиновых углеводородов бензиновых фракций разделяют на три вида: низко-, средне- и высокотемпературной изомеризации (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что максимальное октановое число достигается при низкотемпературной изомеризации, но жесткие требования к качеству сырья обуславливают высокие эксплуатационные затраты, связанные с необходимостью специальной очистки и осушки сырья и циркулирующего водорода. Главным преимуществом технологии среднетемпературной изомеризации являются приемлемые требования по очистке сырья и ЦВСГ, устойчивость к «проскокам» серы, азота и влаги. Таким образом, защита катализатора от отравления примесями, содержащимися в сырье и ЦВСГ, является важным элементом технологии процесса изомеризации. Кроме перечисленных выше, к числу таких примесей относятся ароматические и нафтенные углеводороды, углеводороды C_{7+} , содержащиеся в сырье и также негативно влияющие на протекание процесса [11]. Начало промышленного внедрения технологии каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции относится к 50-м гг. прошлого столетия. Первоначально процесс осуществлялся по однопоточной схеме на катализаторе с аморфным носителем и позволял получать изомеризат с октановым числом 79–80 ИМ (табл. 3) [12–13]. Реакция изомеризации *n*-парафиновых углеводородов является равновесной. Повышение

Табл. 2. Сравнительные характеристики процессов изомеризации различного типа

| Показатель | Технология изомеризации | | | |
|---|-----------------------------------|---|--|------------------------------------|
| | низкотемпературная (120–160°C) | среднетемпературная | | высокотемпературная (340–380°C) |
| | | на цеолитных катализаторах (250–300°C) | на оксидных катализаторах (180–220°C) | |
| Тип носителя | Хлорированный оксид алюминия | Цеолиты типа морденит, бета | ZrO ₂ /SO ₄ | Фторированный оксид алюминия |
| Содержание платины, % мас. | 0,3 | 0,3–0,4 | 0,3–0,4 | 0,3–0,4 |
| Содержание воды в сырье процесса и ЦВСГ, ppm, не более: | 1 | 50 (200)* | 30 (100)* | 1 |
| серы | 1,0 | 10,0 (100)* | 5,0 (100)* | 1,0 |
| азота | 0,1 | 2,0 | 1,0 | 0,1 |
| ИОЧ изомеризата «за проход» | 80–83 | 77–80 | 78–81 | 73–76 |

*Кратковременно.

температуры сдвигает равновесие влево, поэтому с точки зрения термодинамики предпочтительно вести процесс при максимально низкой температуре [7, 13, 14]. Совершенствование процесса изомеризации бензиновых фракций с начала 70-х гг. (табл. 4) осуществлялось за счет разработки и создания новых высокоэффективных катализаторов, работающих при средней и низкой температуре [15]. Применение цеолитного катализатора позволило вести процесс при

умеренных температурах (порядка 230–290°C) с получением изомеризата с октановым числом до 82 ИМ. Наиболее эффективными являются низкотемпературные процессы каталитической изомеризации (температуры реакции изменяются от 120 до 200°C), позволяющие получать изомеризат с октановым числом до 84 ИМ [16, 17]. Однако даже самые эффективные катализаторы не могут обеспечить полную изомеризацию при однопоточном процессе, так как она ограничи-

Табл. 3. Характеристики промышленных однопоточных процессов

| Показатель | Фирма-разработчик однопоточных процессов | | | | | |
|---------------------------------|--|------------------|-----------|-------------------------------|---|--|
| | СОИ | UOP | Shell | Shell | UOP | BP |
| Год внедрения | Конец 40-х | 50-е | 60-е | 70-е | Конец 70-х | Конец 70-х |
| Катализатор | Жидкий AlCl ₃ -парафин-НСI | Бифункциональный | Pt-цеолит | Благородный металл на цеолите | Модифицированный Pt/Al ₂ O ₃ -AlCl ₃ | Модифицированный Pt/Al ₂ O ₃ -Cl |
| Температура, °C | 50–150 | 350–480 | 260–370 | 230–290 | 120–204 | 90–160 |
| Давление, МПа | | 2,0–7,0 | 1,4–3,5 | 1,4–3,3 | 2,1–7,0 | 2,7 |
| Непрерывная подача промотора | Да | Нет | Нет | Нет | Да | Да |
| Фракционный состав сырья, °C | н.к.–62 | н.к.–62 | н.к.–62 | н.к.–67 | н.к.–75 (80) | н.к.–70 |
| Углеводородный состав сырья, %: | | | | | | |
| пентаны | 76 | 76 | 75–76 | Около 74 | Около 35 | Около 50 |
| гексаны | До 15 | До 15 | До 15 | До 17 | 40–45 | 35–37 |
| циклоалканы | 2 | 2 | 2 | 2–3 | До 8 | 10 |
| бензол | – | – | – | – | – | – |
| гептаны | – | – | – | – | 0,5 | 0,5 |
| Октановое число изомеризата, ИМ | – | – | До 83 | 82 | 84 | 84 |
| Выход изомеризата, % | – | – | 97–98 | 97 | 99 | – |

Табл. 4. Процессы изомеризации с рециркуляцией

| Показатель | Фирма-разработчик | | | | | УОР, ФИН |
|--|------------------------------------|---|---|------------------------------------|---|----------------------------------|
| | Shell, UCC | УОР | УОР | ФИН | ФИН | |
| Год внедрения | Конец 70-х | Конец 80-х | 90-е | 90-е | 90-е | 90-е |
| Катализатор | Благородный металл на цеолите | Аморфный Pt/Al ₂ O ₃ -AlCl ₃ | Аморфный Pt/Al ₂ O ₃ -AlCl ₃ | Благородный металл на цеолите | На основе хлорированного Al ₂ O ₃ | Аморфный или цеолитный |
| Способ выделения <i>n</i> -парафинов из катализата | Адсорбция на молекулярных ситах | Ректификация (деизогексанизация) | Адсорбция на молекулярных ситах | Адсорбция и деизопентанизация | Адсорбция и деизопентанизация | Адсорбция и деизогексанизация |
| Рециркулят | <i>n</i> -пентан, <i>n</i> -гексан | <i>n</i> -гексан, метилпентаны | <i>n</i> -пентан, <i>n</i> -гексан | <i>n</i> -пентан, <i>n</i> -гексан | <i>n</i> -пентан, <i>n</i> -гексан | <i>n</i> -парафины, метилпентаны |
| Октановое число изомеризата, ИМ | 88 | 88 | 89 | 88 | 90 | 92 |
| Выход изомеризата, % | 97 | - | 95–98 | - | - | 90–95 |

вается равновесной концентрацией изоалканов в реакторе при данной температуре.

По мере роста требований к октановому числу бензина примерно с 70-х гг. нефтепереработчики начали применять схемы с отделением и рециркуляцией непревращенного сырья, что привело к повышению степени превращения сырья и октанового числа изомеризата до 88–90 ИМ [17]. Отделение нормальных парафинов после изомеризации может осуществляться методом фракционирования или адсорбцией на молекулярных ситах, обеспечивающей отделение практически чистых соединений. Последним достижением в технологии изомеризации является комбинирование разделения продуктов изомеризации адсорбцией и фракционированием. При этом из изомеризата выделяется основная масса нормальных парафинов и изопарафинов малоразветвленной структуры и подается на рециркуляцию в реактор, что обеспечивает более полное превращение сырья в изопарафины разветвленной структуры, в результате чего октановое число изомеризата возрастает до 92 ИМ [19].

В условиях постоянного роста спроса на высокооктановый бензин с пониженным содержанием бензола и общей ароматики на предприятии ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез», имеющем в своем составе несколько установок каталитического риформинга различной производительности, после строительства установки ЛФ-35/21-1000 были выведены из эксплуатации установки каталитического риформинга производительностью 300 и 600 тыс. т/г. Одна из этих установок могла бы служить основой процесса среднетемпературной изомеризации фракции н.к.–70°C. Оборудование установок риформинга по своему техническому исполнению и расчет-

ным параметрам наиболее приемлемо для реализации этого процесса. С целью организации производства бензинов, соответствующих требованиям евробензинов и ГОСТ Р 51866–2002 на II этапе реконструкции рассмотрено пять технологических схем внедрения процесса изомеризации.

Вариант 1 — разгонка катализата платформинга с изомеризацией смеси деизопентанизованных прямогонной пентан-гексановой фракции и фракции легкого катализата.

Вариант 2 — разгонка катализата платформинга с изомеризацией смеси деизопентанизованных прямогонной пентан-гексановой фракции с фракцией легкого катализата и экстракцией бензолсодержащей фракции платформинга 70–90°C. По этому варианту дополнительно к объему реконструкции варианта 1 предусматривается строительство установки экстракции бензола из бензолсодержащей фракции риформата 70–90°C с вовлечением рафината в бензин А-80.

Вариант 3 — разгонка катализата платформинга с изомеризацией смеси деизопентанизованных прямогонной пентан-гексановой фракции с фракцией легкого катализата и гидрированием бензолсодержащей фракции платформинга 70–90°C. Для внедрения данного варианта дополнительно к объему реконструкции по варианту 1 потребуется строительство блока гидрирования бензола под процесс «БенСат» фирмы УОР.

Вариант 4 — внедрение процесса изомеризации с выделением бензолобразующей фракции н.к.–105°C из прямогонного бензина.

Наличие в схеме производства бензинов платформинга с НРК позволяет рассмотреть ва-

риант с предварительным фракционированием сырья этой установки. Предварительное фракционирование сырья установки риформинга со стационарным слоем катализатора не рассматривалось, так как этот вариант не обеспечивает выполнение требований по содержанию бензола в бензинах.

Удаление бензолобразующей фракции из сырья установки платформинга приводит к уменьшению сырьевой базы процесса риформинга. Фракция н.к.–105°C из прямогонного бензина стабилизируется с выделением изопентана, пентан-гексановой фракции и бензолобразующей фракции 70–105°C на реконструируемой установке 22/4. Фракция 70–105°C подвергается дополнительному риформингу на установке ЛФ-35/11-300 с экстракцией ароматики и выделением бензола и толуола на новой установке экстракции ароматических углеводородов. Рафинат вовлекается в бензин А-80, бензол и толуол выводятся как товарные продукты.

Процесс изомеризации организуется на базе установки 35/5 с необходимым объемом реконструкции и дооборудованием колонной деизогексанизации.

Рассмотрен вариант 5, отличающийся от вышеописанного варианта 4 тем, что фракция 70–105°C не подвергается ароматизации, а выводится как прямогонный компонент бензина, избыток фракции 70–105°C предлагается как сырье для нефтехимии. Данные по моделированию состава и качества товарной продукции, полученные с помощью системы моделирования RPMS, показали, что все исследованные варианты реконструкции позволяют в полном объеме производить автомобильные бензины, отвечающие требованиям отечественных и зарубежных стандартов. В этой связи выбор окончательного варианта реконструкции по II этапу проводили, оценивая интегральные показатели эффективности инвестиций. Наиболее дешевым является вариант 5, позволяющий получать качественные бензины при самых высоких значениях интегральных показателей эффективности. Исследование возможности модернизации установки 35/5 под процесс изомеризации «Пар-Изом» проводили путем вычислительного эксперимента с использованием пакета программ Hysis. При этом производительность установки по сырью должна быть равна 440 тыс. т/год при 8000 рабочих часов в год. В ходе исследований рассматривали основное оборудование установки риформинга 35/5. Целью настоящего исследования являлась оценка возможности повторного использования оборудования установки 35/5

и его модернизация. Входящая в состав установки 35/5 установка гидроочистки бензиновых фракций н.к.–70°C и керосиновых фракций Л-24-300/1,2 также была исследована с позиции ее пригодности в составе установки «Пар-Изом». Проектная производительность блока гидроочистки керосина Л-24-300/1 составляла 80м³/ч, что по пересчету на 8000 ч работы составило 492 тыс. т/год, сырье — фракция 140–230°C с установок первичной переработки нефти.

В качестве сырья для изомеризации планировали использовать прямогонную фракцию н.к.–70°C, получаемую на установках АВТ-5, АТ-6 и 22/4.

На основании данных вычислительного эксперимента были разработаны рекомендации по модернизации установки риформинга 35/5, которые с данными Базового Проекта фирмы UOP легли в основу проекта реконструкции. Последний был выполнен ВНИИНефтехимом. Согласно проекту в процессе «Пар-Изом» используют циркониево-сульфатный катализатор с добавлением платины — LPI-100, разработанный специально для каталитической изомеризации пентанов, гексанов и их смесей. При соблюдении требований по условиям эксплуатации катализатора изомеризации данный процесс обеспечивает показатели получаемого стабильного изомеризата, приведенные в табл. 5.

Опытно-промышленный пробег модернизированной установки 35/5 проводили в течение 46 суток. Катализатор гидроочистки S-120 был загружен в реактор P-101а в 2003 г. и использовался в период 2003–2004 гг. в процессе гидроочистки фракции 85–180°C для процесса каталитического риформинга. В 2005 г. на катализаторе проводилась гидроочистка реактивного топлива.

Для использования при подготовке сырья изомеризации катализатора S-120 приведена его пассивация при 205°C в токе азота с содержанием кислорода 0,5% об. Характеристики свежего и пассивированного катализатора S-120 приведены в табл. 6. В тройник блока гидроочистки сырье подано при температуре 260°C в

Табл. 5. Требования к катализатору LPI-100 и изомеризату

| Наименование требований | Показатели |
|--|------------|
| Выход изомеризата, масс. | 94,93 |
| Стабильный изомеризат с октановым числом, ИМ | 80,0 |
| Межрегенерационный период, мес. | 18–24 |
| Срок службы катализатора, мес. | 72 |

Табл. 6. Характеристики свежего и пассивированного катализатора S-120

| Показатель | Свежий S-120 2001 | После пассивации S-120 из P-101a (2005 г.) |
|---------------------|-------------------|--|
| Содержание, % мас.: | | |
| кокса | Отс. | 1,83 |
| серы | – | 5,5 |
| железа | 0,25 | 0,23 |

Табл. 7. Физико-химические характеристики сырья и целевого продукта установки Л-24-300/2

| Показатель | Сырье | Гидрогенизат |
|---------------------------------------|-------|--------------|
| Фракционный состав, °С: | | |
| н.к. | 27 | 33 |
| 10% | 36 | – |
| 50% | 48 | 48 |
| 90% | 63 | 64 |
| к.к. | 76 | 78 |
| Содержание серы, % мас. (ppm) | 0,013 | (0,00023) |
| Плотность при 15°С, кг/м ³ | 651 | 654 |
| Коррозия на медной пластине | – | Выд. |

реакторе P-101a. Расход фр. н.к.–70°С составлял 28–30 м³/ч, и температура в реакторе — 315°С. Далее расход сырья увеличен до 40 м³/ч. Дополнительно сульфидирование катализатора S-120 не проводилось.

Качество исходного сырья и гидрогенизата приведено в табл. 7–9 (в период пуска). Гидрогенизат на блок изомеризации был принят при температуре в реакторах P-3,2,1 — 130°С с расходом 35 м³/ч, при дальнейшем увеличении загрузки до минимально допустимой — 42,3 м³/ч. Для предотвращения попадания сырья на катализатор в жидкой фазе сразу после приема сырья производилось увеличение шуровки форсунок печи П-1. При прохождении сырья через катализатор наблюдалось быстрое понижение концентрации водорода в циркулирующем газе, что потребовало увеличения подпитки свежего ВСГ с 500 до 3500 нм³/ч. При этом подача сырья на блок гидроочистки была увеличена до 51 м³/ч.

Анализ режима блока гидроочистки показал, что во время приема и отладки режима на блоке изомеризации температура в реакторе P-101a (блока гидроочистки) упала до 269°С в течение 30–40 мин из-за снижения давления топливного газа на печь П-101a и в подогревателе Т-17. Причина — забивка фильтра на линии топливного газа, а также возможное затирание клапана регулятора температуры на выходе из печи П-101a. Сбой в работе оборудования привел к повышению серы в гидрогенизате до 3,4 ppm. После прекращения подачи гидрогенизата в блок

изомеризации и водородной обработки катализатора LPI-100 при температуре 205°С и снижения серы в ВСГ с 2,2 ppm до 1,0 ppm на блок изомеризации снова начали подавать сырье.

Установка гидроочистки обеспечивала удаление из сырья сернистых до 0,2 ppm при содержании серы в сырье 150–200 ppm. При этом объемная скорость подачи сырья составляла 3–5 ч⁻¹ (45–82 м³/ч), температура в реакторе — 310°С, давление — 28–29 кг/см², соотношение H₂/CH — 90–100 нм³/м³.

Концентрация водорода в ЦВСГ гидроочистки была равна 97–99% об.

Давление в сепараторах С-101a, С-102a поддерживалось 26–27 кгс/см².

Табл. 8. Углеводородный состав сырья

| Состав, % мас. | Фр. н.к.–70°С | |
|----------------|---------------|--------|
| | АВТ-5 | 22/4 |
| Метан | 0 | 0 |
| Этан | 0 | 0 |
| Пропан | 0 | 0,006 |
| Бутаны | 1,913 | 7,629 |
| Пентаны | 46,642 | 40,091 |
| Гексаны | 51,375 | 49,361 |
| Гептаны | 0,039 | 2,835 |
| Октаны | 0,012 | 0,03 |
| Нонаны | 0,004 | 0,001 |
| Деканы | 0,001 | 0 |

Табл. 9. Углеводородный состав гидрогенизата

| Состав, % мас. | Номер образца | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Метан | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Этан | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Пропан | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Бутаны | 5,422 | 7,877 | 5,982 | 0,082 | 1,322 | 2,778 | 3,242 |
| Пентаны | 39,849 | 38,687 | 37,698 | 39,842 | 42,041 | 38,423 | 37,471 |
| Гексаны | 50,411 | 50,13 | 53,052 | 56,683 | 54,049 | 55,821 | 56,138 |
| Гептаны | 4,045 | 3,206 | 3,183 | 3,223 | 2,495 | 2,688 | 2,817 |
| Октаны | 0,19 | 0,078 | 0,069 | 0,134 | 0,074 | 0,138 | 0,207 |
| Нонаны | 0,035 | 0,005 | 0,004 | 0,022 | 0,012 | 0,045 | 0,084 |
| Деканы | 0,025 | 0,005 | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,025 | 0,025 |
| C ₁₁ | 0,008 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,048 | 0,009 |
| C ₁₂ | 0,003 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,01 | 0,003 |
| C ₁₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C ₁₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C ₁₅ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Неопознанные | 0,014 | 0,005 | 0,003 | 0,006 | 0,002 | 0,023 | 0,005 |
| C ₁₀ | | | | | | | |
| <i>n</i> -декан | 0,011 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | | 0,002 |
| 1-метил-2- <i>n</i> -пропилбензол | | | | | | | 0,002 |
| 1-метил-2- <i>i</i> -пропилбензол | 0,003 | 0,001 | | 0,001 | | | |
| 1-метил-3- <i>i</i> -пропилбензол | | | | | | | 0,001 |
| 1-метил-3- <i>n</i> -пропилбензол | 0,001 | | | 0,001 | | | 0,003 |
| 1,2-диметил-4-этилбензол | 0,002 | | | | | 0,001 | 0,004 |
| 1,2-диметил-3-этилбензол | | | | | | | 0,001 |
| 1,2,3,5-тетраметилбензол | 0,001 | | | | | 0,001 | |
| 1,2,4,5-тетраметилбензол | | | | | | | 0,002 |
| 1-метил-4- <i>i</i> -пропилбензол | | | | | | 0,019 | 0,003 |
| 1-метил-4- <i>n</i> -пропилбензол | | | | | | | 0,001 |
| 1-метил-3- <i>n</i> -пропилбензол | | | | | | 0,001 | |
| 1,3-диметил-5-этилбензол | | | | | | 0,001 | 0,002 |
| 1,4-диметил-2-этилбензол | | | | | | 0,001 | |
| 1,3-диметил-4-этилбензол | | | | | | | 0,004 |
| 1,3-диэтилбензол | | | | | | | 0,001 |
| C ₁₁ | | | | | | | |
| <i>n</i> -ундекан | 0,007 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| 1-этил-4- <i>i</i> -пропилбензол | | | | | | 0,025 | |
| 2-метилнафталин | | | | | | 0,008 | |
| 4-Methylindane | | | | | | 0,002 | |
| <i>n</i> -пентилбензол | | | | | | | 0,002 |
| 1,3-Di- <i>i</i> -пропилбензол | | | | | | | 0,002 |
| C ₁₂ | | | | | | | |
| <i>n</i> -додекан | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,001 |
| 1- <i>t</i> -M-2(4-MP)циклопентан | | 0,002 | | | | | |

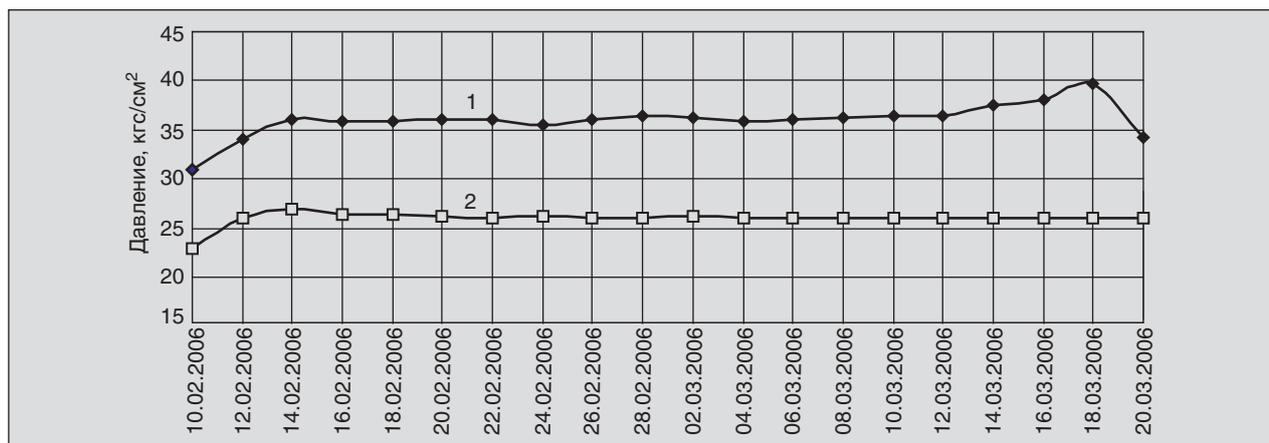


Рис. 1. Давление на входе (2) и выкиде (1) компрессора ЦВСГ 24/300-2

Содержание H_2S в ЦВСГ составляло 100200 ppm. Из сепаратора С-102а выводилось 1300–1500 м³/ч газа. Отпарная колонна К-101а обеспечивала осушку сырья до 3–5 ppm и полную отпарку сероводорода при следующем режиме:

- температура верха 65–68°C;
- температура низа 120–130°C;
- давление в верху колонны 6,9–7,2 кгс/см²;
- давление в низу колонны 7,2–7,7 кгс/см²;
- кратность орошения 20–30 % (15–20 м³/ч).

Расход сухого газа из отпарной колонны в топливную сеть завода составлял 500–800 м³/ч. Содержание водорода в сухом газе изменялось в пределах от 70 до 73% об. При увеличении загрузки с 45 до 82 м³/ч давление на выкиде компрессора ЦВСГ возросло с 31 до 39,7 кгс/см² (рис. 1).

Наибольший перепад давления по тракту ВСГ наблюдается в печи П-101а (6-8 кг/см²).

В ходе опытного пробега отмечено наличие отложений солей хлористого аммония в секциях АВО Х-101. При этом наблюдалось повышение температуры в сепараторе С-102а до 48°C. Водная промывка одной секции в течение 8 ч позволила снизить температуру с 48 до 30°C. Производительность блока изомеризации соответствовала 60–75 м³/ч, объемная скорость — 2,0–2,2 ч⁻¹, расход ЦВСГ в тройник смешения — 82000–87000 м³/ч, соотношение H_2/CH_4 — 6–6,5 моль/моль (1100–1200 нм³/м³), содержание водорода в ВЦСГ блока изомеризации поддерживалось 90–92% об. за счет подпитки ВСГ с установки ЛФ 35-21/1000 в количестве 2000–3000 нм³/ч. Концентрация водорода в свежем ВСГ составляла 93% об. Температура в слое катализатора является главным и наиболее чувствительным параметром для получения целевого продукта требуемого выхода и качества. Повышение

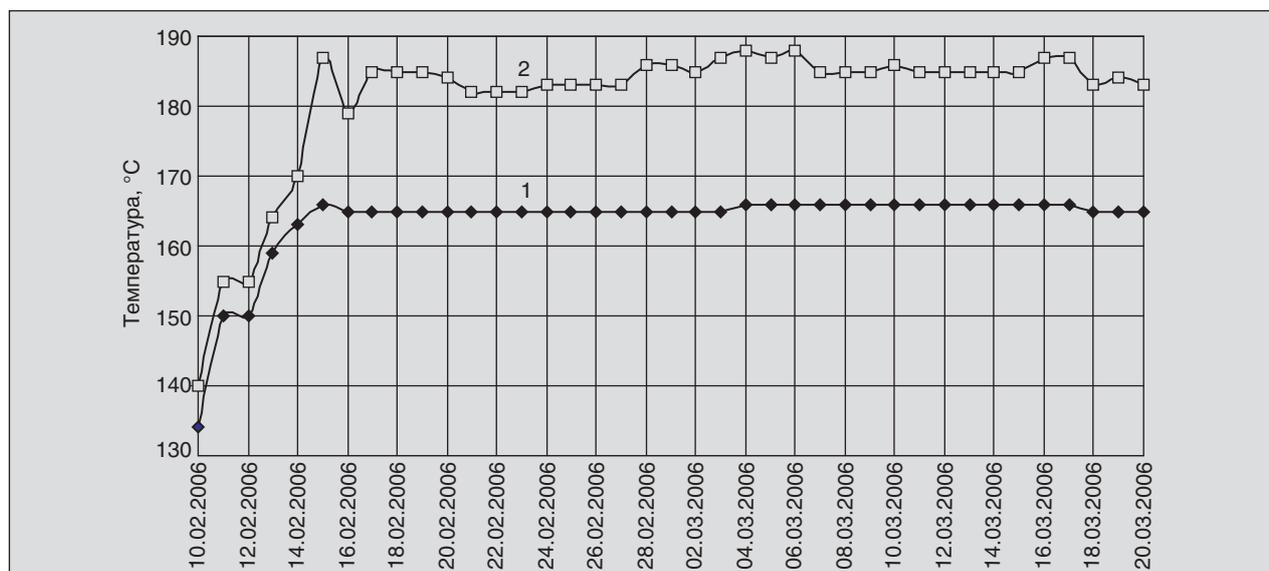


Рис. 2. Температуры на входе (1) и выходе (2) реактора P-3

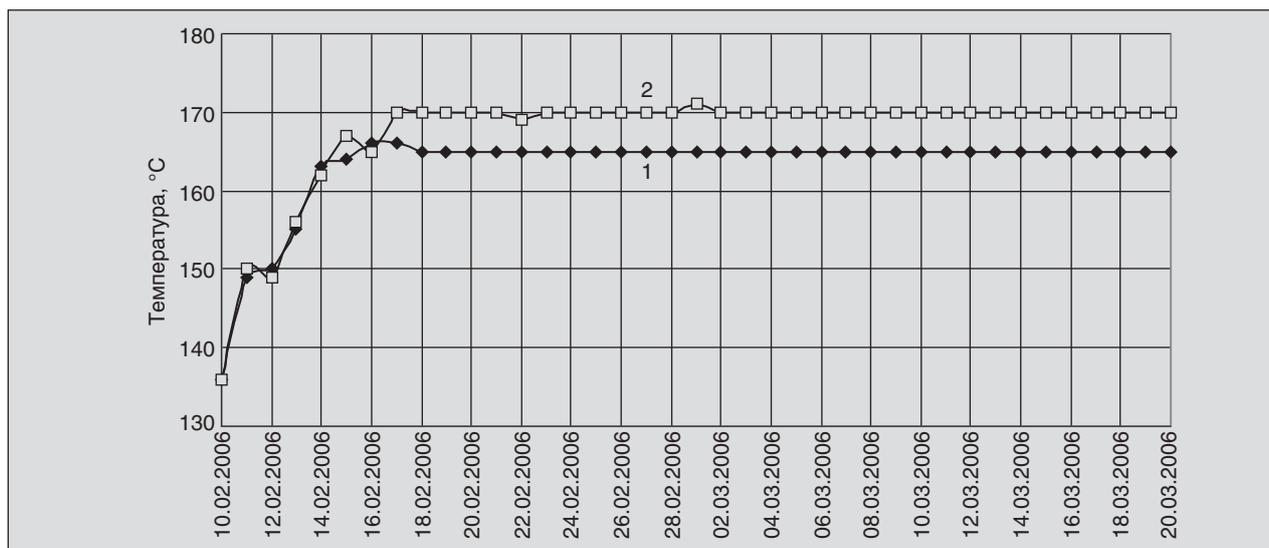


Рис. 3. Температура на входе (1) и выходе (2) реактора P-2

температуры приводит к росту конверсии сырья. При этом селективность процесса снижается за счет повышения скорости крекинга углеводородов и коксообразования. Кроме того, повышение температуры в слое катализатора выше допустимого значения 230°C способствует восстановлению сульфата в составе катализатора. Это, в свою очередь, уменьшает количество кислотных центров и снижает его активность. В этой связи в ходе опытно-промышленного пробега температуру на входе реактора P-3 поддерживали в интервале 165–166°C (рис. 2). Для поддержания температурного режима в реакторе P-1 в него подавалась холодная струя ЦВСГ в количестве 2000–4000 нм³/ч. Изменение температур в слое

катализатора в реакторах P-2 и P-1 в ходе испытаний приведено на рис. 3 и 4.

Сравнение данных рис. 3 и 4 показало, что перепад температур по слою катализатора в реакторе P-3 составил 18–22°C, а в реакторах P-1, P-2 — 5–6°C. Присутствие влаги газосырьевой смеси оказывало двоякое воздействие на активность катализатора. При содержании влаги более 50 ppm наблюдалось снижение октанового числа целевого продукта (рис. 5 и 6). В то же время присутствие воды в концентрации 10–30 ppm необходимо для поддержания на катализаторе оптимального соотношения кислотных центров Бренстеда и Льюиса, поэтому в ходе испытаний влажность циркулирующего водосодержащего

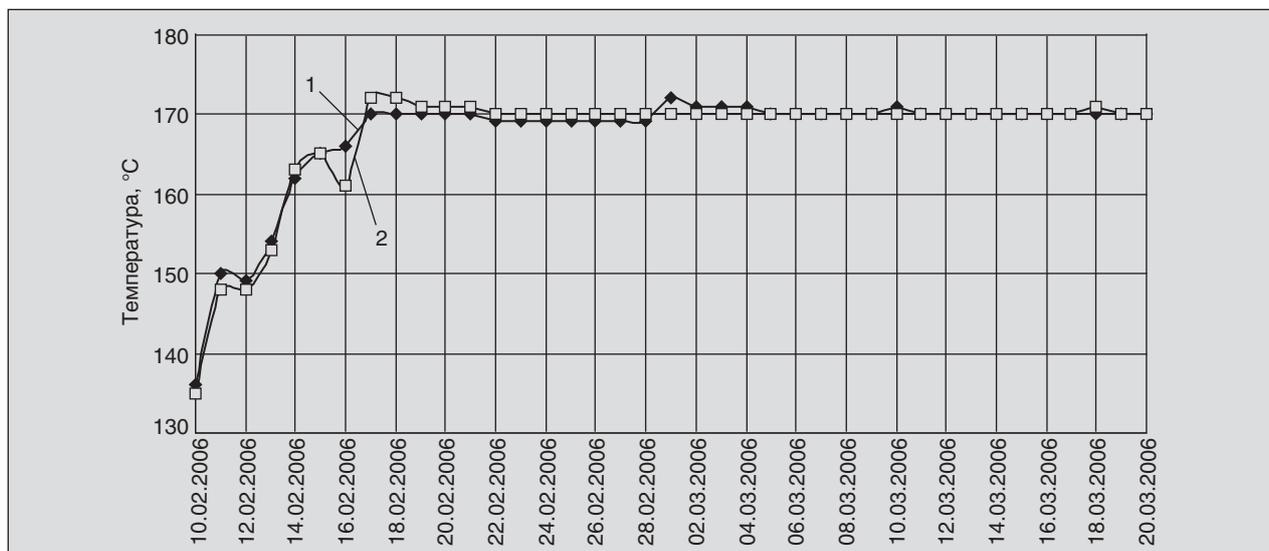


Рис. 4. Температура на входе (1) и выходе (2) реактора P-1

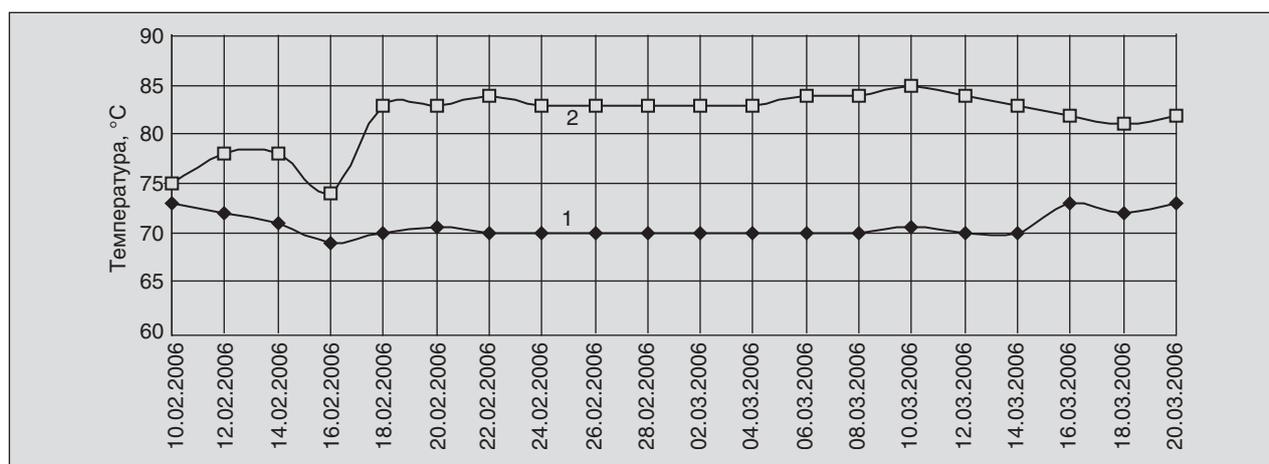


Рис. 5. Изменение октанового числа исходного сырья и целевого продукта в ходе испытаний: 1 — ОЧ ИМ сырья; 2 — ОЧ ИМ изомеризата

газа поддерживали на уровне 10–30 ppm за счет осушки его в К-10 цеолитом (см. рис. 6).

Осушку ЦВСГ подключили лишь на 6-е сутки от начала испытаний (см. рис. 6) так как поддержание влажности на должном уровне без нее было невозможно. В ходе опытно-промышленного пробега установлена эмпирическая зависимость, связывающая содержание углеводородов C_{7+} в сырье изомеризации (гидрогенизате) с содержанием этих же углеводородов в продуктах изомеризации:

$$y = 0,43x + 1,3,$$

где y — содержание C_{7+} в изомеризате, % мас.; x — содержание C_{7+} в исходном сырье, % мас.

Зависимость получена в результате корреляционного анализа. На рис. 7 приведены экспериментальные данные. Анализ данных рис. 7 показал, что гептаны действительно активно превращаются на катализаторе изомеризации.

При этом концентрация гептанов в сырье изменяется в широком интервале от 0,8 до 5,0% мас., а их содержание в целевом продукте изменяется в меньшей степени — от 0,6 до 1,8% мас.

Нормальная работа реконструированной стабилизационной колонны К-4 обеспечивала необходимый уровень давления насыщенных паров целевого продукта 98–107 кПа. Параметры работы колонны К-4 поддерживали на уровне проектных значений: температура верха К-4 — 50–55°C; температура низа К-4 — 150–155°C; давление в верху колонны — 1,22 МПа; давление в низу колонны — 1,24 МПа; кратность орошения — 20–30% (15–20 м³/ч). Из сепаратора верхнего продукта К-4 выводили углеводородные газы, содержащие пропан и бутан. Для получения изомеризата с высоким выходом и высоким октановым числом необходимо строго контролировать углеводородный состав сырья, поступающего на катализатор. Повышение доли

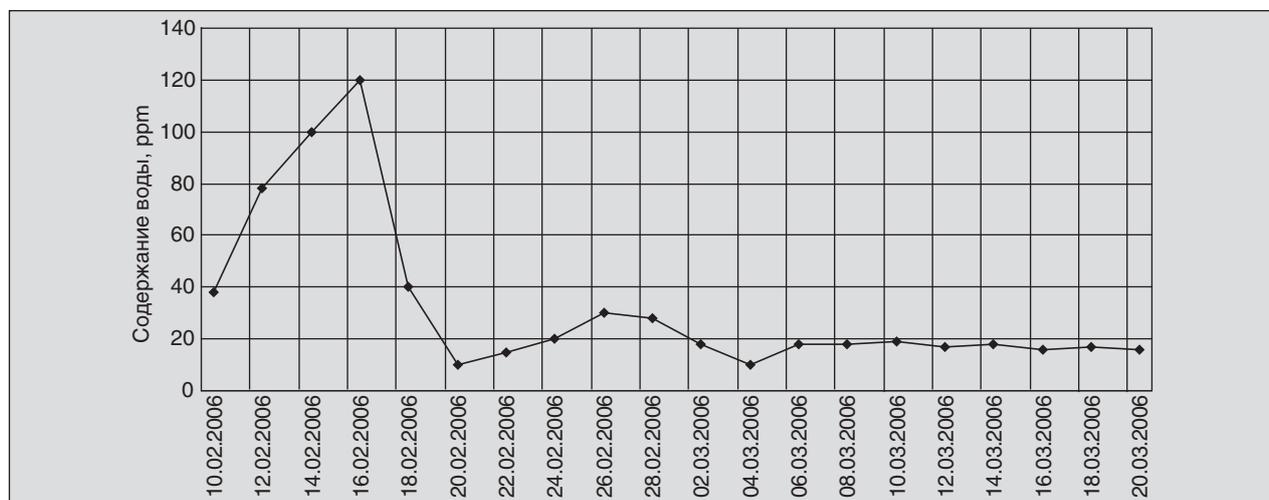


Рис. 6. Изменение содержания воды в ЦВСГ в ходе испытаний

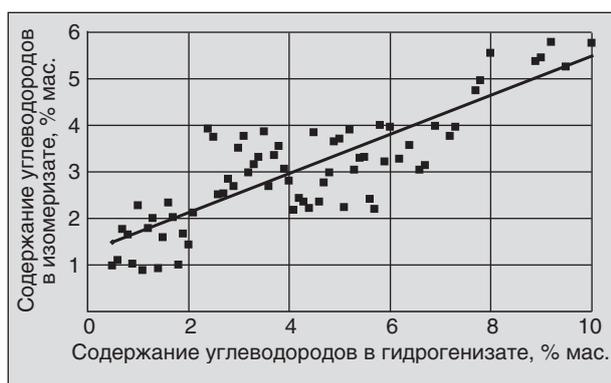


Рис. 7. Влияние содержания углеводородов C_{7+} в гидрогенизате на их концентрацию в изомеризате

низкомолекулярных углеводородов бутана и пропана, которые не подвергаются превращению в ходе процесса изомеризации, отрицательно влияет на выход целевого продукта. Бензол на катализаторе LPI-100 гидрируется в циклогексан, что оказывает положительное влияние на активность катализатора, но снижает его селективность.

Последний затем изомеризуется в метилциклогептан за счет раскрытия кольца. Гептан и более тяжелые парафиновые углеводороды подвергаются деструкции с последующим насыщением водородом образовавшихся осколков. При этом суммарный тепловой эффект составляет около 11100 ккал/кг-моль. Это, в свою очередь, приводит к повышению температуры в слое катализатора первого по ходу реактора изомеризации. Для оценки влияния углеводородного состава сырья используют показатель X-фактор сырья, который является суммой бензола, циклогексана, метилциклопентана,

гептана и более тяжелых углеводородов в % мас. X-фактор сырья позволяет оценить активность катализатора изомеризации. На рис. 8 приведены данные по изменению X-фактора сырья в ходе опытно-промышленного пробега. Как следует из этих данных, состав исходного сырья оказывает непосредственное влияние на состав получаемого целевого продукта, следовательно, и на его качество. Таким образом, полученные данные показали, что увеличение в составе сырья доли высокомолекулярных компонентов, превращающихся на катализаторе с высоким экзотермическим эффектом, приводит к росту температур на выходе из реактора P-3. Перегрев слоя катализатора, в свою очередь, ведет к снижению выхода изомеризата и активности катализатора.

Кроме того, установлено, что в ходе процесса изомеризации возможно образование высококипящих углеводородов за счет протекания алкилирования изобутана и изопентана олефинами, образующимися как промежуточные соединения в ходе гидрокрекинга углеводородов C_{7+} . На рис. 9 приведены результаты анализа исходного сырья и изомеризата по содержанию в них октанов и при работе установки 35/5. Также в ходе исследований было установлено, что температуры конца кипения получаемого изомеризата значительно выше, чем у исходного сырья.

Эти данные хорошо согласуются с данными по углеводородному составу и свидетельствуют о возможности протекания реакций, приводящих к образованию высококипящих углеводородов. В среднем температура конца кипения изомеризата повышалась на 4–5°C. Для оптимизации углеводородного состава сырья по содержанию C_{7+} необходимо снизить температуру конца ки-

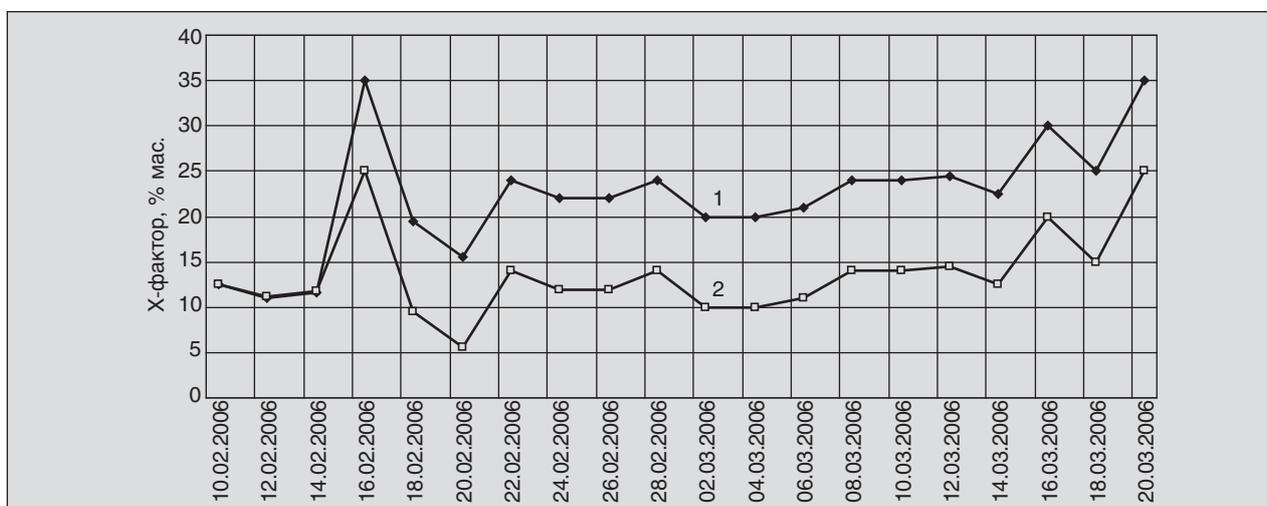


Рис. 8. Изменение X-фактора сырья (1) и продукта (2) в ходе испытаний

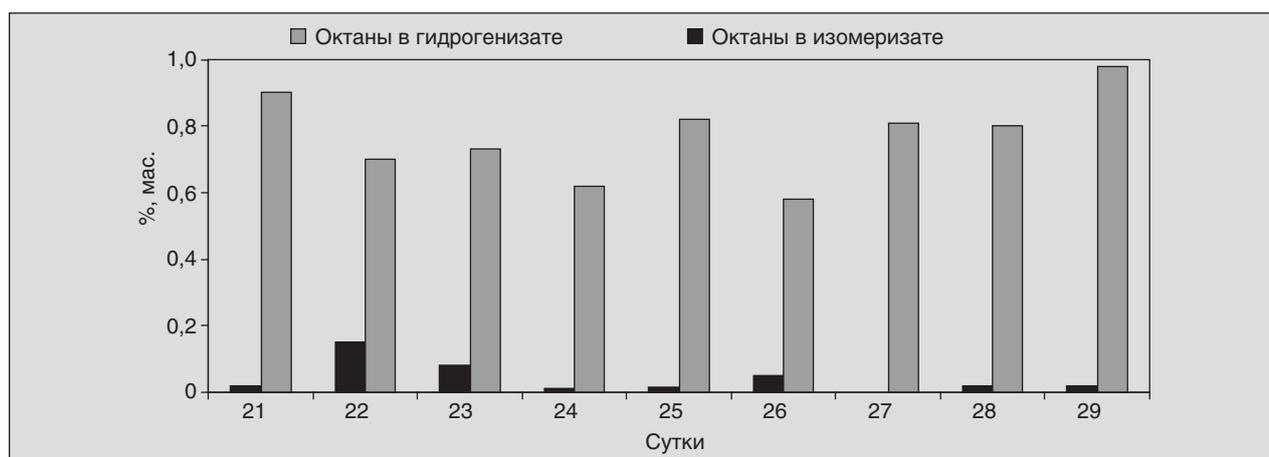


Рис. 9. Диаграмма изменения содержания октанов в сырье и изомеризате

пения — не выше 70°C и установить содержание C_{7+} — не более 2% мас. Селективность процесса изомеризации фр. н.к.–70°C оценивали по сумме отношений $iC_5/C_5P+2,2$ ДМБ/ $C_6P+2,3$ ДМБ/ C_6P , выражаемой в % мас. (рис. 10).

Как следует из данных рис. 10, селективность процесса изомеризации колеблется в интервале 90–100% мас. Низкие значения селективности в начале пробега (60% мас.) были обусловлены высокими концентрациями влаги в ЦВСГ, что способствовало временной потере активности катализатора. В табл. 10 приведен общий материальный баланс установки 35/5 вместе с блоком гидроочистки. При оценке работы оборудования установки 35/5 выявлено превышение коэффициента теплопередачи в ребойлере T-101a на 50 ккал/м²·к·ч и в аппаратах воздушного охлаждения паров отпарной колонны K-101a: ABO-X-102a, 103a — на 9 ккал/м²·к·ч. Тепловая мощность печи составила 6 млн ккал/ч и соответствовала проектной. Отмечена также перегрузка в работе ребойлера T-11 колонны K-4 и аппарата воздушного охлаждения на потоке изомеризата с установки. Таким образом, проведенный опытно-промышленный пробег

установки 35/5 «пар-Изом» подтвердил соответствие эксплуатационных характеристик установки и катализатора LPI-100 проектным. При этом мощность установки соответствовала проектной и составляла 440 тыс. т/год по сырью (55,25 т/ч). В ходе опытно-промышленного пробега выявлено отрицательное влияние повышенных концентраций влаги в ЦВСГ и углеводородов C_{7+} на активность и селективность катализатора. Показано, что при изомеризации фр. н.к.–70°C возможно образование высокомолекулярных углеводородов, практически отсутствующих в исходном сырье за счет реакций алкилирования изобутана и изопентана олефинами. Это приводит к повышению температуры конца кипения изомеризата на 4–6% и увеличению содержания октанов в изомеризате. Установлена эмпирическая зависимость содержания гептанов в изомеризате от их содержания в исходном сырье. Рекомендовано оптимизировать состав сырья по содержанию углеводородов C_{7+} менее 2% мас. за счет понижения температуры конца кипения сырья до 70°C.

Кроме того, рекомендовано проводить периодическую промывку ABO блока гидроочистки, а также для снижения перепада давления по

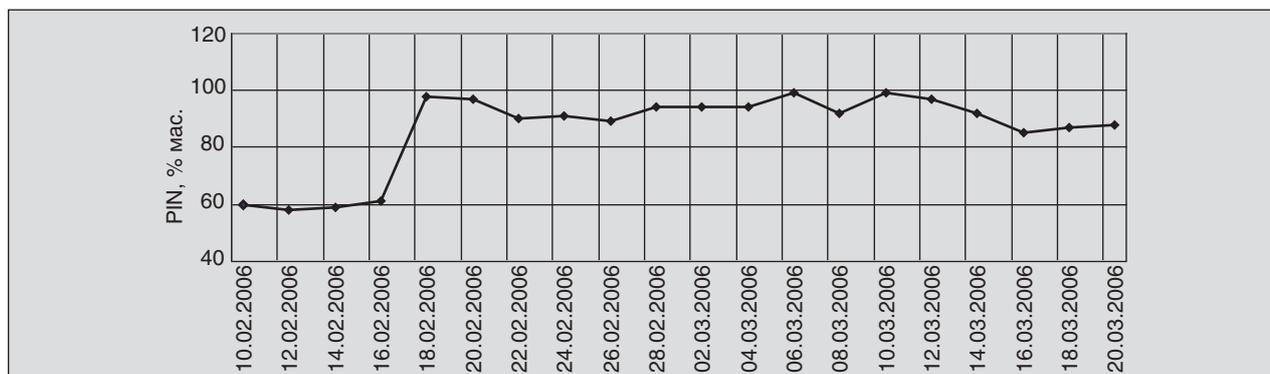


Рис. 10. Селективность процесса изомеризации в ходе опытно-промышленного пробега

Табл. 10. Материальный баланс процесса изомеризации

| Продукт | Показатель |
|---|------------|
| Взято, % мас.: | |
| Сырье-фракция н.к.–70°С | 100,00 |
| ВСГ (концентрация Н ₂ — 93% об.) | 0,71 |
| Получено, % мас.: | |
| Газ С-103а | 1,65 |
| Газ Е-10 | 2,74 |
| Рефлюкс | 0,00 |
| Изомеризат | 95,61 |

Табл. 11. Качество товарных высокооктановых бензинов

| Показатель | До реконструкции | | После реконструкции (планируемые показатели) | | После реконструкции (фактические показатели) | |
|-------------------------------|------------------|------------|---|------------|---|------------|
| | Премиум-95 | Регуляр-92 | Премиум-95 | Регуляр-92 | Премиум-95 | Регуляр-92 |
| Содержание: | | | | | | |
| серы, ppm | 8 | 31 | 2 | 0 | 1 | 1 |
| аренов, % об. | 46,1 | 48,7 | 29,5 | 41,6 | 29,9 | 39,9 |
| бензола, % об. | 3,3 | 1,9 | 0,5 | 1,0 | 0,6 | 0,9 |
| олефинов, % об. | 0,1 | 0,7 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| Испаряемость при 70°С, % об. | 33,5 | 27,9 | 47,7 | 27,8 | 50,0 | 33,6 |
| Испаряемость при 100°С, % об. | 55,7 | 40,0 | 58,8 | 46,6 | 60,0 | 48,3 |

тракту ЦВСГ гидроочистки сырья 24/300-2 произвести замену змеевика в печи П-101а на двухпоточный. Для исключения попадания продуктов, содержащих сероводород в товарный бензин необходимо смонтировать отдельную схему по откачке конденсата из приемного сепаратора К-1 и отдельную схему по откачке конденсата из факельной емкости Е-13 в линию отгонов.

В табл. 11 представлены данные по уровню качества товарных высокооктановых бензинов до и после реконструкции. Низкое содержание ароматических углеводородов в бензине Премиум-95 достигается за счет вовлечения МТБЭ.

Таким образом, полученные данные показали, что:

- фактический отбор целевого продукта на 0,8% выше планового показателя;
- фактическое значение ОЧИМ на 2 пункта выше планируемого;
- фактическое качество товарных автобензинов практически совпадает с ранее планируемым и соответствует стандартам ЕВРО-3, ЕВРО-4.

Оценка экономической эффективности реконструкции производства автомобильных бензинов показала, что чистый дисконтированный доход увеличился на 169,2 млн руб.; внутренняя норма доходности увеличилась на 1,3%; дисконтированный срок окупаемости составляет 5 лет с момента завершения реконструкции.

Литература

1. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А., Осипов Л. Н. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2002. — №6. — С. 17–22.
2. Рассадин В. Г., Дуров В. В., Славин В. Н. и др. — ХТТМ. — 2007. — №5. — С. 8–12.
3. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины, свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996. — С. 442.
4. Забрянский Е. М., Зарубин А. П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. — М.: Химия, 1973. — С. 215.
5. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Чечкинев И. В. Автомобильные топлива. — С-П.: НПИКЦ, 2002. — С. 264.
6. Кашин О. Н., Ермоленко А. Д., Фирсова Т. Г., Рудин М. Г. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №5. — С. 32.
7. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — Л.: Химия, 1985. — С. 189.

8. Кушер Н. А., Гиллеспай Р. Д., Марр Г. А., Мартин В., Росин Р., Палмер П. Катализатор высокой активности процессов изомеризации C_5-C_6 для низкочастотных решений. 4-я Европейская конф. «Технология катализаторов», Прага, 18–19 февраля, 2003. — С. 13.
9. Домерг Б., Ватрипон Л., Жолли Ж.-Ф., Маттеус Р. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №4. — С. 15–18.
10. Домерг Б., Ватрипон Л. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №7. — С. 3–8.
11. Смирнов В. К., Талисман Е. Л., Капустин В. М. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №2. — С. 14–17.
12. Ястребов О. А. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №1. — С. 8.
13. Симоньяк М. Ф. Переработка легких прямогонных бензиновых фракций, Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — М.: Недра, 1980. — №5. — С. 68–73.
14. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1979. — С. 482.
15. Кучар П. Дж., Брикер Дж. С., Рено М. Е., Хайцман Р. С. Усовершенствование процесса изомеризации парафинов. Техн. конф. ЮОПи по нефтепереработке. — М., 1997.
16. Справочник современных процессов переработки нефти. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — М.: Недра, 1980. — №9. — С. 58–144.
17. Кисом У. Х., Кучар П. К. Комбинирование процессов ПЕНЕКСа и платформинга для более эффективного использования нефти и регулирования содержания бензола. Техн. конф. ЮОПи по нефтепереработке. — М., 1997.
18. Везирова Н. Р., Мовсумзаде Э. М. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2002. -№1. — С. 32–36.
19. Кононова В. М. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №5. — С. 27–32.

Вниманию специалистов

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

Книга посвящена теории и практике производства катализаторов, оригинальна по содержанию и методическому построению. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Рассматриваются во взаимосвязи представления химической кинетики и термодинамики (классической, координированных систем, самопроизвольно- и несамопроизвольно протекающих процессов), кристаллохимии, квантовой химии, теории групп, электростатической теории и др.

Значительное внимание уделено основам теории гомогенного и гетерогенного катализа, в особенности теории катализа полиэдрами и ее математического описания. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам и способам производства носителей катализаторов, контролю их качества и управлению производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее широко используемых в промышленности носителей и катализаторов — оксидов кремния и алюминия, катализаторов крекинга, риформинга, дегидрирования и гидрирования, гидродесульфирования, окисления и многих других. Широко используются кинетические и термодинамические методы для описания катализаторов и каталитических процессов.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов, а также широкому кругу научных и инженерно-технических работников катализаторных фабрик, предприятий и научно-исследовательских организаций химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и смежных отраслей промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

Способ повышения октанового числа автомобильного бензина производимого на Сургутском ЗСК

Ю. С. Белоусова, В. Б. Марышев, А. И. Осадченко, М. Ф. Минхайров
ООО «Сургутгазпром», Сургутский завод стабилизации конденсата,
ООО «НПФ Олкат», г. Санкт-Петербург

Проблема качества автомобильного топлива на сегодняшний день является одной из самых актуальных. В настоящей статье рассматриваются экологические аспекты и вопрос повышения октанового числа бензина на Сургутском ЗСК.

Одним из ведущих процессов производства высокооктанового компонента автобензина, является каталитический риформинг. Основные реакции углеводородов на катализаторе — дегидрирование нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов — приводят к накоплению в продукте риформинга ароматических соединений, которые имеют высокое октановое число. Однако эти соединения являются самыми токсичными из всех групп углеводородов, при сгорании образуют ядовитые вещества с низким значением ПДК [1]. Особенно опасен бензол. Он наиболее летучий, медленно сгорающий в двигателе и наиболее химически стабильный в природных условиях. При сгорании бензола образуется бензпиррен, который по степени токсичности относится к первому классу опасности с ПДК — 0,00001 мг/м³.

В европейских странах уже существуют жесткие требования к качеству бензина, нормирующие содержание ароматических углеводородов, в том числе и бензола. Россия не является членом Европейского комитета по стандартизации, однако рекомендации Технического комитета учитывает в своих национальных стандартах [2].

На Сургутском ЗСК выпускаются автомобильные бензины марок «Нормаль 80», «Регуляр 92», «Премиум 95», соответствующие требованиям ГОСТ Р 51105–97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин». В нем нормируется содержание бензола до 5% по объему и нет ограничений по суммарному содержанию ароматических углеводородов. На заводе также планируется наладить выпуск автобензина марки «Регуляр Евро 92» по ГОСТ Р 51866–2002. Согласно этому документу содержание бензола в бензине не должно превышать 1% по об., а ароматических углеводородов не более 42%.

Бензин марки «Регуляр 92» по ГОСТ 51105–97 при комплексной переработке углеводородного сырья на Сургутском заводе стабилизации конденсата получают в результате компаундирования ряда компонентов. Их названия и соотношения представлены на рис. 1.

На данный момент содержание бензола в автобензине марки «Регуляр 92» Сургутского ЗСК с октановым числом 83,3 (по моторному методу), составляет 3,2, а ароматических соединений 43% об. Изменить фактические показатели бензина и приблизить их к требуемым можно, варьируя состав топлива, корректируя качество составляющих его компонентов.

Так как базовым компонентом автомобильного бензина является катализат риформинга, то целесообразно изменить его состав и тем самым повлиять на качество.

Понижения содержания бензола в катализате можно достичь тремя путями:

1) удалить из сырья риформинга (гидрогенизата) фракцию, содержащую бензолообразующие компоненты;

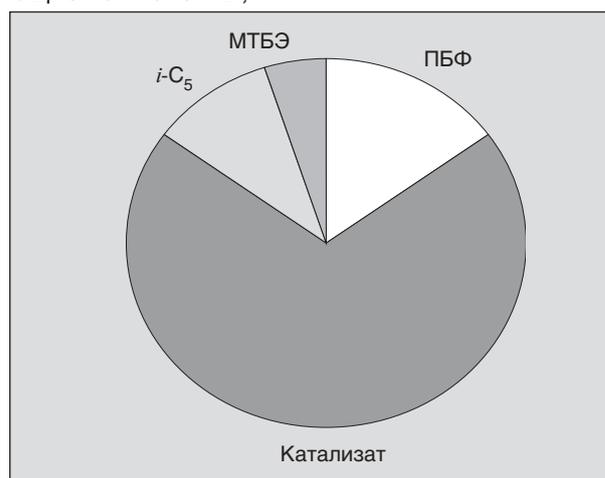


Рис. 1. Состав автомобильного бензина марки «Регуляр 92»: *i*-C₅ — изопентановая фракция; МТБЭ — высокооктановая добавка метилтрет-бутиловый эфир; ПБФ — прямая бензиновая фракция 35–85°С, получаемая на установке моторных топлив; катализат — продукт установки минириформинга «Petrofac»

Результат исследования стабильного катализатора риформинга

| Образец | Плотность, кг/м ³ , при 15°С | ДНП, кПа | ОЧ | | Фракционный состав, °С. | | | | | Содержание, % об. | |
|--|---|----------|------|------|-------------------------|-----|-----|-----|------|-----------------------------|---------------------|
| | | | ММ | ИМ | н.к. | 10% | 50% | 90% | к.к. | ароматических углеводородов | в том числе бензола |
| Стабильный катализат | 783,8 | 31 | 84,9 | 92,6 | 47 | 77 | 106 | 143 | 182 | 43,35 | 7,35 |
| Фракция 70–180°С | 815,8 | 3,7 | 83,5 | 96,2 | 85 | 100 | 113 | 144 | 187 | – | – |
| Фракция 80–180°С | 824,7 | 0,8 | 84,5 | 97,7 | 100 | 109 | 120 | 150 | 189 | – | – |
| Фракция 90–180°С | 833,0 | – | 86 | 99,4 | 104 | 113 | 122 | 150 | 193 | – | – |
| 1. 70–180+35% <i>i</i> -C ₅ | 737 | 78 | 85,8 | 93,3 | 33 | 45 | 85 | 136 | 170 | 34,52 | 3,52 |
| 2. 80–180+35% <i>i</i> -C ₅ | 742 | 74 | 86,5 | 94,5 | 33 | 47 | 97 | 151 | 178 | 41,69 | 2,04 |
| 3. 90–180+35% <i>i</i> -C ₅ | 784 | 69 | 86,5 | 95,1 | 35 | 53 | 95 | 141 | 182 | 51,62 | 1,27 |
| 4. 70–180+20% <i>i</i> -C ₅ | 771 | 59 | 85,9 | 94,9 | 37 | 59 | 109 | 146 | 182 | 40,57 | 4,26 |
| 5. 80–180+20% <i>i</i> -C ₅ | 779 | 50 | 86,3 | 96,3 | 39 | 64 | 114 | 149 | 183 | 45,84 | 2,39 |
| 6. 90–180+20% <i>i</i> -C ₅ | 784 | 49 | 86,5 | 96,9 | 38 | 65 | 113 | 147 | 184 | 52,65 | 1,49 |

2) из катализата выделить фракцию, содержащую бензол и заменить ее на аналогичную по температурным пределам выкипания и антидетонационной характеристике;

3) заменить традиционный катализатор риформинга на катализатор с повышенной изомеризирующей активностью.

Из перечисленных выше вариантов, второй путь решения проблемы для условий ЗСК является самым легкодоступным, не требующим серьезных капитальных вложений, поэтому именно он был выбран для исследований.

Суть исследования заключалась в определении температурных пределов фракции, в которой концентрируется бензол, и замене ее на легкокипящий высокооктановый компонент. В качестве высокооктанового легкокипящего компонента необходимо использовать продукцию, производимую Сургутским ЗСК — изопентановую фракцию.

Из катализата риформинга были выделены фракции со следующими температурными пределами выкипания 70–180, 80–180, 90–180°С. К ним добавлен изопентановый компонент в количестве 20 и 35% объемных. Полученные смеси исследовались по основным показателям, согласно ГОСТ Р 51866–2002: октановое число по моторному (ГОСТ 511–82) и исследовательскому (ГОСТ 8226–82) методам, плотность (ГОСТ 3900–85), давление насыщенных паров (ГОСТ 1756), фракционный состав (ГОСТ 2177–99), содержание бензола и суммарного количества ароматических углеводородов (методом газожидкостной хроматографии). Результаты исследований представлены в таблице.

Из данных итоговой таблицы, легко заметить, что с уменьшением содержания бензола

в образцах в них увеличивается количество ароматических углеводородов. Октановое число в образцах № 2, 3, 6 одинаково высокое по моторному методу и составляет 86,5 пунктов. Минимальное количество ароматических углеводородов в образцах: № 1 — 34,52% об., № 2 — 41,69% об. и № 4 — 40,57% об. Наименьшее содержание бензола в образцах: № 2 — 2,04% об, № 3 — 1,27% об. и № 6 — 1,49% об. Так как целью данной работы было выявить образец с низким содержанием ароматических углеводородов, в том числе и бензола, при высокой октановой характеристике, то наиболее интересными для дальнейших расчетов представляются составы образцов № 2 (самое низкое содержание ароматических углеводородов) и № 3 (самое низкое содержание бензола):

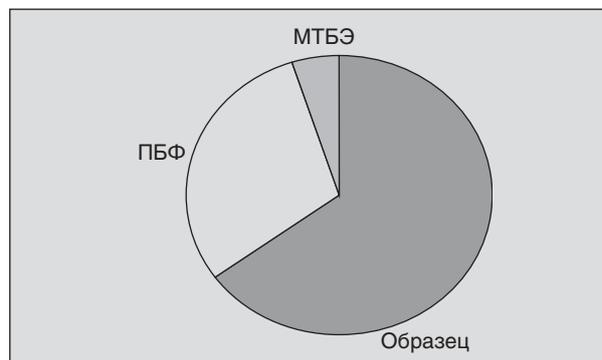


Рис. 2. Теоретически рассчитанный состав автобензина марки «Регуляр Евро 92»: МТБЭ — высокооктановая добавка метилтретбутиловый эфир; ПБФ — прямоугольная бензиновая фракция 35–85°С, получаемая на установке моторных топлив; образец — фракция катализата 90–180°С + 35 % изопентановой фракции

- образец № 2, состоящий из фракции катализата 80–180°C +35% изопентановой фракции. Октановое число составляет 86,5 пунктов по моторному методу, содержание бензола — 2,04%, содержание ароматических соединений — 41,69%;

- образец № 3, состоящий из фракции катализата 90–180°C + 35% изопентановой фракции, имеет наименьшее содержание бензола — 1,27%, высокое октановое число 86,5 пунктов, содержание ароматических углеводов — 51,62%.

При получении товарного автобензина концентрация ароматических соединений и бензола уменьшаются пропорционально увеличению количества смесевых компонентов.

Теоретически рассчитанный состав бензина с октановым числом по моторному методу 83–84 пункта представлен на рис. 2. В качестве основного компонента принимали образец №3. При этом содержание бензола в бензине равно 1, а ароматических соединений 35% об., что соответствует требованиям ГОСТ Р 51866–2002.

Литература

1. Магарил Р. З., Магарил Е. Р., Калинина И. Г. Химические процессы переработки нефти. Экологические и эксплуатационные свойства моторных топлив. — Тюмень: ТНГУ, 2003. — С. 350.
2. Сафонов С. А., Ушаков А. И., Чечкенов И. В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. — СПб.:НПИКЦ, 2002. — 264 с.

Вниманию специалистов

Нефти и газовые конденсаты России

Изменение структуры топливно-энергетического комплекса, отпуск цен на сырую нефть и нефтепродукты и ряд других экономических факторов привели к резкому росту спроса на информацию о нефти, особенно на ее товарную характеристику. Исследование нефти или газового конденсата проводится с целью получения данных о физико-химических свойствах нефти, ее фракций и остатков, что необходимо для определения потенциального содержания товарных нефтепродуктов в нефти и выбора варианта ее переработки. На этой основе теперь решаются не только вопросы реконструкции действующих НПЗ или оценки их производственной деятельности, но и новые задачи, такие как: стоимость освоения новых месторождений, эквивалентность замены одной группы нефтей на другую, рентабельность строительства мини-заводов по производству топлив для собственных нужд, выбор сырья для новых технологий и производства продуктов по зарубежным спецификациям и др.

В целях поддержки отечественной нефтяной промышленности ОАО ВНИИНП решил опубликовать накопленные данные по свойствам нефтей РФ, открытых и исследованных за период 1983–1999 гг.

Издание выпущено в 2 томах. В первом томе представлены характеристики 80 нефтей Европейской части России, включая шельфы Балтийского, Баренцева и Карского морей, а также характеристики 20 газовых конденсатов РФ, во второй том вошли характеристики нефтей Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока (около 100 наименований).

Новый справочник — это:

- полный перечень нефтей и конденсатов;
- полные физико-химические и «товарные» характеристики нефтей и нефтяных фракций;
- удобная форма представления результатов исследования для анализа информации;
- необходимые данные для плановых и проектных расчетов.

Возможные изменения структуры нефтяных остатков наполненных нанокуглеродом

И. Б. Туманян

Московский государственный университет сервиса

При переработке нефтяных систем, как правило, наблюдаются ярко выраженные аномалии в их поведении при воздействии внешних и внутренних факторов. Так, изменение термобарических условий приводит к существенному изменению выхода и качества получаемых продуктов [1]. Введение в сырье активирующих добавок и наполнителей позволяет в определенных случаях снизить температуру проведения процессов с получением конечных продуктов требуемого качества. С учетом данных по классификации воздействий на нефтяные дисперсные системы [2] можно предположить, что в рассматриваемых процессах термоллиза нефтяных систем участвуют все возможные виды воздействий, проявляющиеся в превращениях инфраструктуры реакционной массы и отражающиеся на выходе и качестве конечных продуктов. На базе проведенных нами исследований наполненных нанокуглеродом нефтяных дисперсных систем можно предложить некоторые дополнения к известным представлениям о механизме превращений нефтяного сырья при термических воздействиях. При этом сразу следует принять во внимание различие между формами технического углерода, и в нашем случае в большей степени в сравнении с нанокуглеродом.

Инфраструктура нефтяной дисперсной системы характеризуется некоторыми специфическими особенностями. Согласно современным коллоидно-химическим представлениям структурными элементами нефтяной дисперсной системы являются агрегативные комбинации, которые взаимосвязаны в объеме системы. В зависимости от термобарических условий существования нефтяная дисперсная система представляет собой золь или гель. В соответствии с этим агрегативные комбинации находятся в системе в свободном состоянии в броуновском движении, либо в связанном состоянии. В межчастичном пространстве агрегативных комбинаций находится дисперсионная среда. Подобные представления в определенной мере условны, однако позволяют предположить возможные превращения компонентов системы при введении в них нанодисперсного углерода, а также в процессе дальнейших термических превращений полученных наполненных нефтяных дисперсных систем.

В общем случае, рассматривая исходную и наполненную нефтяную дисперсную систему, следует обратить внимание прежде всего на возможное взаимное расположение частиц дисперсной фазы. Очевидно, в исходной жидкой нефтяной дисперсной системе расположение частиц дисперсной фазы является неупорядоченным и характеризуется ближним порядком, либо упорядоченное расположение распространяется на очень небольшое расстояние. В подобных условиях система находится в динамически неустойчивом состоянии, особенно при тепловых воздействиях на нее, вследствие интенсивного теплового движения частиц дисперсной фазы. Микрообласти с правильным расположением частиц дисперсной фазы могут возникать локально и существовать некоторое время, а затем распадаться и возникать вновь в других местах по всему объему системы. Причем с изменением температуры степень ближнего порядка и размеры таких микрообластей изменяются.

Введение нанокуглерода приводит к образованию в системе дополнительной собственной фазы, отличающейся наличием четкой границы раздела с другими составляющими системы, а также реакционной инертностью по отношению к этим составляющим. Причем присутствие частиц нанокуглерода придает системе новые необычные свойства, например повышенную электропроводимость и уменьшенное электросопротивление, увеличенную теплопроводность, высокую светопоглощающую способность. Более того, частицы нанокуглерода оказывают существенное влияние на взаимодействие агрегативных комбинаций и их превращения, в частности, при термических воздействиях на систему. Появление в нефтяной дисперсной системе новых частиц нанокуглерода, обладающих значительной поверхностью, однако практически инертных к взаимодействию с компонентами дисперсной фазы или дисперсионной среды, приводит к конфигурационным изменениям структурных элементов системы.

Для описания подобных систем уместно применить понятия фрактальной геометрии. Можно предположить, что после введения нанокуглерода в систему и последующей ее интенсивной обработки турбодиспергатором частицы нанокуглерода равномерно распределяются по всему

объему системы с образованием фрактальных кластеров. В образовавшейся системе элементарные объемы будут геометрически подобны, вплоть до полного объема, в котором находится рассматриваемая система. Сформированная таким образом ажурная самоподобная сильно разветвленная структура придает системе новые оригинальные свойства. Например, малые количества вводимых присадок или добавок могут резко влиять на показатели качества системы, например на структурно-механические свойства. Система становится седиментационно устойчивой, хотя может находиться в условиях, далеких от термодинамического равновесия, вследствие того, что фрактальные кластеры характеризуются более рыхлой структурой и, следовательно, меньшей плотностью в отличие от трехмерных структур нефтяных дисперсных систем.

Тем не менее, несмотря на кажущуюся однородность и равномерное распределение структурных элементов по объему системы, можно предположить, что плотность локальных структурных образований снижается от центра к периферии. С учетом подобных допущений сформированную систему можно рассматривать как однородную структуру, элементы которой находятся во взаимосвязи и плавно переходят друг в друга без образования четких поверхностей раздела и сольватных слоев. Приведенные описания характеризуют принципиально новый тип условно структурированных нефтяных дисперсных систем с однородной коллоидно-химической структурой.

Подобную структуру можно представить объемно, мысленно проведя в пространстве в направлении трех осей координат прямые линии, соединяющие условные центры ближайших частиц нанокластера. Внутри получаемого замкнутого пространства будет находиться определенное

количество иммобилизованных агрегативных комбинаций, находящихся в локальном взаимодействии. Однако участие в этих взаимодействиях агрегативных комбинаций, содержащихся в другом замкнутом объеме, будет ограничено или совсем исключено, вследствие стерических затруднений в системе. Таким образом, введение нанокластера приводит к двум основным эффектам. Во-первых, система упорядочивается во времени и уменьшается ее энтропийный фактор. Во-вторых, в системе формируются объемные пространственные структурные образования, близкие к правильной геометрической форме. Наименьший объем подобного образования, типичный для данной наполненной нефтяной дисперсной системы, позволяющий представить ее структуру во всем объеме, можно назвать **элементарной структурной ячейкой**. Наибольшая поверхностная активность в таких наполненных системах будет проявляться, вероятно, на границе раздела **элементарных структурных ячеек** между собой или системы в целом с окружающей средой. Закономерность расположения элементарных структурных ячеек будет обусловлена стремлением структурных образований системы к минимальной энергии взаимодействия, что в конечном итоге приведет к образованию правильного объемного структурного каркаса системы, в узлах которого будут располагаться частицы нанокластера, а в межчастичном пространстве – агрегативные комбинации.

По аналогии с классическими представлениями для типов кристаллических решеток и закономерностью расположения элементарных структурных ячеек наполненные нефтяные дисперсные системы можно характеризовать как кубические объемноцентрированные; кубические гранецентрированные и гексагональные плотноупакованные.

Литература

1. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. — М.: Химия, 1998. — 447 с.
2. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.

Влияние особенностей состава нефтяных компонентов на устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов

Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Нефть является деликатно сбалансированной системой, любое изменение резервуарных P, V, T-условий может привести к нарушению равновесного соотношения в ней различных фракций и вызвать выпадение асфальтенов [1], то есть привести к снижению устойчивости нефтяных дисперсных систем. Под устойчивостью нефтяных дисперсных систем понимают способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы в течение определенного времени. Разработка критериев устойчивости нефтяного сырья при осуществлении различных технологических процессов является важной научной и прикладной задачей. В одних случаях целесообразно ускорять процесс расслоения системы (в процессах деасфальтизации, депарафинизации, кристаллизации и др.), в других – наоборот, необходимо иметь нефтяные системы с высокой устойчивостью, например при хранении, транспорте, компаундировании сырья, его нагреве в трубчатых печах и т. п. Выпадение асфальтенов в пласте, насосно-компрессорных трубах, промысловых системах сбора и подготовки нефти, трубопроводах и резервуарах является серьезной проблемой, которая выражается в снижении межремонтного периода работы скважин, необходимости постоянного проведения мероприятий по предотвращению и удалению отложений и общем удорожании процессов добычи и транспортировки. Изучению причин возникновения такого рода отложений посвящено большое количество исследований, однако механизмы этих процессов до конца все еще не раскрыты. В то же время понимание этих механизмов дает возможность обоснованно подходить к выбору того или иного физико-химического воздействия на пласт с целью увеличения нефтеотдачи и к подбору оптимальных условий для различных технологических процессов переработки нефти. Таким образом, очень важно уметь прогнозировать устойчивость нефти, и работы, направленные на изучение процессов формирования и устойчивости фазы асфальтенов в нефтях, являются актуальными как для нефтепромышленной, так и для нефтеперерабатывающей промышленности.

Большинство работ различных ученых, занимающихся исследованием поведения фазы асфальтенов, посвящено изучению влияния различных внешних условий на устойчивость нефти, т. е. влияния изменения давления и температуры, различных ингибиторов и растворителей. Однако, по-нашему мнению, не менее важную роль в изменении устойчивости нефти в пласте, особенно на поздней стадии разработки, когда происходит частичное растворение некоторых компонентов в омывающей воде, обогащение нефти собственными смолисто-асфальтеновыми компонентами и новообразованными вследствие химического и биохимического окисления, играет состав нефти и ее отдельных компонентов. На сегодняшний день известно [2–5], что существует критическая концентрация асфальтенов, выше которой наблюдается взаимодействие частиц друг с другом с образованием более крупных, и, соответственно, снижение седиментационной устойчивости нефти. В ряде работ показано [6], что одним из наиболее важных факторов, влияющих на устойчивость нефтей, является природа асфальтенов. Асфальтены из неустойчивых нефтей, как определили авторы, характеризуются высокой ароматичностью, низким содержанием водорода, высокой конденсированностью ароматических колец, то есть чем выше отношение H/C, тем более устойчива нефть. Также показано, что важную роль играет и сходство молекул смол и асфальтенов. Во многих работах подчеркивается, что устойчивость нефти к выпадению или флокуляции асфальтенов поддерживается в основном за счет стерического эффекта смол, адсорбированных на асфальтенах. Например, в работе [7] показано, что скорость агрегации асфальтенов в присутствии смол в 17 раз меньше, чем в их отсутствие. Кроме того, смолы стабилизируют асфальтены лишь в том случае, когда они адсорбируются на поверхности асфальтенов своими ароматическими «головами» и растягивают свои алифатические «хвосты» в дисперсионной среде, образуя стерический стабилизационный слой. Необходимым условием этого должно быть сходство химической природы молекул дисперсионной среды и «хвостов» молекул смол. В работах [8–9] отмечается, что в качестве индекса

устойчивости следует использовать отношение смолы/(УВ+асфальтены), так как увеличение в нефти доли углеводородной (УВ) составляющей также снижает устойчивость нефти к выпадению асфальтенов. Следует также сказать, что исследования в данной области носят частный характер, в некоторых работах опровергаются результаты, полученные другими авторами. В связи с этим целью наших исследований было выявление взаимосвязей параметров состава отдельных компонентов нефтей, добываемых на поздней стадии разработки месторождения, с устойчивостью в них фазы асфальтенов.

Экспериментальная часть

Исследовали нефти, отобранные из отложенной девона по разрезу пласта Д₁ Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения. Для разделения нефтей на компоненты (масла, бензолные (БС) и спирто-бензолные смолы (СБС), асфальтены) использовалась стандартная методика [10]. Асфальтены выделяли из нефтяных остатков н.к.>200°C 40-кратным избытком петролейного эфира (н.к.–40–70°C), разделение деасфальтизата проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле последовательным элюированием смесью петролейного эфира (н.к.–40–70°C) и ССl₄ (4:1), С₆H₆, смесью С₂H₅ОН и С₆H₆ (1:1), с последующей отгонкой растворителей.

Определение состава компонентов

Для выражения химического состава «средней молекулы» компонентов нефти было разработано множество методов [11]. В соответствии с наиболее распространенными гипотетическими

моделями «средняя молекула» асфальтенов отличается от «средней молекулы» смол более высокими значениями молекулярной массы, отношения С/Н, большим числом конденсированных ароматических колец и меньшей длиной углеводородных заместителей. Известно также, что термическое превращение любой нефтяной системы происходит в соответствии с энергиями химических связей в три стадии [12] с интервалами температур 20–400, 400–520 и 520–700°C, каждой из которых соответствуют различные химические процессы: (1) в основном испарение легких фракций с окислением парафиновых цепей, (2) разрывом связей С_{алиф}–С_{аром} и разрывом связей С_{аром}–С_{аром} [13, 14]. В связи с этим для исследования структуры компонентов нефтяной системы нами был использован рассчитанный по данным дифференциального термогравиметрического анализа параметр $A = \frac{Dm_{до520^\circ C}}{Dm_{до520-700^\circ C}}$, отражающий массовое отношение суммы парафино-циклопарафиновых углеводородов и алкильных заместителей к ароматической части нефтяного компонента [12]. Анализ компонентов нефтей проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева печи 10°C/мин. Атмосфера в печи — воздушная стационарная. В опытах применяли платиновый тигель. Навеска образца составляла 50 мг. В качестве инертного вещества использовали оксид алюминия. Значения рассчитанных коэффициентов приведены в таблице.

Определение устойчивости нефти

Характеризуя устойчивость нефтей, обычно имеют в виду седиментационную устойчивость

Объем n-гексана в точке начала флоккуляции асфальтенов (V_{onset}) и параметры состава молекул компонентов (A) нефтей по данным термического анализа

| № обр. | № скв. | V_{onset} , % об. | $A_{асф}$ | $A_{СБС}$ | $A_{БС}$ | $A_{масел}$ |
|--------|--------|---------------------|-----------|-----------|----------|-------------|
| 1 | 13948 | 15,3 | 0,53 | 2,14 | 2,19 | 7,81 |
| 2 | 13835 | 20,0 | 0,44 | 1,81 | 1,96 | 7,50 |
| 3 | 14272 | 27,0 | 0,53 | 1,55 | 2,49 | 6,75 |
| 4 | 714д | 27,4 | 0,53 | 1,72 | 2,22 | 7,26 |
| 5 | 3421 | 28,5 | 0,69 | 1,82 | 2,13 | 7,16 |
| 6 | 18919 | 28,6 | 0,40 | 1,71 | 2,07 | 6,53 |
| 7 | 14273 | 29,7 | 0,56 | 1,76 | 2,13 | 6,30 |
| 8 | 14240 | 33,0 | 0,70 | 1,67 | 2,17 | 6,67 |
| 9 | 18916 | 34,2 | 0,68 | 1,46 | 1,94 | 6,41 |
| 10 | 3290 | 35,7 | 0,83 | 1,62 | 3,15 | 7,32 |
| 11 | 18947 | 36,2 | 0,93 | 1,89 | 2,10 | 5,43 |
| 12 | 14102 | 40,0 | 0,64 | 1,53 | 2,12 | 5,48 |
| 13 | 9095 | 40,8 | 0,96 | 1,67 | 3,22 | 6,41 |

по отношению к выпадению твердой фазы асфальтенов. При этом для нефтей практически невозможно определить «истинную» кинетическую устойчивость вследствие высокой вязкости дисперсионной среды [15]. Для определения «кажущейся» устойчивости нефтей в среде растворителя используют различные методы: светорассеяния, гравиметрии, межфазного натяжения, фотоколориметрии, вискозиметрии и т. д. Нами для определения устойчивости нефти к выпадению асфальтенов использован метод вискозиметрии. Метод применялся ранее [16, 17] для высоковязких и маловязких нефтей при добавлении различных легких углеводородов. Как было показано в ряде работ по исследованию флокуляции асфальтенов [15, 18, 19], при использовании этого метода можно зафиксировать момент начала коагуляции асфальтенов и последующий момент выпадения фазы асфальтенов. В качестве осадителя использовали *n*-гексан. Вязкость смесей определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с коаксиальным цилиндрическим устройством при скорости сдвига 1312 с^{-1} . Устойчивость нефти характеризовали объемом добавленного *n*-гексана в момент коагуляции асфальтенов (V_{onset}), который фиксируется по появлению «ступеньки» (области не изменяющейся или увеличивающейся вязкости) на графике зависимости вязкости системы нефть — осадитель от объема добавляемого осадителя (рис. 1). Данные по устойчивости нефтей приведены в таблице.

Нами предпринята попытка связать изменение устойчивости нефтяных дисперсных систем со структурными параметрами отдельных компонентов нефти. По данным термического

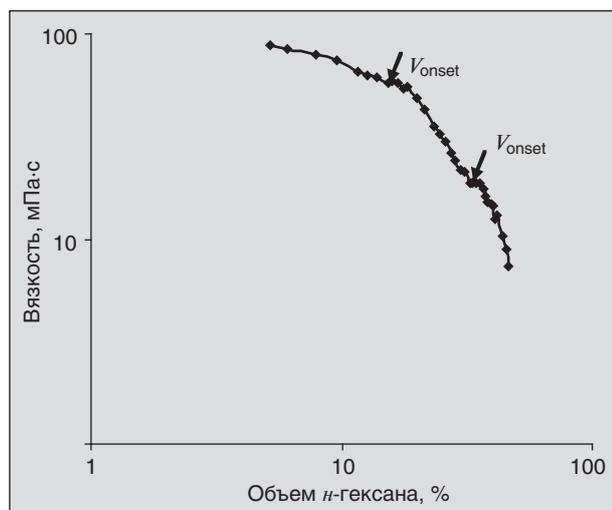


Рис. 1. Зависимость вязкости смеси нефть — осадитель от объема *n*-гексана

анализа для всех компонентов был рассчитан структурный параметр $A = Dm_{\text{до}520^{\circ}\text{C}}/Dm_{\text{до}520-700^{\circ}\text{C}}$, характеризующий соотношение алифатических и ароматических групп в составе средней молекулы компонента (см. таблицу). Данными таблицы подтверждено, что в ряду асфальтены — спирто-бензолные смолы — бензолные смолы — масла увеличивается доля алифатических структур и уменьшается доля конденсированных ароматических структур в составе «средней» молекулы компонента. При этом показано, что с увеличением доли конденсированных ароматических структур в асфальтенах (уменьшение параметра $A_{\text{асф}}$) и доли алифатических структур в масляной фракции (увеличение параметра $A_{\text{масел}}$) устойчивость нефти снижается. Корреляционной зависимости устойчивости с этими параметрами не обнаружено (коэффициент достоверности аппроксимации R^2 в первом случае составляет 0,53, во втором — 0,55).

Как уже было отмечено выше, в ряде работ отмечается, что на устойчивость фазы асфальтенов в нефти может оказывать влияние и сходство молекул смол и асфальтенов. Согласно современным представлениям, развитым З. Р. Сюняевым, Р. З. Сафиевой, Б. П. Туманяном, Р. С. Кашаевым [15, 20–22], в общем случае сложная структурная единица нефти рассматривается как элемент структуры нефтяной дисперсной системы, склонный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях и построенный из компонентов нефтяной системы в соответствии с их склонностью к межмолекулярным взаимодействиям. Таким образом, вокруг ядра асфальтенов послойно адсорбируются наиболее полярная фракция смол (спиртобензолные смолы), менее полярная фракция смол (бензолные смолы) и далее углеводородная часть нефти.

В качестве параметра, характеризующего подобие-различие структуры молекул компонентов нефти, нами взята разница параметров A попарно для асфальтенов и спиртобензолных смол $\Delta A_{\text{СБС-асф}}$, спиртобензолных и бензолных смол $\Delta A_{\text{БС-СБС}}$ и бензолных смол и масел $\Delta A_{\text{масел БС}}$. Зависимости устойчивости нефти от полученных коэффициентов приведены на рис. 2–4. Анализ полученных зависимостей показывает, что увеличение разницы в соотношении алифатических и ароматических структур молекул асфальтенов и спиртобензолных смол ($\Delta A_{\text{СБС-асф}}$) приводит к снижению устойчивости нефти (рис. 2). Таким образом, нефти, для которых молекулы ядра и внутренней сольватной оболочки сложной структурной единицы нефтяной

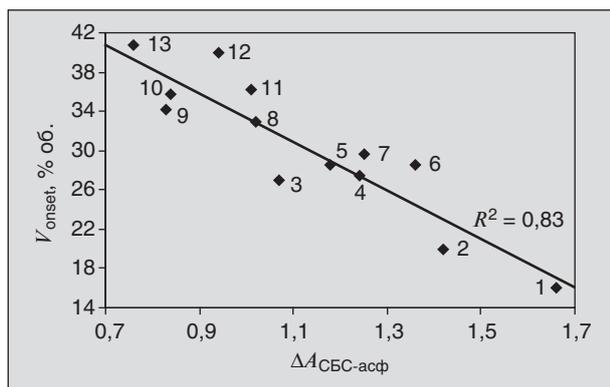


Рис. 2. Зависимость устойчивости нефтей от подобию молекул ядра (асфальтенов) и внутренней сольватной оболочки (спиртобензольных смол)

дисперсной системы имеют схожее строение вне зависимости от структуры асфальтенов ($A_{асф}$, см. таблицу) — более плотная упаковка с большим числом конденсированных ароматических колец (низкие значения $A_{асф}$) или более рыхлая структура, содержащая больше алифатических фрагментов (высокие значения $A_{асф}$), — являются более устойчивыми к выпадению асфальтенов [22, 23].

Зависимость устойчивости нефти от подобию структур «средних» молекул спиртобензольных и бензольных смол имеет сложный характер (рис. 3). Здесь нет ярко выраженной корреляции, но заметна тенденция увеличения устойчивости нефти при увеличении коэффициента $\Delta A_{БС-СБС}$. Можно предположить, что взаимодействие между двумя фракциями смол осуществляется в большей степени посредством водородных и донорно-акцепторных взаимодействий между их гетероатомными группами. Большая по сравнению со спиртобензольными смолами доля алифатических структур в составе бензольных смол обеспечивает стабильность распределения частиц асфальтенов в углеводородной дисперсионной среде. Это подтверждается зависимостью, приведенной на рис. 4, т. е. устойчивость нефти к выпадению асфальтенов обеспечивается

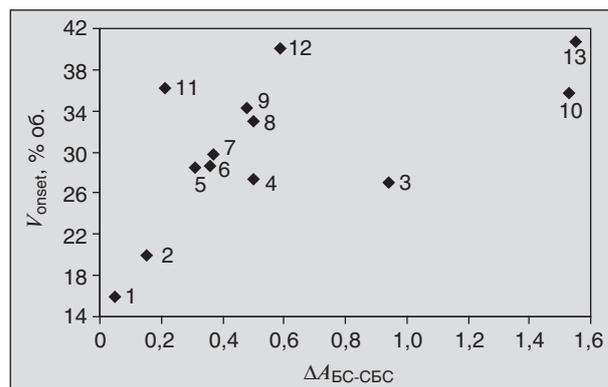


Рис. 3. Зависимость устойчивости нефтей от подобию молекул внутренней (бензольных смол) и внешней (спиртобензольных смол) сольватных оболочек

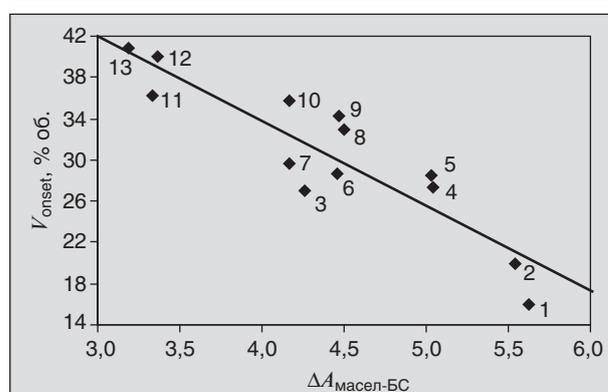


Рис. 4. Зависимость устойчивости нефтей от подобию молекул внешней сольватной оболочки (бензольных смол) и дисперсионной среды (масел)

также подобию структуры «средних» молекул бензольных смол (внешней сольватной оболочки) и масел (дисперсионной среды).

Таким образом, показано, что устойчивость нефтей зависит от структуры ее отдельных компонентов. Обязательным условием стабилизации частиц асфальтенов является подобию структуры молекул внутренней сольватной оболочки с молекулами ядра, а внешней — с молекулами дисперсионной среды нефти.

Литература

1. Speight J. G. // J. Petrol. Sci. Eng. — 1999. — V. 22. — P. 3.
2. Mansoori G. A. // J. Petrol. Sci. Eng. — 1997. — V. 17. — P. 101.
3. Рогачева О. В., Римаев Р. Н., Губайдуллин В. З., Хакимов Д. К. // Коллоидный журнал. — 1980. — Т. 42. — №3. — С. 586.
4. Priyanto S., Mansoori G. A., Suwono A. // Chem. Eng. Sci. — 2001. — V. 56. — P. 6933.
5. Henaut I., Barre L., Argillier J-F. et al. // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 13–16 February, 2001. SPE paper 65020.
6. Rogel E., Leon O., Espidel J., Gonzalez J. // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela, 21–23 April, 1999. SPE paper 53998.

7. *Alkafeef. S. F.* // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 13–16 February 2001. SPE paper 65018.
8. *Pfeiffer I. P., Saal R. N. I.* // J Phys. Chem. — 1940. — V. 44. — № 2. — P. 139.
9. *Leober L., Muller G., Morel J., Sutton O.* // Fuel. — 1998. — V. 77. — № 13. — P. 1443.
10. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова и др. — Л.: Недра, 1984. — 423 с.
11. *Поконова Ю. В., Спейт Дж. Г.* Использование нефтяных остатков. — СПб.: ИК СИНТЕЗ, 1992. — 292 с.
12. *Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М. и др.* // Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — №4. — С. 254.
13. *Vossoughi Sh., El Shoubary Y.* // World Congr. III Chem. Eng., Tokyo, Sept. 2–25, 1986. — Vol. 1. — P. 476.
14. *Беликова Е. В.* В кн. Исследование нефтегенерационных характеристик органического вещества пород термическими методами. Сборник научных трудов. — Л.: Изд. ВНИГРИ, 1988. — С. 89.
15. *Сафиева Р. З.* Физикохимия. Физико-химические основы технологии переработки нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
16. *Turta A., Najman J., Fisher D., Singhal A.* // 48th Annual Techn. Meet., 8–11 June 1997. — V. 2. — P. 97–81.
17. *Escobar J., Mansoori G. A.* // SPE International Conference & Exhibition of Mexico, Veracruz, Mexico, 10–13 October, 1994.
18. *Mousavi-Dehghani S. A., Riazi M. R., Vafaie-Sefti M., Mansoori G. A.* // J. Petrol. Sci. Eng. — 2004. — V. 24. — P. 145.
19. *Oh K., Deo M. D.* // Energy&Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 694.
20. *Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З.* Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
21. *Туманян Б. П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
22. *Кашаев Р. С.* // Нефтехимия. — 2003. — Т. 43. — №2. — С. 143.
23. *Барская Е. Е., Юсупова Т. Н.* // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа». — Томск, 2006. — С. 201–204.
24. *Барская Е. Е.* Влияние длительного заводнения на состав и свойства нефтей девонских отложений (на примере Ромашкинского месторождения). Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. — Казань, 2006. — 20 с.

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.

Книга может быть полезной студентам высших учебных заведений соответствующих специальностей.

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

Влияние полярности растворителей на свойства ингибиторов коррозии серии «Нефтехимеко»

Р. С. Магадов, М. А. Силин, Н. М. Николаева,
М. Д. Пахомов, Н. С. Маркова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Коррозия металлического оборудования приводит к огромному экономическому и экологическому ущербу во многих отраслях промышленности. Значительные потери наблюдаются в нефтегазодобывающей отрасли из-за наличия агрессивных технологических сред [1, 2]. Одним из наиболее распространенных способов снижения уровня коррозионных потерь при эксплуатации промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии [3, 4]. Общее требование к ингибиторам коррозии — высокая степень защиты металла от коррозионного разрушения.

В газовой промышленности предъявляется еще ряд технических требований, которые продиктованы специфическими особенностями их применения. Ингибиторы не должны: стимулировать образование стабильных эмульсий прямого и обратного типов, вызывать вспенивание аминовых и гликолевых растворов, используемых для очистки газа.

Большинство ингибиторов коррозии представляют собой вязкие системы с высокой температурой застывания, поэтому применяют их в виде 30–50%-ных растворов в различных растворителях. Как правило, при выборе растворителя руководствуются только экономическими и технологическими вопросами, не учитывая влияния их на эксплуатационные свойства. В качестве растворителей обычно используют нафтеновые и ароматические углеводороды, низкомолекулярные спирты или кубовые остатки их производств.

В работе изучалось влияние полярности растворителей при изготовлении товарной формы ингибиторов коррозии серии «Нефтехимеко» на защитные, эмульгирующие, адсорбционные свойства и пенообразующую способность в растворе диэтанолamina. Исследовали аминоксодержащие ингибиторы коррозии «Нефтехимеко-1» и «Нефтехимеко-2», различающиеся химическим строением. «Нефтехимеко-1» представляет собой смесь амидов полиэтиленполиаминов и жирных кислот, «Нефтехимеко-2» — двойная соль амина алкенилянтарной кислоты.

Полярность растворителей характеризовали величиной диэлектрической проницаемости,

которая изменялась от 1,95 до 28,36. В соответствии с классификации по Паркеру применяли апротонные растворители [5].

Методы исследования

Защитную эффективность ингибиторов определяли гравиметрическим методом при 80°C (6). Стальные пластинки, приготовленные обычным способом к испытаниям, взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. После проведения испытаний с пластинок удаляли продукты коррозии, сушили и взвешивали.

Для получения сравнимых результатов проводили не менее трех опытов, продолжительность испытаний 5 ч при температуре 80°C. Скорость коррозии K определяли, исходя из следующего выражения:

$$K = \frac{(M_n - M_k)}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где K — скорость коррозии г/м²·ч; M_n — первоначальная масса образца г; M_k — масса образца после испытаний г; S — площадь образца, м²; t — длительность испытаний, ч.

Действие ингибитора оценивали коэффициентом торможения, показывающим, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии металла:

$$Y = \frac{K_0}{K_i}, \quad (2)$$

где K_0 — скорость коррозии без ингибитора, г/м²·ч; K_i — скорость коррозии с ингибитором, г/м²·ч.

Защитный эффект рассчитывали по следующей формуле:

$$Z = \frac{K_n - K_k}{K_n} \cdot 100\%,$$

где K_n — скорость коррозии без ингибитора, г/м²·ч; K_k — скорость коррозии с ингибитором г/м²·ч.

Адсорбция исследованных соединений оценивалась их способностью вытеснять электролит с поверхности металла [6]. По этому методу фиксируются:

1) максимальный диаметр поверхности стального диска, освобожденной от электролита

сразу после контакта с каплей ингибитора — «эффект быстрого действия» (d_1);

2) диаметр обезвоженного участка спустя 5 мин после нанесения ингибитора — водовытесняющая способность (d_2);

3) диаметр участка, не смачиваемого водой после удаления ингибитора струей воды, — «эффект последействия» (d_3).

Пенообразующую способность ингибиторов ($см^3$) и стабильность пены (c) во времени определяли в барботажной колонке со стеклянным фильтром № 4, пропуская в течение 5 мин через рабочий раствор воздух с расходом $4 дм^3/ч$. Ингибитор использовали в виде 5%-ного раствора в изопропиловом спирте, испытания проводили в 25%-ном растворе диэтанолamina. Ингибитор подавали в концентрации 0,05 и 0,2%. Стабильность пены оценивали по времени ее разрушения после отключения воздуха [7].

Эмульгирующую способность ингибиторов в 2-х фазной системе керосин:электролит определяли по количеству отделившейся фазы (в %) за 5, 10 и 15 мин. Эмульгирование осуществляли на пропеллерной мешалке в течение 10 мин при соотношении фаз 1:1.

В качестве растворителей для приготовления товарной формы ингибиторов использовали нафтеновые и ароматические углеводороды, низкомолекулярные спирты и отходы их производства, композиции нафтеновых углеводородов со спиртами. Растворители имели следующую диэлектрическую проницаемость: P-1 — 1,95; P-2 — 2,38; P-3 — 5,53; P-4 — 7,62; P-5 — 23,36, ингибиторы испытывали в виде 40%-ных растворов в указанных растворителях.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние полярности растворителя на скорость коррозии представлено на рис 1.

Из приведенных данных видно, что при использовании растворов P-1 образец «Нефтехимеко-1» имеет низкие защитные свойства (скорость коррозии $0,84 г/м^2 \cdot ч$), а у «Нефтехимеко-2» — $0,62 г/м^2 \cdot ч$. Применение растворителя P-2 способствует улучшению защитных свойств обоих ингибиторов, скорость коррозии снижается до $0,71$ и $0,57 г/м^2 \cdot ч$, соответственно. Наиболее значительное улучшение защитных свойств наблюдается при использовании растворителя P-3, скорость коррозии составляет $0,33 г/м^2 \cdot ч$ и $0,43 г/м^2 \cdot ч$, соответственно. Использование растворителя P-4 приводит к снижению защитных свойств у обоих образцов, скорость коррозии стала такой же, как у растворов P-1. Состав «Нефтехимеко-1» в растворе P-5 значительно снижает защитные свойства, в то время как с этим растворителем «Нефтехимеко-2» дает наиболее низкую скорость коррозии. Максимальный защитный эффект был достигнут при использовании «Нефтехимеко-1» в растворе P-3, а у «Нефтехимеко-2» — состав с наиболее полярным растворителем (P-5).

Таким образом, у «Нефтехимеко-1» максимальные защитные свойства проявляются в растворах менее полярных, чем у «Нефтехимеко-2».

Влияние полярности растворителей на коэффициент торможения коррозии представлено на рис. 2

Согласно приведенным данным наибольший коэффициент торможения коррозии (8) был получен у «Нефтехимеко-1» при использовании растворителя P-3, а у «Нефтехимеко-2» оптимальное значение (5, 6) дает растворитель P-5 (диэлектрическая проницаемость 23,36).

Адсорбционная способность ингибиторов в зависимости от полярности растворителей представлена на рис. 3 и 4.

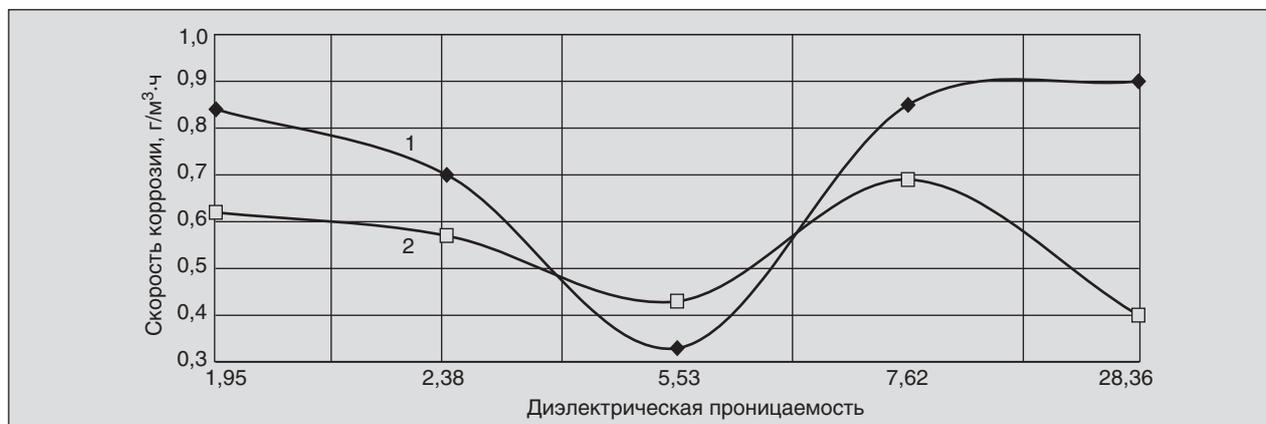


Рис. 1. Зависимость защитных свойств от полярности растворителей:
1 — «Нефтехимеко-1»; 2 — «Нефтехимеко-2»

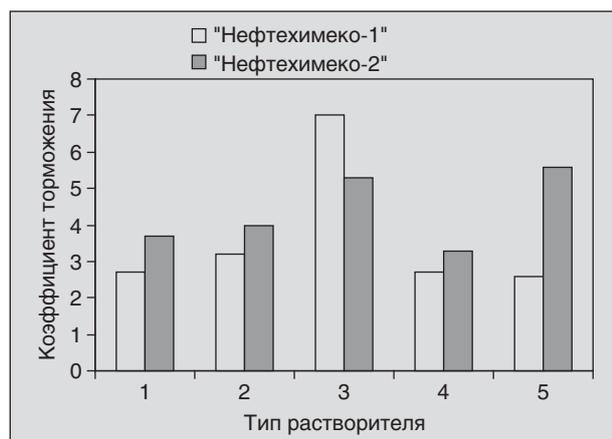


Рис. 2. Зависимость коэффициента торможения коррозии от типа растворителей

При нанесении ингибитора «Нефтехимеко-1» на поверхность металлического диска наиболее быстрое вытеснение электролита («эффект бысродействия» — рис. 3) обеспечивает растворитель Р-4. Близкие значения дает и этот растворитель с «Нефтехимеко-2». Растворы на Р-5 имеют ниже «эффект бысродействия», а самая минимальная величина была получена с растворителем Р-2.

По водовытесняющей способности (рис. 4) образцы располагаются в следующей последовательности: Р-3 > Р-4 > Р-1 > Р-5 > Р-2. Наибольшую величину «эффекта последействия» имеет состав «Нефтехимеко-1» в растворителе Р-1 (14 см), применение растворителя Р-4 дает равные значения «эффекта последействия», в два раза ниже эта величина у растворов Р-2 и Р-5.

У «Нефтехимеко-2» наблюдается иная закономерность, по «эффекту бысродействия» все растворы имеют практически равные значения. Самую высокую водовытесняющую способность (9 см) дают растворы Р-5, затем идут растворы Р-2 и Р-1. Несколько уступают им Р-3 и Р-4. Все

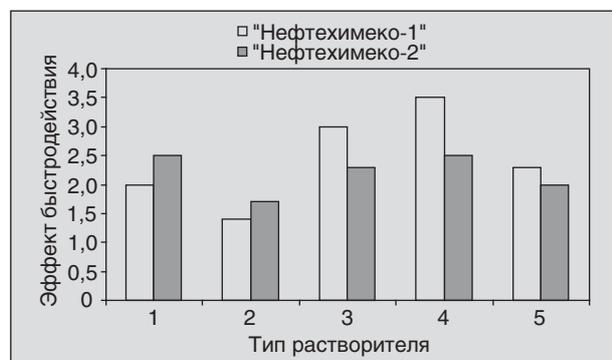


Рис. 3. Зависимость эффекта бысродействия от полярности растворителей

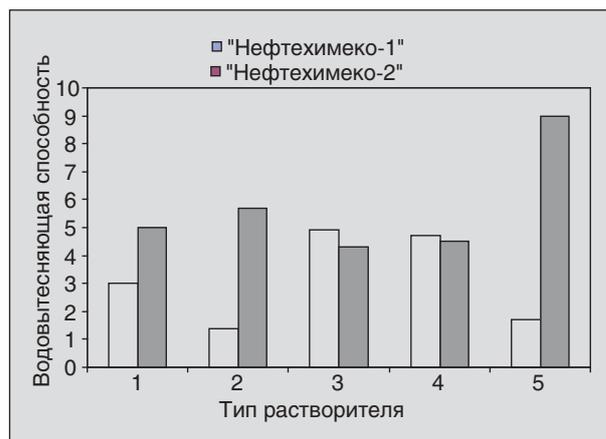


Рис. 4. Зависимость водовытесняющей способности от полярности растворителей

растворы этого ингибитора не обладают «эффектом последействия», они полностью смываются водой.

Такое влияние полярности растворителей на адсорбционные свойства ингибиторов, вероятно, объясняется изменением мицеллярных свойств соединений. Рабочие концентрации ингибиторов превышают значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), изменяя строение мицелл, тем самым оказывая влияние на адсорбционные свойства ингибиторов. Известно, что в области ККМ происходит наиболее значительное увеличение объемных и поверхностных свойств ингибиторов за счет сольubilизации растворителей внутри мицелл [9], а это, в свою очередь, приводит к изменению всех функциональных свойств ингибиторов коррозии.

Эмульгирующие свойства исследуемых составов определяли при концентрации 0,05%, желательное время расслоения эмульсии не должно превышать 10 мин. Полученные результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что у «Нефтехимеко-1» наибольшими деэмульгирующими свойствами обладает раствор Р-4. Углеводородный слой разрушается на 76%, а электролит — на 12%. У составов с остальными растворителями электролит образует устойчивую, мелкодисперсную эмульсию, которая совсем не разрушается даже через 5 ч.

«Нефтехимеко-2» обладает меньшей склонностью к образованию стабильной эмульсии. Наибольшая степень разрушения эмульсии в растворе Р-4 составляет у электролита 20%, а у углеводородной фазы в растворе Р-5 — 90%.

Полярность растворителей оказывает влияние и на пенообразование ингибиторов. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают,

Табл. 1. Влияние полярности растворителей на эмульгируемость «Нефтехимеко»

| Марка ингибитора | Растворитель | Степень разрушения эмульсии, % | | | | | |
|------------------|--------------|--------------------------------|----|----|------------------------|----|----|
| | | Керосин, через мин. | | | Электролит, через мин. | | |
| | | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| «Нефтехимеко-1» | P-1 | 66 | 69 | 72 | 0 | 0 | 0 |
| | P-2 | 67 | 74 | 77 | 0 | 0 | 0 |
| | P-3 | 56 | 65 | 68 | 0 | 0 | 0 |
| | P-4 | 64 | 76 | 80 | 10 | 12 | 14 |
| | P-5 | 50 | 58 | 62 | 0 | 0 | 0 |
| «Нефтехимеко-2» | P-1 | 80 | 85 | 88 | 10 | 10 | 10 |
| | P-2 | 80 | 84 | 86 | 0 | 0 | 0 |
| | P-3 | 68 | 76 | 79 | 12 | 12 | 12 |
| | P-4 | 68 | 76 | 79 | 20 | 20 | 20 |
| | P-5 | 76 | 86 | 90 | 10 | 10 | 10 |

Табл. 2. Влияние полярности растворителей на пенообразование ингибиторов

| Тип растворителя | Концентрация, % | Объем пены, см ³ | Стабильность, с |
|------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| «Нефтехимеко-1» | | | |
| P-1 | 0,05 | 2 | 1 |
| | 0,2 | 14 | 6 |
| P-2 | 0,05 | 1 | 1 |
| | 0,2 | 12 | 6 |
| P-3 | 0,05 | 0 | 0 |
| | 0,2 | 6 | 3 |
| P-4 | 0,05 | 0 | 0 |
| | 0,2 | 14 | 23 |
| P-5 | 0,05 | 2 | 1 |
| | 0,2 | >65 | 75 |
| «Нефтехимеко-2» | | | |
| P-1 | 0,05 | 0 | 0 |
| | 0,2 | 75 | 51 |
| P-2 | 0,05 | 1 | 0 |
| | 0,2 | 65 | 46 |
| P-3 | 0,05 | 12 | 7 |
| | 0,2 | >75 | 42 |
| P-4 | 0,05 | 4 | 3 |
| | 0,2 | >65 | >120 |
| P-5 | 0,05 | 30 | 57 |
| | 0,2 | >65 | >120 |

что у растворов «Нефтехимеко-1» на P-1 при концентрации 0,05% объем пены составляет 2 мл, а при 0,2% он возрастает до 14 мл, близкие значения имеют и растворы на P-2. Повышение полярности растворителей способствует снижению пенообразования. У растворов на P-3 при концентрации 0,05% не происходит образования пены, а при концентрации 0,2% она незначительная — 6 мл и стабильность 3 с. Остальные

растворители вызывают повышение пенообразования, раствор «Нефтехимеко-1» на P-3 отвечает требованиям, предъявляемым к ингибиторам в газовой отрасли.

У «Нефтехимеко-2» ни один из испытанных растворителей не дал положительных результатов, только при низкой концентрации пена не образуется, а с ростом концентрации (0,2%) наблюдается значительное пенообразование.

Выводы

1. Определено, что полярность растворителей, используемых при создании товарной формы ингибиторов коррозии, оказывает значительное влияние на их защитные и коллоидные свойства. В зависимости от химической структуры аминов, содержащихся в ингибиторах, требуется подбор растворителя определенной полярности.

2. Наибольшая степень защиты от коррозии у «Нефтехимеко-1» наблюдается при применении растворителя с диэлектрической

проницаемостью 5,53, а у «Нефтехимеко-2» — 28,36.

3. По водовытесняющей способности растворители располагаются в следующий ряд P-3 > P-4 > P-5 > P-2 > P-1.

4. Наибольшей деэмульгирующей способностью обладают растворы «Нефтехимеко-1» в растворителе P-4, а «Нефтехимеко-2» в растворителе P-5.

5. Раствор «Нефтехимеко-1» в растворителе P-3 обладает антивспенивающим действием, растворы диэтаноламина и гликолей при его применении не образуют пены.

Литература

1. Розенфельд И. Л. // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. — М., 1980. — Вып. 8. — С 3–15.
2. Абакаров Н. Н., Гагаринская Г. П. Основные приоритеты энергетической стратегии России // Интервал. — 2001. — № 5 (28). — С. 29–31.
3. Егоров В. В., Богонатова Т. И. Ингибиторы коррозии металлов. — М.: МГПИ им. Ленина, 1989. — С. 90–93.
4. Митина А. П., Фролова Л. В. Ингибиторная защита оборудования подготовки, переработки сероводородсодержащего газа в условиях газоконденсатных месторождений. — М.: ИРЦ ГАЗПРОМ, 1993. — 37 с.
5. Райхард Х. Растворители в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — С. 35,137–138.
6. Ингибиторы коррозии металлов в водонефтяных средах. Методы определения защитной способности. ГОСТ 9. 506–87.
7. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И., Милованов В. Д. Рабоче-консервационные смазочные материалы. — М.: Химия, 1979. — С. 36.
8. Методические указания по методам испытаний ингибиторов коррозии. — М.: ВНИИГАЗ, 1996. — 36 с.
9. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исимура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. — М.: Мир, 1966. — С. 51–94.

Вниманию специалистов

Б. П. Туманян

«ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ»

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей. Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

М.: Издательство «Техника». 2006. — 160 с.

Научно-практические аспекты получения композиционных битумных материалов

Р. А. Кемалов, С. В. Борисов, А. Ф. Кемалов
Казанский государственный технологический университет

Разработка технологий модификации битумов, с учетом ужесточения требований к качеству композиционных битумных мастик различного назначения, с целью получения кровельных и гидроизоляционных материалов с заданными свойствами является актуальной народнохозяйственной задачей.

Кровельные материалы предназначены для устройства верхнего элемента покрытия — кровли, предохраняющей сооружение от проникновения атмосферных осадков. В процессе эксплуатации кровли материалы, из которых она изготовлена, многократно подвергаются увлажнению и высушиванию, замораживанию и оттаиванию в водонасыщенном состоянии, температурным деформациям, ветровым нагрузкам, а также воздействию прямого солнечного излучения и агрессивных по отношению к некоторым кровельным материалам кислорода и озона воздуха, от чего кровля разрушается быстрее других конструктивных элементов здания.

Для достаточно долгого и безотказного выполнения своих функций в столь агрессивных условиях кровельные материалы должны обладать одновременно совокупностью следующих свойств: водо-, морозо-, свето- и теплостойкостью, быть достаточно прочными, по физико-химическим свойствам совместимыми между собой (в многослойном водоизоляционном ковре) и с материалом основания под кровлей. Поэтому от выбора материала кровли напрямую зависит срок ее службы и надежность [1].

Рулонные гидроизоляционные материалы состоят из битумно-полимерной массы, нанесенной на основу, наполнителя и защитного слоя. Таким образом, современный кровельный материал представляет собой:

- битум – полимерный слой, обеспечивающий водонепроницаемость и гибкость покрытия при движении конструкций;
- прочный каркас из стекловолокна, выдерживающий погодные нагрузки и в суровых условиях северных широт, масса квадратного метра опорного слоя теперь является еще более плотной;
- чешуйчатую посыпку, обеспечивающую высокую механическую прочность и красивый внешний облик кровли;

- применение кровельной грунтовки (праймера), с помощью которой крепление плиток друг к другу и к основанию отличается высокой прочностью и водонепроницаемостью.

Кроме того, праймер предназначен для подготовки бетонного основания, цементно-песчаных стяжек перед укладкой наплавляемых и самоклеющихся кровельных, гидроизоляционных материалов, для увеличения сцепления бетонного основания с наплавленным материалом [2].

С целью сокращения затрат и повышения срока службы кровельных материалов в силу физической природы и структурных особенностей изменяют структуру и свойства органических вяжущих материалов путем введения специально подобранных полимерных модификаторов в соответствии с их химической природой и реакционной способностью в условиях эксплуатации в строительстве. Введение подходящего полимерного модификатора придает вяжущему материалу большую тепло- и морозоустойчивость, эластичность, повышенную сопротивляемость усталостным нагрузкам, повышает долговечность [3]. Необходимо отметить, что состав модификатора разработан таким образом, что каждый из его компонентов влияет непосредственно на данную часть битума: масла, смолы или асфальтены, увеличивая рабочий интервал определенно заданных свойств покрытия. Полимерный модификатор, диспергируясь в битуме, образуют собственные коагуляционные структуры, уплотняющие битум и придающие ему ряд ценных реологических характеристик и высокую устойчивость к старению. А один из компонентов дополнительно обладает резко выраженным антиоксидантным действием, что способствует заметному увеличению срока службы битумосодержащих покрытий (кровли, кровельные грунтовки, защитный лаковый слой) за счет образования пленки и препятствия на пути окисляющего и охрупчивающего кислорода к битуму.

Первая часть модификатора «ПФМ-07» (компонент А) представляет собой высококонцентрированную смесь полимерного раствора, которая улучшает у модифицируемого битума упруго-деформационные, адгезионно-прочностные и низкотемпературные свойства. Вторая часть модификатора «ПФМ-07» (компонент В) пред-

Табл. 1. Физико-механические показатели битума марки БН 90/10

| Показатель | Норма по ГОСТ 6617-76 | Фактическое значение |
|--|-----------------------|----------------------|
| Глубина проникания иглы 0,1 мм, не менее: | | |
| при 25°C | 5–20 | 24 |
| при 0°C | – | – |
| Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже | 90–105 | 89 |
| Растяжимость, см, не менее: | | |
| при 25°C | 1 | 2,4 |
| при 0°C | – | – |
| Температура хрупкости, °C, не выше | – | –10 |
| Температура вспышки, °C, не ниже | 240 | 240 |
| Изменение температуры размягчения после прогрева, °C, не более | – | – |
| Индекс пенетрации | – | – |
| Растворимость, %, не менее | 99,5 | 99,5 |
| Изменение массы после прогрева, %, не более | 0,5 | 0,4 |
| Массовая доля воды | Следы | Отсутствие |

ставляет собой пластификатор-растворитель, необходимый для количественного увеличения мальтеновой части исходного битума, тем самым расширяется рабочий интервал определенно-заданных свойств модифицированных кровельных и гидроизоляционных материалов.

Выбранный для модификации строительный битум марки БН 90/10 НБУ «Зюзеенефть» имеет следующие физико-механические показатели (табл. 1) с определенным компонентным составом: 10% мас. масел, 30% мас. смол, 60% мас. асфальтенов.

Анализ компонентного состава и физико-механических свойств исходного битума свидетельствует об относительной сложной стадии модификации выбранного материала, ввиду наличия высокого содержания асфальтенов (60% мас.) и относительно малого содержания масляной части (10% мас.), что в то же время подтверждает выбранный нами подход по модификации данного вида сырья (компонент А + компонент В), увеличивая мальтеновую часть битума, расширяя тем самым рабочий интервал модифицированного покрытия с улучшенными упруго-деформационными, адгезионно-прочностными и низкотемпературными свойствами.

Одним из перспективных полимерных материалов, применяемым в гражданском и дорожном строительстве при модификации битумов различных марок, является класс термопластичных смол (ТПС). Выбор данного компонента обусловлен тем, что ТПС имеет довольно невысокую температуру размягчения — 80–95°C, в среднем для различных видов ТПС параметр раствори-

мости Хильдебранта имеет значение 16,0–19,5 (МДж/м³)^{0,5}, что наиболее ближе к ароматической части мальтенов (18,0 (МДж/м³)^{0,5}), которых в выбранных нами битумных материалах порядка 10–35%, из этого следует высокая совместимость этих компонентов. Также ТПС характеризуется наличием неопределенных двойных связей, которые определяют его высокую реакционную способность. Некоторые физико-механические свойства ТПС представлены в табл. 2.

Ввиду того, что при введении в битум выбранного нами полимера в твердом состоянии (без участия растворителя — пластификатора) наблюдается упрочнение битум-полимерного материала, при увеличении температуры размягчения (от 89 до 120°C) из-за высокой структурирующей способности ТПС, а это является причиной отсутствия должной эластичности, морозостойкости кровельного материала, при модификации данного вида сырья целесообразно вводить выбранный нами полимер, либо в виде полимерного раствора (полимер + пластификатор-растворитель), либо поэтапным вводом полимера и пластификатора-растворителя.

В исследованиях в качестве растворяющего агента нами использован пластификатор,

Табл. 2. Физико-механические свойства ТПС

| Показатель | Значения |
|--|----------|
| Плотность, кг/м ³ | 950–1170 |
| Температура размягчения, °C | 80–95 |
| Анилиновая точка, °C | 35–45 |
| Бромное число, г Br ₂ /100г | 35–45 |

Табл. 3. Физико-химические показатели ПВМ

| Показатель | Значения |
|---|-------------|
| Плотность при 20°C, г/см ³ | 0,800–0,915 |
| Кислотное число, мг КОН на 1 г рапсового масла не более | 3,5–4,5 |
| Йодное число, мг/см ³ | 35–45 |
| Температура вспышки, °С не ниже | 220–240 |

относящийся к классу полувысыхающих масел (ПВМ). Выбранные ПВМ характеризуются наличием большого количества жирных кислот и одной двойной связью. По типу жирных кислот содержащихся в глицеридах ПВМ состоят из насыщенных — 7,3–10%, с одной двойной связью 67,5–75% и несколькими двойными связями 15–25,2%. Некоторые физико-химические показатели ПВМ приведены в табл. 3.

Дополнительно выбранный растворитель обладает резко выраженным антиоксидантным действием, что способствует заметному увеличению срока службы кровельных материалов за счет образования пленки и препятствия на пути окисляющего и охрупчивающего кислорода к битуму.

Наполнители являются еще одним компонентом, используемым в производстве битум-полимерных материалов. В качестве наполнителей используются доломитовая мука, тальк. Наполнители, используемые для приготовления битум-полимерных материалов, выполняют роль веществ, повышающих прочностные свойства, твердость гидроизоляционных материалов. В качестве наполнителя к битумно-полимерным вяжущим (БПВ) применялся талькомагнезит (тальк) по ГОСТ 21235–75. Характерная волокнистость структуры талька способствует его использованию с целью увеличения срока службы: благодаря специфической форме частиц наполнитель оказывает упрочняющее действие, препятствуя пространственным изменениям, происходящим в

нанесенном на основу битумном вяжущем. Очень важным свойством талька является его способность повышать атмосферостойкость кровли.

На первом этапе исследований при создании кровельного битумного вяжущего проведена оценка влияния наполнителя (талька) на физико-механические свойства кровельных безполимерных материалов (рис. 1). Упаковка частиц талька в битумном вяжущем является наиболее плотной и создает черепичное перекрытие зазоров между слоями, а это, в свою очередь, понижает газо-, водо- и светопроницаемость покрытий, повышает твердость и атмосферостойкость, препятствует образованию сквозных трещин.

Таким образом, с целью сохранения прочностных и эластичных свойств кровельного гидроизоляционного рулонного материала целесообразно дозировать талькомагнезит до 15% в битум, так как выше этого значения ухудшаются и морозостойкость, и долговечность материала.

На втором этапе исследований проводилась оценка влияния вводимого полимера на физико-механические свойства кровельных материалов.

С увеличением концентрации ТПС увеличивается способность полимера к кристаллизационному структурообразованию в дисперсионной среде, и это способствует возрастанию хрупкости БПВ при температуре от –10 до +4°C, что негативно сказывается на упруго-деформационных и низкотемпературных свойствах покрытия, и, как следствие, при этом уменьшается срок службы гидроизоляционного материала (табл. 4).

Таким образом, для повышения пластичности и эластичности композиции, например при работе в зимних условиях, в состав БПВ вводят пластификаторы, которые в зависимости от введенного количества в большей или меньшей степени

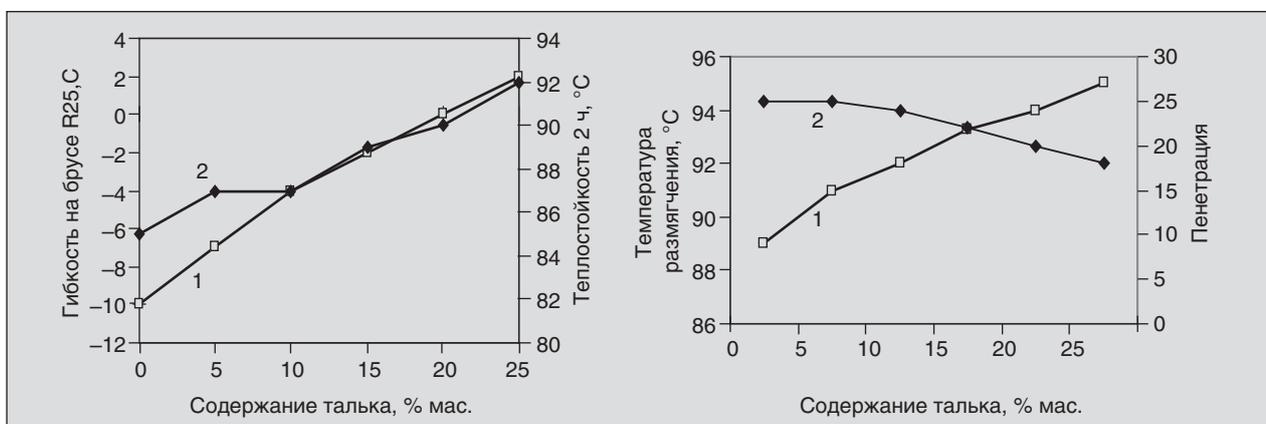


Рис. 1. Изменение физико-механических показателей от содержания талька: а — гибкости и теплостойкости; б — температуры размягчения и пенетрации

Табл. 4. Физико-механические свойства БПВ с ТПС

| Содержание ТПС в БН 90/10, % мас. | КиШ, °С | Пенетрация, *0,1 мм | Дуктильность, см | Гибкость на брусе, при R = 15 мм, °С | Теплостойкость, °С | Водопоглощение, % мас. |
|-----------------------------------|---------|---------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------|
| 0 | 89 | 25 | 2,4 | -10 | 85 | 0,18 |
| 2 | 105 | 10 | 1,5 | -8 | 104 | 0,12 |
| 3 | 106 | 9 | 1,6 | -8 | 105 | 0,11 |
| 4 | 108 | 8 | 1,7 | -8 | 107 | 0,09 |
| 5 | 110 | 8 | 1,7 | -5 | 109 | 0,09 |
| 6 | 111 | 7 | 1,8 | -3 | 110 | 0,08 |
| 7 | 113 | 7 | 2,0 | -1 | 112 | 0,08 |
| 8 | 115 | 6 | 2,1 | 0 | 113 | 0,07 |
| 9 | 116 | 6 | 2,2 | +1 | 115 | 0,07 |
| 10 | 118 | 5 | 2,3 | +1 | 116 | 0,07 |
| 11 | 120 | 5 | 2,3 | +2 | 119 | 0,05 |
| 12 | 125 | 4 | 2,4 | +4 | 124 | 0,05 |

снижают температуру размягчения, при этом повышаются морозо- и биостойкость БПВ [4].

При введении пластификатора в битум-полимерную матрицу улучшается эластичность, т. е. способность к большим обратимым деформациям, при низких температурах. При внутривязочной пластификации молекулы пластификатора, внедряясь между макромолекулами, влияют на подвижность цепей и звеньев, способствуя увеличению гибкости цепей. Оба процесса сопровождаются понижением вязкости системы и, как следствие, понижением хрупкости БПВ [5].

Аппроксимация данных лабораторных исследований проводилась в программе STATISTICA 6.0. Построены квадратичные диаграммы по каждому из свойств рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов (рис. 2, 3).

Совокупность выше приведенных основных показателей качества кровельных и гидроизоляционных материалов и проведенная аппроксимация данных лабораторных исследований позволили определить оптимум свойств по ГОСТ 30693–2000. Экспериментальные данные, приведенные выше, показали, что содержание полимера в количестве 3% мас. является оптимальным по всем основным эксплуатационным показателям (пластификатор 6–7%).

После проведенных исследований было целесообразно оценить влияние наполнителя на физико-механические свойства БПВ и кровельных материалов. В качестве БПВ использовали состав кровельного материала, являющийся оптимальным по основным свойствам кровельных гидроизоляционных материалов (ГОСТ 30693–2000): БН 90/10; ТПС-3%; ПВМ-6% (табл. 5).

Исходя из данных табл. 3, можно сделать вывод о том, что с повышением содержания наполнителя от 5 до 25% в БПВ увеличивается эластичность и понижается температура хрупкости материала от –18 до –20°С, теплостойкость от 88,9 до 78°С, соответственно. Таким образом, тальк при определенном составе БПВ имеет свойства пластификатора. Это связано с тем, что тальк легче смачивается ПВМ, чем с битумом, другими словами, ПВМ в БПВ улучшает диффузию талька в битуме и, следовательно, придает системе БПВ улучшенные упруго-деформационные свойства [6–7].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет выделить ряд образцов кровельных материалов различного назначения по ГОСТ 30547–97 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные», ГОСТ 30693–2000 «Мастики кровельные и гидроизоляционные» (табл. 6, 7).

В результате проведенных испытаний установлено, что по теплостойкости, гибкости при пониженных температурах, условной прочности и относительному удлинению, водопроницаемости исследуемые образцы в полной мере соответствуют указанным стандартам, а по таким параметрам, как разрывная сила при растяжении и прочность сцепления с цементным основанием, данные образцы превосходят требования вышеуказанных нормативов.

Анализ полученных результатов позволил экспериментально подтвердить выбранный нами способ модификации битума марки БН 90/10 с целью получения кровельных и гидроизоляционных материалов на битум-полимер-

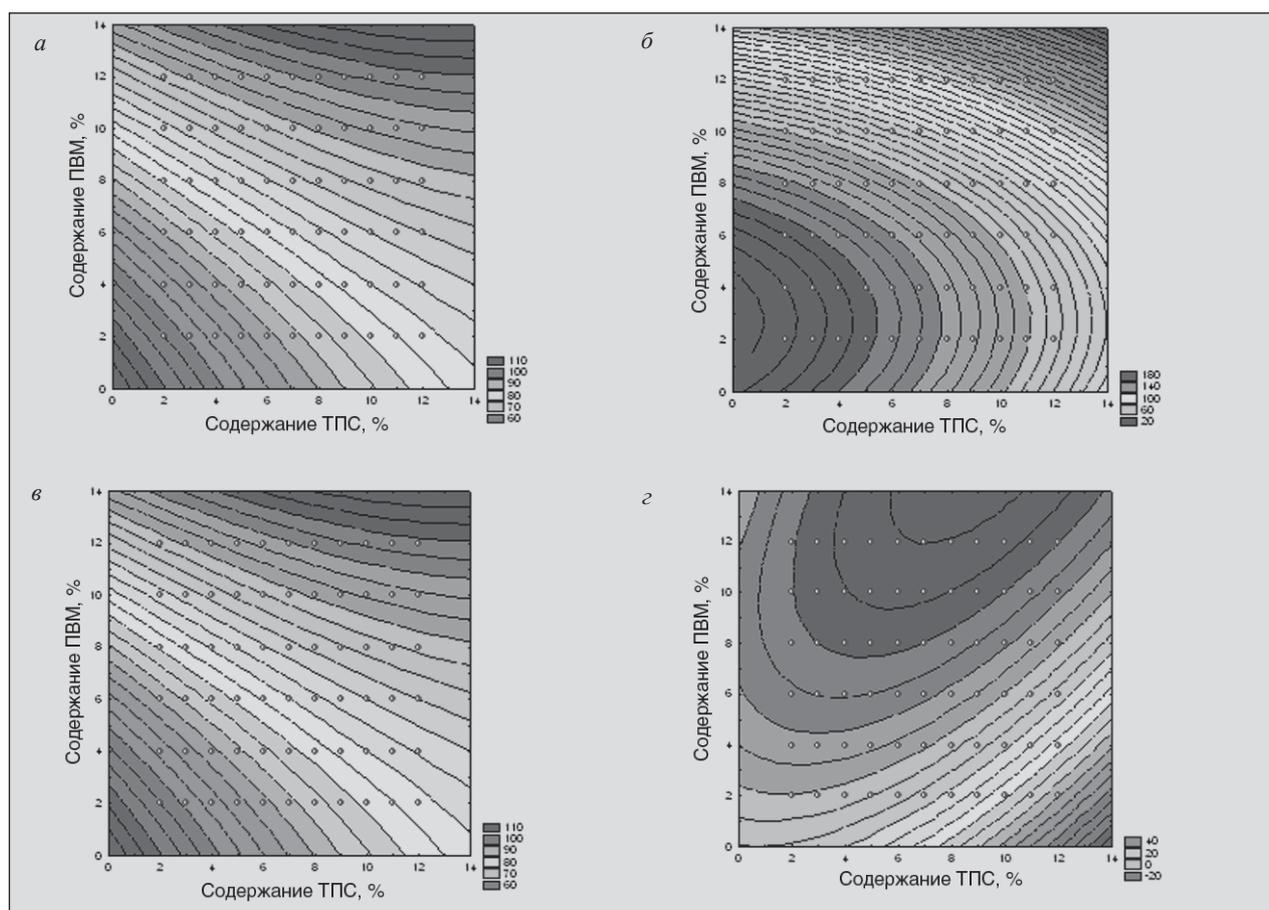


Рис. 2. Изменение физико-механических показателей от содержания ПБМ и ТПС:
***a* — диаграмма данных по температуре размягчения; *б* — диаграмма данных по глубине проникания иглы (пенетрация); *в* — диаграмма данных по теплостойкости; *з* — диаграмма данных по температуре гибкости на брусе радиусом $R = 15$ мм**

ной основе. А именно, поэтапное введение модификатора (компонент А + компонент В) способствовало увеличению мальтеновой части битума, расширяя тем самым рабочий интервал модифицированного покрытия с улучшенными упруго-деформационными, адгезионно-прочностными и низкотемпературными свойствами, о чем свидетельствуют результаты расширенных лабораторных исследований (табл. 6, 7).

Необходимо отметить, что состав модификатора разработан таким образом, что каждый

из его компонентов влияет непосредственно на данную часть битума: масла, смолы или асфальтены, увеличивая рабочий интервал определенно заданных свойств покрытия. Полимерный модификатор, диспергируясь в битуме, образует собственные коагуляционные структуры, уплотняющие битум и придающие ему ряд ценных реологических характеристик и высокую устойчивость к старению. А один из компонентов дополнительно обладает резко выраженным антиоксидантным действием, что способствует

Табл. 5. Физико-механические свойства кровельных гидроизоляционных материалов

| Содержание талька в БПВ, % мас. | Температура размягчения, °С | Пенетрация $\times 0,1$ мм | Гибкость, при $R = 15^\circ\text{C}$ | Теплостойкость, °С | Водопоглощение, % мас. |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------|
| 0 | 89,9 | 28 | -18 | 88,9 | 0,03 |
| 5 | 86 | 31 | -20 | 85 | 0,05 |
| 10 | 82 | 35 | -20 | 79,8 | 0,09 |
| 15 | 80 | 38 | -20 | 79,0 | 0,10 |
| 20 | 80 | 38 | -20 | 78 | 0,09 |
| 25 | 80 | 39 | -20 | 78 | 0,09 |

Табл. 6. Физико-механические показатели кровельных и гидроизоляционных битум-полимерных мастик

| Показатель | Образцы мастик | | | |
|---|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| | I | II | III | ГОСТ 30693–2000 |
| 1. Внешний вид | Однородный без посторонних включений | | | |
| 2. Условная прочность, кгс/см ² , не менее | – | 2,2 | 2,5 | 2,0 |
| 3. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | – | 101 | 107 | 100 |
| 4. Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже | 88 | 89 | 87 | – |
| 5. Гибкость на бруске диаметром 10 мм, °С | – | –25 | –25 | –15 |
| 6. Пенетрация | | | | |
| при температуре 25°С, 0,1 x мм | 60 | 120 | 130 | – |
| при температуре 0°С, 0,1 x мм | 15 | 49 | 50 | – |
| 7. Водонепроницаемость под давлением 0,001 МПа в течение 72 ч | Следы влаги отсутствуют | Следы влаги отсутствуют | Следы влаги отсутствуют | Водонепроницаем |
| 8. Водопоглощение в течение 24 часов, %, не более | 0,5 | 1,5 | 1,2 | 2,0 |
| 9. Прочность сцепления, МПа, при температуре 20°С, с цементным основанием, не менее | 0,2 | 0,45 | 0,56 | 0,1 |
| | Когезионное разр. | | | |

заметному увеличению срока службы битумсо-держающих покрытий (кровля, праймеры, лаки) за счет образования пленки и препятствия на пути окисляющего и охрупчивающего кислорода к битуму. Таким образом, ПФМ представляет собой универсальный агент для производства битумно-полимерных вяжущих, используемых при устройстве кровельного ковра различных сооружений, в том числе мостовых, в лакокрасочной

промышленности, обладающих улучшенными показателями теплостойкости, упруго-деформационными свойствами и увеличенным сроком службы кровельного, гидроизоляционного покрытия на базе более доступных компонентов и их меньшего количества при более высокой технологичности получения модификатора и повышении экологичности производства модификатора и БПВ с его содержанием.

Табл. 7. Физико-механические показатели рулонных кровельных и гидроизоляционных битум-полимерных материалов

| Показатель | Образцы материалов | | | |
|---|-------------------------|---|---|---|
| | I | II | III | ГОСТ 30547–97 |
| 1. Внешний вид | – | Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют | Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют | Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют |
| 2. Гибкость на бруске диаметром 30 мм, °С | – | –25 | –25 | –15 |
| 3. Теплостойкость в течение 2 ч | – | Вздутия и наплывы отсутствуют при 85°С | Вздутия и наплывы отсутствуют при 85°С | Вздутия и наплывы отсутствуют при 85°С |
| 4. Разрывная сила при растяжении, кгс | – | 70 | 70 | 30 |
| 5. Водонепроницаемость под давлением 0,001 МПа в течение 72 ч | Следы влаги отсутствуют | Следы влаги отсутствуют | Следы влаги отсутствуют | Водонепроницаем |
| 6. Водопоглощение в течение 24 ч, %, не более | 0,5 | 1,5 | 1,2 | 2,0 |

Литература

1. Печеный Б. Г. Битумы и битумные композиции. — М.: Химия, 1990. — 256 с.
2. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов — М.: Химия. — Т. 2, 2001. — 417 с.
3. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 192 с.
4. Кемалов А. Ф. Итенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. — Казань, 2005. — 41 с.
5. Кисина А. М. Разработка и применение гидроизоляционных материалов на основе битумов, модифицированных полимерами и отходами их производства. — Минск, 1999. — С. 96.
6. Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф., Борисов С. В. К вопросу получения модифицированных битумно-полимерных вяжущих гражданского и строительного назначения и праймеров на их основе // Нефтегазопереработка и нефтехимия // По материалам Международной научно-практической конференции ОАО «Башнефтехим», 2006. — Уфа: ГУП «Институт нефтехимпереработки», 2006. — С. 110–112.
7. Кемалов Р. А., Борисов С. В., Кемалов А. Ф., Петров С. М. Свойства и применение полифункциональных модификаторов и битумных материалов на их основе // Материалы Международной научно-практической конференции «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов». — Казань, 2007. — 326 с.

Вниманию специалистов

В. А. Казарян

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ**

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов, проектных организаций и специалистов, работающих непосредственно в промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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.

Излагаются основные гипотезы неорганического и органического происхождения нефти.

Книга предназначена в качестве учебника по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля и может представлять интерес для студентов других специальностей нефтяных вузов, для специалистов, работающих в области химии и технологии нефти и некоторых других областях нефтяной и газовой промышленности.

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

Каталитическая очистка газовых выбросов от SO₂

И. Ю. Якимова, Ю. В. Савицкая, М. В. Вишнецкая
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

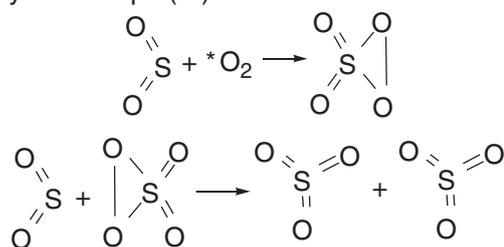
Задача очистки отходящих газов от SO₂ в настоящее время решена частично. Проблема заключается, во-первых, в высоких капитальных вложениях и энергозатратах при использовании технологий, во-вторых, большие объемы газов (выбросы одной котельной составляют несколько млн м³ в день) требуют значительных реакционных объемов. Более того, очистка от диоксида серы становится экономически выгодной, если концентрация его в выбросах составляет не меньше 0,5–2,5%, в то время как дымовые газы содержат в основном от 0,02 до 0,5% SO₂ по объему [1]. Недостатками применяемых реагентных методов являются образование шламов, сложность технологических схем и значительный расход дорогостоящих реагентов, а каталитические связаны с большими капитальными и эксплуатационными затратами.

В настоящее время в процессах очистки газовых выбросов в мире все большее место занимают каталитические технологии. Наибольший интерес представляют способы окисления, основанные на использовании экологически чистого окислителя — молекулярного кислорода. Основная сложность сводится к его активации, так как O₂ в стандартных условиях мало реакционноспособен. Химическое взаимодействие обычного кислорода, электронное состояние которого является триплетным, с большинством неорганических и органических молекул в основном синглетном состоянии протекает крайне медленно из-за запрета по спине. Поэтому взаимодействию триплетного кислорода с синглетными молекулами обычно предшествует его переход в синглетную форму или восстановление в анион-радикал.

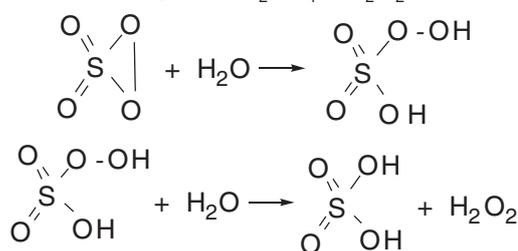
В данной работе было установлено, что фторсодержащие соединения (трифторуксусная и дифторуксусная кислоты, трифторацетаты калия, натрия и лития) способны активировать молекулярный кислород. Трифторуксусная кислота широко используется в органическом синтезе как растворитель при осуществлении окислительных реакций [2–14], что связано с ее способностью растворять молекулярный кислород. В работе [15] показано, что фторсодержащие (ФС) соединения образуют весьма прочные комплексы с молекулярным кислородом. Такое комплексообразование приводит к изменению электронного состояния молекулы дикислорода,

чем, возможно, и объясняются сильные окислительные свойства кислорода в TFA.

Окисление диоксида серы молекулярным кислородом, растворенным в TFA, происходило уже при температуре 20–25°C и атмосферном давлении, степень превращения SO₂ — 99,9%. В реакционной смеси были обнаружены пероксогруппы и сера (VI):



Сочетание пероксогрупп и серы (VI) отвечает формульной единице ангидрида кислоты Каро — SO₄. После гидролиза при легком нагревании была получена H₂SO₄ и H₂O₂:



Поскольку энергия активации реакции окисления SO₂ в SO₃ велика, то без катализатора реакция гомогенного окисления практически не идет даже при высокой температуре [19]. Поэтому для осуществления этого процесса необходим перевод кислорода в активное состояние. Полученные результаты являются прямым доказательством присутствия в безводной TFA растворенного активного кислорода (*O₂), обладающего высокой окислительной способностью. Кроме того, TFA может рассматриваться как катализатор окисления SO₂ в присутствии растворенного O₂, расход которого можно компенсировать путем насыщения реакционной среды кислородом воздуха. Таким образом, трифторуксусная кислота не только растворяет кислород, но и переводит его в активное состояние [16–18].

В данной работе было определено влияние на концентрацию *O₂ числа атомов фтора в молекулах ФС, а также установлено, что кислотность среды влияет на окислительную способность *O₂.

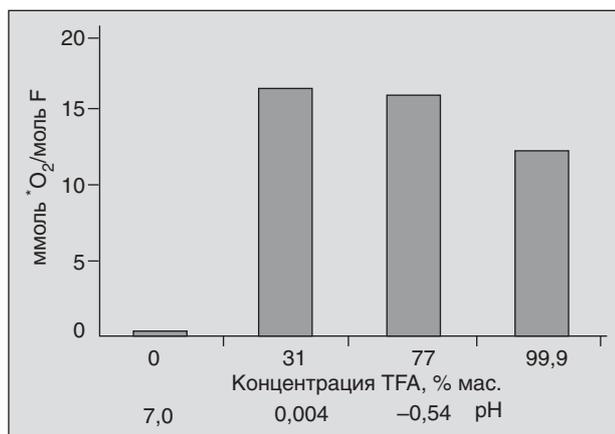


Рис. 1. Зависимость количества *O₂ от концентрации TFA

На рис. 1 приведена зависимость количества активного молекулярного кислорода в TFA от концентрации кислоты в водном растворе. Как видно, эта зависимость носит экстремальный характер: концентрация активного кислорода в безводной TFA меньше, чем в ее 77%-ном растворе. Аналогичные данные были получены и для DFA. Уменьшение атомов фтора в молекуле кислоты привело к снижению количества активного кислорода (рис. 2). Однако при расчете на моль F содержание *O₂ в TFA и DFA оказалось почти одинаковым (рис. 3). Такая же тенденция была обнаружена и для других фторсодержащих соединений. При разбавлении DFA было также отмечено увеличение концентрации *O₂ (см. рис. 2, 3), но несколько в меньшей степени, чем для TFA той же концентрации. Возможно, это связано с меньшими значениями K_a: 5,9·10⁻¹ и 5,7·10⁻² для TFA и DFA, соответственно. Таким образом, при разбавлении кислот, несмотря на уменьшение концентрации атомов фтора,

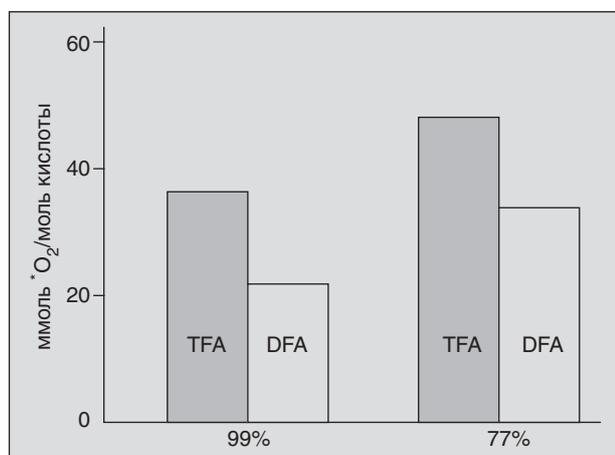


Рис. 2. Влияние разбавления TFA и DFA на количество *O₂ в расчете на моль кислоты

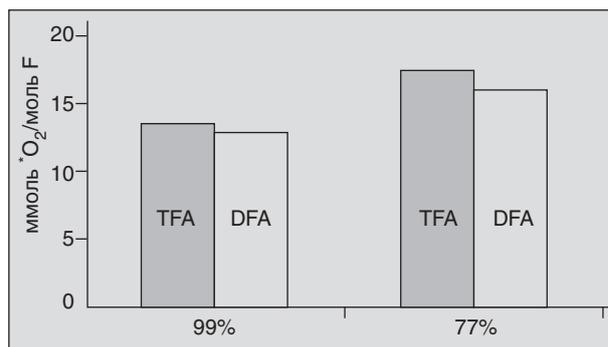


Рис. 3. Влияние разбавления TFA и DFA на количество *O₂ в расчете на моль фтора

количество *O₂, способного окислить SO₂, возросло. Единственный фактор, который мог изменяться при разбавлении кислоты — это степень диссоциации, и, следовательно, концентрация протонов.

Для выяснения роли pH в активации дикислорода были синтезированы трифторацетаты щелочных металлов, которые хорошо растворимы в воде. Величину pH 0,8 M растворов трифторацетатов варьировали 1 M раствором соляной кислоты. Было определено, что концентрация активного кислорода увеличивается с уменьшением величины pH (рис. 4). Аналогичные результаты были получены для трифторацетатов калия и натрия.

ФС-системы способны переводить молекулярный кислород в активное состояние, однако его реакционная способность зависит от протонной кислотности среды. По аналогии с существующими представлениями о механизме образования молекулярных комплексов O₂ с фторсодержащими соединениями этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. При активации дикислорода в воз-

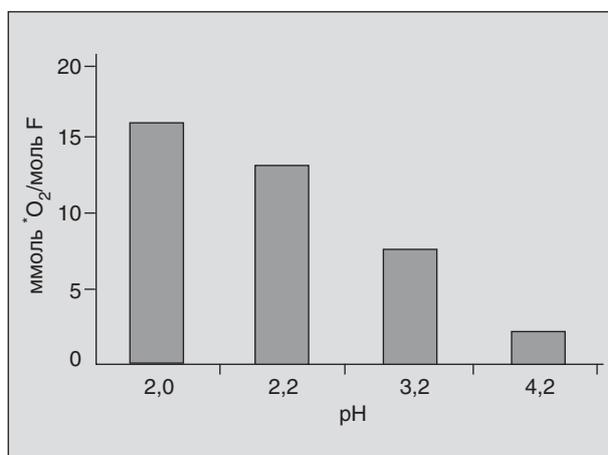


Рис. 4. Влияние pH на количество *O₂ в растворе LiTFA

бужденное синглетное состояние $^1\text{O}_2$ одна из его π^* -разрыхляющих МО участвует в образовании комплекса с молекулой ФС-соединения и тем самым понижает окислительную способность кислорода. Если в системе присутствует такой сильный электрофил, как H^+ , то свободная электронная пара синглетного кислорода на второй π^* -МО дает связь с протоном, образуя электрофильную частицу HO_2^+ , именно последняя и осуществляет окислительную функцию системы при окислении SO_2 . Очевидно, что концентрация электрофильных частиц HO_2^+ существенно зависит от pH среды. Следовательно, действующим окислительным агентом является именно HO_2^+ , а ФС-системы способствуют образованию такой частицы.

Таким образом, впервые получены данные, которые подтверждают присутствие в трифторуксусной кислоте активного молекулярного кислорода, играющего роль инициатора окислительных реакций. В результате проведенных исследований была выявлена способность фторсодержащих соединений проводить окисление SO_2 с образованием серной кислоты, что позволит использовать ФС-системы для очистки газовых выбросов даже при комнатной температуре и атмосферном давлении.

На основании полученных данных был разработан способ низкотемпературной очистки отходящих газов от SO_2 [20]. Этот способ очистки включает прокачку потока очищаемых газов через ФС-системы при стандартных условиях (25°C и 0,1 МПа). После окислительно-восстановительной реакции продукты окисления (SO_2 и $(\text{SO}_3)_n$) остаются в реакторе, а очищенный газ поступает в атмосферу. После зафиксированного «проскока» SO_2 поток отходящих газов, подаваемых на очистку, направляется в другой реактор, а ФС-системы в первом реакторе подвергаются регенерации. Регенерация заключается в насыщении системы кислородом воздуха. Продукты реакции, представляющие собой оксид серы (VI), а также его димеры и тримеры, могут быть использова-

ны в химической промышленности, например в производстве удобрений или кислоты.

Что касается отечественных разработок по окислению сернистого ангидрида в серный, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН предлагает ванадийсодержащие катализаторы серии ИК-1–6. На данных катализаторах окисление протекает при $t = 380\text{--}640^\circ\text{C}$. Причем при 420°C степень превращения SO_2 составляет не менее 50%. В то время как степень превращения на разрабатываемых катализаторах составляет 99,9% в реакции окисления, проводимой при стандартных условиях. Кроме того, для окисления газа с концентрацией менее 3% и более 3% необходимы катализаторы серии ИК-1-6 разных модификаций. Для использования разрабатываемых катализаторов нет ограничений в концентрации окисляемых газов.

На основании представленных данных становятся очевидными следующие преимущества разрабатываемого способа очистки газовых выбросов с использованием фторсодержащих соединений:

- способ позволяет осуществлять очистку от SO_2 независимо от концентрации в выбросах;
 - эффективность очистки газовых выбросов составляет 99,9%;
 - способ позволяет получать ценный продукт в виде серной кислоты;
 - низкие энергозатраты (реакция окисления протекает с высокой эффективностью и при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении);
 - простота регенерации, которая заключается в насыщении системы кислородом воздуха.
- Таким образом, использование фторсодержащих соединений позволит проводить высокоэффективную очистку от SO_2 уже при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Следует отметить, что предложенный способ окисления диоксида серы с применением ФС-соединений может быть применен не только при очистке отходящих газов, но и непосредственно при производстве серной кислоты.

Литература

1. Экология энергетики / Под ред. Ред.: Путилов В. Я. — М.: МЭИ, 2003. — 716 с.
2. Clark F. R. S., Norman R. O. C., Thomas C. B., Wilson J. S. Reactions of Palladium (II) with organic compounds. Part II. Oxidation of some Benzenoid compounds in trifluoroacetic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1974. — P. 1289–1294.
3. Гольдшлеггер Н. Ф., Хидеккель М. Л., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Окислительное дегидрирование насыщенных углеводородов в растворах комплексов Pd(II) // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15. — С. 261.
4. Elson I. H., Kochi J. K. Thallium (III) in one-electron oxidation of arenes by electron spin resonance // J. Am. Chem. Soc. — 1973. — V. 95, №15. — P. 5060–5062.
5. Kochi J. K., Tang R. T., Bernath T. Mechanizm of Aromatic Substitution. Role of cation-radicals in the Oxidative Substitution of Arenes by Cobalt (III) // J. Am. Chem. Soc. -1973. — V. 95. — P. 7114–7123.

6. Мацуо М., Отоси С. Соединения фтора. — М.: Мир, 1990.
7. Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. — М.: МГУ, 2005. — 272 с.
8. Koshi J. K. Formation and oxidation of alkyl radicals by cobalt (III) complexes // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — V. 90. — № 19. — P. 5196–5207.
9. Гехман А. Е., Столяров И. П., Ершова Н. В., Моисеева Н. И., Моисеев И. И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи С-С в алканах, окисление молекулярного азота // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45. — № 1. — С. 45–66.
10. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Моисеев И. И. Разложение пероксида водорода, катализируемое соединениями ванадия (V): пути образования озона // Изв. Акад. наук. Серия химическая. — 1995. — № 4. — С. 605–618.
11. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Моисеев И. И. // Координац. химия. — 1992. — Т. 18. — С. 3.
12. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Блюмберг Э. А., Моисеев И. И. Образование O₃ при каталитическом разложении H₂O₂ // Изв. Акад. наук. Серия химическая. — 1985. — С. 2653.
13. Hart H., Buehler C. A. Peroxytrifluoroacetic acid-boron fluoride as a source of positive hydroxyl // J. Org. Chem. — 1964. — V. 29. — №8. — P. 2397–2400.
14. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Блюмберг Э. А., Моисеев И. И. Катализируемое ванадием (+5) окисление бензола и его производных гидропероксидами // Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29. — С. 970–974.
15. Бучаченко А. Л. Комплексы молекулярного кислорода с органическими молекулами // Успехи химии. — 1985. — Т. 54. — Вып. 2. — С. 195–212.
16. Сидоренкова И. А., Якимова И. Ю., Вишнецкая М. В., Пономарева О. А. Сверхкислоты как катализаторы окислительных процессов // Журнал физической химии. — 2005. — №8. — С. 1526–1527.
17. Вишнецкая М. В., Якимова И. Ю., Сидоренкова И. А. Сверхкислоты как катализаторы окисления неорганических субстратов // Журнал физической химии. — 2006. — № 2. — С. 236–238.
18. Вишнецкая М. В., Якимова И. Ю., Сидоренкова И. А. Каталитическое окисление органических соединений в сверхкислотных средах // Журнал физической химии. — 2006. — № 2. — С. 239–243.
19. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. — М.: Химия, 1983. — 360 с.
20. Патент РФ № 2292939. Способ очистки отходящих дымовых газов от токсичных оксидов.

Вниманию специалистов

С. В. Дейнеко

«ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ»

В настоящем сборнике задач рассматриваются практические задачи оценки надежности объектов систем газонефтепроводов на стадии эксплуатации — задачи оценки эксплуатационной надежности.

В задачах используются конструкции реальных объектов и реальные статистические данные.

Рассмотрены основные этапы и особенности построения структурных моделей-схем надежности систем газонефтепроводов, а также задачи, связанные с обработкой статистической информации о наработках на отказ и построением вариационных рядов.

Заключительным этапом расчетов является количественная оценка надежности систем газонефтепроводов на основе построения структурных схем.

В конце сборника приводится решение задач.

Сборник задач предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

Требования к испытательным химико-аналитическим лабораториям в системе ОАО «АК «Транснефть»

Н. А. Козобкова
ОАО «АК «Транснефть»

С вступлением в силу Федерального закона о техническом регулировании, ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» и ГОСТ Р ИСО 5725 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» к испытательным химико-аналитическим лабораториям предъявляются новые требования.

Проверка компетентности лаборатории и предоставление ей права проводить оценку и подтверждать соответствие продукции осуществляются через процедуру аккредитации. По определению, данному в упомянутом законе, аккредитация — это «официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определенной области соответствия». Аккредитованные лаборатории несут ответственность за недостоверность или необъективность результатов измерений, испытаний.

Для получения достоверных и объективных результатов необходимо функционирование в лаборатории системы качества. Эта система должна обеспечивать документирование и прослеживаемость всех этапов работ, осуществляемых для получения конечных результатов испытаний, и предусматривать процедуры контроля качества этих результатов, в том числе экспериментальную проверку. Последняя реализуется внутри лаборатории путем внедрения контроля стабильности результатов испытаний. Порядок организации и проведения такого контроля описан в ГОСТ Р ИСО 5725 и МИ 2335–2003 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Такое направление деятельности лабораторий связано не только с оценкой пригодности применяемых методов испытаний, но и с необходимостью проведения экспериментов для установления систематической погрешности при выполнении каждой конкретной методики измерений. Наличие контроля стабильности — неотъемлемое условие для признания компетентности лаборатории при ее аккредитации.

Контроль стабильности результатов анализа может быть проведен с использованием контрольных карт. Он обеспечивает:

- поддержание на требуемом уровне погрешности результатов анализа с применением стандартных образцов, карт Шухарта и кумулятивных сумм;
- поддержание на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности с применением стандартных образцов, рабочих проб и карт Шухарта;
- поддержание на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений с использованием рабочих проб.

Такой контроль может быть проведен с применением периодической проверки подконтрольности процедуры анализа, а также на основе выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализов, выполненных за определенный период времени.

Информация, получаемая в процессе построения контрольных карт, позволяет оценить характеристики внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности, провести сопоставление погрешности результатов анализа с установленными в лаборатории показателями их качества. Это позволяет принимать решение о корректировке нормативов контроля на новый временной диапазон, который устанавливается с учетом получения необходимого числа контрольных измерений для достоверной оценки контролируемых показателей качества.

Процедуры внутреннего контроля, применяемые конкретной лабораторией, регламентированы в Руководстве по качеству. Хорошим подспорьем в работе по контролю качества результатов измерений являются компьютеризированные программы, в частности программа Q-контроль, выстроенная в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725. С использованием этой программы возможно ведение карт контроля стабильности процесса измерений и выявления причин выхода этого процесса из статистически контролируемого состояния. Кроме того, эта программа рекомендована к использованию Госстандартом России (с 2004 г. — Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии): Рекомендации по метрологии Р 50.2.003–2002 «ГСОЕИ. Внутренний контроль качества. Пакет программ Q-контроль».

Программа Q-контроль используется в лабораториях ОАО «Северные магистральные нефтепроводы» с 2003 г. В лабораториях службы производственно-экологического мониторинга Вологодского РНУ действует система контроля стабильности результатов измерений. Для этого по методикам измерений, позволяющим сохранять материал в течение длительного времени, были созданы лабораторные образцы. После отбора пробы нефти с концентрациями, близкими к рабочим диапазонам, проводятся испытания. Результаты измерений, полученные при испытаниях, заносятся в программу Q-контроль. По этим результатам строятся контрольные карты (в частности, карты Шухарта средних значений, карты размахов и карты текущих расхождений). По показателям качества стандартных образцов проводится контроль стабильности результатов измерений. Программа Q-контроль выполняет расчеты и дополнительно к перечисленным картам строит карту систематической погрешности.

При нарушении стабильности результатов измерений (возникновении предупреждающего признака — «выбросов») анализируется ситуация, с которой это связано, для принятия соответствующих решений с целью восстановления стабильности.

Внедренная компьютеризированная лабораторно-информационная система (ЛИС) способствует реализации основных требований ГОСТ Р ИСО серии 9000 и ГОСТ ИСО/МЭК 17025:

- автоматизации рутинных операций по регистрации и обработке результатов и сокращению количества ошибок, обусловленных человеческим фактором;
- получению достоверной оценки качества проведения испытаний (повторяемости, точности, воспроизводимости);
- оптимизации информационных потоков внутри лаборатории, в частности документооборота;
- контролю адекватности приборного и инструментального парков;
- использованию современной нормативной базы;
- соблюдению требований ГОСТ Р 5725 к качеству измерений и гарантированию точности их результатов;
- предоставлению оперативной и достоверной информации о результатах испытаний заинтересованным специалистам и службам предприятий с учетом потребностей;
- оценке стоимостных и временных затрат на выполнение испытаний.

Иначе говоря, ЛИС является оптимальным, гибким и многофункциональным инструментом, обеспечивающим качество работ, выполняемых в испытательных лабораториях.

Согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, обеспечение качества результатов испытаний не ограничивается только проведением внутреннего контроля. Одним из наиболее эффективных средств, обеспечивающих доверие к результатам работы лабораторий, является, как показала практика, участие лабораторий в программах межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) для поверки качества проведения последних.

Начиная с 1999 г. Госстандарт России проводит целенаправленную политику по внедрению МСИ, что позволяет оценивать не только точность измерений в соответствующем сообществе лабораторий, но и качество работы каждой лаборатории-участницы.

Результаты участия лабораторий в МСИ учитываются при их аккредитации и инспекционном контроле. Экспериментальное подтверждение компетентности лабораторий, осуществляющих испытания, повышает доверие к качеству продукции. Существенным недостатком МСИ является необходимость решения ряда организационных, технических и финансовых проблем. В связи с этим изыскивается возможность оценок дисперсии воспроизводимости на основе внутрилабораторных экспериментов, выполняемых в максимально разнообразных условиях, которые, однако, по определению не являются условиями воспроизводимости.

С появлением ГОСТ Р ИСО 5725 существенно изменились терминология в отечественной метрологии и методы контроля точности (правильности и прецизионности) выполняемых измерений. Этот стандарт направлен на унификацию и гармонизацию процедур оценки точности измерений как внутри страны, так и за рубежом, что актуально. В принципе стандарт воплощает стремления предприятий, имеющих несколько лабораторий, занимающихся измерением одной и той же величины, объективно оценить и увеличить точность своих измерений.

Первым шагом внедрения ГОСТ Р ИСО 5725 в систему обеспечения качества результатов испытаний является проводимый руководством химико-аналитической лаборатории анализ системы для получения информации об ее эффективности. Определяемый руководством объем работ по адаптации лабораторий к новым условиям регистрируется в виде плана мероприятий, который включает следующие разделы:

- внесение изменений в Руководство по качеству;
- анализ актуализации внешних документов;
- анализ актуализации внутренних документов;
- анализ фонда методик выполнения измерений и отбор пригодных к использованию;
- повышение квалификации персонала;

- планирование внутренних проверок.
- Конечно, контроль качества требует помимо дополнительных измерений определенных материальных затрат (приобретения стандартных образцов). Однако эти затраты оправдываются эффективным повышением качества результатов измерений и подтверждением компетентности лаборатории.

Литература

1. Пономарева О. Б. Межлабораторные сравнительные испытания — форма проверки технической компетентности лаборатории. — В кн.: Материалы конференции «Современная лаборатория предприятия». Москва, 6 июля 2004 г.
2. Дюмаева И. В., Юрдик А. В. Лабораторно-информационная система LIMS LABWARE — инструмент для реализации требований стандартов ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2000 и ГОСТ 5725–2002 в лабораториях. — Там же.
3. Панева В. И. Компетентность аналитических лабораторий в свете требований Федерального закона о техническом регулировании и стандартов ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025. ГОСТ 5725. — В кн.: Материалы конференции «Современная лаборатория предприятия». Москва, 24 декабря 2003 г.

Вниманию специалистов

С. В. Дейнеко

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В лабораторном практикуме рассматриваются модели расчета надежности технологических элементов газонефтепроводов. Представлены основные этапы построения моделей и этапы компьютерного моделирования для решения задач оценки надежности.

Приводятся описание и примеры использования методов компьютерного моделирования для решения инженерных задач надежности в среде Excel.

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

Лабораторный практикум предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

О периодическом изменении энергии турбулентных пульсаций в сдвиговом потоке

В. И. Марон, Л. А. Острер
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Наиболее подробное описание визуальной картины турбулентного течения вблизи твердой поверхности дано в известной работе Корино и Бродки [1]. Основной особенностью, наблюдавшейся во всех экспериментах, был перемежающийся характер режима течения. Вблизи стенки регулярно появлялись замедленно движущиеся слои толщиной от $10 \nu/u_*$ до $20 \nu/u_*$ (u_* — динамическая скорость, ν — кинематическая вязкость), вытянутые вдоль потока. Расстояние между слоями имело величину порядка $100 \nu/u_*$.

Согласно наблюдениям заторможенный слой периодически возмущался турбулентными вихрями, которые проникали из ядра потока и затем выбрасывались из заторможенной области в направлении оси трубы.

С этими явлениями было связано периодическое увеличение напряжения трения на поверхности заторможенного слоя, из которого происходили выбросы. При этом возникали мелкомасштабные флуктуации скорости с малой амплитудой и перемешивание траекторий течения помеченных частиц [2].

Эти выбросы и вызываемые ими флуктуации скорости, приводящие к увеличению величины порождения турбулентности, — наиболее важная особенность течения в пристеночной области турбулентного потока, поддерживающая его существование во всей области течения.

Оценим частоту выбросов на основе анализа существования малых возмущений скорости вблизи поверхности [3, 4].

Пусть малые трехмерные (x, y, z) возмущения скорости в вязком подслое вблизи поверхности удовлетворяют следующему уравнению:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{u}, \quad \vec{u}(u_x, u_y, u_z). \quad (1)$$

Рассмотрим следующий вид возмущений:

$$\vec{u} = \vec{w} \exp[i\omega t - i(\vec{k}\vec{r})], \quad \vec{k}(k_x, k_y, k_z), \quad \vec{r}(x, y, z), \quad \vec{w}(a, b, c). \quad (2)$$

Малые величины амплитуды зависят от времени и расстояния от стенки, причем

$$\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial t} = o(i\omega), \quad \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial y} = o(ik_y). \quad (3)$$

Такие же предположения справедливы для величин C и b .

Для амплитуды возмущения скорости получим следующее уравнение:

$$i\omega \vec{w} = -\nu k^2 \vec{w}, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (4)$$

Отличное от нуля решение для возмущений существует, если предположить равной нулю действительную часть ω , а мнимую часть —

$$\omega = i\nu k^2. \quad (5)$$

Рассмотрим возмущения, длина которых имеет величину порядка толщины прандтлевского слоя. Имеем

$$k\delta \approx 1, \quad \delta = 11,4 \frac{\nu}{u_*}. \quad (6)$$

Отсюда для величины коэффициента мнимой части частоты ω имеем следующую оценку:

$$\omega_i \approx \frac{\nu}{\delta^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{u_*^2}{\nu}, \quad \beta = 11,4. \quad (7)$$

Этот результат близок к полученному ранее [4].

Из формулы (2) следует, что время уменьшения амплитуды возмущений в e раз составляет

$$T = 11,4^2 \frac{\nu}{u_*^2}. \quad (8)$$

Для течения в трубе эту формулу можно переписать в виде

$$T = 11,4^2 \frac{\nu}{u_*^2} = 11,4^2 \frac{8\nu}{\lambda U^2} = 8 \cdot 11,4^2 \frac{d^2}{\lambda \nu} \text{Re}^{-2}. \quad (9)$$

В этой формуле λ — коэффициент гидравлического сопротивления трубы.

В зоне Блазиуса ($10^4 \leq \text{Re} \leq 10^5$) формула имеет вид

$$T = 8 \cdot 11,4^2 \frac{d^2}{0,3164\nu} \text{Re}^{-1,75}. \quad (10)$$

Вычисления по формуле (10) в пределах $\pm 10\%$ совпадают с результатами опытов [1].

Покажем, что периодическое увеличение порождения энергии турбулентных пульсаций вблизи твердой поверхности приводит к колебаниям энергии пульсаций около некоторого среднего значения, которое используется при описании турбулентного потока без учета этих

низкочастотных по сравнению с пульсациями колебаний, вычисляемых по формуле (7).

Уравнение энергии турбулентных пульсаций вблизи твердой поверхности имеет вид [5]

$$\frac{db}{dt} = \overline{(-u'v')} \frac{du}{dy} - \frac{b^{3/2}}{\gamma^4 L},$$

$$b = \overline{(u'^2 + v'^2)}, \quad \gamma = \text{const.} \quad (11)$$

Здесь b , u , u' , v — соответственно энергия пульсаций единицы массы, осредненная скорость потока, пульсации продольной и поперечной скоростей; y — расстояние от поверхности; L — размер вихрей вблизи поверхности.

Первое слагаемое в правой части — порождение энергии пульсаций, второе слагаемое — диссипация энергии.

По формуле Буссинеска имеем

$$\overline{(-u'v')} = v_i \frac{du}{dy}, \quad v_i = L\sqrt{b}, \quad (12)$$

где v_i — кинематическая турбулентная вязкость.

С помощью (12) перепишем (11) в виде

$$\frac{db}{dt} = L\sqrt{b} \left(\frac{du}{dy} \right)^2 - \frac{b^{3/2}}{\gamma^4 L} \quad (13)$$

или

$$\frac{d\omega}{d\tau} = k^2(\tau) - \omega^2, \quad \omega = \left(\frac{b}{b_0} \right)^{0.5}, \quad b_0 = \frac{u_*^4 \gamma^4 L^2}{v^2},$$

$$k^2(\tau) = \frac{\left(v \frac{du}{dy} \right)^2}{u_*^4}, \quad \tau = \frac{u_*^2}{2\gamma^2 v} t. \quad (14)$$

Здесь v — кинематическая вязкость.

В этом уравнении $k(\tau)$ — непрерывная периодическая функция безразмерного времени, учитывающая периодическое увеличение порождения энергии турбулентных пульсаций [2].

Имеем

$$k(\tau + T_*) = k(\tau), \quad T_* = \frac{u_*^2}{2\gamma^2 v} T. \quad (15)$$

Для периодического решения уравнения (14) можно доказать следующую теорему.

Теорема. Существует и притом единственное, положительное периодическое решение

$$\omega_*(\tau + T_*) = \omega_*(\tau).$$

Это решение лежит в полосе

$$m < \omega_*(\tau) < M, \quad m = \min k(\tau), \quad M = \max k(\tau).$$

Любое другое решение уравнения (14) с неотрицательным начальным условием положительно и асимптотически стремится к периодическому решению.

Из этой теоремы следует, что энергия турбулентных пульсаций совершает периодические колебания с ранее найденным периодом возле некоторой средней за период величины энергии. Все возмущения энергии пульсаций исчезают во времени.

Оценим частоту этих колебаний в потоке в трубе для следующих условий.

Диаметр трубы $d = 1$ м. Кинематическая вязкость, характерная для достаточно вязкой нефти, $\nu = 10^{-4}$ м²/с. Число Рейнольдса $Re = 2 \cdot 10^4$.

Найдем период колебаний по формуле (10):

$$T \approx \frac{1039,68 \cdot 10^4}{0,3164 \cdot 2^{1,75} 10^7} \approx 3,3 \text{ с.}$$

Соответственно частота $\omega = 0,3$ Гц. Это низкочастотные колебания, которые много меньше частот пульсаций. Используя эту частоту, можно влиять на процессы переноса в потоке [6].

Отметим, что полимерные добавки, уменьшая гидравлическое сопротивление трубы, снижают частоту турбулентных выбросов и тем самым влияют на перенос субстанций [4].

Литература

1. Corino E. R., Brodkey R. S. // Journal of Fluid Mechanics. — 1969. Vol. 37. — № 1. — P. 1–30.
2. Kim H. T., Kline S. J., Reynolds W. C. // Journal of Fluid Mechanics. — 1971. — Vol. 50. — Part 1. — P. 131–160.
3. Марон В. И. О частоте турбулентных выбросов в сдвиговом потоке в трубе. В кн. «Трубопроводные системы энергетики: модели, приложения, информационные технологии» / Под общей ред. М. Г. Сухарева. — М.: Нефть и газ, 2001. — С. 62–66.
4. Марон В. И. О частоте турбулентных выбросов в сдвиговом течении // Транспорт и хранение нефтепродуктов. — 2001. — № 3.
5. Хинце И. Турбулентность. — М.: Физматгиз, 1963. — 680 с.
6. Марон В. И., Туманян Б. П. // Технология нефти и газа. — 2005. — № 1.