

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№3<sup>(62)</sup> 2009

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

### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Ю. М. Касюк, О. А. Дружинин, Д. А. Мельчаков,  
С. В. Хандархаев, В. М. Пичугин, В. П. Твердохлебов,  
Ф. А. Бурюкин

ОПЫТ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА  
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ..... 3

С. Н. Колокольцев, А. Ю. Аджиев, Е. А. Кантор

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ  
И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ  
НА КОРОБКОВСКОМ ГПЗ..... 9

### ЭКОЛОГИЯ

И. И. Павлинова, Н. Р. Зайнуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФЛОТАЦИОННЫХ УСТАНОВОК..... 18

### ИССЛЕДОВАНИЯ

Ю. А. Ковальчук, Р. Ф. Хамидуллин, Н. Ю. Башкирцева,  
О. Ю. Сладовская, В. П. Нефёдов

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА  
НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛБЕНЗОЛА..... 22

Альфонсо Ромеро дела Торре, В. А. Любименко,  
И. М. Колесников, М. И. Левинбук, С. Н. Алхимов

ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА М-КСИЛОЛОМ..... 26

Е. А. Пичугина, А. В. Великородов, Н. М. Алыков

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ  
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ..... 28

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, М. Е. Макаров,  
С. Е. Шуляка

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА  
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ  
СТЕАРАТА КОБАЛЬТА ..... 31

Р. Г. Галиев, А. И. Луганский, В. Ф. Третьяков,  
Н. А. Французова, А. Н. Ермаков

КРЕКИНГ ГУДРОНА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ  
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ..... 37

## ГЕОЛОГИЯ

А. Н. Лапердин, А. Н. Козинцев

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСОБЕННОСТИ МЕДВЕЖЬЕГО  
ГАЗОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ..... 45

Б. С. Серкерев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ И ГЛУБИНЫ  
ЗАЛЕГАНИЯ ИСТОЧНИКОВ АНОМАЛИЙ  
ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ..... 48

## ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

Э. А. Микаэлян

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕХНИЧЕСКОГО  
СОСТОЯНИЯ ГАЗОТУРБИНЫХ ГАЗОПЕРЕКАЧИВАЮЩИХ  
АГРЕГАТОВ КОМПРЕССОРНЫХ СТАНЦИЙ ..... 51

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИОННОГО И ГРУППОВОГО  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВОВ КОМПОНЕНТОВ  
И ТОВАРНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПО ТЕМПЕРАТУРНЫМ  
ПРЕДЕЛАМ КИПЕНИЯ И ПЛОТНОСТЯМ..... 58

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,  
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

**№3<sup>(62)</sup> 2009**

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

## Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками

Ю. М. Касюк, О. А. Дружинин, Д. А. Мельчаков, С. В. Хандархаев,  
В. М. Пичугин, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин  
ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»

Для соответствия современным требованиям технического развития и экологии, а также для расширения возможностей в реализации готовой продукции на отечественном и зарубежных рынках российские нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) разрабатывают план модернизации и развития производств применительно к конкретным условиям каждого НПЗ. В рамках этой стратегии Ачинский НПЗ, входящий в вертикально интегрированную структуру НК «Роснефть», проводит комплекс технологических мероприятий, направленных на производство высококачественных моторных топлив.

Требования по эксплуатации транспорта в любое время года и в различных климатических зонах России заставляют особо внимательно подходить к вопросу производства зимних дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие достаточно высокие температуры плавления. Понижение температуры приводит к выпадению *n*-парафинов из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Протекание этого процесса приводит к забивке топливной аппаратуры кристаллами парафинов [1].

Температура помутнения регламентируется нормативными документами на дизельные топлива и характеризует нижний температурный предел применения топлива. В Техническом регламенте «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (утвержден Постановлением Правительства РФ от 27.02.2008 г. № 118) низкотемпературные свойства оцениваются по показателю предельной температуры фильтруемости, аналогично CFPP, принятому в странах Европейского сообщества и в США.

Для дизельных топлив требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих парафинов нормального строения при оптимальном соотношении с низкокипящими *n*-парафинами  $C_{10}$ – $C_{15}$ , углеводородами изо-

строения и моноциклическими ароматическими углеводородами, которые являются растворителями высококипящих *n*-парафинов. Основными способами получения зимних марок дизельного топлива являются:

- снижение температуры конца кипения дизельной фракции, уменьшающее тем самым содержание высококипящих ( $330$ – $415^\circ\text{C}$ ) *n*-парафинов  $C_{20}$ – $C_{26}$  в тяжелой части дизельного дистиллята, что ведет к неполному использованию потенциала нефти по дизельной фракции;

- смешение с керосиновой фракцией, приводящее к снижению температуры помутнения дизельного топлива за счет увеличения содержания в нем *n*-алканов  $C_6$ – $C_{14}$ . Однако введение 10% мас. керосиновой фракции меньше влияет на низкотемпературные свойства дизельных топлив, чем удаление из него концевых фракций. Совершенно очевидно, что этот способ негативно сказывается на номенклатуре выпускаемой продукции и общей экономике НПЗ [2];

- добавление присадок, улучшающих прокачиваемость при низких температурах, что оказывает, однако, незначительное воздействие на температуру помутнения. Большинство исследователей считают, что депрессорные присадки адсорбируются на поверхности образующихся кристаллов парафинов и лишь препятствуют их агрегации с формированием объемного каркаса [3];

- адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация. Цеолиты типа «А» селективно адсорбируют только *n*-парафины. Карбамидная депарафинизация основана на свойстве *n*-алканов образовывать твердое комплексное соединение, отделяемое на фильтрах (или иным методом). Получение парафина снижает общий объем производства дизельных топлив за счет неполного вовлечения в товарный продукт сырья депарафинизации;

- каталитическая депарафинизация в атмосфере водорода, при этом нормальные и слаборазветвленные парафиновые углеводороды селективно подвергаются крекингу на низкомолекулярные и изомеризуются. Этот процесс приобрел в последнее время большую актуальность в производстве высококачественных дизельных

топлив и улучшении экономики переработки нефти. В процессе получают топлива с высоким цетановым числом, что обусловлено образованием парафиновых соединений за счет раскрытия кольца и отделения парафиновых боковых цепей от более крупных ароматических и сернистых компонентов.

Рассматривая различные современные технологии углубления переработки нефти и получения высококачественных топлив на ОАО «АНПЗ ВНК», руководители и ведущие специалисты завода совместно с ОАО «ВНИИ НП», основываясь на расчетах проектного института ООО «Ленгипронефтехим», пришли к выводу, что для рационального решения проблемы производства низкодзастывающих сортов дизельных топлив целесообразно внедрение процесса гидродепарафинизации, совмещенного с процессом гидроочистки. Мероприятие является одним из проектов модернизации производств ОАО «АНПЗ ВНК», направленных на обеспечение в 2010 г. выпуска топлив летних и зимних марок с содержанием серы не более 50 ppm, соответствующим современным экологическим и эксплуатационным требованиям на уровне стандарта Евро-4.

Техническое перевооружение установки гидроочистки дизельного топлива (секция 300/1), входящей в комбинированную установку по переработке нефти ЛК-6Ус, включало в себя установку дополнительного реактора (P-301a) последовательно к существующему реактору гидроочистки (P-301) и реконструкцию блока стабилизации, так как процесс гидродепарафинизации связан с гораздо более высоким выходом углеводородного газа и бензина, чем было предусмотрено в первоначальном проекте. Однако в зависимости от производственной программы эти легкие продукты могут вносить большой положительный вклад в улучшение экономики работы и в более полное использование предприятием нефтяного сырья.

Ключевым элементом любого каталитического процесса является используемый в нем катализатор и связанная с ним технология. Поэтому очень важным был правильный выбор оптималь-

ного катализатора и современной технологии с тем, чтобы обеспечить эффективную работу процесса с самого начала эксплуатации. На тендерной основе в качестве поставщика катализатора была выбрана компания «Sud-Chemie» (Германия), являющаяся ведущим мировым разработчиком катализаторов для различных процессов нефтепереработки. Промышленный опыт фирмы «Sud-Chemie» в области гидродепарафинизации дизельного топлива главным образом основан на использовании катализатора HYDEX-G, выпускаемого на основе цеолита семейства пентасилов марки ZSM-5 импрегнированного никелем. На катализаторе HYDEX-G протекает селективный крекинг и изомеризация *n*-парафинов, при этом не оказывает существенное воздействие на другие соединения, такие как изопарафины, нафтены или ароматика. Катализаторы крекингвого типа также являются селективными в отношении боковых парафиновых цепей нафтеновых колец, что обеспечивает возможность депарафинизации для нафтенового сырья. Свойством катализаторов крекингвого типа является образование легких продуктов из более тяжелых компонентов, что приводит к получению высокооктанового бензина и газов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Применение катализаторов HYDEX-G значительно улучшает качество продукта в отношении температуры помутнения, температуры застывания и прокачиваемости при низких температурах. Катализатор HYDEX-G поставляется на Ачинский НПЗ в пакете с катализатором гидрообессеривания и деазотирования C20-6-05 TRX (табл. 1). Функцию очистки от металлов и дополнительной гидроочистки выполняют активные поддерживающие шары G-78A.

С целью проверки эффективности работы каталитической системы компании «Sud-Chemie» в июле 2006 года в реакторный блок секции 300/1 Ачинского НПЗ были загружены: P-301 – катализатор депарафинизации HYDEX-G; P-301a – катализатор депарафинизации HYDEX-G (в верхней части) и катализатор гидрообессеривания C20–6-05 TRX (в нижней части). Для обеспечения стабильной работы и защиты от ядов катализаторов в обоих реакто-

Табл. 1. Основные рабочие условия каталитической системы HYDEX-G

Показатель	Значение		
	G-78A (шары)	HYDEX-G (экструдаты)	C20-6-05 TRX (экструдаты)
Тип катализатора	G-78A (шары)	HYDEX-G (экструдаты)	C20-6-05 TRX (экструдаты)
Объем катализатора, м <sup>3</sup>	12,0	102,0	38,0
Количество катализатора, т	10,0	73,0	29,3
Загрузка реактора		Плотная	
Объемная скорость установки, ч <sup>-1</sup>		1,2	

Табл. 2. Параметры выведения установки на технологический режим

Показатель	Значение	
	на летнем варианте работы	на зимнем варианте работы
Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	170	170
Кратность циркуляции ВСГ не ниже, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	350	350
Концентрация Н <sub>2</sub> в ЦВСГ, % об.	89	89
Давление на входе в Р-301, МПа	5,4	5,4
Перепад давления в Р-301, МПа	0,1	0,105
Давление на входе в Р-301а, МПа	5,2	5,2
Перепад давления в Р-301а, МПа	0,2	0,2
Температура, °С:		
на входе Р-301,	335	342
на выходе из Р-301	331	338
на входе Р-301а	331	338
на выходе из Р-301а	343	352

рах были загружены высокоактивные поддерживающие шары G-78А.

Установка выведена на технологический режим при параметрах, представленных в табл. 2.

Процесс гидродепарафинизации изучали при объемной скорости подачи сырья в расчете на катализатор депарафинизации в интервале 1,2–1,5 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья фиксированного пробега использовалось смесевое прямогонное дизельное топливо утяжеленного фракционного состава. Характеристики сырья и гидрогенизата представлены в табл. 3 [4].

По изменению этих показателей можно косвенно судить о протекающих в реакторах реакциях. В соответствии с табл. 3 изменение плотности, облегчение фракционного состава и значительно

большой, чем при обычной гидроочистке, выход легких компонентов указывают на эффективную крекирующую способность загруженной каталитической системы. Снижение температуры застывания продуктов по отношению к сырью свидетельствует о протекании реакций изомеризации в реакторах Р-301 и Р-301а.

Анализ результатов фиксированного пробега августа 2006 г. показал, что работа установки гидродепарафинизации секции 300/1 установки ЛК-6Ус обеспечивает выпуск зимних сортов дизельного топлива с необходимыми низкотемпературными показателями (см. табл. 3). Содержание серы в товарном продукте соответствует требованиям к топливам по ГОСТ Р 52368–2005 (аналог EN 590:2004). Катализаторная система обеспечивает эксплуатацию

Табл. 3. Показатели качества сырья и продукции секции 300/1 ОАО «АНПЗ ВНК» (фиксированный пробег 2006 г.)

Показатель	Сырье	Вариант 1*		Вариант 2*	
		Боковой погон К-301	Тяжелая фракция (куб К-301)	Боковой погон К-301	Тяжелая фракция (куб К-301)
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	862–863	830–840	852–862	838–842	860–865
Содержание серы, мг/кг	3100–3800	170–220	250–300	150–160	200–220
Фракционный состав, °С:					
н.к.	214–215	175–185	238–250	163–171	221–230
10%	260–262	215–220	260–278	202–211	269–279
50%	313–316	250–263	290–315	249–253	315–318
90%	353–356	294–317	340–350	294–302	354–357
96%	–	213–332	355–360	309–316	–
Температура, °С:					
помутнения	+2...0	–26...–33	–8...–14	–36...–46	–19...–27
застывания	–7...–11	–35...–41	–15...–23	–48...–50	–31...–37
Выход, % мас.	–	63	28	18–24	68–73

\*Фракционный состав целевого топлива регулировался таким образом, чтобы обеспечить температуру застывания на уровне –35...–41°С (вариант 1, фракция 180–335°С) и –48...–50°С (вариант 2, фракция 170–320°С).

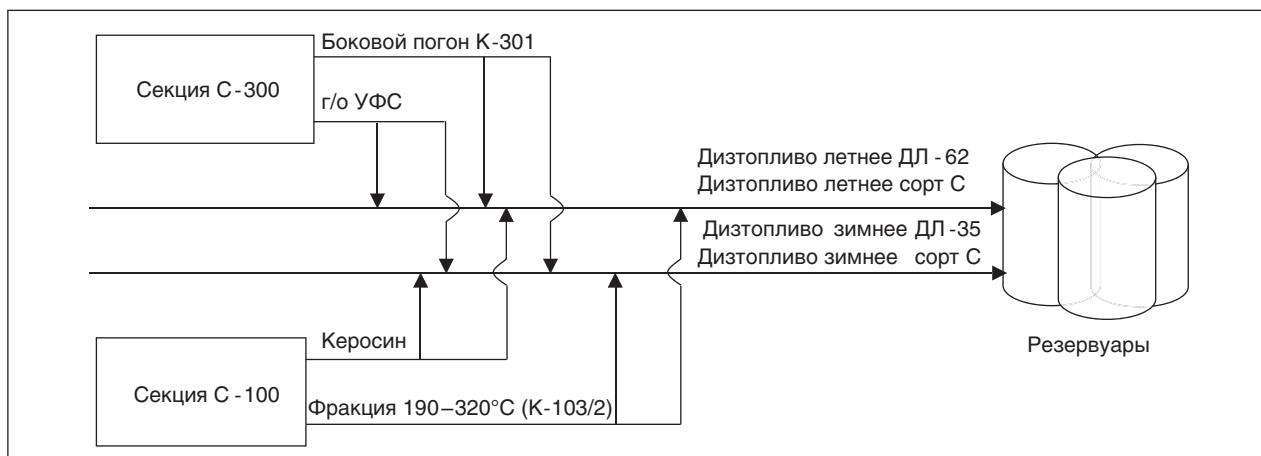


Рис. 1. Схема компаундирования дизельных топлив на ОАО «АНПЗ ВНК»

установки в летний период при меньшей степени депарафинизации, что позволяет избежать ненужных потерь и повысить выход целевого продукта. Снижение функции депарафинизации обеспечивается понижением рабочей температуры процесса до уровня, достаточного для получения дизельного топлива с требуемым содержанием серы, например менее 350 ppm, и обеспечения температур застывания/помутнения, отвечающих требованиям спецификации на дизельное топливо летнее. Однако полное снижение функций депарафинизации можно достигнуть при наличии байпасной линии реактора депарафинизации.

Стабилизация и разделение гидрогенизата на фракции в колонне К-301 обеспечивало рациональное использование целевых продуктов, а циркуляция более тяжелой части гидрогенизата

(утяжеленного фракционного состава – УФС) позволяла одновременно углубить реакции серочистки и дополнительно подвергнуть деструкции «хвостовые» фракции сырья.

После завершения пуско-наладочных работ и проведения активации катализаторной системы установка гидродепарафинизации была выведена на нормальный режим. В связи с наличием невостребованного количества керосиновой фракции было признано экономически целесообразным вовлекать эту фракцию при компаундировании дизельных топлив (рис. 1).

В период с 2006 по 2008 год эксплуатация установки (рис. 2) обеспечивала выработку дизельного топлива соответствующего качества по ТУ 38.401-58-296–2005 (аналог EN 590), что позволило ОАО «АНПЗ ВНК» поставлять на

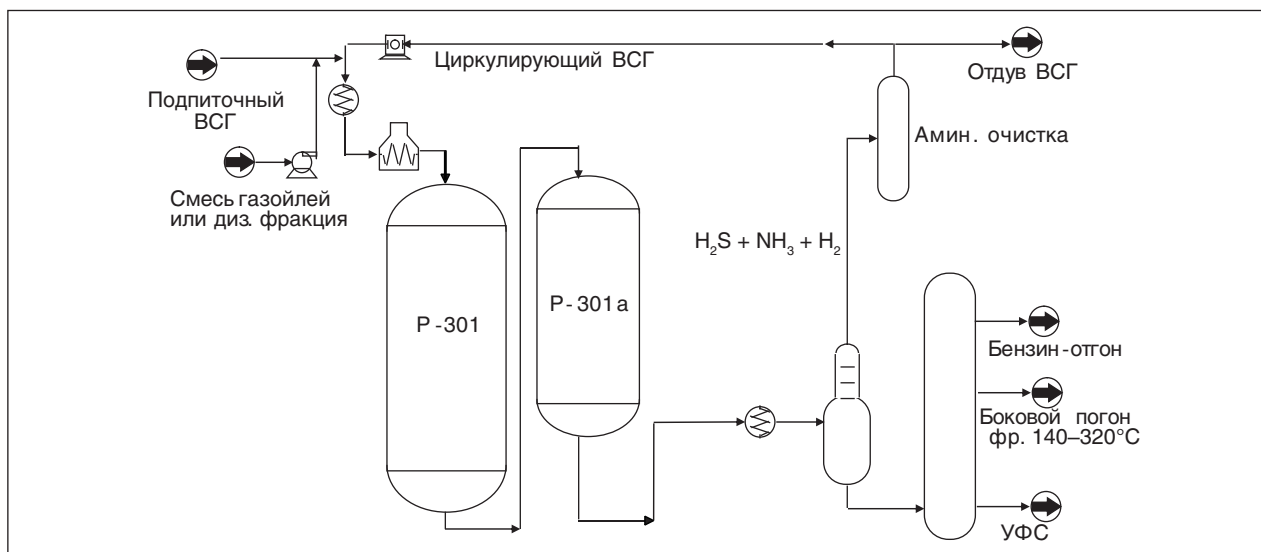


Рис. 2. Блок-схема установки гидродепарафинизации секции 300/1 установки ЛК-6Ус на ОАО «АНПЗ ВНК»



рынок нефтепродуктов высококачественные и экологически чистые моторные топлива.

Сырье — прямогонная дизельная фракция из секции 100 (ЭЛОУ-АТ) или из промпарка — насосом подается в тройник смешения с очищенным циркуляционным ВСГ. Нагретая газосырьевая смесь после теплообменников и печи поступает в реакторную секцию, состоящую из последовательно соединенных реакторов Р-301 и Р-301а с фиксированным слоем и прохождением потока сверху вниз.

Реакторы Р-301 полностью и Р-301а на 1/3 объема загружены катализатором депарафинизации, на котором происходят реакции расщепления и гидрирования углеводородов нормального строения с целью снижения температуры застывания дизельной фракции с образованием легких углеводородов.

Реактор Р-301а на 2/3 загружен катализатором гидроочистки, на котором происходит гидрирование соединений, содержащих серу, азот и кислород, с образованием сероводорода, аммиака и воды.

Реакции гидрирования прямогонных фракций протекают с незначительным тепловым эффектом, в результате чего температура на выходе из реактора может повышаться на 10–20°C. Экзотермическое тепло реакции используется в продуктовых теплообменниках для повышения эффективности установки и увеличения срока службы катализаторов.

После охлаждения происходит разделение газопродуктовой смеси в сепараторе высокого давления С-301а на циркулирующий ВСГ и нестабильный гидрогенизат и отстаивание кислой воды. Циркуляционный ВСГ очищается от сероводорода водным раствором амина. Жидкий продукт после сепарации ВСГ поступает в колонну стабилизации К-301. В колонне происходит стабилизация гидрогенизата с выделением из него растворенных сероводорода, легких углеводородов и влаги и разделение стабильного гидрогенизата на боковой погон и стабильную дизельную фракцию. Стабильное гидроочищенное дизельное топливо и бензин-отгон выводятся с установки. Углеводородные газы, пройдя блок очистки раствором амина, направляются в топливную сеть установки.

В 2008 г. в целях выполнения положений Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» руководством предприятия было принято решение по увеличению глубины обессеривания для производства

дизельного топлива с содержанием серы ниже 350 и 50 ppm.

Данное решение предусматривает дозагрузку в нижнюю часть реактора Р-301а нового CoMo катализатора последнего поколения HR 626, разработанного фирмой «Axens». В качестве верхнего слоя в реакторе останется загруженный в настоящее время катализатор С20-6-05 TRX (аналог HR 526) в количестве 38 м<sup>3</sup> после регенерации в установке (in situ). Катализатор HR 626, как и его предшественник HR 526, разработан на основе передовой технологии ACE™, при этом более активен, что обеспечивает выигрыш по температуре 6–8°C при работе в аналогичных условиях. Катализатор HR 626 способен к полной регенерации (более 95% активности восстанавливается после первой регенерации вне реактора ex-situ, т. е. потеря активности составит менее 2°C).

Для производства высококачественных дизельных топлив в следующем цикле на установке планируется перерабатывать смесь прямогонных фракций (табл. 4).

Табл. 4. Основные характеристики сырьевой смеси и прогнозируемые показатели продукции блока гидродепарафинизации

Показатель	Сырье	Продукт	
		350 ppm	50 ppm
Плотность $d_{20/4}$	0,850	0,844	0,844
Содержание:		–	–
серы	0,4738 % мас.	350 ppm	50 ppm
азота, ppm	99	–	–
ароматических углеводородов, % мас.	35	–	–
моноциклических, % мас.	30	–	–
дициклических, % мас.	4	–	–
полиароматических, % мас.	1	–	–
Фракционный состав:	D86, °C	D86, °C	D86, °C
н.к.	194	–	–
5%	231	–	–
10%	239	240	240
30%	268	–	–
50%	290	288	288
70%	311	–	–
90%	346	345	345
95%	356	–	–
к.к.	376	–	–
Увеличение цетанового индекса D 4737	–	3,8	3,8

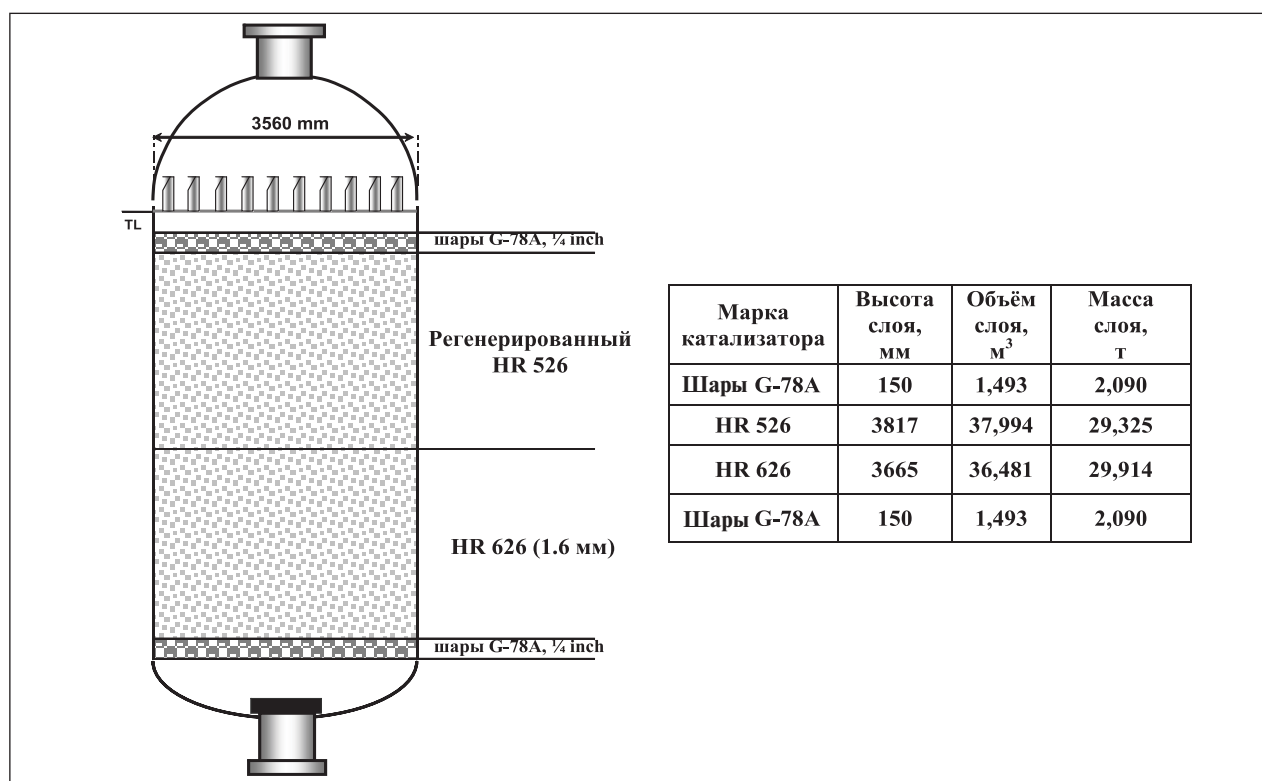


Рис. 3. Схема загрузки пакета катализаторов в реактор P-301a

При подготовке технического предложения учитывались следующие условия рабочего режима: расход сырья 264,7 м<sup>3</sup>/ч, общий объем активного катализатора 74,5 м<sup>3</sup>, объемная скорость LHSV на активном катализаторе 3,6 ч<sup>-1</sup>, содержание H<sub>2</sub> в газе, поступающем на вход в реактор, минимум 70% об. (задано «Sud-Chemie»).

Для реактора P-301A предлагается схема загрузки, представленная на рис. 3. Количество инертных шаров было уменьшено с целью увеличения объема катализатора HR 626 с 32 до 36,5 м<sup>3</sup> и, следовательно, увеличения эффективности гидрообессеривания.

Следует отметить, что модернизация секции 300/1 установки ЛК-6Ус Ачинского НПЗ стимулировала строительство блока утилизации сероводородсодержащего газа и производства гранулированной серы по методу модифицированного процесса Клауса. Извлечение серы, в

свою очередь, способствует снижению эмиссии диоксида серы.

Таким образом, реконструкция секции 300/1 установки ЛК-6Ус в комплексе с эффективным использованием современного пакета катализаторов фирмы «Sud-Chemie» позволяет ОАО «АНПЗ ВНК» целенаправленно производить высококачественные дизельные топлива с необходимыми показателями низкотемпературных свойств, а также выполнять экологические требования по содержанию серы в товарных нефтепродуктах. Тем более, что процесс гидродепарафинизации сегодня — это не только улучшение низкотемпературных свойств, но и более полное использование сырья и улучшение общего баланса продукции завода.

Все это означает увеличение прибыльности и эффективности работы нефтеперерабатывающего предприятия.

#### Литература

1. Гуреев А. А., Азев В. С., Камфер Г. М. Топлива для дизелей. Свойства и применение. — М.: Химия, 1993. — 336 с.
2. Овчинников А. Н. и др. // Химия и технология топлив и масел. — 2005. — №6. — С. 28.
3. Ахметов С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.
4. Дружинин О. А. и др. // Технология нефти и газа. — 2007. — №4. — С. 10.



## Совершенствование технологии подготовки и переработки углеводородного сырья на Коробковском ГПЗ

С. Н. Колокольцев, А. Ю. Аджиев, Е. А. Кантор  
ООО «ЛУКОЙЛ–Приморьнефтегаз»,  
ОАО «НИПИгазпереработка»,

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Переход газоперерабатывающих предприятий на современный технический и технологический уровень предполагает внедрение энерго-сберегающих, экологически чистых технологий и процессов, оборудованных системами комплексной автоматизации и программного контроля. Повышение эффективности действующего производства и его модернизация на каждом газоперерабатывающем заводе тесно связаны с особенностями технологических схем и режимов, состоянием оборудования, перспективами рынков сырья и сбыта продукции [1].

Коробковский ГПЗ, построенный для переработки попутного газа нефтяных месторождений Нижнего Поволжья, относится к типичным газоперерабатывающим заводам, строительство и пуск в эксплуатацию которых относится к 1960-м годам [2]. В проектную технологическую схему Коробковского ГПЗ входят установки и узлы, во многом уже не соответствующие современным требованиям к технике и технологиям газопереработки [3, 4]. В связи с этим возникла необходимость повысить эффективность действующего производства, обосновать выбор современных технологий газопереработки и на их основе разработать перспективные направления реконструкции Коробковского ГПЗ.

Проведенное обследование состояния основных узлов технологических схем завода включало получение данных по режимным параметрам технологического оборудования; уточнение технологических схем установок компримирования, осушки газа, абсорбционно-газофракционирующей, пропановой холодильной установки; определение технического состояния оборудования. В ходе обследования выявились отклонения параметров технологических режимов и неудовлетворительное техническое состояние части оборудования.

При разработке направлений модернизации производства представлялось целесообразным включить в производственную структуру дополнительно установки для расширения номенклатуры пользующейся спросом продукции, что

позволяет быстрее окупить вложенные средства. С другой стороны, более обоснованным представляется проведение обновления производственных мощностей Коробковского ГПЗ в два этапа:

- первый продолжительностью около трех лет — с целью совершенствования существующей технологии и оборудования переработки газа, оптимизации режимных параметров установок, сокращения производственных затрат, увеличения выхода целевой продукции и повышения ее качества;

- второй этап длительностью 6–7 лет представляет собой практически строительство нового завода, отвечающего современным и перспективным технологическим, техническим и экологическим требованиям.

Работы по реализации первого этапа включали совершенствование технологических схем установок осушки газа, масляной абсорбции, пропановой холодильной установки, компрессорного цеха и модернизации оборудования [5].

### Цех компримирования газа

Для снижения в жаркий период года (28°C и выше) температуры охлаждающего воздуха, подаваемого на аппараты воздушного охлаждения воды горячего цикла поршневой компрессорной станции, предложено дооснащение существующей технологической схемы узлом увлажнения воздуха. Охлаждение воздуха происходит за счет частичного испарения воды, подаваемой через гидрофорсунки на орошение аппаратов воздушного охлаждения в поток воздуха (рис. 1) [6].

Однако результаты испытаний узла увлажнения выявили недостатки в его работе: при гидравлическом распылении воды под давлением 0,3–0,4 МПа не происходило ее полного испарения, что снижало эффективность теплосъема. Увеличить давление в кольцевом коллекторе по техническим причинам не представлялось возможным. Проведенные исследования позволили также установить, что используемая для увлажнения вода имеет высокую степень минерализации

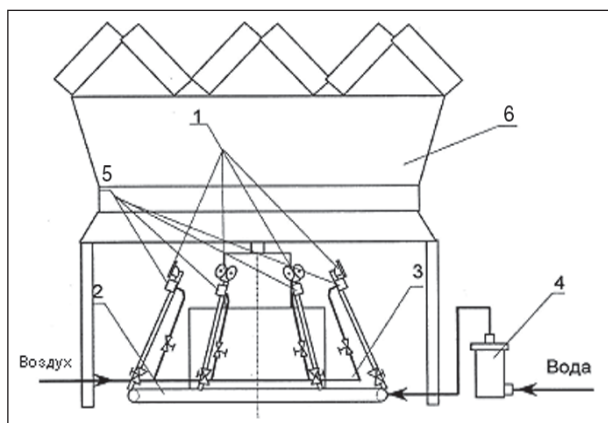


Рис. 1. Схема устройства увлажнения воздуха аппаратов воздушного охлаждения компрессорной станции Коробковского ГПЗ:  
 1 — форсунки; 2 — водяной коллектор;  
 3 — воздушный коллектор; 4 — фильтр;  
 5 — смеситель вода – воздух; 6 — аппарат воздушного охлаждения

(0,4–0,6 г/л). В результате при испарении воды происходило образование карбонатов на поверхности теплообменных труб.

Для увеличения интенсивности испарения воды на оребренных секциях воздушных охладителей предложено уменьшить диаметр капли, распыляемой на форсунках воды, введением технологического воздуха в ее поток.

Расчет распыления воды пневматической форсункой проведен по эмпирической зависимости Нукиямы — Танасавы [7]

$$d_0 = \frac{585 \left( \frac{\gamma}{\rho} \right)^{0,5}}{u-v} + 597 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\gamma \cdot \rho}} \right)^{0,45} \left( 1000 \frac{Q_{ж}}{Q_{в}} \right)^{1,5}, \quad (1)$$

$$d_0 = \frac{\sum x^3 \delta n}{\sum x^2 \delta n},$$

где  $d_0$  — средний объемно-поверхностный диаметр капель, мкм;  $u$  — скорость воздуха, м/с;  $v$  — скорость жидкости, м/с;  $\gamma$  — поверхностное натяжение, дин/см (СГС);  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup> (СГС);  $\eta$  — вязкость жидкости, пуаз (СГС);  $Q_{ж}$  — объемный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $Q_{в}$  — объемный расход воздуха, м<sup>3</sup>/с.

Найдено, что при больших значениях  $Q_{в}/Q_{ж}$  средний диаметр капель определяется поверхностным натяжением и плотностью жидкости (рис. 2). Вязкость жидкости в этом случае не имеет большого значения. При малых  $Q_{в}/Q_{ж}$  поверхностное натяжение жидкости играет второстепенную роль. С увеличением соотношения  $Q_{в}/Q_{ж}$  уменьшается диаметр распыляемых капель воды. При этом оптимальное соотношение  $Q_{в}/Q_{ж}$  составляет 3000–5000, так как при дальнейшем его увеличении размер распыляемых капель

воды уменьшается незначительно. При разности скоростей воды и воздуха 300 м/с и  $Q_{в}/Q_{ж} = 4000$  средний диаметр распыляемых капель составляет около 20 мкм. Расчетное время испарения капля воды, определенное по уравнениям Максвелла [8], составило 0,22 с, что в 3,9 раза меньше первоначального значения.

Апробация узла увлажнения, доработанного с учетом расчетных данных, показала возможность снижения температуры охлаждающей воды поршневых компрессоров на 4–6 °С, что особенно важно для стабильной работы компрессоров в летнее время.

### Установка абсорбционной осушки газа

Одним из этапов модернизации установки осушки явилось увеличение концентрации регенерированного диэтиленгликоля (ДЭГ) за счет использования клапанных тарелок. Замена в абсорбере колпачковых на клапанные тарелки, обладающие более высокой эффективностью [9, 10], позволила повысить концентрацию ДЭГ с 96 до 98% и получить сухой газ с точкой росы, обеспечивающей возможность последующей низкотемпературной переработки. Важной характеристикой работы модернизированного абсорбера является капельный унос ДЭГ с газом. Осушенный газ с расходом 3 л/мин пропусклся через сепаратор и счетчик газа. На всех исследованных режимах работы при пропускании осушенного газа через систему в течение 12 ч капельной жидкости в сепараторе не накапливалось, что свидетельствовало об отсутствии капельного уноса жидкости из абсорбера.

Технологические расчеты показали, что эффективность работы десорбера может быть увеличена за счет применения высокоэффективных ситчатых контактных устройств провального типа вместо устаревших колпачковых [11, 12]. В ходе модернизации десорбер установки полностью

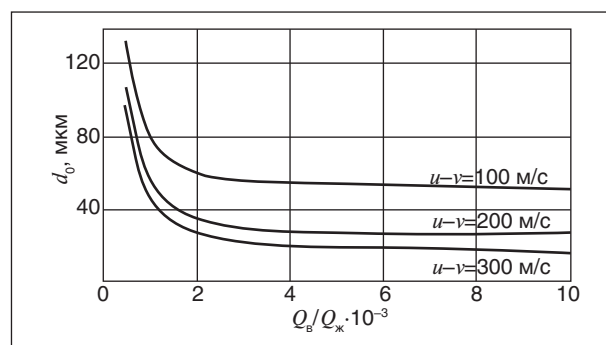


Рис. 2. Средний диаметр распыленных капель воды, вычисленный по уравнению Нукиямы – Танасавы

Табл. 1. Сравнительная характеристика десорбера установки осушки до и после реконструкции

Показатель	Десорбер	
	До реконструкции (1999)	После реконструкции (2003)
Диаметр колонны, мм	800	450
Высота колонны, мм	12700	7100
Тип тарелок	Колпачковые однопоточные	Трехслойные провальные с сеткой
Количество тарелок, шт.	16	8
Межтарельчатое расстояние, мм	500	350
Относительно свободное сечение тарелки $F_{св}$ , %	10	18, 20, 22
Масса аппарата, кг	3500	1250

заменен на аппарат новой конструкции. При этом достигнуто значительное снижение массогабаритных характеристик аппарата (табл. 1).

Проведенные при обследовании замеры показали неудовлетворительную работу входных сепараторов нефтяного газа, так как унос капельной жидкости составил около 175 мг/нм<sup>3</sup>.

В связи с этим сепараторы модернизированы за счет установки блоков высокоэффективных центробежных элементов [13–16]. Испытания газосепараторов после реконструкции показали, что при содержании жидкости в газе на входе в аппарат до 6 г/нм<sup>3</sup> капельный унос не превышает 15 мг/нм<sup>3</sup>. Эффективность работы сепараторов после модернизации составила около 99,9%.

Теоретический расход отпарного газа для регенерации насыщенного абсорбента до требуемой концентрации, подтвержденный в ходе экспериментальных исследований на установке, вычисляется следующим образом. Определяется требуемая степень отгона по уравнению

$$\varphi = 1 - \frac{\alpha_1(1 - \alpha_2)}{\alpha_2(1 - \alpha_1)}, \quad (2)$$

где  $\alpha_1$  — концентрация насыщенного ДЭГ, % мас.;  $\alpha_2$  — концентрация регенерированного ДЭГ, % мас.

По диаграмме Кремсера находится фактор десорбции  $S$  [17].

Вычисляется число молей насыщенного ДЭГ:

$$L = vd - \frac{\alpha_1}{M_r} - \frac{1 - \alpha_1}{M_b}, \quad (3)$$

где  $v$  — расход ДЭГ, м<sup>3</sup>/ч;  $d$  — плотность раствора ДЭГа, кг/м<sup>3</sup>;  $M_r$  и  $M_b$  — молекулярная масса ДЭГ и воды.

Определяется средняя температура в колонне:

$$t_{cp} = t_1 - \frac{g(1 - f_1)}{2c}, \quad (4)$$

где  $g$  — теплота парообразования воды, кДж/кг;  $c$  — удельная теплоемкость раствора ДЭГ, кДж/(кг·град).

Определяется константа равновесия влаги при  $P_{общ}$  и  $t_{cp}$ .

Расход отдувочного газа вычисляется по уравнению

$$G_{ор} = LS/K. \quad (5)$$

Полученные данные показывают, что при увеличении количества циркулирующего в системе абсорбента концентрация регенерированного абсорбента значительно не улучшается, увеличивается только расход теплоносителя для поддержания температуры внизу отпарной колонны (рис. 3, табл. 2).

Расход абсорбента, при котором достигаются близкие к оптимальным показатели концентрации регенерированного абсорбента, составляет 1200–1400 кг/ч. При этом объемный расход газа отпарки составляет около 30 м<sup>3</sup>/ч.

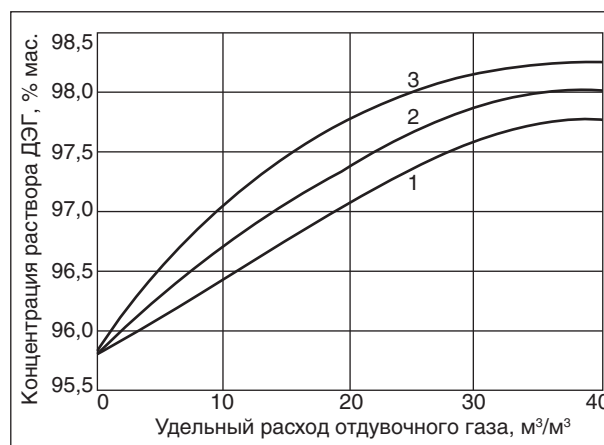


Рис. 3. Зависимость концентрации ДЭГ от удельного расхода отдувочного газа установки осушки газа при различной температуре контакта, °С: 1 — 160; 2 — 162; 3 — 164

Табл. 2. Экспериментальные показатели работы модернизированной установки осушки газа

Показатель	24.06.03	25.06.03	26.06.03	27.06.03
Производительность, тыс. м <sup>3</sup> /ч	47,0	47,4	48,5	48,8
Давление на входе в абсорбер, МПа	3,6	3,6	3,6	3,6
Температура газа, °С	38	37	36	37
Температура точки росы газа по влаге, °С	-5	-6	-5	-5
Количество циркулирующего абсорбента, кг/ч	1400	1300	1300	1200
Концентрация абсорбента:				
регенерированного	98,1	98,2	98,0	98,2
насыщенного	89,8	89,6	89,6	89,8
Количество газа отпарки, м <sup>3</sup> /ч	25	30	25	30
Температура в десорбере, °С:				
питания	73	74	74	74
верха	69	70	70	70
низа	164	164	164	164
Давление в десорбере, МПа	0,02	0,02	0,02	0,02
Расход теплоносителя в десорбере, кг/ч	1680	1560	1560	1440
Температура теплоносителя в испарителе, °С:				
на входе	180	180	180	180
на выходе	165	165	165	165

Аналогичные результаты получены и для зимнего периода.

Анализ состава насыщенного ДЭГа показал наличие в нем углеводородов и мехпримесей. В связи с этим технологическая схема установки дополнена фазным разделителем для разгазирования насыщенного ДЭГа, механическими фильтрами и фильтром тонкой очистки с активированным углем для его фильтрации перед подачей в десорбер [18]. Проведены расчеты параметров, разработка конструкторской документации, изготовление, монтаж и вывод оборудования на технологический режим.

#### Установка масляной абсорбции

С целью повышения извлечения углеводородов  $C_{3+выше}$  из нефтяного газа проведена замена колпачковых на более эффективные клапанные прямооточные полотна [19, 20] в абсорбере диаметром 1,8 м (30 шт.) и десорбере диаметром 3,8 м (28 шт.). В верхней части абсорбера и абсорбционно-отпарной колонны установлены сетчатые сепараторы.

Эксперименты по определению эффективности работы модернизированного абсорбера в виде зависимости извлечения углеводородов  $C_{3+выше}$  из газа от расхода абсорбента проводились путем добавления природного газа в нефтяной на входе в абсорбер в пределах 5–10 тыс. м<sup>3</sup>/ч в период планового снижения подачи нефтяного газа на завод. При этом расход абсорбента менялся в пределах 40–60 м<sup>3</sup>/ч в

зависимости от расхода газа. Характеристики газа, поступающего на отбензинивание, и содержание целевых компонентов  $C_{3+выше}$  определены хроматографически.

Данные эксперимента показывают, что увеличение расхода абсорбента на 5–10 т/ч при неизменном давлении в колонне, температуре и одинаковом количестве газа приводит к незначительному росту показателя извлечения углеводородов  $C_{3+выше}$  из газа. Добавление в нефтяной природного газа вызывает изменение компонентного состава газа и снижение потенциального содержания углеводородов  $C_{3+выше}$ . При этом эффективность работы абсорбера не меняется и степень извлечения углеводородов из газа в абсорбере не уменьшается. Увеличение расхода абсорбента до 60 т/ч приводит к увеличению отборов на 0,3% мас. Если исходный газ становится беднее по содержанию  $C_{3+выше}$ , то увеличение кратности орошения позволяет незначительно повысить извлечение жидких углеводородов из газа. Потенциальное содержание  $C_{3+выше}$  в отбензиненном газе снижается с 42,26 до 40,31 г/м<sup>3</sup>, снижается и молекулярная масса газа (табл. 3). При постоянном расходе нефтяного газа в 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч без добавления природного газа увеличение расхода абсорбента на 5–10 т/ч также приводит к незначительному росту степени извлечения углеводородов из газа (0,1–0,2% мас.). Проведение эксперимента в зимний период 2001 г. подтвердило выявленные закономерности.

Табл. 3. Величины отборов из газа при различных расходах абсорбента и состава газа в летний период года

Показатель	16.08.2001			17.08.2001		
	Общий расход газа, тыс. м <sup>3</sup> /ч:	45	45	45	50	50
нефтяного	40	40	40	40	40	40
природного	5	5	5	10	10	10
Давление в абсорбере, МПа	35			35		
Температура в абсорбере, °С						
вверху	10	10	9	11	12	13
в середине	14	13	13	15	16	17
внизу	9	9	10	9	10	10
Количество циркулирующего абсорбента, т/ч	45	50	55	50	55	60
Количество отбензин. газа, тыс.м <sup>3</sup> /ч	37,7	37,3	37,1	42,3	41,7	41,5
Степень извлечения углеводородов С <sub>3+выше</sub> , % мас.	83,6	83,5	83,7	83,6	83,7	83,9
Молекулярная масса исходного газа, г/моль	22,275			22,166		
Плотность исходного газа, г/м <sup>3</sup>	0,932			0,927		
Потенциал С <sub>3+выше</sub> в исходном газе, г/м <sup>3</sup>	257,33			249,76		

Таким образом, можно считать, что модернизированный абсорбер работает в эффективном режиме и увеличение расхода абсорбента приводит только к незначительному увеличению степени извлечения углеводородов С<sub>3+выше</sub>.

#### Пропановая холодильная установка

Известно, что факторами, влияющими на увеличение отбора целевых компонентов из газа, являются температура и давление: чем выше давление и ниже температура, тем выше степень извлечения компонентов С<sub>3+выше</sub> из газа [21]. Однако увеличение давления в абсорбере невозможно из-за заданных технологических параметров работы установки компримирования нефтяного газа Коробковского ГПЗ [3]. Поэтому основным направлением увеличения степени извлечения компонентов С<sub>3+выше</sub> является снижение температуры подаваемого в абсорбер нефтяного газа и абсорбента за счет модернизации пропановой холодильной установки.

С целью снижения изотермы испарения пропана на пропановой холодильной установке проведена модернизация технологической схемы с реконструкцией узла осушки жидкого пропана и заменой силикагеля в адсорберах на синтетический цеолит типа NaA [22].

Известно, что попадание капельной влаги на силикагели резко сокращает срок их службы, а синтетические цеолиты менее подвержены воздействию капельной влаги и являются более эффективными осушителями [23]. В связи с этим представлялось целесообразным отказаться от использования силикагеля и заменить его на синтетический цеолит. Для подбора адсорбента

были проведены испытания образцов цеолитов отечественного и импортного производства на пропане-хладагенте собственного производства Коробковского ГПЗ. Испытания проводились по методикам определения динамической емкости адсорбента по парам воды, насыпной плотности, водостойкости и механической прочности. Были использованы образцы цеолитов ЗАО «Нижегородские сорбенты», Ишимбайского специализированного завода катализаторов, ООО ТД «Реал Сорб», а также образцы синтетических цеолитов SP-1335 (Япония), RK-38 (США), аналог отечественных цеолитов CaA, цеолит 4A-DG TRISIV™, аналог отечественного цеолита NaA и китайский цеолит CaA.

Полученные результаты испытаний свойств цеолитов отечественного и импортного производства позволяют сформулировать следующие выводы [24]:

- по величине влагоемкости отечественные и импортные адсорбенты имеют сопоставимые значения, у всех цеолитов наблюдается снижение влагоемкости в течение 5–7 циклов адсорбции-регенерации, затем влагоемкость приобретает стабильное значение. Импортные образцы после 10 циклов работы имеют показатель динамической емкости по парам воды, сопоставимый с показателем отечественных цеолитов. Температура точки росы осушенного газа сохраняется глубокой (ниже –60°С) как на отечественных адсорбентах, так и на импортных образцах;

- отечественные адсорбенты как со связующим веществом, так и без него имеют величину насыпной плотности на уровне 0,73–0,96 г/см<sup>3</sup>,



импортные адсорбенты 0,66–0,68 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, в адсорбере масса загруженного отечественного цеолита будет выше, время работы слоя дольше и реже потребуются производить переключение на режим регенерации; показатели водостойкости отечественных и импортных цеолитов находятся на уровне 99,0–99,9%.

- механическая прочность на истирание импортных цеолитов (около 60%), кроме китайского, занимает промежуточное положение между отечественными адсорбентами со связующим (50–60%) и цеолитами без связующего (80–90%).

Проведенное сравнение показывает, что по совокупности таких характеристик, как динамическая активность по парам воды, насыпная плотность и прочностные свойства, некоторые марки отечественных адсорбентов не уступают и даже эффективнее импортных.

На основании результатов проведенных лабораторных исследований цеолитов для осушки пропана на холодильной установке Коробковского ГПЗ предложен цеолит NaA производства ООО ТД «Реал Сорб», который обеспечил требуемую степень осушки пропана, проявил способность выдерживать смену циклов абсорбция-десорбция, перепад давлений в аппарате, изменение направления газовых потоков без разрушения, измельчения и образования пыли.

Блок осушки пропана-хладагента после реконструкции и замены адсорбента обеспечил надежную работу пропановой холодильной установки с точкой росы пропана до –40°С, что исключило гидратообразование, приводившее к осложнениям в работе оборудования.

#### Обоснование выбора технологической схемы перспективного завода

С целью выбора схемы завода проведено сравнение трех вариантов переработки газа:

- низкотемпературной конденсации (НТК) с давлением 3,6 МПа, пропановым холодильным циклом и изотермой кипения пропана –38°С;

- НТК с давлением 5,2 МПа, турбодетандером и пропановым холодильным циклом при изотерме кипения пропана –38°С;

- НТК с давлением 3,8 МПа, турбодетандером и пропановым холодильным циклом при изотерме кипения пропана –38°С.

В результате сравнительного анализа основных технико-экономических показателей указанных выше вариантов (табл. 4) перспективной представляется схема НТК с турбодетандером с давлением 3,8 МПа и пропановым холодильным циклом с изотермой испарения пропана –38°С. Схема завода, представленная на рис. 4, сформирована из следующих установок: компримирования, адсорбционной осушки газа, НТК с турбодетандером, газофракционирования, дожимной компрессорной станции отбензиненного газа, установки получения пропеллентов, установки получения ароматических углеводородов (АР-КОН). Для каждой установки разработана технологическая схема. При этом степень извлечения целевых углеводородов C<sub>3+выше</sub> из нефтяного газа составляет не менее 95% мас. против 83–85% мас., достигаемых в настоящее время.

В настоящее время на Коробковском ГПЗ уже спроектирована, смонтирована и пущена в эксплуатацию установка компримирования нефтяного газа.

В процессе пробной эксплуатации новой компрессорной станции с центробежными компрессорами с приводом от газовых турбин установлено, что происходит постепенная потеря производительности у компрессоров 2-й ступени сжатия.

В связи с неудовлетворительными результатами работы сепараторов, выявившимися в процессе эксплуатации, выполнена их модернизация, заключающаяся в разработке и замене внутренних устройств межступенчатых сепараторов и полной замене аппаратов на второй ступени сжатия. В результате проведенных мероприятий эффективность работы сепараторов уже в течение двух лет составляет не менее 99,0% [25, 26].

Табл. 4. Основные технико-экономические показатели вариантов переработки нефтяного газа на Коробковском ГПЗ

Показатели	НТК, 3,6 МПа	НТК, 5,2 МПа, детандер	НТК, 3,8 МПа, детандер
Отбензиненный газ, млн м <sup>3</sup> /год	358,5	351,8	360,5
Сжиженные газы, тыс. т/год	103,8	103,2	100,3
Бензин, тыс. т/год	13,7	12,9	15,8
Инвестиции, млн руб.	995,9	945,0	910,0
Интегральные затраты за 15 лет, млн руб.	1061,9	1053,3	986,0



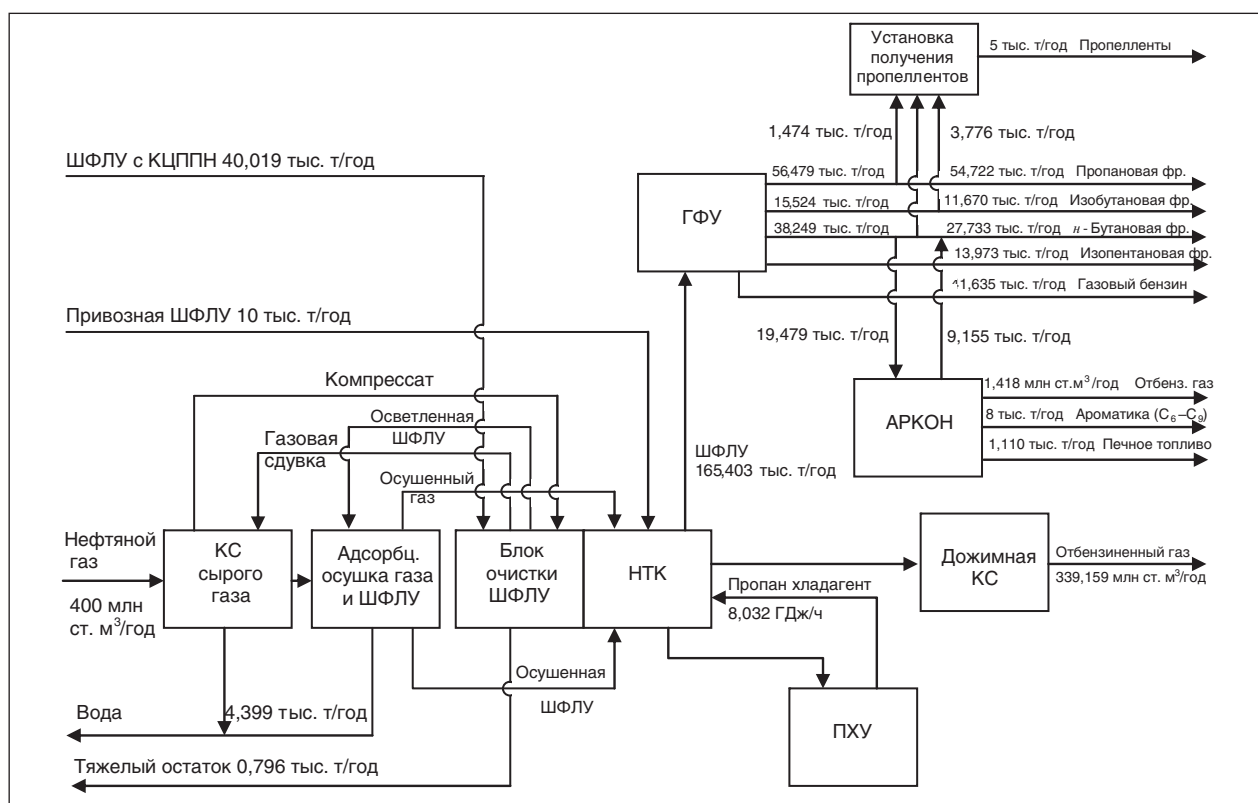


Рис. 4. Блок-схема переработки газа с низкотемпературной конденсацией на 3,8 МПа, пропановым холодильным циклом и турбодетандером на Коробковском ГПЗ

Результаты, полученные в процессе исследования свойств цеолитов для осушки пропана, использованы при проектировании установки адсорбционной осушки нефтяного газа. В качестве адсорбента на установке используется цеолит производства ЗАО «Нижегородские сорбенты», аналогичный по свойствам цеолиту ООО ТД «Реал Сорб». Установка успешно эксплуатируется с 2005 г. и обеспечивает точку росы нефтяного газа до  $-70^{\circ}\text{C}$ , что требуется для его переработки на установке НТК с турбодетандером [27].

Результаты модернизации производства Коробковского ГПЗ в целом:

- после внедрения узла увлажнения влажность воздуха, поступающего на теплообменные секции аппаратов воздушного охлаждения поршневой компрессорной станции, увеличивается с 40–45 до 90–95% за счет капельного испарения воды в газовой фазе, что обеспечивает охлаждение воздуха, снижение температуры воды горячего цикла компрессоров на 4–6 $^{\circ}\text{C}$ , а также стабильную и надежную работу машин в летнее время;

- реконструкция адсорбционной установки осушки газа, в том числе дооснащение блоком разгазирования адсорбента, замена десорбера на колонну с трехслойными провальными ситча-

тыми тарелками, а также колпачковых тарелок в абсорбере на клапанные полотна позволяют достигнуть точки росы нефтяного газа по влаге не выше  $-5^{\circ}\text{C}$ ; концентрации регенерированного ДЭГ 98%; снижения величины потерь ДЭГ с 50–60 до 5–6 г/1000 м<sup>3</sup> газа;

- обеспечивается устойчивая работа установки адсорбционной осушки при изменении подачи газа в пределах от 12,0 до 55 тыс. м<sup>3</sup>/ч возможностью регулирования расходов циркулирующего адсорбента от 0,5 до 2,5 т/ч и подачей отпарного газа в пределах от 5 до 30 м<sup>3</sup>/ч. При этом достигается экономия электроэнергии и отпарного газа;

- в результате замены в абсорбере и десорбере установки масляной абсорбции колпачковых тарелок на клапанные снижается перепад давления в колоннах, увеличивается коэффициент извлечения жидких компонентов из газа на 2–2,5% мас. (примерно 7,2 тыс. т дополнительной жидкой продукции в год), сокращаются энергетические затраты на десорбцию (температура куба десорбера снижена на 5–8 $^{\circ}\text{C}$ );

- в результате реконструкции блока осушки пропана-хладагента на пропановой холодильной установке и дооснащения маслоотделителей центробежными сепарирующими элементами

точка росы пропана достигает  $-40^{\circ}\text{C}$ , изотерма испарения хладагента снижается на  $6-8^{\circ}\text{C}$ , температура технологических потоков установки масляной абсорбции снижается на  $4-6^{\circ}\text{C}$ ; отбор целевых компонентов из газа увеличивается примерно на 1,5% мас., (около 4,3 тыс. т/год), исключается гидратообразование в жидком пропане и снижается унос смазочного масла;

- использование отечественных цеолитов в технологических условиях пропановой холодильной установки и установки адсорбционной осушки

Коробковского ГПЗ обеспечивает заданную точку росы по влаге для пропана и нефтяного газа.

- перспективы развития и повышение экономических показателей эффективности завода связаны с реализацией технологической схемы, включающей компрессорную станцию, установки осушки газа, пропановую холодильную, низкотемпературной конденсации с турбодетандером, газофракционирования, АРКОН и производства пропеллентов, что обеспечивает расширение номенклатуры производимой продукции.

### Литература

1. Николаев Н. М., Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю. Переработка газа в России и мире // Нефть, газа и бизнес. — 2007. — №4. — С. 66–70.
2. Состояние и перспективы развития техники и технологии газобензинового производства. Тематический научно-технический обзор. — М.: ВНИИОЭНГ, 1970. — 130 с.
3. Проектное задание «Газобензиновый завод в Коробках. Книга 2-я. Технологическая часть. Расчетно-пояснительная записка и чертежи». ГИПРОгаз, 1962. — 450 с.
4. Николаев Н. М., Колокольцев С. Н. Коробковскому ГПЗ 40 лет // Нефть, газ и бизнес. — 2006. — №9. — С. 68–72.
5. Аджиев А. Ю., Азбиль Г. Я, Бойко С. И. и др. Пути технического перевооружения Коробковского ГПЗ // Сборник материалов всероссийского межотраслевого совещания «Проблемы получения и использования легкого углеводородного сырья». — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2001. — С. 109–115.
6. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Арнаутов Ю. А. и др. Повышение эффективности узла увлажнения воздуха аппаратов воздушного охлаждения на Коробковском ГПЗ // Нефть, газ и бизнес. — 2008. — №3. — С. 82–84.
7. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Пер. с англ. под ред. д. х. н. Н. А. Фукса. — М.: Химия, Ленинградское отделение, 1969. — 427 с.
8. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. Пер. с англ. под ред. д. х. н. Б. Ф. Садовского. — М.: Мир, 1987. — 279 с.
9. Стабников В. Н. Расчет и конструирование контактных устройств ректификационных и абсорбционных аппаратов. — К.: Техника, 1970. — 208 с.
10. Методика гидравлического расчета клапанных прямоочных тарелок по РТМ 26–02–16–83, АТК 26–02–1–89. — М.: ВНИИНефтемаш, 1983. — 65 с.
11. Патент №31515, РФ. Контактное устройство для массообменных аппаратов.
12. Методика гидравлического расчета колонн с провальными тарелками. — Краснодар: ОАО «НИПИгазпереработка», 1992. — 45 с.
13. Патент №2140317, РФ. Центробежный сепарационный элемент.
14. Патент №2153915, РФ. Газожидкостный сепаратор.
15. Бойко С. И., Килинник С. В., Трофимов А. С. Сепарационно-разделительная аппаратура в условиях сбора, подготовки, транспорта и переработки нефтяного газа // Сборник материалов Всероссийского межотраслевого совещания по теме «Проблемы получения и использования легкого углеводородного сырья», Т-2. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2001. — С. 14–17.
16. Свидетельство №28634, РФ. Разделительный элемент устройства ввода двухфазного потока.
17. Бекиров Т. М., Ланчаков Г. А. Технология обработки газа и конденсата. — М.: Недра, 1999. — 596 с.
18. Аджиев А. Ю., Килинник А. В., Колокольцев С. Н. Эксплуатация установки гликолиевой осушки Коробковского ГПЗ после реконструкции. // Материалы XXIII Всероссийского межотраслевого совещания «Рациональное использование нефтяного попутного газа». — Краснодар: ОАО «НИПИгазпереработка», 2006. — С. 182–187.
19. Кузнецов А. А., Судаков Е. Н. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. — М.: Химия, 1983. — 222 с.
20. Скобло А. И., Молоканов Ю. К., Владимиров А. И. и др. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. — М.: Недра, 2000. — 677 с.
21. Бекиров Т. М., Ланчаков Г. А. Технология обработки газа и конденсата. — М.: Недра, 1999. — 596 с.
22. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Килинник А. В. и др. Модернизация узла осушки пропана (на пропановой холодильной установке Коробковского ГПЗ) // Нефть, газ и бизнес. — 2008. — №1. — С. 71–73.

23. Адсорбенты для газоперерабатывающей промышленности, используемые для осушки и удаления кислых компонентов из газов. — Краснодар: ОАО «НИПИГазпереработка», 2004. — 53 с.
24. Колокольцев С. Н. Совершенствование технологии подготовки и переработки углеводородного сырья (на примере Коробковского ГПЗ) // Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Уфа: 2007. — 230 с.
25. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Бойко С. И. и др. Повышение эффективности работы сепараторов компрессорной станции Коробковского ГПЗ // Нефть, газ и бизнес. — 2007. — №10. — С. 25–29.
26. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Бойко С. И. и др. Повышение эффективности межступенчатых сепараторов сырьевой КС Коробковского ГПЗ // Нефтепромышленное дело. — 2007. — №10. — С. 65–66.
27. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Килинник А. В. и др. Адсорбционная осушка нефтяного газа на Коробковском ГПЗ. // Материалы XXIII Всероссийского межотраслевого совещания «Рациональное использование нефтяного попутного газа». — Краснодар: ОАО «НИПИГазпереработка», 2006. — С. 178–182.

## Вниманию специалистов!

**В. Е. Емельянов**

### ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

**И. М. Колесников**

### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

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

В книге представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организации.

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

## Исследование гидродинамических характеристик флотационных установок

И. И. Павлинова, Н. Р. Зайнуллин  
Московская государственная академия коммунального хозяйства и строительства

Экспериментальные исследования по удалению нефти из сточных вод были проведены на пилотных флотационных колонках диаметрами 100 и 300 мм. По своему конструктивному исполнению обе колонки были практически идентичны — трехстадийного типа с петлевыми потоками. Колонка содержит три вытяжные трубы, линию подачи воздуха, воздушный распределитель, резервуар смешивания/подачи с петлевой рециркуляцией, оборудованный статическим миксером, пенообразующую линию и необходимые измерительные приборы. Использование двух типоразмеров было связано с необходимостью установить критерии масштабирования для промышленного применения многостадийных флотационных колонок.

### 1. Влияние геометрии и режимов работы колонок на газовые удержания

При выполнении работы были исследованы различные варианты воздушного распределителя, конусной перегородки, режимных параметров, типов пенообразователя, концентраций пенообразователя и позиций подачи питания в колонки. После этого газовые удержания в колонке диаметром 300 мм были измерены и сравнены с аналогичными данными в колонке диаметром 100 мм.

#### Влияние распределителя

При испытаниях были проверены два различных типа распределителей в колонке диаметром 300 мм: пористый металлический дисковый и многостержневой. Установлено, что распределитель с 4 стержнями может обеспечить площадь обрабатываемой поверхности в четыре раза большую, чем дисковый распределитель. В результате при заданном давлении воздуха многостержневой распределитель с большей площадью поверхности обеспечивает более высокий расход газового потока и более высокое газовое удержание.

Экспериментальные результаты показывают, что газовые удержания увеличиваются с поверхностной скоростью газа. Однако из-за недостаточной обрабатываемой площади поверхности газовые удержания при дисковом

распределителе намного меньше, чем при стержневом распределителе, особенно когда используются пенообразователь и высокие поверхностные скорости газа. Например, при поверхностной скорости газа 2,6 см/с и отсутствии пенообразователя газовое удержание в средней стадии составляет только 5 и 6% при дисковом и стержневом распределителях, соответственно. Различия становятся более явными с пенообразователем при высокой поверхностной скорости газа. При концентрации пенообразователя 0,1 мл/л и поверхностной скорости газа 3,9 см/с газовое удержание при стержневом распределителе на 27% выше, чем при дисковом распределителе.

Хотя дисковый распределитель более прост по конструкции, его недостаток, касающийся слабой генерации пузырей, является очевидным. Поэтому, чтобы получить высокое газовое удержание, для последующих экспериментов был выбран стержневой распределитель.

#### Влияние конусной перегородки

Конусные перегородки применяются, чтобы направить поднимающийся пузырьчатый поток в вертикальную трубу верхней стадии и минимизировать обратное перемешивание между двумя смежными стадиями. Должным образом разработанная конусная перегородка очень важна, чтобы обеспечивать высокое газовое удержание в пределах каждой стадии. При проведении испытаний были проверены два различных проекта конусных перегородок («короткий» и «длинный» конусы). Результаты испытаний показывают, что «длинная» конусная перегородка приводит к более высоким газовым удержаниям, чем «короткая» при тех же самых условиях работы. Газовое удержание достигает 34% в верхней стадии при поверхностной скорости газа 3,9 см/с с «длинной» перегородкой, в то время как с «короткой» конусной перегородкой газовые удержания меньше, чем желательный диапазон (< 25%) при всех условиях работы. Это говорит о том, что в области контакта (вертикальной трубе) аккумулируются недостаточно малые газовые пузыри и петлевые потоки являются слабыми.

Возможной причиной может быть то, что промежуток между вытяжной трубой и верхним концом конуса является слишком большим для «короткой» конусной перегородки. Следовательно, часть малых пузырей убегают в трубу с нисходящим потоком вместо вертикальной трубы, что приводит к неудовлетворительному смешиванию между жидкой и газовой фазами и, следовательно, к неудовлетворительным характеристикам колонки. Таким образом, чтобы получить достаточные газовые удержания, рекомендуется установка «длинной» конусной перегородки.

### Влияние пенообразователя

При испытаниях было установлено, что газовые удержания увеличиваются с поверхностной скоростью газа и дозировкой пенообразователя. При этом газовые удержания в колонке диаметром 300 мм, как правило, ниже, чем удержания в колонке диаметром 100 мм при сопоставимых концентрациях пенообразователя. Кроме того, установлено также, что распределение газовых удержаний в колонке диаметром 300 мм неодинаково. Для того чтобы определить причину этой ситуации, были проведены эксперименты с различными позициями подачи пенообразователя.

### Влияние позиции подачи пенообразователя

Для определения влияния позиции подачи пенообразователя на газовое удержание были проверены три положения подачи пенообразователя: в вершине, середине и основании колонки. Чтобы получить достоверные данные, были применены одинаковые концентрации пенообразователя, равные 0,02 мл/л.

В экспериментах с питанием пенообразователя в верхнюю стадию, большинство газовых удержаний находились в диапазоне 20–50%, когда надлежащие рабочие режимы были соблюдены. Однако, когда поверхностная скорость газа была больше 3,0 см/с, газовое удержание в верхней стадии достигает величины выше 50%. При таком высоком газовом удержании имеет место нестабильный петлевой поток из-за недостаточного количества жидкой фазы и это приводит к уменьшению эффективности разделения. В случаях пенообразователя, подаваемого в среднюю стадию или через распределитель в нижнюю стадию, газовые удержания в большинстве своем установлены в рабочем диапазоне. Поэтому, чтобы избежать нестабильных условий работы, для последующих экспериментов рекомендовано

питание пенообразователем через среднюю или нижнюю стадии.

## 2. Газовые удержания в вертикальной трубе и нисходящем потоке

Петлевой поток вокруг каждой вытяжной трубы (или стадии) в колонке вызван различием давления между кольцевым пространством (нисходящим потоком) и центральным пространством (вертикальной трубой), которое имеет место из-за различия в газовых удержаниях. Для понимания картины циркуляции жидкости в колонке необходимо определение газовых удержаний и в вертикальной трубе, и в нисходящем потоке. Эти измерения основаны на различиях гидростатических давлений, измеренных при использовании U-образного манометра, помещенного между двумя концами каждой вытяжной трубы.

Для вычисления газового удержания  $\epsilon_{gr}$  и  $\epsilon_{gd}$  в вертикальной трубе или нисходящем потоке, соответственно, используется следующее уравнение:

$$\epsilon_{g,r,d} = \frac{H_m}{H_L}, \quad (1)$$

где  $H_m$  — измерение манометра;  $H_L$  — расстояние между двумя измерениями.

Газовые удержания в вертикальной трубе и нисходящем потоке при различных условиях работы представлены в таблице. Экспериментальные результаты показывают, что газовые удержания в вертикальной трубе всегда больше, чем в нисходящем потоке, что вызывает снижение давления и генерацию петлевого потока. Также показано, что падение давления между вертикальной трубой и нисходящим потоком увеличивается с поверхностной скоростью газа при данной концентрации пенообразователя. Когда газовые удержания больше 50%, снижения давления не могут быть точно измерены из-за колебаний давления в вертикальной трубе и нисходящем потоке. Как показали испытания, благоприятные газовые удержания для высокой эффективности разделения находятся в диапазоне 20–50%. Из таблицы видно, что, хотя имеют место несколько исключений при нестабильных условиях (когда  $\epsilon_g > 50\%$ ) или неблагоприятные условия (когда  $\epsilon_g < 20\%$ ), в целом преобладают благоприятные газовые удержания, когда выбраны надлежащие режимы работы колонки.

## 3. Скорости циркуляции жидкости

Как известно, скорость циркуляции жидкости является функцией поверхностной скорости газа и линейных скоростей движения жидкости. Линейные скорости движения жидкости были



Газовые удержания в вертикальной трубе и нисходящем потоке в колонке диаметром 300 мм

Пенообразователь, мл/л	Поверхностная скорость газа, см/с	Стадия	Разность давлений, кПа	Газовое удержание (труба), %	Газовое удержание (поток), %
0	1,3	Нижняя	0,03	6,2	5,1
		Средняя	0,04	7,0	6,2
		Верхняя	0,05	9,3	8,3
	2,5	Нижняя	0,05	11,2	11,1
		Средняя	0,06	13,5	13,0
		Верхняя	0,07	16,6	15,5
	3,6	Нижняя	0,06	16,2	15,1
		Средняя	0,06	18,6	18,2
		Верхняя	0,08	22,6	20,5
0,01	1,3	Нижняя	0,04	8,1	6,6
		Средняя	0,04	10,1	9,0
		Верхняя	0,05	12,2	11,1
	2,5	Нижняя	0,08	15,1	11,9
		Средняя	0,12	16,9	15,8
		Верхняя	0,15	22,6	21,8
	3,6	Нижняя	0,16	22,5	20,9
		Средняя	0,21	34,6	33,5
		Верхняя	–	> 55,8	56,1
0,020	1,3	Нижняя	0,03	9,0	7,0
		Средняя	0,04	9,9	8,2
		Верхняя	0,06	12,5	11,2
	2,5	Нижняя	0,07	15,2	12,5
		Средняя	0,09	22,9	21,1
		Верхняя	–	41,2	26,5
	3,6	Нижняя	0,08	28,2	24,9
		Средняя	–	44,9	43,6
		Верхняя	–	> 55,8	55,4

измерены в колонке диаметром 300 мм с использованием трассирующего метода. Измерения были выполнены при 10 расходах по питанию с различной концентрацией пенообразователя и поверхностной скоростью газа, после чего была вычислена поверхностная скорость циркуляции жидкости.

На рис. 1 представлены вычисленные поверхностные скорости циркуляции жидкости при различных концентрациях пенообразователя и поверхностных скоростях газа. Аналогично газовому удержанию скорости циркуляции жидкости могут быть разделены на три зоны: нестабильная циркуляция ( $U_L > 0,3$  м/с); достаточная циркуляция ( $0,3$  м/с  $> U_L > 0,1$  м/с); недостаточная циркуляция ( $0,1$  м/с  $> U_L$ ). Видно, что большинство скоростей циркуляции жидкости находится в зоне достаточной циркуляции. Как показано на рис. 1, нет никаких очевидных из-

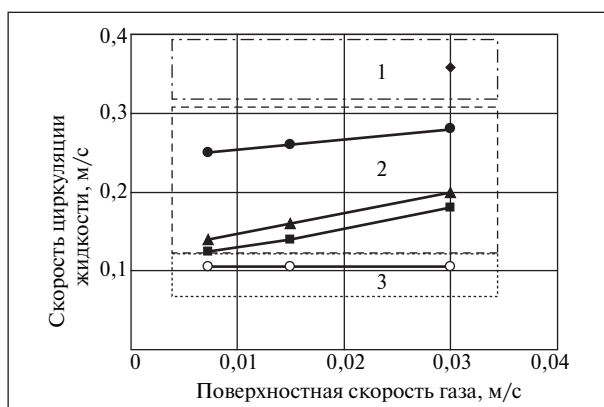


Рис. 1. Профили циркуляции жидкости в трех стадиях флотации при различной концентрации пенообразователей, мл/л: ♦ — 0,025; ● — 0,02; ▲ — 0,015; ○ — 0; 1 — нестабильная циркуляция; 2 — достаточная циркуляция; 3 — недостаточная циркуляция



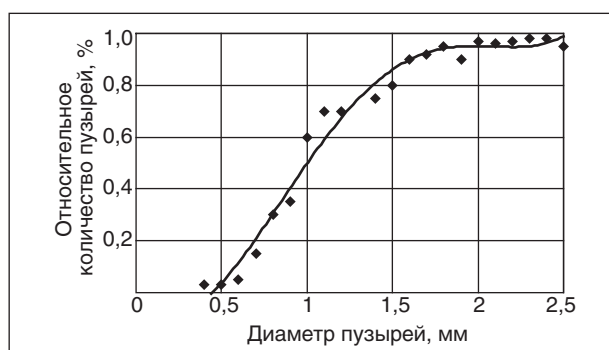


Рис. 2. Интегральное распределение размеров пузырей. Концентрация пузырей  $C_f = 0,02$  мл/л. Поверхностная скорость газа ПСГ — 2,6 см/с

менений в поверхностной скорости жидкости при отсутствии пенообразователя. Поверхностная скорость жидкости увеличивается с поверхностной скоростью газа только тогда, когда имеется пенообразователь. При концентрациях пенообразователя 0,010–0,015 мл/л, поверхностные скорости жидкости во всех трех стадиях почти одинаковы. Однако, когда концентрация пенообразователя увеличивается до 0,02 мл/л, поверхностная скорость жидкости в каждой отдельной стадии значительно изменяется. Особенно при поверхностной скорости газа 3 см/с, когда скорость циркуляции жидкости в верхней стадии гораздо больше, чем в нижней и средней стадиях. Это подтверждают более ранние наблюдения при экспериментах по определению газовых удержаний, где нестабильные условия работы имеют место в верхней стадии.

#### 4. Распределение размеров пузырей

Размер пузырей важен для поддержания высокого уровня газового удержания. Малые пузыри могут обеспечить высокое газовое удержание, так же как и большую удельную межфазовую поверхность и эффективные столкновения между пузырями и частицами. Поэтому важно

в гидродинамическом исследовании измерить размеры пузырей и их распределение.

Чтобы зафиксировать виды возрастающих пузырей в колонке диаметром 300 мм используется цифровая фотографическая технология. Для каждого из условий работы подсчитывается более 500 пузырей. Как и ожидалось, размер пузыря увеличивается с поверхностной скоростью газа, но падает с концентрацией пенообразователя. Пузыри в верхних стадиях немного больше, чем пузыри в более нижних стадиях. По сравнению с результатами в колонке диаметром 100 мм, размеры диаметра пузырей в колонке диаметром 300 мм немного больше, чем в колонке диаметром 100 мм. Такое различие происходит прежде всего из-за того, что гидравлический напор в колонке диаметром 300 мм немного больше, чем в колонке диаметром 100 мм.

Типичная кривая распределения размеров пузырей при работе колонки с поверхностной скоростью газа 2,6 см/с и 0,02 мл/л пенообразователя показана на рис. 2. Размеры пузырей колеблются от 0,4 до 2,4 мм. Можно заметить, что большинство размеров пузырей располагаются между 0,5 и 1,0 мм.

Полученные результаты показывают, что в колонке диаметром 300 мм могут быть достигнуты необходимые гидродинамические условия. Это подтверждает полученные ранее выводы, что неблагоприятная гидродинамика вдоль колонки диаметром 300 мм, особенно в верхних стадиях, может быть значительно улучшена при применении должным образом выбранных перегородки и воздушных распределителей, так же как при правильном выборе отношения длины вытяжной трубы к диаметру. Более того, это показывает, что рассматриваемая геометрия колонок диаметром 100 и 300 мм может использоваться как база для моделирования будущего размера сооружений промышленного применения.

## Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

### ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

## Влияние растворителя на эффективность действия композиционного деэмульгатора на основе полиалкилбензола

Ю. А. Ковальчук, Р. Ф. Хамидуллин, Н. Ю. Башкирцева,  
О. Ю. Сладовская, В. П. Нефёдов  
Казанский государственный технологический университет,  
ЗАО «Среднетоннажная химия», г. Нижнекамск

В настоящее время большинство нефтяных месторождений характеризуются высокой обводненностью добываемой продукции. По мере добычи нефти из пласта вода, поступающая из подстилающих водоносных горизонтов или из нагнетательных скважин, смешивается и добывается вместе с нефтью, образуя высоковязкие эмульсии. Перекачка таких эмульсий на достаточно большие расстояния приводит к резкому повышению гидравлических сопротивлений, снижает пропускную способность трубопроводов, повышая вероятность прорывов.

В настоящее время производится большое количество высокоэффективных реагентов, обладающих комплексом различных свойств и отличающихся условиями применения. На практике реагенты применяют с целью обезвоживания и обессоливания, изменения свойств эмульсий при транспортировании по промышленным коммуникациям, ингибирования коррозии и отложений АСПО.

Помимо основных функциональных свойств реагенты должны обладать оптимальной вязкостью, не образовывать осадка, во время хранения быть стабильными.

Наиболее подходящим растворителем для большинства реагентов являются спирты

алканового ряда (метилловый, изопропиловый, бутиловый) или ароматические углеводороды. Использование метанола в качестве растворителя позволяет добиться низкой температуры застывания реагентов.

В последние годы в состав композиций для подготовки высоковязких тяжелых нефтей в качестве одного из компонентов входит полиалкилбензолная смола (ПАБС). Использование метанола в композиционных деэмульгаторах, содержащих смесь полиалкилбензолов, приводит к расслоению товарной формы и, как следствие, снижает его эффективность.

Для композиционных реагентов на основе ПАБС и полимер-полиола либо уретанового олигомера подбирался соответствующий растворитель, который обеспечил бы необходимые эксплуатационные свойства деэмульгатора.

Были исследованы органические растворители, выпускаемые ОАО «Волгосинтез», которые находят применение в процессах, связанных с удалением АСПО. Характеристики растворителей приведены в табл. 1.

Для выявления состава был определен интерцепт рефракции растворителей ( $RI_1 = 1,0495$ ,  $RI_2 = 1,0505$ ). Полученные значения позволяют отнести их к ароматическому ряду [1]. В связи

Табл. 1. Характеристика органических растворителей

Показатель	Метанол	Марка «А»	Марка «Б»
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,7869	0,827	0,829
Показатель преломления $n_D^{20}$	–	1,463	1,465
Интерцепт рефракции	–	1,0495	1,0505
Фракционный состав, °С:			
н.к.	64,9	41,4	62,4
10		59,6	95,1
20		74,3	111,5
40		123,3	138,4
50		146,4	150,0
90		182,0	182,8
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	6	6	3

Табл. 2. Основные показатели композиционных реагентов

№ состава	Состав композиционных реагентов	Растворитель	Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость при 20°С, мм <sup>2</sup> /с	Температура застывания, °С
1	Полимер-полиол-ПАБС (70:30)	Марка «А»	0,948	26,98	-33
2	Полимер-полиол-ПАБС (70:30)	Марка «Б»	0,892	11,43	-39
3	Уретановый олигомер-ПАБС (60:40)	Марка «А»	0,950	25,67	-50
4	Уретановый олигомер-ПАБС (60:40)	Марка «Б»	0,898	11,34	-"
5	Полимер-полиол-ПАБС (70:30)	Метанол	0,965	10,28	-"
6	Полимер-полиол-ПАБС (80:20)	Метанол	0,955	8,45	-"
7	Уретановый олигомер-ПАБС (50:50)	Метанол	0,935	9,91	-"
8	Уретановый олигомер-ПАБС (60:40)	Метанол	0,934	10,83	-"

с этим можно предположить, что растворители должны быть совместимы с полиалкилбензолами. Применение подобных растворителей в товарных формах реагентов позволит изменить показатели их пожаровзрывоопасности и условия хранения, а также снизить воздействие на организм человека по сравнению с метанолом.

Были определены основные технологические характеристики композиционных составов с метанолом и с предлагаемыми растворителями. Содержание активной части в товарной форме реагентов составляет 50% мас. Результаты представлены в табл. 2.

Составы на основе растворителей марок «А» и «Б» остаются стабильными и их свойства сохраняются в течение длительного времени. Составы, содержащие метанол, расслаиваются в течение 2–3 месяцев, при перемешивании однородность составов не восстанавливается.

Для сравнительной проверки работы реагентов с различными растворителями был проведен комплекс исследований реагентов на нефтяной эмульсии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть».

Лабораторные исследования деэмульгирующей эффективности композиционных реагентов проводились в условиях, максимально приближенных к реальным условиям предварительной подготовки нефти в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», на естественной водонефтяной эмульсии ТПП «Жирновскнефтегаз». Нефть, отобранная с промежуточного узла пункта СП-3, имела следующие показатели: плотность 0,893 г/см<sup>3</sup>, обводненность 26% об., кинематическая вязкость 43,51 мм<sup>2</sup>/с, температура застывания -41°С. Дозировка реагента составила 80 г/т, температура процесса деэмульгирования 40°С. Исследования проводили по стандартной методике «бутылочной пробы». Деэмульгирующую эффективность определяли как отношение выделившегося количества воды за определенный промежуток времени к исходному объему воды в нефти. Результаты процесса деэмульгирования представлены на рис. 1.

В результате исследования эффективности действия реагентов на нефтяной эмульсии месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть» было установлено, что

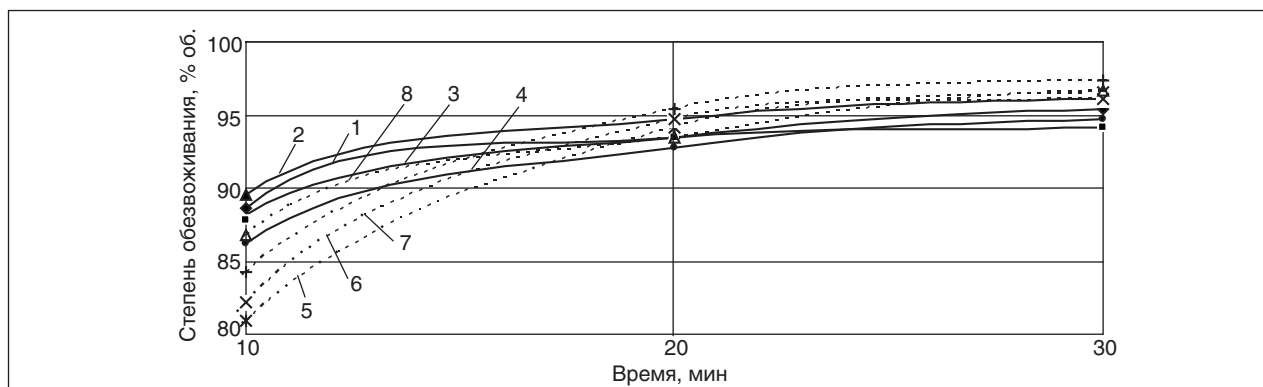


Рис. 1. Деэмульгирующая способность реагентов на нефтяной эмульсии СП-3 (цифры на кривых означают номера составов)

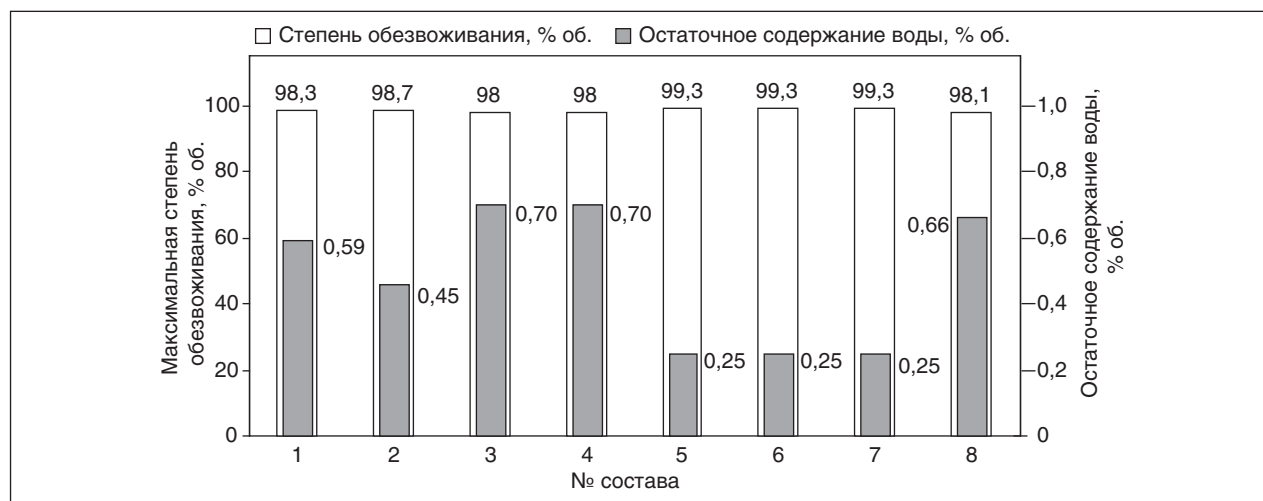


Рис. 2. Эффективность реагентов на нефтяной эмульсии СП-3

составы 1 и 2, имеющие одинаковую активную часть, но отличающиеся растворителями, в первые 10 мин отстаивания по динамике не уступают составам на метанольной основе. Степень обезвоживания составов на основе полимер-полиола с органическими растворителями марок «А» и «Б» составила 86,6% и 89,5%, соответственно, хотя этот же состав, но в метанольной форме разрушил нефтяную эмульсию только на 80,9%.

Эффективность деэмульгатора также принято определять по показателю остаточного содержания воды, которое является основным критерием, характеризующим качество подготовленной нефти. Для всех образцов нефтяных эмульсий по завершении процесса отстаивания было определено остаточное содержание воды. По результатам исследования можно отметить, что все рассматриваемые составы показывают близкие значения по остаточному содержанию воды (рис. 2).

Одним из важных параметров, влияющих на эффективность разрушения эмульсий, является вязкость нефти. От величины вязкости нефти в значительной степени зависит дебит скважин, срок эксплуатации залежи, полнота выработки запасов нефти, условия транспорта и подготовки нефти. Введение ПАВ, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, позволяет влиять на величину вязкости нефтяной эмульсии.

Поэтому одним из критериев оценки эффективности реагентов можно считать показатель снижения вязкости эмульсии, позволяющий прогнозировать снижение давления и гидравлических потерь в трубопроводах, и, как следствие, повышение пропускной способ-

ности и уменьшение удельных энергетических затрат.

С целью изучения реологических параметров нефтяной эмульсии месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть» были проведены исследования композиционных составов, содержащих полимер-полиол или уретановый олигомер. Изменение реологических свойств определяли на ротационном вискозиметре типа «VISCO STAR-L» (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при введении реагентов с различными растворителями вязкость нефти снижается по-разному. При введении составов 5–8, содержащих метанол, вязкость эмульсии снижается незначительно. Наименьшая вязкость нефтяной системы достигается в присутствии состава 1: вязкость снижается в 2 раза во всем диапазоне скоростей сдвига. По полученным результатам можно отметить, что все составы на основе органических растворителей приводят к снижению динамической вязкости, что говорит о разрушении структурных элементов в нефтяной эмульсии. Очевидно, растворители марок «А» и «Б», обладающие диспергирующим действием по отношению к АСПО, позволяют улучшить свойства композиционных реагентов на основе полимер-полиолов или уретановых олигомеров при воздействии на нефтяную дисперсную систему тяжелых нефтей и их эмульсий.

В целом по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- одним из решений проблемы улучшения эксплуатационных свойств композиционных реагентов на основе полимер-полиолов или уретановых олигомеров является применение органического растворителя марки «А», который от-

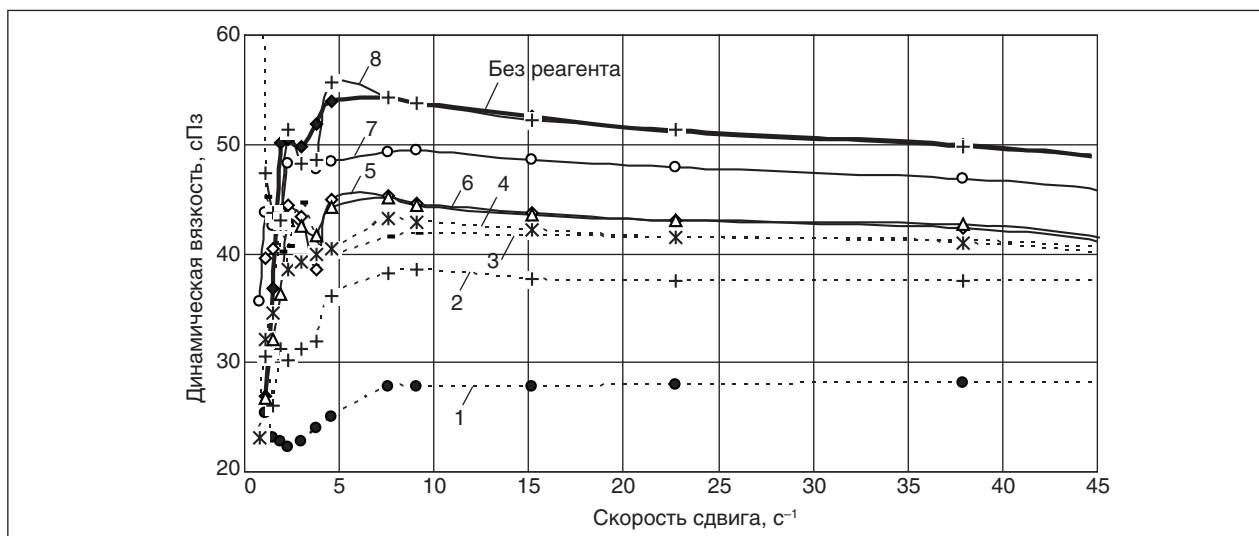


Рис. 3. Изменение динамической вязкости нефтяной эмульсии в зависимости от типа реагента и скорости сдвига (цифры на кривых означают номера составов)

вечает основным требованиям, предъявляемым к реагентам нефтепромысловой химии: низкой вязкости и температуре застывания, стабильности товарной формы;

- применение органического растворителя в композиционных составах на основе ПАБС по сравнению с традиционным метанолом сохраняет деэмульгирующую эффективность композиционных составов и положительно влияет на процесс подготовки нефти;

- применение комплексных реагентов на основе органического растворителя марки «А» позволяет улучшить вязкостно-температурные свойства нефтяных эмульсий;

- комплексом исследований было выявлено, что среди ряда рассматриваемых композиционных составов наибольшую эффективность в процессе внутритрубной деэмульсации показывает состав 1 на основе полимер-полиола в сочетании с ПАБС.

#### Литература

1. Павлова С. Н. Новые нефти восточных районов СССР. — М.: Недра, 1967. — 670 с.
2. Баратов А. Н., Корольченко А. Я. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. — М.: Химия, 1990. — С. 479.
3. Рыбак М. С. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: ГНТИНГТЛ, 1962. — 888 с.

## Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

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

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

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

## Трансалкилирование толуола *m*-ксилолом

Альфонсо Ромеро дела Торре, В. А. Любименко,  
И. М. Колесников, М. И. Левинбук, С. Н. Алхимов  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В промышленности в качестве исходного сырья для производства терефталевой кислоты используют *n*-ксилол [1, 2]. *n*-Ксилол производят каталитическим алкилированием толуола метанолом, хлористым метилом, диметилловым эфиром или дисмутацией толуола [3, 4]. В процессе алкилирования или дисмутации получают смесь *o*-, *n*- и *m*-ксилолов. Эту же смесь получают из ароматических узких фракций прямогонного бензина, бензина-риформата [5, 6] или (редко) бензина крекинга. *Орто*- и *мета*-ксилолы не находят широкого применения в промышленности и они должны перерабатываться в *n*-ксилол или триметилбензолы.

Целью настоящей работы является представление закономерностей по трансалкилированию толуола *m*-ксилолом в присутствии цеолит-алюмосиликатного катализатора EMCAT-100.

Для экспериментов использовали *m*-ксилолы и толуол, которые имели следующие физико-химические свойства:  $M_{\text{м-кx}} = 106,17$ ;  $\rho_4^{20} = 0,864$ ;  $t_{\text{кип}} = 139,1^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4972$ ;  $M_{\text{тол}} = 92,14$ ;  $\rho_4^{20} = 0,867$ ;  $t_{\text{кип}} = 110,6^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4969$ .

Катализатор EMCAT-100 имеет следующий химический состав, % мас.:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 43$ ,  $\text{SiO}_2 - 51$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 0,6$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,04$ ; цеолит – 10. Текстура: насыпная плотность –  $620 \text{ кг/м}^3$ ,  $S_{\text{уд}} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $r_{\text{эф}} = 40 \text{ \AA}$ .

Процесс трансалкилирования толуола *m*-ксилолом проводили на проточной установке при атмосферном давлении с неподвижным слоем шарикового катализатора.

Анализ риформата осуществляли хроматографически.

Опыты проводили при температурах  $450$  и  $475^\circ\text{C}$  и объемной скорости подачи смеси толуола с *m*-ксилолом  $1,5 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{ч}$ .

Опытные данные по превращению смеси толуола и *m*-ксилола приведены в таблице. Следует отметить, что при сравнении особенностей в изменении состава реакционных смесей при превращении смесей толуол + *m*-ксилол необходимо учитывать сложную взаимосвязь между протекающими процессами в этой системе (дисмутация, трансалкилирование, изомеризация, деалкилирование, диспропорционирование с образованием углеродистых отложений).

Степень участия в этих процессах тех или иных соединений будет определяться как их концентрацией, так и их реакционной способностью. Кроме того, определенное влияние на скорость отдельных реакций будет оказывать изменение распределения активных центров на поверхности катализатора по их акцепторной силе вследствие отложения кокса в полостях цеолитного компонента катализатора. С этим можно связать отсутствие прямой зависимости между составом исходных смесей толуол + *m*-ксилол (80/20, 85/15, 90/10, 80/20, 95/5) и содержанием *m*-ксилола во фракциях  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , полученных при  $450^\circ\text{C}$  (таблица). Например, после первых 30 мин процент *m*-ксилола в соответствующих опытах составлял 62,8; 66,3; 73,6 и 67,7%.

Несмотря на сложность количественной оценки реакций, протекающих в смеси толуол + *m*-ксилол, отметим некоторые характерные особенности наблюдаемых изменений. Как и в случае превращения индивидуальных углеводородов, в опытах со всеми изученными смесями наблюдается снижение конверсии исходных соединений во времени, что обусловлено зауглеживанием катализатора.

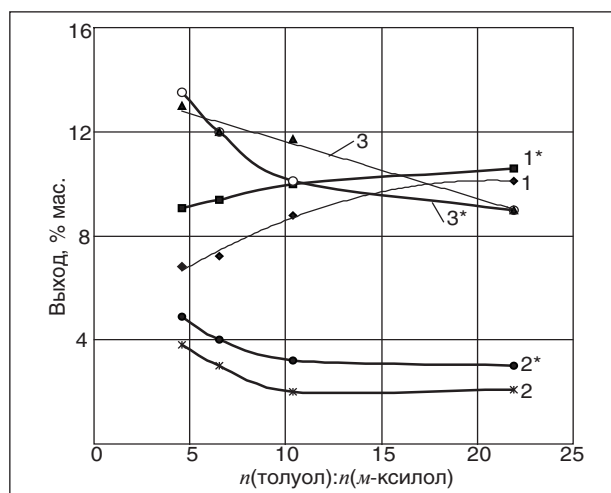
Можно также отметить изменение содержания изомеров ксилолов при варьировании отношения толуол/*m*-ксилол. В опытах, проведенных при  $450^\circ\text{C}$  (таблица), суммарное содержание ксилольной фракции возрастает с 13,3 до 20,7% мол. при увеличении концентрации *m*-ксилола в исходной смеси от 5 до 20% мол. Видно, что для более концентрированных, по *m*-ксилолу, смесей разность между приведенными значениями становится меньше.

Максимальное содержание *m*-ксилола во фракциях  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , образующихся в результате превращения смесей толуол + *m*-ксилол, достигает 73,6% мол. Следует отметить общую тенденцию изменения соотношения изомеров  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , наблюдаемую в ходе опытов как при  $450$  (таблица), так и при  $475^\circ\text{C}$ . Она заключается в том, что содержание в смеси продуктов со временем непрерывной работы катализатора снижается, что указывает на достаточно быструю потерю катализатором изомеризирующей активности вследствие накопления на катализаторе кокса.



**Влияние мольного отношения толуола к *m*-ксилолу и времени непрерывной работы катализатора ЕМСАТ-100 на выход продуктов реакции при  $t = 450^\circ\text{C}$  и  $v = 1,5 \text{ см}^3 / \text{см}^3 \cdot \text{ч}$**

$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} / n_{\text{m-C}_8\text{H}_{10}}$	Содержание <i>m</i> -ксилола в смеси, % мол.	Время, мин	Выход бензола, % мол.	Выход толуола, % мол.	Выход этилбензола, % мол.	Выход ксилолов, % мол.			Триметилбензолы, % мол.			Другие $\text{C}_9\text{H}_{12}$
						пара	мета	орто	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-	
4,61	20	30	6,8	70,0	0,3	3,8	13,0	3,9	0,2	1,4	0,3	0,3
		60	4,9	72,7	0,2	3,1	14,1	3,3	0,1	1,2	0,2	0,2
		90	4,4	73,2	0,2	2,9	15,0	3,0	0,1	1,1	0,1	0
6,53	15	30	7,2	73,1	0,2	3,0	12,0	3,1	0,1	0,8	0,2	0,3
		60	5,5	75,6	0,2	2,5	12,6	2,6	0,1	0,6	0,2	0,1
		90	5,1	75,9	0,2	2,4	13,2	2,5	0,1	0,4	0,2	0
10,37	10	30	8,8	74,1	0,2	2,0	11,7	2,2	0,1	0,5	0,2	0,2
		60	6,7	77,7	0,1	1,0	12,5	1,1	0,1	0,5	0,2	0,1
		90	5,6	79,7	0,1	0,5	12,7	0,6	0,1	0,4	0,2	0,0
21,89	5	30	10,1	75,8	0,2	2,1	9,0	2,2	0,1	0,3	0,1	0,1
		60	8,6	78,5	0,1	1,4	9,4	1,5	0,1	0,3	0,1	0,1
		90	8,0	79,8	0,1	0,9	9,7	1,0	0,1	0,3	0,1	0



**Влияние мольного отношения  $\gamma = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} / n_{\text{m-C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}$  на выход при  $\tau = 30$  мин: 1 — бензола при  $450^\circ\text{C}$ ; 2 — *n*-ксилола при  $450^\circ\text{C}$ ; 3 — *m*-ксилола при  $450^\circ\text{C}$ ; 1\* — бензола при  $475^\circ\text{C}$ ; 2\* — *n*-ксилола при  $475^\circ\text{C}$ ; 3\* — *m*-ксилола при  $475^\circ\text{C}$**

Для анализа влияния мольного отношения толуола к *m*-ксилолу на выход бензола, *n*- и

*m*-ксилолов построен график, приведенный на рисунке.

Из рисунка четко видно, что с повышением мольного отношения толуола к *m*-ксилолу от 4,61 до 10,37 выход бензола при  $t = 450^\circ\text{C}$  возрастает почти в 1,3, а при дальнейшем росте мольного отношения толуола к *m*-ксилолу от 10,37 до 21,89 выход бензола повышается в 1,15 раза (кривая 1). При  $t = 475^\circ\text{C}$  выход бензола с ростом мольного отношения толуола к *m*-ксилолу от 4,61 до 21,89 возрастает в 1,17 раза (кривая 1\*). С повышением температуры от 450 до  $475^\circ\text{C}$  выход бензола при  $\gamma = 4,61$  увеличивается в 1,33 раза, а затем при  $\gamma = 21,89$  — в 1,13 раза, что также следует из таблицы и рисунка. Следовательно, с повышением мольного отношения толуола к *m*-ксилолу и с повышением температуры в слое катализатора растет доля процесса дисмутации толуола в бензол, а выходы *m*- и *n*-ксилолов снижаются. Доля процесса изомеризации *m*-ксилола в *o*- и *n*-ксилолы снижается с повышением мольного отношения, что следует из опытных данных, приведенных в таблице.

Из приведенных данных следует, что выходы *m*- и *n*-ксилолов возрастают с повышением мольного отношения толуола к *m*-ксилолу.

*Литература*

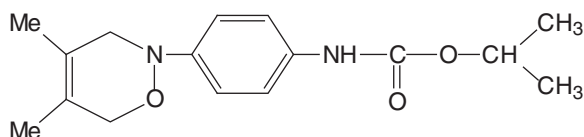
1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1981. — 608 с.
2. Гольдштейн Н. Р. Химическая переработка нефти. — М.: ИЛ, 1952. — 399 с.
3. Колесников И. М. Катализ на минералах из группы ортосиликатов. Дисс. на соиск. уч. степ. д. х. н. — М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1966. — 244 с.
4. Roldan R., Romero et al. J. Transformation of mixtures of benzene and xylene into toluene by transalkylation on zeolites // Appl. Catalysis. — 2004. — V. 266. — P. 203–210.
5. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. — М.: Химия, 1985. — 224 с.
6. Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов. — М.: Химия, 1973. — 152 с.

## Синтез и испытание новых ингибиторов кислотной коррозии

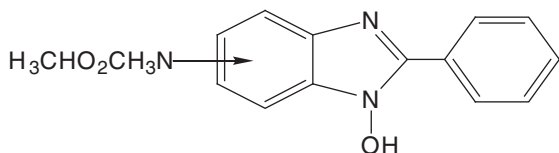
Е. А. Пичугина, А. В. Великородов, Н. М. Алыков  
Астраханский государственный университет

Задачей данного исследования является синтез и испытание новых соединений, производных N-арилкарбаматов, обеспечивающих эффективную защиту от азотнокислой коррозии, особенно в среде разбавленной азотной кислоты, и коррозии стали в нефтедобывающей и нефтехимической промышленности. Формулы и названия соединений, ингибирующие свойства которых изучены в данной работе, приведены ниже.

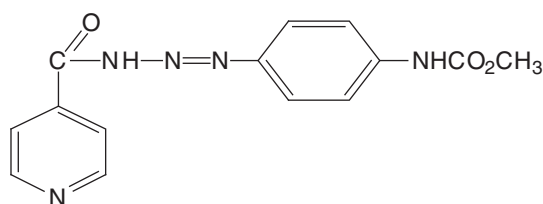
1. 4,5-Диметил-2-(*n*-изопропилоксикарбониламино)фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазин



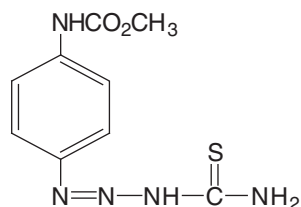
2. 1-Гидрокси-2-фенил-5(6)-метоксикарбоксамидобензимидазол-3-оксид



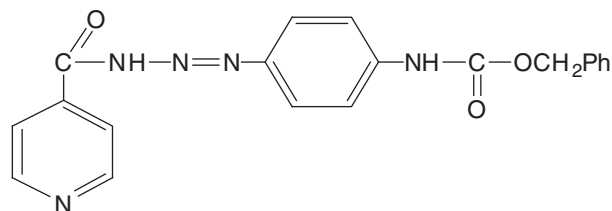
3. Метил-N-[4-(3-изоникотиноил-1-триазенил)фенил]карбамат



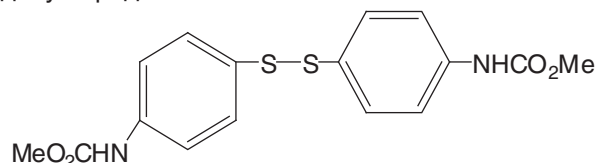
4. О-Метил-N-[4-(3-аминокарбонил)-1-триазенил]фенилкарбаматиоат



5. Бензил-N-[4-(3-изоникотиноил-1-триазенил)фенил]карбамат



6. 4,4'-Диметоксикарбониламинодифенил-дисульфид



### Способы получения ингибиторов

**Соединение 1.** К раствору 3,3 г (16 ммоль) изопропил-N-(*n*-нитрозофенил)карбамата в 30 мл дихлорметана прибавляют 1,8 мл (16 ммоль) свежеперегнанного 2,3-диметилбутадиена-1,3. Смесь выдерживают при 25°C до образования осадка. Продукт отделяют, промывают 10 мл диэтилового эфира и дважды кристаллизуют из этанола. Выход 1,2-оксазина **1** – 2,9 г (65%) в виде бесцветных кристаллов; температура плавления — 171°C (из этанола); ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3360 (NH), 1710 (C=O), 1610, 1540 (C=C, C-C<sub>аром</sub>). Коэффициент удержания вещества сорбентом,  $R_f^s = 0,32$  (сорбент Silufol UV-254, система растворителей: диэтиловый эфир – гексан, 2:1).

**Соединение 2.** К раствору 0,83 г (5,2 ммоль) хлорангирида фенилгидроксамовой кислоты в 20 мл абсолютного диэтилового эфира при энергичном перемешивании и при температуре –5°C прибавляют 0,5 г триэтиламина в 10 мл абсолютного диэтилового эфира. Через 10 мин раствор быстро отфильтровывают от осадка гидрохлорида триэтиламина и по каплям при охлаждении до 0...–1°C прибавляют к раствору 0,9 г (5 ммоль) метил-N-(*n*-нитрозофенил)карбамата в 20 мл метилхлорида. Через 48 ч осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 15 мл диэтилового эфира и очищают растворением в 5%-ном водном растворе NaOH и пропусканием CO<sub>2</sub> до слабокислой реакции среды. Получают 1,36 г (68%) соединения **2** в виде белого порошка с температурой плавления 232 °C (с разложе-

нием). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 (NH, OH), 1730 (C=O), 1635 (C=N), 1625–1565 (C–C<sub>аром</sub>), 1250 (N→O).

**Соединение 3.** Смесь 1,8 г (0,01 моль) метил-N-(*n*-нитрозофенил)карбамата, 1,37 г (0,01 моль) гидразида изоникотиновой кислоты в 20 мл этанола кипятят 3 ч, охлаждают, кристаллы отделяют, промывают диэтиловым эфиром (10 мл) и кристаллизуют дважды из этанола. Получают 2,4 г (79%) соединения **3** в виде кристаллов светло-желтого цвета с температурой плавления 220°C. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3345 (NH), 1715, 1690 (C=O), 1575 (N=N), 1610, 1555–1525 (C–C<sub>аром</sub>).  $R_f = 0,13$  (сорбент Silufol UV-254, система растворителей: диэтиловый эфир – хлороформ, 1:1).

**Соединение 4.** Смесь эквимольных количеств 1,8 г (0,01 моль) метил-N-(*n*-нитрозофенил)карбамата, гидрохлорида тиосемикарбазида и ацетата натрия в 20 мл этанола кипятят 1,5 ч, охлаждают, выпавший осадок отделяют, промывают на фильтре 5 мл диэтилового эфира, 10 мл воды, сушат на воздухе и кристаллизуют из этанола. Выход соединения **4** — 2,3 г (91%); температура плавления 231°C; ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3320 (NH), 1710 (C=O), 1600, 1545 (C–C<sub>аром</sub>), 1580 (N=N), 1410 (C=S).

**Соединение 5.** Смесь 2,56 г (0,01 моль) бензил-N-(*n*-нитрозофенил)карбамата, 1,37 г (0,01 моль) гидразида изоникотиновой кислоты в 20 мл этанола кипятят 3 ч, охлаждают, кристаллы отделяют, промывают диэтиловым эфиром (10 мл) и кристаллизуют дважды из этанола. Выход соединения **5** — 3,1 г (82%) в виде кристаллов светло-желтого цвета; температура плавления 228°C (из этанола). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3305 (NH), 1715, 1690 (C=O), 1595, 1525 (C–C<sub>аром</sub>), 1577 (N=N).  $R_f = 0,5$  (сорбент Silufol UV-254, система растворителей: диэтиловый эфир – хлороформ, 1:1).

**Соединение 6.** К раствору 12,5 г (0,1 моль) 2-тиоанилина в 46 мл безводного пиридина добавляют по каплям в течение 1,5 ч при охлажде-

нии и перемешивании 7,7 мл (0,1 моль) метил-хлорформиата. Реакционную смесь перемешивают при охлаждении еще 0,5 ч, выдерживают при комнатной температуре 13 ч, выливают на лед и осторожно подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислотной реакции (по Конго). Раствор обрабатывают этилацетатом (4×50 мл), органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия (100 мл), водой (2×50 мл) и сушат сульфатом магния. Растворитель удаляют на ротормном испарителе. К остатку добавляют 100 мл диэтилового эфира и оставляют на 24 ч в холодильнике для кристаллизации. Кристаллический продукт отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл диэтилового эфира и кристаллизуют из метанола. Получают 16 г (45%) соединения **6** в виде бесцветных кристаллов, температура плавления 119–122°C. ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3380 (NH), 1740, 1700 (C=O), 1620, 1580 (C–C<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (химический сдвиг протона), м.д.: 9,15 с (2H, 2NH), 7,54 д (2H<sub>аром</sub>, константа спин-спинового взаимодействия (J) 8 Гц), 7,30 м (4H<sub>аром</sub>), 7,21 т (2H<sub>аром</sub>, константа спин-спинового взаимодействия (J) 8 Гц), 3,65 с (6H, 2NHCO<sub>2</sub>Me).

Результаты элементарного анализа соединений 1–6 приведены в табл. 1.

#### Испытание ингибирующего действия соединений 1–6

Испытание защитного действия предлагаемых ингибиторов проводили в лабораторных условиях с использованием пластин из нелегированной стали марки Ст-3 размером 30×10×5 мм. Пластины помещали в 5%-ную азотную кислоту, в которую добавляли один из ингибиторов из расчета обеспечения суммарной концентрации ингибитора 0,2% мас. Для сравнения были проведены испытания составов, представленных в [1, 2]. Пластины выдерживали в полученном составе в течение 48 ч при температуре 20°C. Через 48 ч пластины вынимали из раствора,

Табл. 1. Результаты элементарного анализа

Номер соединения	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %*		
	C	H	N		C	H	N
1	65,94	7,62	9,28	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,21	7,59	9,66
2	45,48	3,06	10,94	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45,11	3,26	10,53
3	56,02	4,05	23,10	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	56,19	4,35	27,67
4	42,37	4,25	27,59	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	42,69	4,35	27,67
5	63,85	4,71	18,37	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	64,00	4,56	18,76
6	52,51	4,27	7,38	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	52,75	4,40	7,69

\* Вычислено для соответствующей брутто – формулы.

Табл. 2. Сравнение ингибирующих свойств исследуемых соединений

Ингибитор	Содержание в изучаемой системе, %	$m$ , г	$m_1$ , г	$S$ , м <sup>2</sup>	$\alpha$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
Соединение 1 + азотная кислота	0,2 5,0	5,71	5,34	10 <sup>-3</sup>	7,70
Соединение 2 + азотная кислота	0,2 5,0	5,73	5,32	10 <sup>-3</sup>	8,54
Соединение 3 + азотная кислота	0,2 5,0	5,57	5,16	10 <sup>-3</sup>	8,54
Соединение 4 + азотная кислота	0,2 5,0	5,62	5,59	10 <sup>-3</sup>	0,625
Соединение 5 + азотная кислота	0,2 5,0	5,68	5,36	10 <sup>-3</sup>	6,67
Соединение 6 + азотная кислота	0,2 5,0	5,59	5,21	10 <sup>-3</sup>	7,92
Ингибитор кислотной коррозии «Додиген»	0,2	5,46	5,20	10 <sup>-3</sup>	5,42
+ азотная кислота	5,0				
Азотная кислота	5,0	5,78	5,24	10 <sup>-3</sup>	11,25

промывали водой, затем три раза споласкивали ацетоном и на фильтровальной бумаге сушили в сушильном шкафу при температуре (100+5)°С в течение 20 мин. Затем пластины охлаждали в эксикаторе и взвешивали с точностью до четвертого знака после запятой. По результатам испытаний производили расчет скорости коррозии. Удельную скорость коррозии стали  $\alpha$ , в (г/м<sup>2</sup>·ч), вычисляли по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_1}{S \cdot 48},$$

где  $m$  — масса пластины до начала испытания, г;  $m_1$  — масса пластины после испытания, г;  $S$  — площадь поверхности пластины, м<sup>2</sup>.

В качестве результата измерений принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало значения допустимого расхождения, равного 0,04 г/м<sup>2</sup>·ч.

Сравнение ингибирующих свойств изучаемых систем приведено в табл. 2.

Как видно из табл. 2, из соединений 1–6 наибольшей эффективностью как ИКК обладает соединение 4.

*Литература*

1. Патент №2147626, РФ.
2. Патент №2147625, РФ.

**Вниманию специалистов!**

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

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

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

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

## Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, М. Е. Макаров, С. Е. Шуляка,  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Один из наиболее перспективных путей получения кислородсодержащих производных ароматических соединений – это жидкофазное каталитическое окисление соответствующих углеводородов в присутствии или в отсутствие органических растворителей. Известно, что использование в качестве катализаторов окисления соединений металлов переменной валентности часто приводит не только к ускорению реакции, но и к изменению ее селективности, в частности, применяя достаточно близкие по своей каталитической активности кобальт и марганец, можно получить в первом случае в основном кетоны, а во втором — карбоновые кислоты.

Установлено, что окисление этилбензола (ЭБ) в присутствии марганцевого катализатора — это цепной процесс с квадратичным обрывом цепи [1]. Стадией инициирования цепного процесса в этом случае является взаимодействие трехвалентного иона марганца с кетоном, то есть с ацетофеноном (АФ) (а не распад гидропероксида этилбензола (ГПЭБ)), которое сопровождается образованием радикала. Наблюдаемое снижение активности катализатора в ходе эксперимента связано с его взаимодействием с продуктами реакции, приводящим как к обратному, так и необратимому его отравлению [1].

Окисление этилбензола возможно и в присутствии кобальтового катализатора. В этом случае инициирование процесса по реакции трёхвалентной формы кобальта и ацетофенона невозможно, поскольку ее скорость намного ниже, чем скорость взаимодействия марганца (III) с АФ [2]. В то же время  $\text{Co}^{+3}$  быстро реагирует с метилфенилкарбинолом (МФК). По аналогии с окислением ЭБ в присутствии марганца можно предположить, что образование радикала происходит при распаде комплекса  $\text{Co}^{+3}$ -МФК. Эта реакция и должна являться реакцией инициирования окисления ЭБ в присутствии соединений кобальта.

Цель данной работы состояла в том, что, выбрав модельный углеводород (этилбензол [3]) с изученной кинетикой элементарных стадий некаталитического окисления, можно установить набор и последовательность элементарных ста-

дий процесса окисления в присутствии индивидуального катализатора и на основании схемы промежуточных стадий получить адекватное кинетическое описание превращений исходного вещества и продуктов окисления. Полученные результаты позволят определить роль кобальта в осуществлении отдельных стадий процесса и прогнозировать влияние катализатора на скорость реакции окисления и состав продуктов.

На этом основании можно также сопоставить механизм катализа ионами кобальта и марганца.

Этилбензол окисляли в кинетической области кислородом воздуха в реакторе периодического действия в присутствии стеарата кобальта.

Схема лабораторной установки для окисления этилбензола при атмосферном давлении приведена на рис. 1. В качестве реактора использовался сосуд цилиндрической формы с рабочим объемом 80–120 мл, снабженный турбинной мешалкой, барботёром, пробоотборником и контактным термометром. Число оборотов турбинной мешалки, приводимой в движение электромотором, регулировали изменением напряжения на ЛАТРе.

Обогрев реактора осуществлялся с помощью нихромовой спиральной обмотки. Необходимую температуру в реакторе поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  системой «контактный термометр – электронное реле».

Для удаления из реакционной массы образующейся воды реактор был снабжен делительной головкой (или флегмоуловителем), к которой присоединялся обратный холодильник.

После сборки установки и подачи воды в обратный холодильник флегмоуловитель заполняли заранее измеренным количеством воды. Затем в реактор загружали точную навеску катализатора и определенное количество этилбензола (или смеси этилбензола с жидкими продуктами окисления). Включали мешалку, а также подачу инертного газа для продувки и обогрев реактора. По достижении заданной температуры отключали подачу инертного газа в реактор и начинали подавать газ-окислитель.



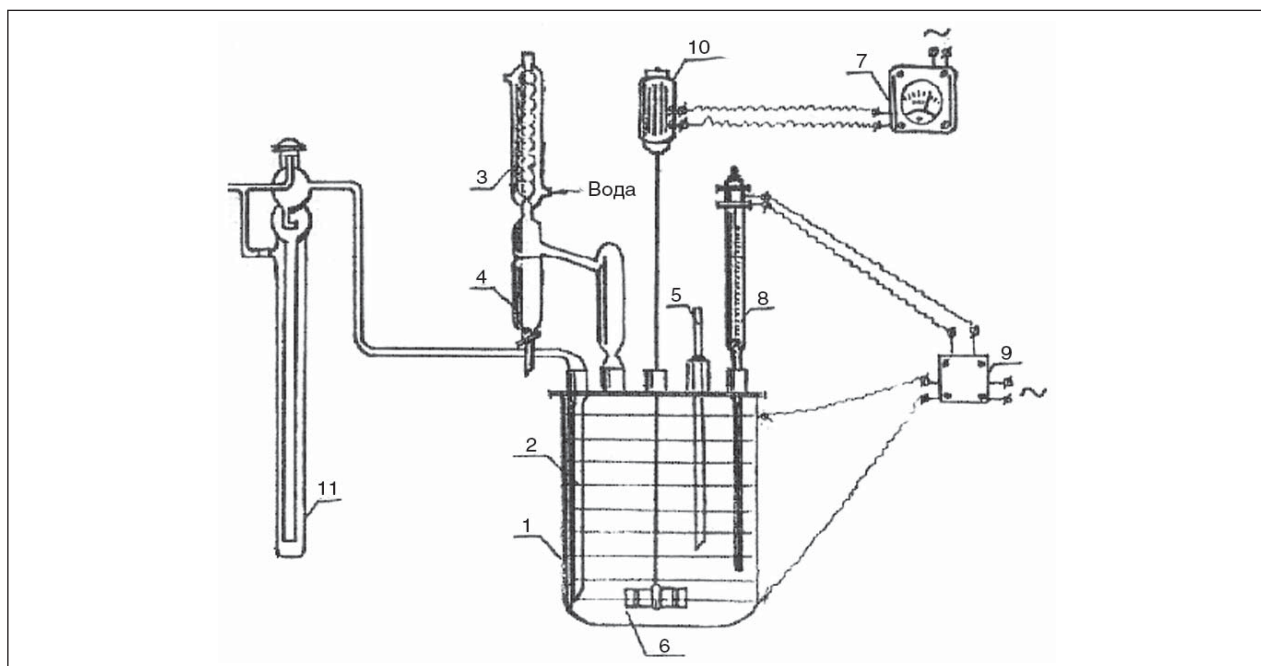


Рис. 1. Схема лабораторной установки для жидкофазного каталитического окисления этилбензола при атмосферном давлении: 1 — реактор; 2 — барботер; 3 — обратный холодильник; 4 — делительная головка; 5 — пробоотборник; 6 — турбинная мешалка; 7 — ЛАТР; 8 — контактный термометр; 9 — электронное реле; 10 — электромотор; 11 — реометр

Расход газа-окислителя контролировали с помощью реометра 11.

По ходу реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы оксидата, в которых анализировали все основные компоненты реакционной смеси.

После окончания реакции последовательно выключали подачу газа-окислителя, обогрели мешалку. Остывшую реакционную массу выгружали из реактора, а установку тщательно промывали хромпиком, раствором соды, дистиллированной водой и сушили.

За начало эксперимента принимали момент подачи газа-окислителя в реактор, в котором находился раствор окисляемого углеводорода с катализатором, нагретый до соответствующей температуры. За начальную скорость окисления ЭБ принималась скорость расходования ЭБ после завершения индукционного периода, чему соответствовало фиксируемое визуальное окрашивание раствора в интенсивно-зеленый цвет (переход кобальта в трехвалентную форму). Начальная скорость расходования ЭБ измерялась методом графического дифференцирования.

Концентрации АФ (ацетофенона) и МФК (метилфенилкарбинола), образующиеся в результате окисления, определяли хроматографическим методом. Концентрации ГП ЭБ (гидропероксида этилбензола) и БК (бензойной кислоты)

определяли методом титрования. Концентрации валентных форм кобальтового катализатора анализировались спектрофотометрическим методом.

Ниже представлены реагенты, которые использовались для проведения эксперимента.

Этилбензол марки «ч» очищали от следов пероксидных соединений пропусканием его через колонку, заполненную оксидом алюминия, с последующей перегонкой в атмосфере аргона. Использовалась фракция, кипящая при температуре 134,5–135,5 °С. Очищенный этилбензол хранили в банках темного стекла.

Стеарат кобальта  $\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  (молекулярный вес 624,9). Использовали готовый продукт марки «ч. д. а.».

Метилфенилкарбинол. Использовали готовый продукт со степенью чистоты 98% марки «ч» фирмы Acros Organics, Бельгия.

Октанол применяли в качестве внутреннего стандарта в хроматографическом анализе.

Изопропиловый спирт применяли в хроматографическом анализе.

В кинетической области протекания реакции окисления был составлен материальный баланс для опыта с кобальтовым катализатором с концентрацией 0,0075 моль/л (табл. 1).

Сравним материальные балансы процесса окисления ЭБ (этилбензола) в присутствии

Табл. 1. Материальный баланс окисления ЭБ в присутствии кобальтового катализатора при  $t = 120^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CoSt}_2]_0 = 0,0075$  моль/л

Время, мин	$C_{\text{ЭБ}}$ , моль/л	$C_{\text{АФ}}$ , моль/л	$C_{\text{МФК}}$ , моль/л
0	8,17	0,00	0,00
30	7,37	0,44	0,33
60	6,59	1,00	0,57
90	5,89	1,54	0,71
120	5,28	2,10	0,77
180	4,26	3,10	0,80

Табл. 2. Материальный баланс окисления ЭБ в присутствии марганцевого катализатора ( $t = 120^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MnSt}_2]_0 = 0,0075$  моль/л)

Время, мин	$C_{\text{ЭБ}}$ , моль/л	$C_{\text{АФ}}$ , моль/л	$C_{\text{МФК}}$ , моль/л	$C_{\text{БК}}$ , моль/л
0	8,17	0	0	0
30	7,37	0,37	0,41	0,02
60	6,59	0,96	0,55	0,07
90	6,00	1,34	0,56	0,27
120	5,82	1,52	0,53	0,3
180	5,43	1,84	0,44	0,46

кобальтового и марганцевого катализаторов (табл. 2).

Сравнение материальных балансов показывает, что в присутствии кобальтового катализатора скорость окисления углеводорода выше, чем при окислении в присутствии марганца. В результате окисления этилбензола в присутствии кобальтового катализатора получают смесь продуктов преимущественно с большим содержанием ацетофенона, чем в присутствии марганцевого катализатора.

Для сравнения результатов расчета и эксперимента в работе были проведены эксперименты на воспроизводимость результатов (табл. 3). На рис. 2–3 приведены графики опытов с концентрацией стеарата кобальта 0,0016 моль/л (1) и 0,00161 моль/л (2) на воспроизводимость.

Экспериментальные данные удовлетворительно укладываются в погрешность методики эксперимента, что позволяет говорить о его воспроизводимости.

Табл. 3. Экспериментальные и расчетные данные для опыта (температура  $120^\circ\text{C}$ , время 120 мин)

Время, мин	Эксперимент			Расчет		
	ЭБ, моль/л	АФ, моль/л	МФК, моль/л	ЭБ, моль/л	АФ, моль/л	МФК, моль/л
Масса $\text{CoSt}_2$ 0,0994 г						
0	8,17	0	0	8,17	0	0
2	8,1556	0,00641	0,006	8,15921	0,006411	0,006
5	8,1256	0,021	0,02	8,13074	0,02079	0,0204
10	8,0634	0,051	0,049	8,0718	0,051	0,0491
20	7,932	0,1194	0,11	7,9431	0,119366	0,1095
30	7,8002	0,192	0,1676	7,8132	0,19136	0,1674
40	7,67335	0,265	0,2216	7,6854	0,2652	0,2213
50	7,5475	0,3402	0,2714	7,5598	0,3406	0,2715
60	7,4365	0,41685	0,3032	7,43657	0,4173	0,318
70	7,335	0,495	0,32024	7,31557	0,49511	0,3613
90	7,095	0,654	0,4	7,08021	0,6534	0,4384
120	6,724	0,8956	0,53354	6,7431	0,8956	0,533
Масса $\text{CoSt}_2$ 0,0996 г						
0	8,17	0	0	8,17	0	0
2	8,15335	0,00636	0,006337	8,15921	0,006411	0,006
5	8,1238	0,0206	0,02031	8,13074	0,02079	0,0204
10	8,0645	0,0506	0,0481	8,0718	0,051	0,0491
20	7,9345	0,118	0,1087	7,9431	0,119366	0,1095
30	7,8052	0,189	0,16613	7,8132	0,19136	0,1674
40	7,678	0,263	0,2197	7,6854	0,2652	0,2213
50	7,565	0,338	0,258	7,5598	0,3406	0,2715
60	7,4324	0,4138	0,316	7,43657	0,4173	0,318
70	7,312	0,49	0,359	7,31557	0,49511	0,3613
90	7,075	0,647	0,4358	7,08021	0,6534	0,4384
120	6,743	0,888	0,5306	6,7431	0,8956	0,533

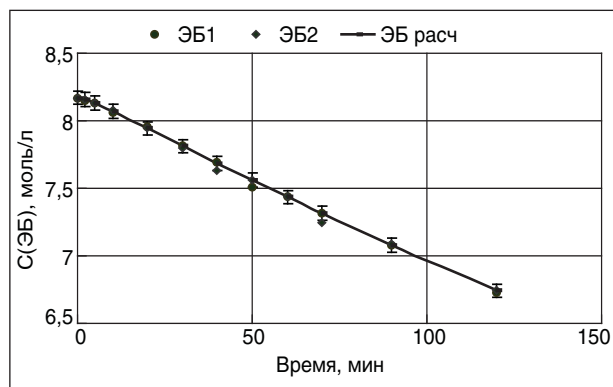


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ЭБ

Для определения зависимости концентрации ЭБ от концентрации трехвалентной формы кобальта провели серию экспериментов с варьированием начальной концентрации кобальтового катализатора (стеарата кобальта). В результате получили зависимость, которая отображена на рис. 4.

Из приведенных данных видно, что с ростом концентрации катализатора увеличивается скорость окисления ЭБ и накопления продуктов реакции АФ и МФК. Из рис. 4 следует, что скорость окисления ЭБ зависит от концентрации трехвалентной формы в степени 1/2.

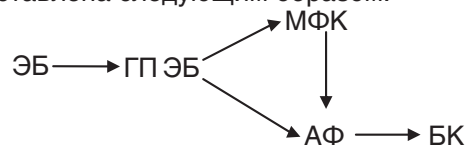
Добавки ГП ЭБ показали, что при введении ГП ЭБ в реакционную массу перед началом окисления кобальт быстрее переходит в трехвалентную форму, и кинетические кривые после достижения кобальтом максимальной концентрации совпадают с кинетическими кривыми без добавок ГП ЭБ после окончания индукционного периода (рис. 5).

Таким образом, ГП ЭБ устраняет индукционный период, его роль сводится к наработке активной формы кобальтового катализатора, но сам ГП ЭБ не является инициатором окисления ЭБ.

Для выяснения других участников иницирования были проделаны эксперименты по варьированию начальных концентраций АФ и МФК. Предполагалось, что добавки МФК должны были ускорить реакцию, так как стадией иницирования может являться реакция  $Co^{3+}$  с МФК, поскольку кобальт не взаимодействует с АФ в отличие от  $Mn^{3+}$ . В этом случае добавки спирта будут ускорять стадию иницирования и окисления в целом.

Однако эффект был противоположный — увеличился период индукции. При этом скорость накопления  $Co^{+3}$  резко снизилась. Добавки АФ почти не повлияли на ход кинетических кривых и начальную скорость окисления (рис. 7).

На основе полученных экспериментальных данных и проведенных ранее работ по окислению ЭБ в присутствии марганцевого катализатора можно обобщить результаты исследования, предложить схему элементарных стадий процесса окисления этилбензола в присутствии кобальтового катализатора (стеарата кобальта), соответствующую экспериментальным данным. Упрощенная схема жидкофазного окисления ЭБ (этилбензола) в присутствии  $CoSt_2$  может быть представлена следующим образом:



Если суммировать полученные результаты в сериях экспериментов с варьированием различных параметров и математически обработать данные, то развитый процесс окисления можно описать схемой:

- 1)  $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$  — продолжение цепи
- 2)  $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$
- 3)  $ROO^{\bullet} + Co^{+2}St_2 + HL \rightarrow ROOH + Co^{+3}LSt_2$

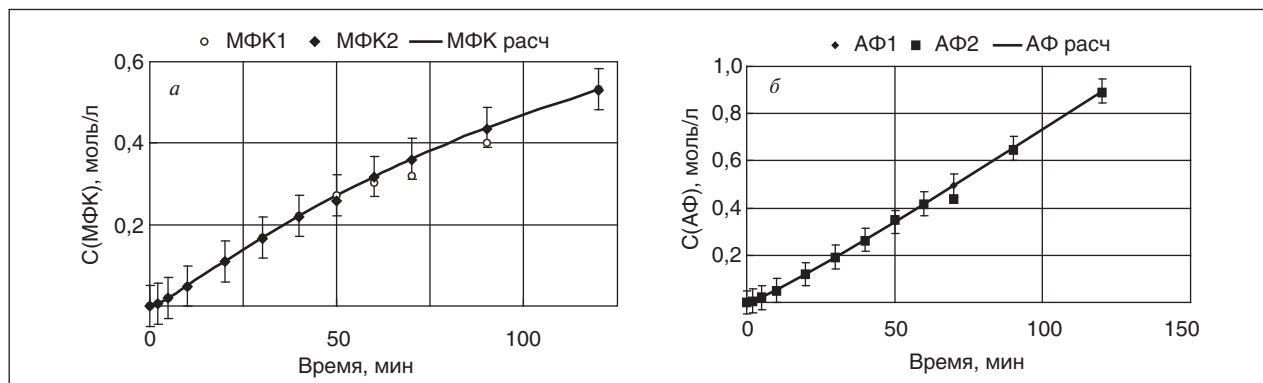


Рис. 3. Кинетические кривые накопления МФК (а) и АФ (б)

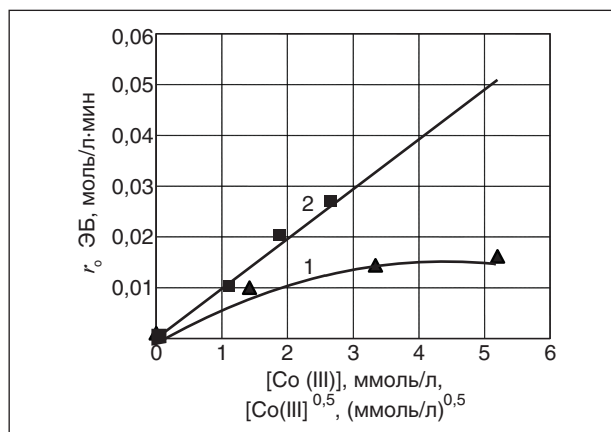


Рис. 4. Зависимость начальной скорости окисления ЭБ от  $Co^{+3}(St)_3$ : 1 —  $r_0$  ЭБ от  $[Co(III)]$ ; 2 —  $r_0$  ЭБ от  $[Co(III)]^{0,5}$

- 4)  $ROOH + Co^{+3}LSt_2 \rightarrow R'OCu^{+3} St_2 + HL + H_2O \uparrow$
- 5)  $ROOH + Co^{+2}St_2 + 2HL \rightarrow [ROH...Co^{+3}]St_2 + 2L^- + H_2O \uparrow$
- 6)  $[ROH...Co^{+3}] + HL \rightarrow ROH + Co^{+3} L$
- 7)  $R'OCu^{+3} + HL \rightarrow R'O + Co^{+3} L$
- 8)  $R'OCu^{+3} + ROH \leftrightarrow [ROH...Co^{+3}] + R'O$
- 9)  $[ROH...Co^{+3}] \rightarrow RO^* + Co^{+2} + H^+$  — иницирование цепи
- 10)  $RO^* + RH \rightarrow ROH + R^*$
- 11)  $ROO^* + ROO^* \rightarrow R'O + ROH + O_2 \uparrow$  — обрыв цепи
- 12)  $ROO^* + ROH \rightarrow ROOH + RO^*$

В работе по окислению ЭБ с марганцевым катализатором была получена следующая математическая модель [1]:

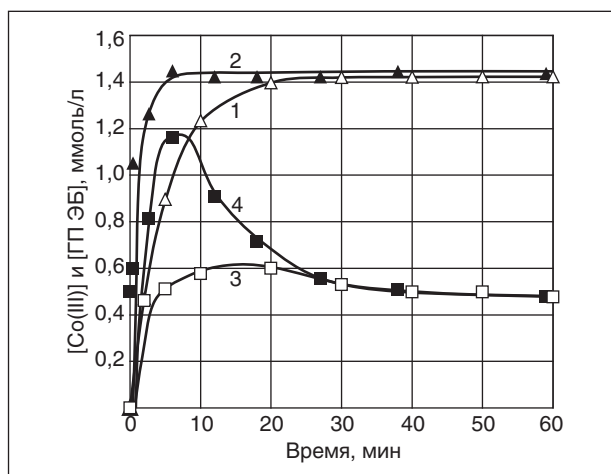


Рис. 5. Изменение концентрации  $Co(III)$  и ГП ЭБ во времени: 1 —  $[Co(III)]$  1,5 ммоль/л без ГП ЭБ; 2 —  $[Co(III)]$  1,5 ммоль/л + 0,5 ммоль/л ГП ЭБ; 3 — [ГП ЭБ] без добавок ГП ЭБ; 4 — [ГП ЭБ] + ГП ЭБ 0,5 ммоль/л

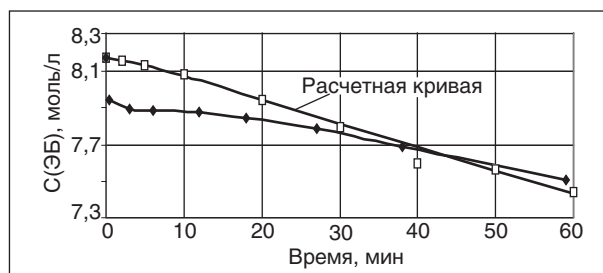


Рис. 6. Кинетические кривые изменения концентраций ЭБ:  $\square$  — без добавок ГП ЭБ;  $\blacklozenge$  — кривая расходования ЭБ после добавления 0,0005 моль/л ГП ЭБ

$$-\frac{d[RH]}{d\tau} = k_1 [RH] \sqrt{\frac{k_9 [Mn^{+3}] [R'O]}{k_{11} \{ [R'O] + k_8 [ROH] \}}}$$

Принимая во внимание особенности окисления с кобальтовым катализатором (взаимодействие с кобальтовым катализатором АФ отсутствует [4]), в схему окисления ЭБ с марганцевым катализатором, а также в уравнение, представленное выше внесли некоторые изменения. В результате получена система уравнений, приведенная ниже. Параметры уравнения подбирали путем численного интегрирования на ЭВМ с последующей минимизацией остаточной суммы квадратов расчетных и экспериментальных значений концентраций реагентов с использованием констант элементарных стадий из работ [2, 3].

Реакции с 1 по 7 описывают процесс очень быстрого распада ГП ЭБ на АФ и МФК по молекулярному пути. Принимая, что распад гидропероксида ROOH происходит на ROH (МФК) и R'O (АФ) с селективностью 50%, а также что

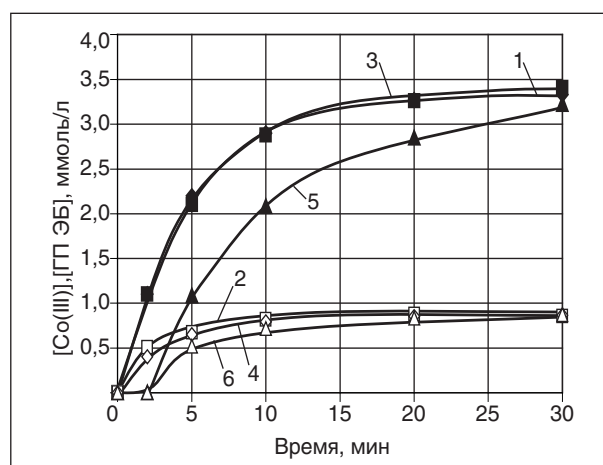


Рис. 7. Изменение концентраций продуктов ЭБ во времени: 1 —  $Co(III)$  после добавки 0,2 моль/л АФ; 2 —  $Co(III)$  после добавки 0,2 моль/л МФК; 3 —  $Co(III)$  без добавок; 4 — ГП ЭБ без добавок; 5, 6 — ГП ЭБ после добавки 0,2 моль/л МФК

$r_1 \gg r_9$ ,  $r_1 \gg r_{11}$  и в радикально-цепных процессах с большой длиной цепи  $r_9 = r_{11}$  (то есть скорость инициирования равна скорости обрыва цепи), а также то, что концентрация ROOH является постоянной и очень низкой:

$$\begin{aligned} d[\text{ROOH}]/d\tau &= 0, \\ -d[\text{RH}]/d\tau &= k_1 \cdot [\text{ROO}^*] \cdot [\text{RH}], \\ d[\text{ROH}]/d\tau &= -d[\text{RH}]/2d\tau - k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{ROO}^*] \cdot [\text{ROH}], \\ d[\text{R}'\text{O}]/d\tau &= -d[\text{RH}]/2d\tau + k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{ROO}^*] \cdot [\text{ROH}], \\ [\text{ROO}^*] &= (k_9 \cdot k_8 \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{ROH}] / (k_{11} \cdot ([\text{R}'\text{O}] + k_8 \cdot [\text{ROH}]))^{0,5}, \\ -\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} &= k_1 [\text{RH}] \sqrt{\frac{k_9 k_8 [\text{Co}^{3+}] [\text{ROH}]}{k_{11} ([\text{R}'\text{O}] + k_8 [\text{ROH}])}}, \\ \frac{d[\text{ROH}]}{d\tau} &= \left( k_1 [\text{RH}] \sqrt{\frac{k_9 k_8 [\text{Co}^{3+}] [\text{ROH}]}{k_{11} ([\text{R}'\text{O}] + k_8 [\text{ROH}])}} \right) 0,5 - \\ &\quad - k_2 k_1 [\text{ROH}] \sqrt{\frac{k_9 k_8 [\text{Co}^{3+}] [\text{ROH}]}{k_{11} ([\text{R}'\text{O}] + k_8 [\text{ROH}])}}, \\ \frac{d[\text{R}'\text{O}]}{d\tau} &= \left( k_1 [\text{RH}] \sqrt{\frac{k_9 k_8 [\text{Co}^{3+}] [\text{ROH}]}{k_{11} ([\text{R}'\text{O}] + k_8 [\text{ROH}])}} \right) 0,5 + \\ &\quad + k_2 k_1 [\text{ROH}] \sqrt{\frac{k_9 k_8 [\text{Co}^{3+}] [\text{ROH}]}{k_{11} ([\text{R}'\text{O}] + k_8 [\text{ROH}])}}, \end{aligned}$$

где  $k_1 = 2900 \pm 600$  моль/л;  $k_2 = 2,9 \pm 0,9$  моль/л;  $k_3 = 0,212$  моль/л·мин;  $k_8 = 17,14$ ;  $k_9 = 0,3$  мин<sup>-1</sup>;  $k_{11} = 1,2 \cdot 10^9$  моль/л·мин.

Полученные в результате значения констант ( $k_1$  и  $k_2$ ) достаточно хорошо совпадают с имеющимися литературными данными [3].

Результаты проделанной работы окончательно позволяют утверждать, что существует явная связь между концентрацией трехвалент-

ной формы кобальта и концентрацией ГП ЭБ в начальный период окисления ЭБ. Из этого следует, что роль взаимодействия гидропероксида этилбензола (ГП ЭБ) и катализатора сводится к наработке каталитически активной трехвалентной формы, что согласуется с данными работы по окислению ЭБ в присутствии марганцевого катализатора. Введение продуктов реакции АФ и МФК в исходную реакционную массу также не привело к существенному изменению в скоростях окисления ЭБ. При введении в реакционную массу добавок МФК увеличилась скорость накопления АФ. Введение АФ на виде кинетических кривых практически не сказалось. Согласно литературным данным [4], при окислении углеводородов кобальт не взаимодействует с кетонами, в данном случае с АФ, тогда как реакция комплексообразования кобальта (III) со спиртом (МФК) протекает с достаточно высокой скоростью (скорость окисления спирта в присутствии кобальтовых солей в уксусной кислоте намного больше скорости окисления в присутствии марганцевых [1]). В этом комплексе происходит реакция окисления спирта с выделением радикала АФ и двухвалентной формы кобальта. При этом происходит снижение концентрации активной трехвалентной формы кобальта, что приводит к появлению периода индукции окисления ЭБ, наблюдаемого на графиках изменения концентраций ГП ЭБ и трехвалентной формы кобальта. Таким образом, спирт играет при окислении этилбензола двойную роль — с одной стороны, он участвует в реакции инициирования, с другой тормозит процесс, снижая концентрацию активной формы катализатора.

#### Литература

1. Круковская Н. В. Окисление этилбензола в присутствии марганцевого катализатора. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. — М., 1997.
2. Милько С. Б. Жидкофазное окисление ацетофенона до бензойной кислоты. — М., 1986.
3. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. — М.: Наука, 1984.
4. Дигуров Н. Г., Батыгина Н. А., Бухаркина Т. В. Окисление ксилолов в растворе уксусной кислоты с кобальтбромидным катализатором // Нефтехимия. — 1985. — Т. 24. — №1.
5. Cobalt and Manganese Salts of p-Aminobenzoic Acid Supported on Silica Gel. A Versatile Catalyst for Oxidation by Molecular Oxygen. Monatshefte fuer Chemie. — 2003. — 134(3). — P. 411–418.



## Крекинг гудрона при иницировании кислородом воздуха

Р. Г. Галиев, А. И. Луганский, В. Ф. Третьяков,  
Н. А. Французова, А. Н. Ермаков  
ОАО «ВНИИ НП»,

Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,  
Институт энергетических проблем химической физики РАН

### Введение

В последние годы в научной литературе появилась информация о новых процессах в нефтепереработке. Их разработку стимулирует энергетическая стратегия России, в рамках которой предусмотрен поиск подходов к переработке тяжелых нефтяных остатков при невысоких температурах и исключающих использование водорода. В числе таких процессов — озонлиз сырой нефти, мазута или гудрона [1, 2], катализ изомеризации алканов так называемыми суперкислотами\* [3] и др. Рассматривается интенсификация целевых процессов и путем применения физических методов. В последнее время для этих целей предложено применять явление кавитации [4–6], в том числе и в водонефтяных эмульсиях [7]. В присутствии ПАВ образуются стабильные «мыльные пузыри» с водой. Стенки этих пузырей включают молекулы ПАВ. Для иницирования трансформации тяжелых в легкие молекулы используется энергия ультразвука.

Еще ранее предлагалось использовать ионизирующее излучение, в том числе пучки ускоренных электронов [8–14]. Задача разрабатываемых технологий — обеспечить извлечение из мазута до ~ 60%, а из гудрона до 40% моторных дистиллятов по весу.

### Предварительные сведения

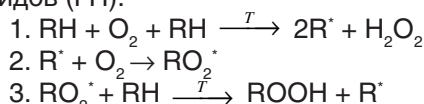
Принципиальным недостатком практически вытесненного на сегодня термокрекинга (ТК), существующего лишь в виде его разновидности висбрекинга, является медленность генерации радикалов. Причина очевидна — слишком высокая энергия связей С–С и С–Н в молекулах исходных углеводородов (например,  $E_{C-C} \sim 400$  кДж/моль).

\* В расщеплении нефтепродуктов участвуют «магические» или суперкислоты, например смесь фторсульфоново́й кислоты с пентафторидом сурьмы. Эти кислоты легко иницируют превращения алканов (изомеризация, крекинг), протекающие с разрывом связей С–Н, С–С, уже при температурах 30–80°C, что обусловлено, по-видимому, эффективной протонизацией молекул углеводородов.

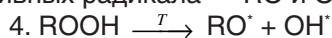
Для достижения приемлемой скорости процесс приходится проводить при слишком высоких температурах. При этом утрачивается контроль над протеканием вторичных реакций. Их осуществление на фоне относительно медленного распада связей С–С происходит столь быстро, что преобладающими в итоге оказываются процессы газообразования, уносящие значительное количество водорода, что вместе с так называемым уплотнением, завершается коксованием крекируемого сырья. Именно с целью перехода в режим управляемого ТК и стали предлагаться обходные пути, позволяющие осуществлять генерацию первичных радикалов уже при относительно невысоких температурах. Одним из первых было предложено использовать ионизирующее излучение (радиационно-термический крекинг (РТК) [8–14]). Эта информация, а также данные многих исследований по использованию химических инициаторов для стимулирования ТК (озон и др.) позволяют предполагать, что требуемых результатов можно добиться и путем совмещения процессов собственно термокрекинга и неглубокого параллельного окисления кислородом воздуха сырья (мазута или гудрона).

### Основные положения

В соответствии с теорией окисления органических соединений [15] контакт разогретых углеводородов (УВ) с кислородом воздуха приводит к образованию промежуточных гидропероксидов (ГП):

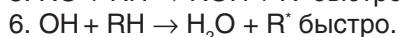


Неустойчивые пероксидные соединения ( $E_{O-O} \approx 150$  кДж/моль [16]) распадаются на два активных радикала — RO и OH:



Протекание этого процесса (вырожденное разветвление цепей) в условиях непрерывающейся подачи воздуха в реактор сопровождается резким возрастанием скорости наработки

радикалов и ускорением окисления УВ в целом. Приведенные реакции описывают механизм окисления в начальный период, т. е. при конверсиях исходных УВ ( $\leq 1\%$  мас.). Если реакции (1–4) осуществляются в условиях недостатка кислорода и при высоких температурах, то следует ожидать, что определенная часть радикалов, возникающих в реакциях (1, 4), может вовлекаться в инициирование процесса термокрекинга УВ (механизм Райса-Герцфельда [17–19]).



Здесь  $RH$  — молекула исходного УВ,  $R'$  — первичный радикал, возникающий на стадии зарождения цепей (5,6),  $R''$  — вторичный радикал, а  $R'H$  — молекула продукта ТК. В условиях использования в качестве источника радикалов, нарабатываемых по ходу окисления УВ пероксидных соединений, следует ожидать роста скорости отбора светлых продуктов в условиях более низких температур и подавления реакций уплотнения (в отсутствие кислорода инициирование термокрекинга осуществляется в реакции  $RH \rightarrow R'$  ( $E_{C-C} \approx 400$  кДж/моль)). Привлекательной стороной рассматриваемого процесса является и потенциально более низкий уровень энергопотребления. Его снижение обусловлено частичным покрытием эндотермики процесса ТК теплотой парциального окисления УВ, а его удельная величина может составить при этом 130 кДж/моль  $O_2$ . Его величина представляет собой разницу между теплотой разрыва связи  $C-H$  ( $\sim 400$  кДж/моль) в молекуле исходного УВ и энергиями вновь образуемых связей  $O-O$  (150 кДж/моль) и  $OH$  (350–400 кДж/моль) в молекуле  $ROOH$ . Не следует забывать и о возможности дополнительного стимулирования ТК за счет локального разогрева сырья при связывании молекулярного кислорода молекулами УВ.

С целью подтверждения возможности стимулирования процесса термокрекинга тяжелых нефтяных остатков добавкой ГП была проведена серия экспериментов. В этих опытах, по достижении рабочей температуры, в разогретую массу УВ (380–407°C) вводилась контролируемая добавка ГП кумола (экспериментально эти опыты проводились аналогично описанным ниже в разделе «Методическая часть»). Ее количество варьировалось в диапазоне от 0,1 до 0,2 г (в расчете на активный кислород). При этом выход светлых фракций в контрольном эксперименте, т. е. в отсутствие добавки ГП, составил  $\leq 5$  г. Введение ГП в количестве, например, 0,1 г обеспечивало за тот же период времени

выход продуктов в количестве  $\sim 12$  г (из массы отобранных в приемник светлых дистиллятов масса вводимой добавки исключалась). Вычитая отсюда выход продуктов в контрольном опыте, и относя полученную разность к массе активного кислорода, найдем, что на единицу массы инициатора возникает до 70 г целевых продуктов. Предполагая, что молекулярные веса отбираемых продуктов  $\leq 230$ , приходим к выводу об осуществлении цепного режима ТК уже при  $t = 380^\circ C$ ! Для усредненной длины цепи ( $\bar{\nu}$ ) процесса будем иметь  $\sim 10$  звеньев. Заметим, что при  $t = 380^\circ C$  часть ГП в описываемых опытах, по-видимому, испарялась, не принимая участия в процессе крекинга, т. е. полученное значение  $\bar{\nu}$  представляет собой оценку снизу. Несмотря на это, приведенные данные убедительно демонстрируют возможности осуществления цепного режима ТК гудрона уже при относительно низких температурах.

Для реализации цепного режима крекинга в условиях невысоких температур необходим, как видно, источник радикалов. Этим источником может служить одновременное и неглубокое окисление кислородом воздуха крекируемого сырья (мазута или гудрона). Практическая реализация такого совмещенного процесса (ниже — термоокислительный процесс) требует данных о стехиометрии между кислородом и УВ, т. е. об оптимальной массовой доле поглощенного кислорода крекируемым сырьем. Для ее определения необходимо располагать данными о динамике парциального окисления смесей тяжелых УВ при высоких температурах, которые в литературе отсутствуют.

Может показаться, что в условиях интенсивного массообмена (см. раздел «Методическая часть») динамику поглощения  $O_2$  в разогретых УВ ограничивает реакция (3). Действительно, эти экзотермические реакции, относящиеся к классу активированных, характеризует активационный барьер ( $E_a$ ). Его величина для разных УВ лежит в диапазоне от 20 до 50 кДж/моль [15, 16]. Величины предэкспонентов (A) реакций (3) оказываются при этом связанными с их значениями  $E_a$  [15]. В случае УВ, у которых окисляется, например, вторичная связь  $C-H$  ( $E_a \approx 30$  кДж/моль), величина  $A \sim 4 \cdot 10^5$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [15, 20]. Для константы скорости реакции (3) при температурах  $\sim 700$  К получим отсюда  $10^3$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ , что значительно уступает по абсолютной величине известным величинам констант скорости реакций  $R' + O_2$  (2) с участием различных радикалов ( $10^7$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [15, 16]). Однако при высоких температурах концентрация не прореагировавшего кислорода в

жидкой фазе может оказаться столь низкой, что ассимиляция кислорода УВ, вопреки высоким  $K_2$ , может, тем не менее, лимитировать реакция (2). По данным [15] растворимость (константа Генри,  $K_H$ ) кислорода в керосине или парафиновом масле (рассматриваемых нами здесь как аналогов гудрона) при комнатной температуре составляет  $(6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  атм. Для пересчета этого значения  $K_H$  к повышенным  $t$  необходимы данные о тепловом эффекте растворения  $\Delta_{sol}H_{298}^{\circ}$ , которые в литературе отсутствуют. В соответствии с известным правилом Трутона переход компонента из газа в жидкость сопровождается изменением энтропии  $\Delta_{sol}S_{298}^{\circ} \approx -100$  Дж  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  град $^{-1}$ . В этом приближении

$$\Delta_{sol}H_{298}^{\circ} = \Delta_{sol}G_{298}^{\circ} + T\Delta_{sol}S = -RT \ln K_H(O_{2(sol)}) - 298 \cdot 100 \approx -17 \text{ кДж/моль.}$$

Для концентрации растворенного кислорода, не учитывая влияние температуры на тепловой эффект растворения кислорода, при 700 К находим  $[O_{2(sol)}] \sim 10^{-5}$  моль/л. Рассчитанная величина представляет собой, очевидно, оценку сверху, так как не учитывает негативного влияния жидкофазных химических реакций на  $[O_{2(sol)}]$ . Для величины отношения  $[RH]/[O_{2(sol)}]$  в жидкой фазе при 700 К получим  $\approx 10^5 - 10^6$ , что превосходит по абсолютной величине отношение констант реакций (2) и (3) [15, 20]. В приведенной формуле  $[RH]$  отвечают концентрации гипотетического УВ, реакционная способность которого воспроизводит эти свойства гудрона. Подчеркнем, что характерное время химических реакций, с участием которых происходит поглощение кислорода при высоких температурах, по-видимому, достаточно мало. Этот вывод нашел подтверждение в наших модельных экспериментах по изучению температурной зависимости скорости поглощения кислорода вакуумным газойлем. Для кинетических исследований термоокислительного крекинга УВ в лабораторных условиях можно поэтому использовать барботаж крекируемого сырья воздухом.

Изучение динамики окисления вакуумного газойля проводили в режиме барботажа, пропуская предварительно очищенный и подогретый воздух из компрессора через реактор колонного типа (высота 40 см, внутренний диаметр 3 см), обогреваемый регулируемой электропечью. Диагностика процесса основывалась на детектировании в проточном режиме остаточной концентрации в воздухе кислорода с использованием для этих целей газоанализатора (ПЭ 2100). С целью оценки влияния массообмена процесс окисления УВ изучался и в режиме одиночного

следования пузырьков воздуха ультрамалых размеров (диаметр несколько сотен мкм). Их введение в описанный реактор колонного типа производилось с помощью стеклянного капилляра; расход воздуха в серии этих экспериментов не превышал 0,2 л/ч. Эти опыты показали, что содержание кислорода в отходящем газе снижается по мере роста температуры. При  $T \approx 300^{\circ}\text{C}$  кислород в отходящих газах не детектировался, свидетельствуя о его полном поглощении в УВ.

### Методическая часть

Эксперименты по изучению ТК гудрона в режиме барботажа контролируемым количеством воздуха проводились в 4-горлом реакторе цилиндрической формы 1 (рис. 1) в диапазоне температур 430–440 $^{\circ}$ C. Сырье (гудрон Московского нефтеперерабатывающего завода) загружалось в реактор, подогреваемый электропечью (кварцевый стакан 12, обмотанный нихромовой проволокой). Ее концы присоединялись к регулируемому трансформатору 11 для контроля температуры. Крекируемое сырье перемешивалось в течение всего процесса с помощью мешалки 2, приводимой в действие электродвигателем 3. Интенсивность перемешивания регулировали с помощью трансформатора 8, сводя к минимуму температурные и концентрационные градиенты в реакторе. Дополнительная турбулизация сырьевой массы осуществлялась за счет выноса легко-

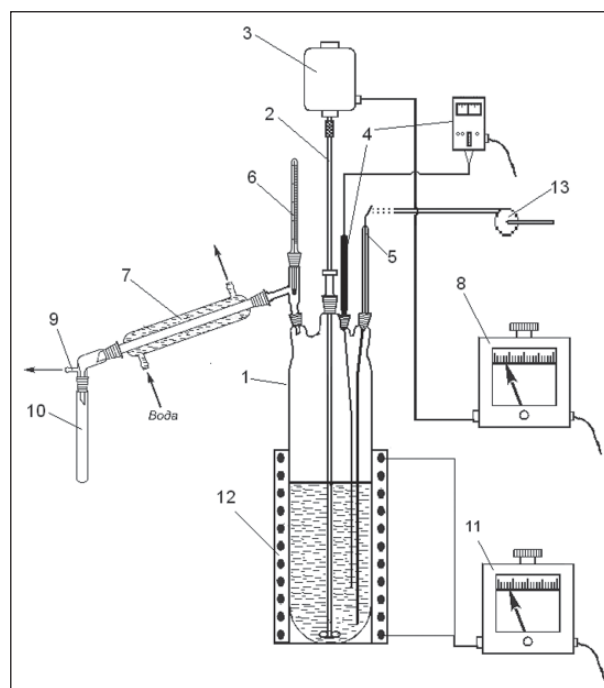


Рис. 1. Лабораторная установка термокрекинга гудрона

летучих продуктов и барботаж воздуха. Максимальная величина температурного градиента не превышала 1 град./см. Отбор образующихся в процессе светлых фракций производился через прямой холодильник 7 в цилиндрический мерник 10, а газовой фракции — через отвод 9 в ловушку с дизельной фракцией и далее выбрасывался в атмосферу. Температура паров фиксировалась термометром 6, температура куба с помощью термометра 4. Капилляр 5, необходимый для ввода кислорода воздуха, фиксируется в последнем горле реактора и представляет собой полую медную трубку с отверстиями диаметром 0,2–0,3 мм, погруженную в реакционную массу. Момент пуска воздуха в каждой серии опытов оговаривается ниже. В случае контрольных экспериментов, вместо капилляра 5 в горле реактора фиксируется стеклянная пробка. Воздух в реактор подавался насосом 13.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

Задача описываемых ниже опытов заключалась в том, чтобы в условиях максимально

близких температур сравнить динамику отбора легких углеводородов ( $t_{кип} \leq 350^{\circ}\text{C}$ ) при подаче в реактор воздуха и в его отсутствие. В таблице и на рис. 2 и 3 приводятся результаты этих экспериментов. На рис. 3 даны значения нормированных на единичный объем крекируемого гудрона скоростей отбора светлых фракций. Их подсчет производили, учитывая убыль объема крекируемого сырья, без поправки на унос неконденсирующихся (газовых) продуктов. Как показали измерения, их выход не превышает 3% по весу от массы крекируемого гудрона. Видно, что быстрой конверсии гудрона при впуске в реактор воздуха и в его отсутствие предшествует стадия медленного протекания процессов — период индукции. Особенностью этого переходного периода является нарастающий во времени темп отбора легких фракций, причиной которого служит увеличение скорости обоих процессов ( $w_r$ ), см. рис. 3.

По ходу термоокислительного процесса ( $w_{т.о.}$ ) рост скорости характеризуют более высокие темпы в сравнении с контрольным опытом ( $w_r$ ). Не следует думать, что наблюдаемый при-

Пример динамики отбора светлых продуктов при крекинге гудрона (давление 1 атм, $t = 440^{\circ}\text{C}$ )					
Время, мин	Гудрон, загрузка, мл	Количество воздуха, л/мин	Объем отобранных светлых фракций, мл	Выход, % об.	Скорость отбора светлых фракций, (мл/(мл·мин))·100
Опыт № 1					
0	249	1,0	0	0	0
2			5	2,0	1,0
4			19	7,6	3,0
6			46	18,5	6,7
8			72	28,9	7,3
10			88	35,3	5,0
Опыт № 2					
0	253	0,8	0	0	0
3			15	5,9	2,1
5			30	11,9	3,4
7			50	19,8	4,9
10			75	29,6	4,7
Опыт № 3					
0	251	0,5	0	0	0
5			20	8,0	1,7
7			36	14,3	3,7
9			48	19,1	3,0
10			55	21,9	2,4
Опыт № 4					
0	251	Контрольный эксперимент (без воздуха)	0	0	0
3			11	4,4	1,5
6			25	10,0	2,1
9			45	18,1	3,2
10			51	20,5	1,0

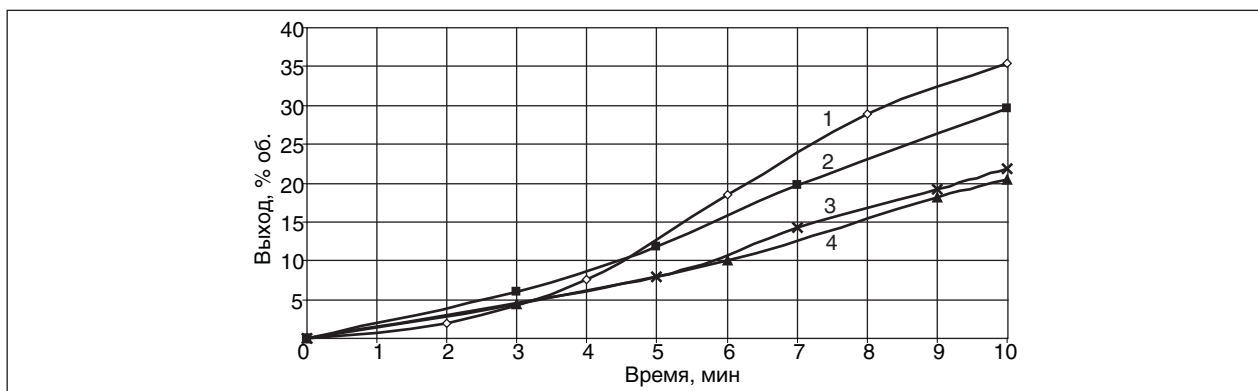


Рис. 2. Зависимость выхода легких фракций (% об.) в термоокислительном крекинге гудрона при различных скоростях подачи воздуха в реактор (цифры на кривых означают номера опытов)

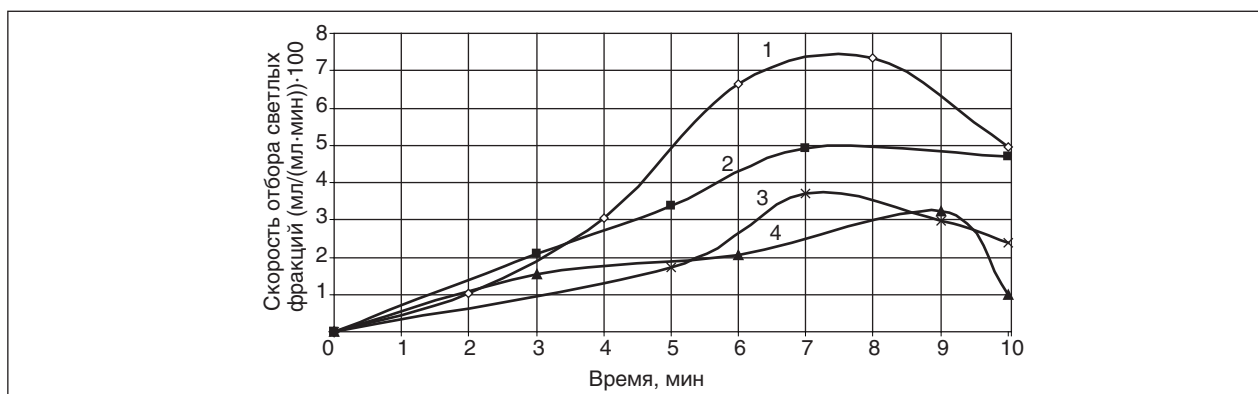


Рис. 3. Зависимость удельной скорости отбора легких фракций в термоокислительном крекинге гудрона при различных скоростях подачи воздуха в реактор. Величина скорости рассчитана с учетом изменения во времени объема крекируемого сырья (без поправок на унос неконденсирующихся продуктов) (цифры на кривых означают номера опытов)

рост в выходе продуктов в термоокислительном процессе обусловлен облегчением их выноса в приемник конденсата. Увеличение скорости подачи воздуха в этом случае не сопровождалось бы возрастанием скорости отбора светлых, так как одновременно с этим происходило бы разбавление этих продуктов воздушным потоком. Опыт показывает, что различие между  $w_{T_o}$  и  $w_T$  зависит и от скорости подачи воздуха ( $W_i$ ). При максимальном уровне его поступления в реактор ( $W_1 = 1$  л/мин) и времени отбора  $\tau = 5$  мин, например,  $w_{T_o}/w_T \approx 3$ . По завершению индукционного периода  $w_{T_o}$  и  $w_T$  принимают близкие к постоянству значения, свидетельствующие об установлении стационарного, т. е. установившегося, режима крекинга. При этом величина  $w_{T_o}/w_T$  несколько снижается.

Просматриваемое при еще больших  $\tau$  снижение  $w_{T_o}$  вызвано, по-видимому, снижением уровня концентраций пероксидных соединений в крекируемом материале. Действительно, в экспериментах с максимальным уровнем подачи воздуха отмеченный спад  $w_{T_o}$  проявляется при

$\tau > 8$  мин. Соответствующая этому времени конверсия гудрона составила около 30% об. Заметно меньший темп спада  $w_{T_o}$  при тех же временах обнаруживают опыты с меньшими  $W_i$ . При этом снижается и уровень конверсии гудрона (см. рис. 3). Сравнение этих данных показывает, что причиной спада скорости отбора легких фракций в термоокислительном процессе не является, по-видимому, изменение состава крекируемого сырья.

Из приведенных в таблице и на рис. 2 и 3 данных следует, что различия в динамике термического и термоокислительного процессов становятся заметными при  $W \geq 0,5$  л/мин. Дальнейшее наращивание  $W$  сопровождается близким к линейности ростом  $w_{T_o}$  (рис. 4). При  $W_1 = 1$  л/мин различие скоростей отбора для сравниваемых процессов достигает 2-кратной величины. При этом общая масса, поглощенного крекируемым сырьем кислорода относительно невелика и не превышает 1% мас. (массовая доля 0,01), а основное количество кислорода (90%) поглощается в фазе установившегося



режима термоокислительного крекинга. Максимальный отбор легких фракций при использованных в опытах  $\tau$ ,  $t$  и  $W_1$  достигает ~35% об.

Что служит причиной выявленных различий между  $w_{T_o}$  и  $w_T$ ? Ниже приводится попытка истолковать эти различия в посылке о формировании в массе гудрона промежуточных перекисных соединений. Их влияние на процесс крекинга, которое в первом приближении следует отнести к дополнительной генерации радикалов, определяемой, в первую очередь концентрацией этих соединений. К сожалению, попытки детектировать ROOH по ходу термоокислительного процесса нам не удалось. Для контроля этих соединений в отобранные пробы (1–2 г) последовательно вводились ксилол, ледяная уксусная кислота и водный раствор йодида калия (1 моль/л). Для обеспечения полной конверсии соединений, содержащих активный кислород в реакции с  $I^-$ , смесь выдерживали на водяной бане при температуре 80°C в течение 20 мин. Выделившийся молекулярный йод связывался с непрореагировавшим  $I^- (I_3^-)$  и оттитровывался стандартным раствором тиосульфата натрия (0,2 моль/л  $Na_2S_2O_3$ ).

Для выявления свидетельств наработки по ходу процесса пероксидных соединений и их влияния на  $w_{T_o}$  нам пришлось прибегнуть к данным непрямым экспериментов. Рассмотрим с этой целью приводимые выше данные наших опытов о выходе легких фракций на единицу массы активного кислорода, вводимого в гудрон в форме ГПК (~70 г/г). И хотя эти результаты получены при  $t = 380\text{--}390^\circ\text{C}$ , с их помощью можно попытаться судить о влиянии ROOH и на ход крекинга при  $t = 440^\circ\text{C}$ . Аргументами в пользу этого являются существенно более слабая температурная зависимость скорости крекинга в присутствии инициаторов в сравнении с таковой в их отсутствие и не слишком большое различие температур сравниваемых здесь опытов,  $\Delta t = 60^\circ\text{C}$ . Добавление к гудрону одного и того же количества ГПК (в расчете на активный кислород) при температуре крекинга 380 и 390°C не сопровождалось ощутимым различием выходов светлых продуктов ( $t_{\text{кип}} \leq 330^\circ\text{C}$ ). За одно и то же время при  $t = 380^\circ\text{C}$  отбиралось 15 мл, а при  $t = 390^\circ\text{C}$  — 16 мл.

При  $W_1 = 1$  л/мин и времени отбора (в данных опытах подача воздуха начиналась по завершении второй минуты)  $\tau = 4$  мин прирост выхода светлых продуктов составил 5,6 мл (~4 г) (плотность светлых продуктов в приводимых ниже оценках в начальный период времени ( $\tau \leq 4$  мин) в соответствии с данными опытов составила 0,7

г/мл; при больших временах значение плотности продуктов превышает 0,8 г/мл). Его величина равна разности в выходах светлых продуктов в анализируемом и контрольном опытах во временном промежутке  $\Delta\tau_{4,2} = 2$  мин (мы рассматриваем здесь независимое протекание термического и термоокислительного процессов крекинга). Для массы пероксидных соединений наработка которых могла бы обеспечить такой прирост выхода светлых продуктов, получим  $g_{\text{ROOH}_{4,2}} = 4/70 \approx 0,06$  г. К следующему моменту времени ( $\tau = 6$  мин,  $\Delta\tau_{6,4} = 2$  мин) прирост в выходе продуктов в сравнении с контрольным опытом составил 19 мл (~15 г). Соответственно  $g_{\text{ROOH}_{6,4}} \approx 0,23$  г ROOH. Наконец, между 8-й и 6-й минутами для обеспечения фиксируемого на опыте прироста выхода светлых необходимо было бы наработать  $g_{\text{ROOH}_{8,6}} \approx 0,16$  г ROOH (прирост выхода продуктов в этом случае составил ~14 мл). Отсюда следует, что по завершении 3–4 мин после впуска воздуха в реактор развитие крекинга гудрона начинается происходить в установившемся режиме.

В таких условиях прирост в отборе светлых продуктов в количестве  $13 \pm 2$  г требует присутствия в реакторе постоянного количества пероксидных соединений ( $g_{\text{ROOH}}^* \approx 0,19$  г). Осуществление такого режима крекинга свидетельствует о близком к постоянству уровне концентраций пероксидных соединений в реакторе, что обеспечивается равенством скоростей их накопления и расходования. Для иллюстрации особенностей кинетики образования пероксидных соединений в ходе термоокислительного крекинга возможно, конечно, вместо  $g_{\text{ROOH}_i}$  использовать и пропорциональные им величины  $w_{T_o}$  для различных режимов. Однако анализ данных с использованием  $w_{T_o}$  привел бы к утрате наглядности в интерпретации полученных результатов. Для скорости образования пероксидных соединений в режиме установившегося процесса получим

$$w_{\text{ROOH}} \sim g_{\text{ROOH}}^* / \Delta\tau_{6,4} \sim 0,19/2,$$

т. е. ~0,1 г/мин (в расчете на активный кислород). Несмотря на ряд приближений, выполненная оценка  $w_{\text{ROOH}}$  не слишком отклоняется от массы молекулярного кислорода, поступающего в реактор (0,26 г/мин,  $W_1 = 1$  л/мин), свидетельствуя о правдоподобности картины предлагаемого здесь механизма термоокислительного крекинга.

В период времени, предшествующий установившемуся режиму крекинга, наработка пероксидных соединений происходит нелинейно во времени. На это указывают приводившиеся выше оценки  $g_{\text{ROOH}_i}$  для различных  $\tau$ . Например,

соотношение масс наработанных пероксидных соединений к 4-й и 6-й минуте составило

$$g_{\text{ROOH}_{6.4}}/g_{\text{ROOH}_{4.2}} = \Delta\tau_{6.2}/\Delta\tau_{6.4} \sim (0,19/0,06) \sim 2^2.$$

Сообразно этому, т. е. приблизительно квадратично, должно нарастать и содержание пероксидных соединений в реакторе. Их скорость генерации при этом возрастает более медленными темпами:

$$w_{\text{ROOH}} = dg_{\text{ROOH}}/dt \sim \alpha t,$$

что и служит причиной регистрируемого на опыте нелинейного отбора легких продуктов при различных  $\tau$  (см. рис. 2 и 3). Подобные кинетические закономерности в изменении концентрации промежуточных пероксидных соединений наблюдались и при окислении углеводородов в условиях более низких температур [15]. Численное значение коэффициента пропорциональности в формуле для скорости образования пероксидных соединений найдем, используя приведенную выше оценку  $w_{\text{ROOH}}$ . Отсюда следует, что  $\alpha \approx 0,025 \text{ г/с}^2$ . С учетом этого для содержания пероксидных соединений в реакторе в режиме установившегося процесса крекинга будем иметь

$$(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_1} = \int_0^4 (\alpha t) dt = 0,025(4^2/2) \sim 0,2 \text{ г}$$

(в расчете на активный кислород).

Повторяя аналогичные вычисления применительно к опытам других серий (например, для  $W_2 = 0,5 \text{ л/мин}$ ), приходим к похожим результатам. Как и в экспериментах предыдущей серии, концентрация пероксидных соединений, отвечающая стационарному развитию процесса крекинга, устанавливается за время  $\Delta\tau_{9.5} \approx 4 \text{ мин}$  (подача воздуха в реактор в этой серии опытов осуществлялась по завершению 5-й минуты). Однако масса этих соединений, которые должны обеспечить наблюдаемые приросты в выходе светлых продуктов, оказывается существенно меньше по абсолютной величине. Например, при  $\tau = 7 \text{ мин}$  этот прирост составил 3,6 г. Для образования такого количества светлых необходимо наработать  $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ г ROOH}$  (в расчете на активный кислород). Для содержания пероксидных соединений в реакторе в установившемся режиме крекинга получим  $(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_2} \approx 0,05 \text{ г}$ . Сравнив это значение с величиной, полученной при большей скорости подачи воздуха ( $W_1$ ), найдем

$$(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_1}/(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_2} = ([\text{ROOH}]/[\text{ROOH}]) = 0,19/0,05 \approx 4,$$

т. е.  $(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_1}/(g_{\text{ROOH}}^\infty)_{W_2} \approx (W_1/W_2)^2$ . Этот результат свидетельствует о том, что в установившемся

режиме крекинга содержание пероксидных соединений нарастает приблизительно квадратично с ростом скорости подачи воздуха! Становится понятным поэтому отмеченный выше спад  $w_{\text{т.о}}$  при больших  $\tau$  (см. рис. 3). Его обуславливает снижение концентрации пероксидных соединений при уменьшении  $W$ , что эквивалентно падению скорости генерации радикалов по ходу процесса.

Нам остается понять причины нелинейного отклика содержания пероксидных соединений в реакторе при вариациях  $W$ . Предшественниками этих соединений, как отмечалось, являются радикалы  $\text{RO}_2$ , см. реакцию (3). В условиях преобладания инициирования крекинга при распаде пероксидных соединений генерация радикалов  $\text{R}^*$ , участвующих в образовании легких фракций, осуществляется по преимуществу в реакции (4). С другой стороны, как следует из приведенного выше анализа динамики поглощения  $\text{O}_2$ , ее лимитирующим звеном при рассматриваемых температурах является, по-видимому, реакция (2). Это условие математически записывается в виде

$$k_3[\text{RH}]/k_2[\text{O}_{2(\text{sol})}] \gg 1.$$

Фигурирующие здесь константы скорости отвечают их значениям для гипотетического УВ, реакционная способность которого воспроизводит свойства гудрона. Но данное выражение характеризует и соотношение квазистационарных концентраций радикалов  $[\text{R}^*]/[\text{RO}_2]$  по ходу крекинга. Отсюда следует, что гибель радикалов по ходу крекинга, несмотря на присутствие в жидкой фазе непрореагировавшего кислорода, происходит главным образом по реакции  $\text{R}^* + \text{R}^*$ . Учитывая это, для концентрации радикалов, участвующих в образовании легких продуктов, получим

$$[\text{R}^*] \sim (k_4[\text{ROOH}]/2k)^{1/2},$$

где  $k$  — константа скорости реакции рекомбинации  $\text{R}^* + \text{R}^*$ . Поскольку  $[\text{ROOH}] \sim \tau^2 \cdot W_i^2$  (см. выше) то  $[\text{R}^*] \sim \tau \cdot W_i$ . Поэтому для скорости термоокислительного крекинга гудрона будем иметь

$$w_{\text{т.о}} = k_7[\text{R}^*] \sim \tau \cdot W_i.$$

Полученный результат, как нам представляется, не только подтверждает реальность выявленных нами корреляций  $w_{\text{т.о}} \sim \tau$  и  $w_{\text{т.о}} \sim W_i$  для термоокислительного процесса. Он раскрывает и причины их существования. Ими являются, безусловно, наработка в крекируемом сырье промежуточных пероксидных соединений и их участие в инициировании процесса крекинга.

Заканчивая изложение опытных данных и их предварительный анализ, можно сделать вывод, что при определенных условиях (определенной стехиометрии) кислород воздуха оказывается эффективным инициатором процесса термокрекинга гудрона. Использование кислорода воздуха в этом качестве открывает возможность существенного ускорения реакций образования легких дистиллятов при существенно более низких температурах, не препятствуя глубокому отбору и избегая коксообразования. Все это позволяет рассматри-

вать термоокислительный крекинг гудрона в качестве перспективного низкотемпературного процесса переработки тяжелых нефтяных остатков, что отвечает задачам, поставленным в энергетической стратегии России. Дальнейшие выводы о целесообразности применения кислородного инициирования термокрекинга тяжелых нефтяных остатков требуют данных экспериментов в проточных условиях, более детального изучения кинетики и механизма этого процесса, физико-химических свойств легких дистиллятов и др.

### Литература

1. Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивирилов П. П. Озонолиз нефтяного сырья. — Томск: МГП «Раско», 1997.
2. Лунин В. В., Французов В. К., Лихтерева Н. М. // Нефтехимия. — 2002. — Т. 42. — № 3. — С. 195.
3. Ведерников А. Н. // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — №8. — С. 42.
4. Патент № 2078116 (РФ). Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления.
5. А. С. № 1377281 (СССР). Способ переработки мазута.
6. Бесов А. С., Колтунов К. Ю., Брулев С. О. и др. // Письма в Журнал технической физики. — 2003. — Т. 29. — №5. — С. 71.
7. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/6632.html>.
8. Lucchesi P. T., Tarmy B. L., Long R. B. et al. // Industrial Engineering Chem. — 1958. — V. 50. — № 6. — P. 879.
9. Радиолит углеводородов / Под ред. А. В. Топчиева и Л. С. Полака. — М.: АН СССР, 1962.
10. Лавровский К. П. Каталитическая, термическая и радиационно-химическая конверсия углеводородов. — М.: Наука, 1976.
11. Панченков Г. М., Путилов А. В., Журавлев Г. И. и др. // Химия высоких энергий. — 1981. — Т. 15. — № 5. — С. 426.
12. Скрипченко Г. Б., Секриеру В. И., Ларина Н. К. // ХТТ. — 1986. — № 4. — С. 55.
13. Мустафаев И. И. Химия высоких энергий. — 1990. — Т. 24. — №1. — С. 22.
14. Zaykina R. F., Zaykin Yu. A., Mamedova T. V. et al. // Radiat. Phys. Chem. — 2001. — V. 60. — P. 211.
15. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965.
16. Curci R., Edwards J. O. // in Organic Peroxides. V. 1. D. Swern (Ed). Wiley-Interscience. New-York-London-Toronto. — P. 199.
17. Бенсон С. Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964.
18. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — М.: Химия, 1976.
19. Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. — М.: Химия, 1975.
20. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971.

## Вниманию специалистов!

**Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова**

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

**М.: Издательство «Техника», 2001. — 64 с.**

## Геологические и гидрогеологические особенности Медвежьего газового месторождения

А. Н. Лапердин, А. Н. Козинцев  
ООО «ТюменНИИгипрогаз»

В результате изучения закономерностей распространения и условий залегания йодобромных вод, а также технико-экономического анализа условий их эксплуатации в пределах Западной Сибири установлены следующие ориентировочные кондиционные требования (таблица).

При изучении и оценке месторождений подземных промышленных вод наряду с гидрогеологическим обоснованием ведущее значение имеет экономическое обоснование их перспективности.

В условиях Западной Сибири большого внимания заслуживает вопрос о возможности и экономической целесообразности извлечения йода, брома, бора и, возможно, других полезных компонентов из подземных вод, добываемых попутно с эксплуатацией нефтяных и газовых залежей. Общее количество добываемых попутных вод в регионе достигает огромных объемов и составляет несколько миллионов кубических метров в сутки.

Итак, подземные воды бассейнов осадконакопления могут являться ценнейшим источником гидроминерального сырья и энергии (минеральные воды промышленного значения, бальнеологические воды, термальные воды, водорастворенный природный газ). Западно-Сибирский мегабассейн характеризуется наличием всех видов подземных вод.

Наибольший практический интерес в условиях Западной Сибири представляют водоносные горизонты апт-сеноманского комплекса,

залегающие на небольших глубинах 1–2 км, обеспечивающие дебиты до 2 тыс. м<sup>3</sup>/сут и содержащие в промышленном количестве йод, бром и реже бор.

Западно-Сибирский нефтегазоносный мегабассейн приурочен к огромной (около 3 млн км<sup>2</sup>) асимметричной впадине, заполненной песчано-глинистыми отложениями мезозойско-кайнозойского возраста толщиной до 3–3,5 км в центральных и до 4–7 км и более — в северных районах. Его естественными границами являются горные отроги Урала и Пай-Хоя на западе, Алтае-Саянская горная система на юге и Сибирская платформа на востоке.

Анализируя гидрогеологические условия Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна, можно сделать следующие основные выводы:

1. Западно-Сибирский нефтегазоносный мегабассейн содержит огромные ресурсы термальных, промышленных и лечебных подземных вод, которые по значимости могут быть вполне сопоставимыми с углеводородным сырьем. Наибольший практический интерес представляют йодисто-бромистые воды апт-сеноманского и неокомского комплексов, обладающие высокой водостабильностью.

2. Для поддержания пластового давления при разработке нефтяных месторождений Западной Сибири целесообразно использование подземных вод апт-сеноманского комплекса, которые, благодаря близости их химического состава водам продуктивных пластов и повышенной температуре, имеют более высокую вымывающую способность по сравнению с поверхностными водами.

3. Разработка нефтяных и газовых месторождений приводит к существенным нарушениям естественных условий литосферы и гидросферы, в результате которых формируются техногенные геогидродинамические системы, резко отличающиеся условиями водообмена от природных водонапорных систем. В нефтегазодобывающих районах наиболее важной проблемой является охрана подземных вод от загрязнения. Загрязнение подземных вод верхних горизонтов нередко происходит при межпластовых перетоках флюидов по затрубному пространству или непосред-

### Ориентировочные требования к йодо-бромным водам Западной Сибири

Показатель	Значение
Минимальная концентрация, мг/л	
йода	16
брома	—
Минимальный дебит одной скважины, м <sup>3</sup> /сут	1000
Предельное понижение динамического уровня, м	750
Суммарный дебит одного водозабора, тыс. м <sup>3</sup> /сут	30



ственно из ствола нагнетательных, промысловых и других скважин.

В этом плане определенный научный и практический интерес представляет сеноманская газовая залежь Медвежьего месторождения и подстилающий ее водоносный горизонт.

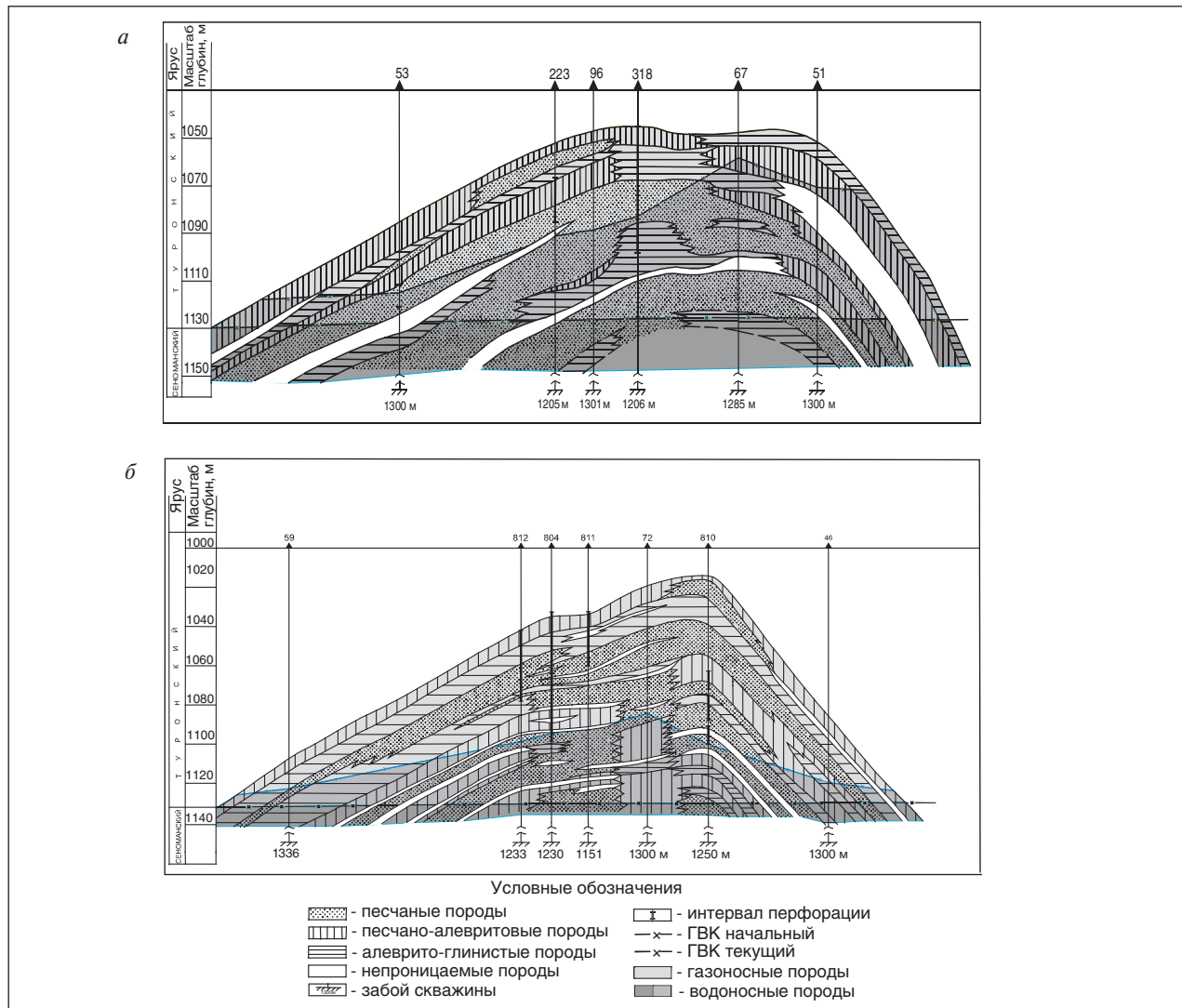
Газовая залежь пласта ПК<sub>1</sub> в пределах месторождения вскрыта на абсолютных отметках минус 979,9 – минус 1130,4 м и представлена песчаниками, алевролитами и глинами, фациально замещающимися по площади. Толщины пропластков коллекторов изменяются от 0,4 до 28,0 м. Наибольшее распространение имеют пропластки с толщинами от 2 до 4 м. Толщины глин и заглинизированных пород изменяются от 0,4 до 25,0 м.

Продуктивная толща сеномана характеризуется сильной изменчивостью литологического

состава, значительной слоистой неоднородностью, неравномерной глинистостью, сильной расчлененностью разреза. Разрезы скважин, как правило, по материалам ГИС не коррелируются или коррелируются с трудом, так как сеноманская толща не содержит чистых и выдержанных реперов.

Начальная поверхность ГВК в пределах Медвежьего купола плавно погружается в северном направлении, градиент наклона составляет 6 см/км. Значительная разница в отметках ГВК зафиксирована по скважинам Ныдинского участка. Здесь, на расстоянии 20 км, глубина контакта увеличивается от минус 1136 до минус 1141,4 м.

Промышленная эксплуатация сеноманской газовой залежи началась в апреле 1972 г. с вводом в эксплуатацию самой южной УКПГ-2.



Медвежье месторождение. Состояние обводнения. Геологический разрез по линии скважин: 53-223-96-318-67-51 (а) и 59-812-804-811-72-810-46 (б)



Позднее были введены еще семь УКПГ. В октябре 1977 г. промысел выведен на проектный уровень годовых отборов газа 65 млрд м<sup>3</sup>.

В целом по месторождению за весь период разработки отобрано более 80% от начальных утвержденных запасов газа.

Одной из основных причин, определяющих снижение продуктивности газовых скважин является вторжение пластовой воды в газовую залежь. В результате этого процесса ухудшаются фильтрационно-емкостные свойства пласта и призабойной зоны, снижаются прочностные свойства пород, ухудшаются условия дренирования, что в конце концов приводит к необходимости проведения ремонта добывающих скважин с целью их реанимации, и обеспечения рациональной разработки месторождения.

Контроль за изменением текущей газонасыщенности в приконтактной зоне методами

промысловой геофизики на Медвежьем месторождении осуществляется с 1973 г., т. е. практически с начала разработки, в скважинах, расположенных как в зонах отбора газа, так и на периферии. Впервые изменение контакта газ — вода зафиксировано в «глухой» наблюдательной скв. 51 в 1974 г. Последующие замеры методом нейтронного гамма каротажа (НГК) показывали интенсивное снижение коэффициента газонасыщенности вплоть до уровня водоносных коллекторов. Высота подъема контакта в этом районе составляет 69,2 м — это максимальная толщина обводнившегося интервала (рисунок). Следует отметить, что по материалам геологического моделирования район скважин 51 и 67 приурочен к зоне распространения высокопроницаемых пород (литологического окна) с проницаемостью более 1 мкм<sup>2</sup>.

## **Вниманию специалистов!**

**М. М. Элланский, Цзинь Чжицзюнь, Г. Качофа**

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА НЕФТЬ И ГАЗ**

Рассматриваются методы моделирования поисково-разведочных работ на нефть и газ как целостной единой системы. В эту систему входят следующие подсистемы: количественный прогноз ресурсов нефти и газа, создание систем поисковых и разведочных скважин, прогноз процедуры открытия новых залежей по величине их запасов, динамика поисково-разведочного процесса, геолого-экономическая оценка эффективности поисково-разведочных работ с учетом геологических и экономических рисков. Показывается, что моделирование поисково-разведочного процесса необходимо как для планирования поисково-разведочных работ на нефть и газ, так и для управления этими работами.

**М.: Издательство «Техника», 2007. — 160 с.**

**М. М. Элланский**

### **ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА ПРИ ИХ ПОИСКАХ И РАЗВЕДКЕ**

В книге рассматриваются подходы, позволяющие повысить степень извлечения полезной информации из геологических, геофизических, геохимических и других данных при поисках, разведке и разработке месторождений нефти и газа.

Книга является учебным пособием для магистрантов направления 553600 «Нефтегазовое дело» и студентов нефтегазовых вузов.

**М.: Издательство «Техника», 2004. — 112 с.**

## Определение формы и глубины залегания источников аномалий гравитационного поля

Б. С. Серкерев  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

При решении обратной задачи гравиразведки большое значение имеет знание формы тела, от которого получены значения поля. При интерпретации обычно по геологическим данным или по тем или иным соображениям вначале делается предположение о форме тела, которым вызвана аномалия, после проводят интерпретацию.

Такое предположение приводит к некоторому произволу в выборе формы тела, что позволяет различным интерпретаторам по-разному подойти к интерпретации значений поля. Вопрос еще осложняется, когда геология района исследования является плохо изученной. Поэтому определение формы источников поля является важной задачей.

В данной работе рассматривается один из универсальных способов определения глубины залегания источников аномалий гравитационного поля. Способ не требует знания формы источников поля, форма источников также определяется в процессе использования предлагаемого способа. При этом способы, предложенные Абдельрахманом, Эль-Араби и другими, получаются из предложенного здесь метода в частном случае.

Идея способа заключается в следующем. Известно, что гравитационная аномалия силы притяжения  $g$  от двумерного источника произвольного сечения  $S$  определяется по формулам

$$g = 2G \iint_{(S)} \sigma \frac{\zeta - z}{(x - \varepsilon)^2 + (z - \zeta)^2} dS, \quad (1)$$

где  $dS = d\varepsilon d\zeta$ ;  $G$  — гравитационная постоянная;  $\sigma$  — плотность;  $z$  — глубина залегания источника.

Беря производную по  $x$  от выражения (1), найдем значения горизонтальной производной от аномалии  $g$ :

$$g_x = -4G \iint_{(S)} \sigma \frac{(\zeta - z)(x - \varepsilon)}{[(x - \varepsilon)^2 + (z - \zeta)^2]^2} dS. \quad (2)$$

Формулу (2) можно переписать в виде:

$$g_x = 2G \iint_{(S)} \sigma \frac{\zeta - z}{(x - \zeta)^2 + (z - \zeta)^2} \frac{2(\varepsilon - x)}{(x - \varepsilon)^2 + (z - \zeta)^2} dS. \quad (3)$$

Обозначим:

$$F(x) = 2G\sigma \frac{\zeta - z}{(x - \varepsilon)^2 + (z - \zeta)^2}, \quad (4)$$

$$f(x) = \frac{2(\varepsilon - x)}{(x - \varepsilon)^2 + (z - \zeta)^2}. \quad (5)$$

Тогда равенство (2) примет вид

$$g_x(x, z) = \iint_{(S)} F(x - \varepsilon, z - \zeta) f(x - \varepsilon, z - \zeta) dS. \quad (6)$$

При условии, что область интегрирования  $S$  конечна и подынтегральная функция  $f(\varepsilon, \zeta)$  ограничена, т. е. когда существует такое положительное число  $A$ , что  $|f(\varepsilon, \zeta)| \leq A$ , и если функция  $F(\varepsilon, \zeta)$  сохраняет знак в области  $S$ , то имеет место теорема о среднем, выражающаяся формулой

$$\iint_{(S)} F(\varepsilon, \zeta) f(\varepsilon, \zeta) dS = f(\varepsilon_0, \zeta_0) \iint_{(S)} F(\varepsilon, \zeta) dS, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_0, \zeta_0$  — координаты некоторой точки, лежащей внутри области  $S$ .

Применяя формулу (7) к выражению (3) и учитывая равенства (1), (4)–(6), получим

$$g_x(x) = -2 \frac{x - \varepsilon_0}{(x - \varepsilon_0)^2 + (z - \zeta_0)^2} g(x). \quad (8)$$

Аналогичное выражение имеет место и для трехмерных аномалий от источников произвольной формы, ограниченных объемом  $v$ :

$$g(x, y) = \iiint_{(v)} \sigma \frac{(\zeta - z) d\varepsilon d\eta d\zeta}{[(x - \varepsilon)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2]^{3/2}}.$$

В этом случае для производной по переменной  $x$  при конечном объеме интегрирования  $v$  и при условии, что подынтегральная функция сохраняет знак в объеме  $v$ , аналогично тому, как это делалось выше, получим

$$g_x(x, y) = -3 \frac{(x - \varepsilon_0) g(x, y)}{(x - \varepsilon_0)^2 + (y - \eta_0)^2 + (z - \zeta_0)^2}. \quad (9)$$

Из выражений (8) и (9) видно, что производную по  $x$  от двумерных и трехмерных аномалий источников конечных размеров при заданных выше условиях можно записать как произведение самой гравитационной аномалии на некоторую простейшую дробь вида (для трехмерных аномалий по направлению оси  $x$ )

$$\left| \frac{g_x(x)}{g(x)} \right| = \frac{m(x - \varepsilon_0)}{(x - \varepsilon_0)^2 + (z - \zeta_0)^2}, \quad (10)$$

где  $m$  — некоторое постоянное число (в случаях формул (8) и (9) значение  $m$  равно соответственно 2 и 3). Идея и основные теоретические положения

ния предполагаемого способа для интерпретации аномалий от источников гравитационного поля заключаются в возможности записи функций  $g$  и  $g_x$  в виде формулы (10).

Вместо функции (10) рассмотрим другую, похожую на нее и полученную из выражения (10) при значениях  $\varepsilon_0 = \zeta_0 = 0$  функцию

$$\left| \frac{g_x(x)}{g(x)} \right| = \frac{mx}{(x^2 + z^2)}. \quad (11)$$

Универсальность, возможность применения для определения глубины залегания и формы источников поля и ограничения, при которых справедливо равенство (11), проверим ниже на примерах аномалий от наиболее применяемых на практике тел правильной формы.

Примем следующие обозначения:  $M$  — масса тела,  $\lambda$  — линейная плотность или масса единицы длины тела,  $\mu$  — поверхностная плотность,  $h = z$  — глубина залегания тела,  $h_1$  и  $h_2$  — глубины залеганий верхней и нижней границ тела (для тел, имеющих две границы).

Для исследования рассмотрим функции  $\rho$  и  $\beta$ , образованные из равенства (11):

$$\rho = \left| \frac{g_x(x)}{xg(x)} \right|, \quad (12)$$

$$\beta = \frac{\rho}{\rho(0)}. \quad (13)$$

Ниже приводятся значения функций  $g(x)$  и полученные аналитические выражения функции  $\beta$  для аномалий от наиболее применяемых на практике модельных тел правильной формы.

### 1. Горизонтальная материальная линия или горизонтальный круговой цилиндр.

Для этого источника, ограниченного длиной  $2l$ , имеем

$$g(x) = 2G\lambda \frac{h}{x^2 + h^2} \frac{l}{\sqrt{l^2 + x^2 + h^2}}, \quad (14)$$

$$\beta = \frac{(b^2 + 1)[2b^2 + 3(a^2 + 1)]}{(2b^2 + 3)(a^2 + 1)(b^2 + a^2 + 1)}, \quad (15)$$

где  $a = \frac{x}{h}$ ,  $b = \frac{l}{h}$ .

При значениях  $b \rightarrow 0$  и  $b \rightarrow \infty$  из равенства (15) найдем одно и то же выражение

$$\beta = \frac{1}{a^2 + 1}. \quad (16)$$

Это выражение, полученное из равенства (15) при  $l \rightarrow \infty$ , соответствует бесконечной горизонтальной материальной линии или бесконечному горизонтальному круговому цилиндру, для которых

$$g(x) = 2G\lambda \frac{h}{x^2 + h^2}. \quad (17)$$

### 2. Бесконечная вертикальная материальная полоса:

$$g(x) = G\mu \ln \frac{x^2 + h_2^2}{x^2 + h_1^2},$$

$$\beta = \frac{2\alpha^2 \ln \alpha}{(\gamma^2 + 1)(\gamma^2 + \alpha^2) \ln \left[ (\gamma^2 + \alpha^2) / (\gamma^2 + 1) \right]}, \quad (18)$$

где  $\alpha = \frac{h_2}{h_1}$ ,  $\gamma = \frac{x}{h_1}$ .

При  $\alpha \rightarrow 1$  ( $h_2 \rightarrow h_1$ ) и  $\alpha \rightarrow \infty$  ( $h_2 \rightarrow \infty$ ) из равенства (18) получим

$$\beta = \frac{1}{\gamma^2 + 1}. \quad (19)$$

### 3. Бесконечная горизонтальная материальная полоса шириной $2l$ :

$$g(x) = 2G\mu \left( \arctg \frac{x+l}{h} - \arctg \frac{x-l}{h} \right),$$

$$\beta = \frac{(b^2 + 1)^2 \arctg b \left[ \frac{1}{1 + (a-b)^2} - \frac{1}{1 + (a+b)^2} \right]}{2ab [\arctg(a+b) - \arctg(a-b)]}, \quad (20)$$

где  $b = \frac{l}{h}$ .

В пределе при  $b \rightarrow 0$  (при  $l \rightarrow 0$ ) из равенства (20) получим

$$\beta = \frac{1}{a^2 + 1}. \quad (21)$$

При  $b \rightarrow \infty$ , т. е. при  $l \rightarrow \infty$ , значение  $\beta \rightarrow 1$ .

### 4. Шар или точечная масса.

В этом случае

$$g(r) = GM \frac{h}{(r^2 + h^2)^{3/2}},$$

где  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ .

$$\beta = \frac{h}{r^2 + h^2} = \frac{1}{A^2 + 1},$$

где  $A = r/h$ . При  $y = 0$

$$\beta = \frac{1}{x^2 + h^2} = \frac{1}{a^2 + 1}. \quad (22)$$

### 5. Вертикальная материальная линия.

Для вертикальной ограниченной глубинами  $h_1$  и  $h_2$  линии при  $y = 0$  имеем

$$g(x) = G\lambda \left[ \frac{1}{(x^2 + h_1^2)^{1/2}} - \frac{1}{(x^2 + h_2^2)^{1/2}} \right], \quad (23)$$

$$\beta = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \alpha + 1} \left[ \frac{1}{\alpha^2 + \gamma^2} + \frac{1}{\gamma^2 + 1} + \frac{1}{[(\alpha^2 + \gamma^2)(\gamma^2 + 1)]^{1/2}} \right]. \quad (24)$$

Для случая вертикальной бесконечной линии

$$g(x) = G\lambda \frac{1}{\sqrt{x^2 + h_1^2}},$$

$$\beta = \frac{1}{\gamma^2 + 1}. \quad (25)$$

Эти выражения  $g(x)$  и  $\beta$  получим из равенств (23) и (24) при  $\alpha \rightarrow \infty$  (при  $h_2 \rightarrow \infty$ ). При  $\alpha \rightarrow 1$ , т. е. при  $h_1 \rightarrow h_2$ , из равенства (24) также получим выражение (25).

Рассмотрим возможности практического использования полученных выражений.

Если определить из найденных равенств функцию  $\rho = \rho(0)\beta$ , то для многих из рассмотренных выше источников получим выражение

$$\rho(x) = \frac{m}{x^2 + H^2}, \quad (26)$$

где  $m$  — некоторое постоянное число.

Для шара или точечной массы  $m = 3$ , для горизонтальной материальной линии или бесконечного кругового вертикального цилиндра  $m = 2$ , для бесконечной вертикальной линии  $m = 1$ . Для других тел число  $m$  колеблется между этими числами и может отличаться от них.

Перейдем от  $\rho$  к более универсальной функции  $\beta$ .

Из изложенного материала видно, что для бесконечной горизонтальной линии (бесконечно горизонтального кругового цилиндра), шара (точечной массы) и вертикальной бесконечной линии предложенная нами функция  $\beta$  имеет один и тот же вид:

$$\beta = \frac{H^2}{x^2 + H^2}, \quad (27)$$

где  $H = h$  или  $H = h_1$ .

В случае бесконечной вертикальной материальной полосы и бесконечной горизонтальной материальной полосы также получаем выражение (27), но при значениях параметров  $h_2 \rightarrow \infty$  или  $h_1 \rightarrow h_2$  и  $b \rightarrow 0$  ( $l \rightarrow 0$  или  $h \rightarrow \infty$  при ограниченном  $l$ ). В общем во всех рассмотренных выше случаях для функции  $\beta$  получаем одно и то же выражение (27) — для одних тел при любом значении глубины залегания  $h$ , для других — в предельном случае параметров  $l$  и  $h_2$ . Этот факт при определенных условиях подтверждает справедливость записи (11).

Равенство (27) можно применить для определения глубины залегания  $H$ .

Таким образом применение функции

$$\rho = \frac{g_x(x)}{xg(x)}$$

позволяет свести интерпретацию аномалий от сложных тел к интерпретации простейшей формы

$$\rho = \frac{m}{x^2 + H^2}.$$

Методика определения глубины залегания источников аномалий гравитационного поля, основанная на применении этой функции, реализована в нескольких вариантах. Максимальная погрешность определения глубины залегания источников в рассмотренных выше случаях составляет 22%. В благоприятных случаях эта погрешность близка к нулю.

Методика определения формы источников поля является достаточно простой. Форма тела определяется постоянным числом  $m$ . Она равна для шара или точечной массы 3, для бесконечного горизонтального кругового цилиндра 2, для бесконечной вертикальной линии 1.

#### Литература

1. Серкерев С. А. Корреляционные методы анализа в гравиразведке и магниторазведке. — М.: Недра, 1986. — 247 с.
2. Серкерев С. А. Спектральный анализ в гравиразведке и магниторазведке. — М.: Недра, 1991. — 279 с.

## Определение характеристик и технического состояния газотурбинных газоперекачивающих агрегатов компрессорных станций

Э. А. Микаэлян  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Задача обследования работы газотурбинных газоперекачивающих агрегатов (ГГПА) значительна осложнена относительно газоперекачивающих агрегатов (ГПА) с электроприводом, так как в отличие от последнего эффективная мощность ГГПА непосредственно не замеряется в условиях эксплуатации. Правда, в отрасли ведутся работы по непосредственному определению эффективной мощности газотурбинной установки с помощью торсиометра и тахометра на некоторых КС. Но эти работы находятся в стадии внедрения значительное время и не могут быть внедрены повсеместно еще длительное время.

Задаче определения основных характеристик газотурбинных установок посвящены многочисленные работы: известны работы, проф. Н. И. Белокопя, проф. Б. П. Поршакова и др. Известны также методы определения основных характеристик ГПА на базе приведенных характеристик центробежного нагнетателя по объемной и коммерческой производительности ГПА. В работах [1, 2] эта задача решается в разделах, посвященных примерам по проверке характеристик ГТУ по паспортным данным и в станционных условиях. Ниже приводятся упрощенные варианты решения этой задачи аналитическим методом.

### Определение характеристик газотурбинных установок

Задача по определению основных характеристик газотурбинного привода (эффективной мощности  $N_e$ , КПД, расхода топлива  $B$  (м<sup>3</sup>/ч) или удельного расхода топлива (м<sup>3</sup>/кВт·ч) и т. д.) по одному из упрощенных методов решается последовательно. Вначале определяется теоретический расход воздуха для сжигания 1 кг топлива ( $L_0$ ) по характеристике Канавалова, являющейся довольно стабильной величиной:

$$k_k = Q_{np} / L_0 = 0,3415 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/кДж}, \quad (1)$$

где  $Q_{np}$  — низшая, рабочая теплотворная способность топлива, в данном случае — с размерностью в кДж/кг.

Следующим условием в решении поставленной задачи будет определение коэффициента избытка воздуха при сгорании в камере сгорания ГТУ топливно-воздушной смеси ( $\alpha$ ). Эту характеристику определяют из уравнения теплового баланса камеры сгорания:

$$\eta_{kc} Q_{np} = (\alpha L_0 + 1) c_{pm} (T_z - T_c), \quad (2)$$

где КПД камеры сгорания довольно стабильная величина и принимается для ГТУ на уровне  $\eta_{kc} = 0,98$ ;  $c_{pm}$  — теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении, принимается по известным справочным, табличным данным или эмпирическим формулам;  $T_z$  и  $T_c$  — температуры продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания (или, что то же самое, на входе в газовую турбину) и температура сжатого воздуха на входе в камеру сгорания, принимаются по непосредственным данным или из соответствующих уравнений процессов расширения и сжатия, приведенных относительно показателей соответствующих процессов расширения в газовой турбине (ГТ)

$$\frac{n-1}{n} = \frac{k-1}{k\eta_T} = \frac{\ln(T_z/T_s)}{\ln C_z}, \quad (3)$$

и сжатия в осевом компрессоре (ОК)

$$\frac{n-1}{n} = \frac{k-1}{k\eta_k} = \frac{\ln(T_c/T_a)}{\ln C}, \quad (4)$$

где соотношения давлений расширения ( $C_z = p_z/p_s$ ) и сжатия ( $C = p_c/p_a$ ) связаны между собой через потери давлений в камере сгорания ( $\Delta p_{kc}$ ):

$$C_z = C - \Delta p_{kc}/p_a. \quad (5)$$

Соотношение  $C_z$  согласно уравнению (5) выражается через величины, легко определяемые в условиях эксплуатации.

Для уточнения внутренних, относительных КПД осевого компрессора и газовой турбины пользуются известными соотношениями:

$$\eta_T = \frac{T_z - T_s}{T_z - T'_s} = \frac{n(k-1)}{k(n-1)}, \quad (6)$$

$$\eta_k = \frac{T_c - T_a}{T_c - T'_a} = \frac{n(k-1)}{k(n-1)}, \quad (7)$$



где  $T_a, T_s$  — температуры на входе ОК и на выходе ГТ; температуры на выходе из ОК ( $T_c'$ ) и ГТ ( $T_s'$ ) ГТУ определяются из уравнений соответствующих теродинамических процессов:

$$T_s' = T_z / C_z^{(k-1)/k}; T_c' = T_a C^{(k-1)/k}. \quad (8)$$

Показатели адиабаты воздуха и продуктов сгорания соответственно в ОК и ГТ в рассматриваемых условиях довольно стабильные величины и по справочным данным для ОК принимается  $k_k = 1,4$ , а по данным [1] на основе метода вариантов расчетов в условиях ГТУ принимается  $k_T = 1,33$ .

Температуры рабочих тел на входе и выходе ОК и ГТ обычно замеряются штатными приборами. Для некоторых типов ГТУ, в особенности для зарубежных марок, не предусматривается штатный замер температуры  $T_z$ . В этом случае эту температуру определяют расчетным путем, приняв равными значения показателей процессов расширения в ТВД и в ТНД, вычислив последние по замеряемым параметрам ТНД. Температуру  $T_z$  можно также вычислить из упрощенного, преобразованного уравнения баланса мощностей ОК и ТВД:

$$T_z \sim T_z' + T_c - T_a, \quad (9)$$

где  $T_z'$  — температура продуктов сгорания на входе в ТНД, силовую турбину.

Приведенные выше расчетные соотношения по параметрам отдельных элементов ГТУ и ГГПА могут быть использованы для контроля непосредственно замеряемых величин этих же параметров.

Третьим основным действием при расчете характеристик ГТУ является определение расхода топливного газа и связанного с ним расхода рабочего тела ГТУ:

$$G_k' \sim 1,02 G_k; G_k = \alpha L_0 B, \quad (10)$$

где  $G_k'$  и  $G_k$  — расход сжатого воздуха, вырабатываемого ОК без учета потерь и с учетом потерь сжатого воздуха на охлаждение горячих деталей агрегата и на утечки.

Принимая во внимание последнее соотношение, известное уравнение о связи трех основных характеристик ГТУ (эффективной мощности  $N_e$ , эффективного КПД  $\eta_e$  и расхода топлива  $B$ ) преобразуется к следующему виду:

$$N_e = \eta_e B Q_{нр} = 2871 \eta_e G_k / \alpha. \quad (11)$$

Для определения расхода рабочего тела ГТУ известны целый ряд расчетных соотношений, предложенных Н. И. Белоконем и другими авторами [2]. Наиболее простыми являются из-

вестные формулы без специальных безразмерных характеристик процессов турбомашин для определения расхода сжатого воздуха ОК:

$$G_k = 40,46 C \cdot p_a T_a \frac{\left[ \left( \frac{C_0}{C} \right)^{1+(n-1)/n} \frac{T_z}{T_{z_0}} \right]^{0,5}}{T_{a_0}}, \quad (12)$$

где  $p_a, T_a$  — абсолютные давление и температура на входе в ОК;  $C$  — соотношение граничных давлений по ОК; индекс «0» имеют паспортные значения рассматриваемых параметров.

Массовый расход воздуха в ОК, как и газа в ЦН, может непосредственно определяться по перепаду давления  $\Delta p_k$  на конфузоре ОК по формуле

$$G_k = f (2\rho \Delta p_k)^{0,5}, \quad (13)$$

где  $f$  — площадь кольцевого сечения на выходе конфузора;  $\rho$  — плотность воздуха на входе в компрессор.

Массовый расход воздуха может также определяться по формуле истечения сжимаемых жидкостей через суживающее сопло для докритического режима:

$$G = \mu f \left[ \rho_n p_n \left( 1 - \frac{p_k}{p_n} \right)^{\frac{m-1}{m}} \left( \frac{p_k}{p_n} \right)^{2/m} \frac{2m}{m-1} \right]^{0,5}, \quad (14)$$

где  $\rho_n, p_n$  — плотность и абсолютное давление воздуха на входе суживающего устройства;  $p_k$  — абсолютное давление на выходе;  $m$  — показатель рассматриваемого процесса.

В условиях эксплуатации для определения основных характеристик агрегата возникают сложности при определении расхода рабочего тела ГГПА по известным в литературе и представленным выше расчетным формулам. Знание же расхода рабочего тела агрегата является важным требованием при определении основных характеристик как ГТУ, так и ГГПА в целом. Например, зная расход рабочего тела агрегата ( $G$ ), можно определить эффективную мощность, его коммерческий расход и др. в расчетах по экспресс-методу. Известно из теории термогазодинамики, что расход рабочего тела в поточных машинах ОК, ГТ, ЦН в намечаемых диапазонах изменения аргументов в условиях эксплуатации прямо пропорционален частоте вращения и обратно пропорционален температуре рабочего агента на входе в поточную машину. При этом частота вращения ( $v$ ) и температура рабочего агента здесь рассматриваются как основные аргументы, непосредственно влияющие на расход рабочего тела.

На основании сказанного выше предлагается упрощенная формула по определению реального расхода рабочего тела, например, для ОК в условиях эксплуатации:

$$G = G_0 n T_{a_0} / (v_0 T_a). \quad (15)$$

Из формулы (15) следует, что расход рабочего тела можно рассчитать через величины, легко определяемые в условиях эксплуатации. Индексом «0» отмечены паспортные значения соответствующих величин.

В практике эксплуатации при техническом обследовании ГТУ может возникнуть ряд проблем, связанных с решением практических задач, варианты некоторых из них приводятся ниже. Решения этих задач, предлагаемые для условий эксплуатации, представляют собой экспресс-методы, основанные на расчетных соотношениях, приведенных выше, и представляют простые, несложные формулы, не требующие сложных вычислений.

1. Определить значение эффективного КПД ГТУ по заданным значениям эффективной мощности, расхода сжатого воздуха и коэффициента избытка воздуха.

2. По заданным значениям расхода сжатого воздуха, коэффициента избытка воздуха и КПД ГТУ определить эффективную мощность газотурбинного привода.

3. Зная значения эффективной мощности и КПД ГТУ, коэффициента избытка воздуха, определить расход сжатого воздуха.

4. При заданных значениях характеристик ГТУ — эффективной мощности, КПД и расход сжатого воздуха, — определить коэффициент избытка воздуха.

5. По заданным значениям теплотворной способности топлива ГТУ, расхода воздуха и коэффициента избытка воздуха определить расход топлива в ГТУ.

При решении задач по приведенным вариантам в качестве исходных данных можно использовать или паспортные данные, или данные по режимам работы агрегатов в условиях эксплуатации.

**Пример 1.** В качестве исходных данных задаются паспортные значения характеристик ГТУ типа ГТК-25И:  $N_e = 24,3$  МВт;  $\eta_e = 27,8\%$ ;  $G_k = 118,5$  кг/с.

Определить коэффициент избытка воздуха. Для решения этой задачи используются приведенные выше формулы, из которых следует:

$$\alpha = 2871 \eta_e G_k / N_e = 2871 \cdot 0,278 \cdot 118,5 / 24,3 \cdot 10^3 = 3,90.$$

Приведенные расчетные соотношения предлагаются для альтернативных методов определения основных характеристик ГПА в качестве экспресс-методов, при сравнительных, оценочных, оперативных расчетах.

**Пример 2.** Решить задачу в предыдущем примере по определению коэффициента избытка воздуха ( $\alpha$ ) альтернативным способом. В этом случае помимо исходных данных предыдущего примера задаются еще теплотворная способность топлива по данным технических условий:  $Q_{\text{нр}} = 11945$  ккал/кг = 50056 кДж/кг; температуры продуктов сгорания  $T_z = 1200$  К и сжатого воздуха  $T_c = 557^\circ\text{C}$ , а также КПД камеры сгорания  $\eta_{\text{кс}} = 0,98$ .

Вначале определяют теоретический расход воздуха для сжигания 1 кг топлива:

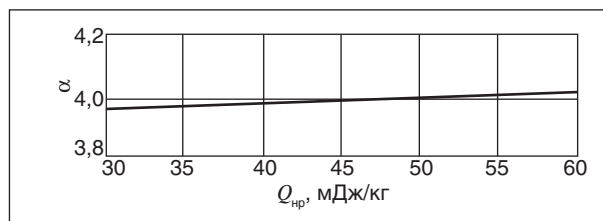
$$L_0 = 0,3415 \cdot 10^{-3} Q_{\text{нр}} = 0,3415 \cdot 50,056 = 17,10 \text{ кг/кг.}$$

Далее из уравнения баланса энергии по камере сгорания ГТУ определяют коэффициент избытка воздуха:

$$\alpha = (\eta_{\text{кс}} Q_{\text{нр}} / [c_{\text{рм}} (T_z - T)] - 1) / L_0 = (0,98 \cdot 50056 / [1,1(1200 - 557)] - 1) / 17,10 = 3,96.$$

**Пример 3.** Определить влияние теплотворной способности топлива на коэффициент избытка воздуха. С этой целью вычисляют коэффициент  $\alpha$  аналогично предыдущему случаю, но при различных значениях  $Q_{\text{нр}}$ , например, помимо принятого в предыдущем примере значения, вычисляют  $\alpha$  еще при двух других значениях  $Q_{\text{нр}}$ : 33520 и 29330 кДж/кг. По результатам вычислений строится график (рисунок). Из графика следует, что коэффициент избытка воздуха при заданных условиях незначительно изменяется при изменении теплотворной способности топлива в большом диапазоне. Так, увеличение  $Q_{\text{нр}}$  от 30 до 60 мДж/кг повышает  $\alpha$  на 1–1,5%.

Для теплотворной способности природных газов, применяемых в качестве топлива для ГТУ на газопроводе при рассмотренных условиях,  $\alpha$  принимает довольно стабильное значение 3,98–4,00.



**Зависимость коэффициента избытка воздуха от теплотворной способности топлива**

**Пример 4.** Определить расход топлива ГТУ по данным предыдущих примеров, а также по паспортным данным  $Q_{\text{нр}} = 8000 \text{ ккал/кг} = 33600 \text{ кДж/м}^3 = 49270 \text{ кДж/кг}$  и  $\alpha = 4,0$ :

$$B = N_e / (\eta_e Q_{\text{нр}}) = 24300 \cdot 3600 / (0,278 \cdot 33600) = 93600 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Принимая во внимание состав исходных данных, определим расход топлива альтернативным способом:

$$B = 2871 G_k / (\alpha Q_{\text{нр}}) = 2871 \cdot 118,5 \cdot 3600 / (4 \cdot 49270) = 6220 \text{ кг/ч} = 9120 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Среднее значение по двум результатам:

$$B_m = (B_1 + B_2) / 2 = (9360 + 9120) / 2 = 9240 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

По паспортным данным расход топлива  $B_0 = 9225 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Вычисленное значение расхода топлива в рассмотренном примере на базе упрощенных, альтернативных формул всего лишь на 0,15% отличаются от паспортного значения. Тем самым можно подтвердить справедливость экспресс-методов на базе приведенных выше расчетных соотношений.

В приведенных примерах расчеты проводятся по исходным данным паспортных значений характеристик агрегатов для оценки точности альтернативных расчетов. Полученные результаты свидетельствуют о надежности расчетов с помощью разработанных выше упрощенных, альтернативных формул для применения их в условиях эксплуатации. Аналогичные решения, основанные на разработанных выше расчетных соотношениях, можно применять для расчетов как по паспортным данным, так и по данным работы агрегатов на КС газопроводов в условиях эксплуатации с целью технического обследования и определения технического состояния агрегатов.

#### Определение характеристик газотурбинного газоперекачивающего агрегата компрессорных станций

ГГПА — это сложный агрегат, состоящий из двух агрегатов: газотурбинной установки и газового центробежного компрессора (со степенью сжатия свыше 1,6) или газового центробежного нагнетателя (со степенью сжатия до значения 1,55–1,60), соединенных специальной муфтой. Естественно, что характеристики этого сложного агрегата включают в себе характеристики каждого из двух агрегатов, соединенных муфтой. Кроме этого, ГГПА располагают общими характеристиками, относящимися одно-

временно к двум агрегатам, из которых состоит ГГПА. Эти общие характеристики всего ГГПА в целом получены в результате соответствующих преобразований индивидуальных характеристик двух агрегатов, являющихся составной частью ГГПА. Получение этих характеристик, их исходные определения и расчетные преобразования в виде уравнений возникновения и распределения обобщенных характеристик ГГПА приводятся в [1, 2] и т. д. Наиболее важными и самостоятельными характеристиками являются относительная доля транспортируемого газа на собственные нужды ГТУ как для одного агрегата, так и для группы работающих однотипных агрегатов на КЦ, КС или даже группы КС с ГГПА, а также эффективный или индикаторный КПД ГГПА, механический КПД ГГПА и т. д.

Наиболее важной расчетной величиной ЦН является потенциальная работа сжатия газа в аналитической форме, на основе которой проводятся расчеты топливо-энергетических показателей отдельных элементов и всей ГТС в целом [1]. В ряде случаев вместо потенциальной работы сжатия газа для ЦН применяют расчетное выражение изменения энтальпии природного газа в процессе сжатия в виде эмпирических выражений достаточной точности и известных в литературе [3]. В этом случае расчетные соотношения для ЦН и ГГПА в целом преобразуются следующим образом:

$$\Delta h = c_{\text{pm}_1} (t_2 - t_1) - (c_{\text{pm}} D_h)_2 (p_2 - p_1) = N_e \eta_m G; \quad (16)$$

$$\Delta h = B Q_{\text{нр}} \eta_e \eta_m / G = b Q_{\text{нр}} \eta_e \eta_m, \quad (17)$$

где  $c_{\text{pm}_1}$  — средняя теплоемкость газа в процессе  $p = \text{idem}$  в интервале температур  $t_1 - t_2$ ; среднее значение симплекса  $(c_{\text{pm}} D_h)_2$  в процессе  $t_2 = \text{idem}$  в интервале давлений  $p_1 - p_2$ ;  $\eta_m$  — механический КПД ЦН;  $G$  — массовый расход технологического газа;  $b$  — относительная доля транспортируемого газа на собственные нужды (используемого в качестве топливного газа) ГГПА КС; остальные величины названы выше.

Ниже приводится ряд примеров по определению общих характеристик ГГПА, приведенных выше, и определению технического состояния ГГПА КС газопроводов, у которых в качестве диагностического признака используются эти общие характеристики ГГПА.

**Пример 1.** Определить относительную долю транспортируемого газа, используемого в качестве топливного газа ГТУ типа ГТК-25И по исходным данным задач из предыдущего

раздела, а также по расходу технологического газа на основании паспортных данных  $Q = 45 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут}$ :

$$b_{\phi} = B/Q = 9225 \cdot 24 \cdot 100 / 45 \cdot 10^6 = 0,492\%$$

Для оценки полученного результата в дальнейшем необходимо определить эту же характеристику расчетным путем по известной формуле, используя также паспортные значения исходных величин:

$$b_p = z_m R T_m \ln e / (\eta_e \eta_m \eta_{\text{пол}} Q_{\text{нр}}), \quad (18)$$

где  $R = 0,518 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$  — характеристическая постоянная топливного газа;  $T_m = 300 \text{ К}$  — средняя температура газа в процессе сжатия;  $e = 1,52$  — степень сжатия газа в нагнетателе;  $z_m = 0,88$  — среднее значение фактора сжимаемости;  $\eta_e = 0,278$  — эффективный КПД ГТУ;  $\eta_m = 0,985$  и  $\eta_{\text{пол}} = 0,85$  — механический и политропный КПД нагнетателя.

После подстановки численных значений получим:

$$b_p = 0,88 \cdot 0,518 \cdot 300 \ln 1,52 \cdot 100 / (0,278 \cdot 0,985 \cdot 0,85 \cdot 49270) = 0,498\%$$

Отклонение полученного результата по расчетной формуле от соответствующего значения, полученного по исходным данным, составляет:

$$d\sigma = (b_{\phi} - b_p) / \sigma_{\phi} \sim 1\%,$$

что свидетельствует об удовлетворительной точности проведенных вычислений и расчетной формулы.

**Пример 2.** Определить основные топливно-энергетические показатели ГППА КС в условиях эксплуатации по следующим данным.

По данным режима работы агрегатов ГТК-25И на КС ООО «Мострансгаз» в январе и в июне 1995 г. ряд параметров, соответственно абсолютные давления и температуры газа на выходе и входе КС, расход технологического и топливного газа, имели следующие значения:

$$p_2/p_1 = 7,29/5,54 \text{ (МПа)}; \quad t_2/t_1 = 42,7/17,1 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$Q = 48,47 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут}; \quad B = 10292 \text{ м}^3/\text{ч}$$

и

$$p_2/p_1 = 6,91/5,40 \text{ (МПа)}; \quad t_2/t_1 = 41,4/20,8 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$Q = 45,64 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут}; \quad B = 9792 \text{ м}^3/\text{ч};$$

теплотворная способность газа  $Q_{\text{нр}} = 33500 \text{ кДж/м}^3$ ; средние значения коэффициентов технического состояния ГТУ и ЦН по наработке принимаются равными, соответственно: 0,95 и 0,93.

При решении настоящей задачи используются необходимые данные предыдущих примеров.

Определить относительную долю транспортируемого газа, используемого в качестве топливного газа ГТУ по фактическим данным и расчетным путем, полученные результаты сравнить и определить величину расхождения относительной доли  $b$ , полученную в обоих случаях. Определить также удельные расходы энергии за контрольные месяцы.

Вначале определим относительную долю транспортируемого газа по фактическим данным диспетчерской службы за два контрольных месяца:

$$b_{\phi} = B \cdot 100 / Q = 10292 \cdot 24 \cdot 100 / 48,47 \cdot 10^6 = 0,510\%$$

и

$$b_{\phi} = 9792 \cdot 24 \cdot 100 / 45,64 \cdot 10^6 = 0,515\%$$

То же, по расчетной формуле:

$$b_p = z_m R T_m \ln e / (k_{\text{ГТУ}} \eta_{\text{ГТУ}} k_{\text{ЦН}} \eta_m \eta_{\text{пол}} Q_{\text{нр}}) =$$

$$= 0,88 \cdot 0,518 \cdot 303,1 \cdot \ln 1,3159 / (0,95 \cdot 0,278 \cdot 0,93 \cdot 0,985 \cdot 0,85 \cdot 49200) = 0,375\%$$

и

$$b_p = 0,90 \cdot 0,518 \cdot 304,3 \cdot \ln 1,2796 / (0,95 \cdot 0,278 \cdot 0,93 \cdot 0,985 \cdot 0,85 \cdot 49200) = 0,346\%$$

Соотношения расчетных и фактических значений относительной доли  $b$  определяют, насколько расходятся эти значения:

$$k_b = b_p / b_{\phi} = 0,375 / 0,510 = 0,735 \text{ и}$$

$$k_b = 0,346 / 0,515 = 0,672.$$

Соответственно удельный расход энергии в обоих месяцах определится по известным формулам:

$$d = N_e / Q = b_p k_{\text{ГТУ}} \text{ КПД}_{\text{ГТУ}} Q_{\text{нр}} = 0,375 \cdot 0,95 \cdot 0,278 \cdot 49200 = 48,72 \text{ кДж/кг} = 71,42 \text{ кДж/м}^3$$

и

$$d = 0,346 \cdot 0,95 \cdot 0,278 \cdot 49200 =$$

$$= 44,91 \text{ кДж/кг} = 65,85 \text{ кДж/м}^3.$$

Из полученных результатов следует, что удельный расход энергии зимой был выше, чем летом, что объясняется, прежде всего, повышенным значением расхода транспортируемого газа. Расхождение расчетных и фактических значений относительной доли  $b$  работающих агрегатов КС как в летний так и в зимний период эксплуатации свидетельствует о неточности исходных данных при расчете относительной доли  $b$  работающих



агрегатов КС по фактическим или по расчетным значениям. Выявить основную причину расхождения можно по анализу достоверности исходных данных, принятых в соответствующих формулах.

Если в примере 1 при вычислениях расхождение относительной доли  $b$  работающих агрегатов КС по фактическим или по расчетным значениям не превышает 1%, это свидетельствует о достаточной точности исходных данных. Полученный результат подтверждает также справедливость и достаточную точность полученных выше расчетных соотношений.

В примере 2 эти расхождения порядка 20%. Следует отметить на основании опыта эксплуатации и практики штатных замеров КИПиА на КС: исходные данные по расходу топливного или технологического газа в определенной степени отличаются меньшей точностью, чем термобарические параметры по нагнетателю на КС, измеряемые с помощью соответствующих приборов с большей степенью точности. Это значит, что значение относительной доли  $b$  работающих агрегатов КС, вычисленное по расчетным формулам, может быть более точно по сравнению с таковой по фактическим данным. Окончательный вывод может быть сделан при проверке применяемых приборов для замера исходных данных на соответствующих стендах с учетом класса точности применяемых приборов.

**Пример 3.** Определить расход топливного газа ГТУ на КС расчетным путем и дать оценку фактических данных замеров по расходу топливного газа. Исходные данные по контрольным месяцам (январь и июнь) работы агрегатов ГТК-25И на КС одного из газотранспортного предприятия отрасли, соответственно: абсолютные давления и температуры на выходе и входе КС, количество транспортируемого и топливного газа и его теплотворная способность:

$$p_2/p_1 = 7,08 / 5,12 \text{ (МПа)}; T_2/T_1 = 317/289 \text{ (К)};$$

$$Q = 103,71 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут};$$

$$B = 318,45 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{сут};$$

$$Q_{\text{нр}} = 7945 \text{ ккал/м}^3 = 33410 \text{ кДж/м}^3 = 48850 \text{ кДж/кг и}$$

$$p_2/p_1 = 7,02/5,40 \text{ (МПа)};$$

$$T_2/T_1 = 317/294 \text{ (К)};$$

$$Q = 91,0 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут};$$

$$B = 287,0 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{сут};$$

$$Q_{\text{нр}} = 8000 \text{ ккал/м}^3 = 33500 \text{ кДж/м}^3 = 49200 \text{ кДж/кг.}$$

Средние значения коэффициентов технического состояния ГТУ и ЦН по наработке принимаются соответственно равными 0,95 и 0,93. При решении настоящей задачи используются необходимые справочные данные предыдущих примеров.

Вначале следует определить относительную долю транспортируемого газа для топливного газа ГТУ двух контрольных месяцев по известной расчетной формуле предыдущей задачи:

$$b_p = 0,878 \cdot 0,518 \cdot 303,2 \cdot \ln 1,383 / (0,95 \cdot 0,278 \cdot 0,93 \cdot 0,985 \cdot 0,85 \cdot 48850) = 0,445\% \text{ и}$$

$$b_p = 0,876 \cdot 0,518 \cdot 305,7 \cdot \ln 1,3 / (0,95 \cdot 0,278 \cdot 0,93 \cdot 0,985 \cdot 0,85 \cdot 49200) = 0,359\%.$$

Расходы топливного газа за два контрольных месяца вычисляются по следующим расчетным формулам:

$$B = Q b_p = 103,71 \cdot 10^6 \cdot 0,445\% = 461,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{сут и}$$

$$B = 91 \cdot 10^6 \cdot 0,359\% = 326,7 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

Фактический расход топливного газа ГТУ в контрольные месяцы значительно ниже расчетных данных, что требует проведения специальных технических обследований по оценке точности прежде всего замеров расхода газа по замерным узлам, а также других замеряемых величин на КС.

Полученные расчетные и фактические (полученные по исходным данным расходов топливного и технологического газа) значения относительной доли транспортируемого газа на собственные нужды (используемого в качестве топливного газа) и удельного расхода энергии ГППА КС предлагается на основе разработанной методики в дальнейшем использовать для решения режимных задач на КС, газопровода газотранспортных систем.

Например, при задании коммерческой производительности определить необходимую эффективную мощность ГППА КС с определением параметров управления по частотным и напорным характеристикам. Можно также при заданной коммерческой производительности определить необходимый расход топливного газа ГППА КС. А также предлагается решение обратных задач по определению коммерческой производительности ГППА КС газопроводов при заданных параметрах управления.



*Литература*

1. *Микаэлян Э. А.* Техническое обслуживание энерготехнологического оборудования, газотурбинных газоперекачивающих агрегатов системы сбора и транспорта газа. Методология, исследования, анализ и практика. — М.: Топливо и энергетика, 2000. — 314 с.
2. *Микаэлян Э. А.* Повышение качества, обеспечение надежности и безопасности магистральных газонефтепроводов для совершенствования эксплуатационной пригодности. Серия: Устойчивая энергетика и общество / Под ред. проф. Г. Д. Маргулова. — М.: Топливо и энергетика, 2001. — 640 с.
3. *Поршаков Б. П., Лопатин А. С., Назарина А. М. и др.* Повышение эффективности эксплуатации энергопривода компрессорных станций. — М.: Недра, 1992. — 208 с.

**Вниманию авторов!**

**Требования к оформлению и представлению материалов для публикации**

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью с помощью электронной почты. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

## Исследование фракционного и группового углеводородного составов компонентов и товарных моторных топлив по температурным пределам кипения и плотностям

С. А. Ахметов, А. Р. Гайсина

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В квалификационных методах оценки эксплуатационных свойств товарных моторных топлив (МТ) и их компонентов, получаемых в различных технологических процессах переработки нефти (атмосферной перегонки, каталитического крекинга (КК), гидрокрекинга (ГК), алкилирования (Алк), каталитического риформинга (КР), изомеризации, коксования и т. д.), в обязательном порядке предусматривается определение их фракционного состава (ФС).

Определение ФС МТ осуществляют перегонкой в стандартной колбе (по ГОСТ 2084–77) путем постепенного испарения образца топлива при атмосферном давлении и определенной скорости нагрева и конденсации паров. При этом фиксируют температуры, соответствующие отбору каждые 10%-ных по объему фракций испытуемого топлива. По результатам определения ФС строят кривую перегонки в координатах температура (в °С) — объем отогнанных дистиллятов.

Определение ФС представляет собой исключительно простой и широко применяемый в научно-исследовательских и учебных лабораториях стандартный инструментальный метод физико-химического анализа МТ, который осуществляется с использованием современных высокочувствительных автоматизированных приборов. Однако ФС как показатель качества не дает, кроме испаряемости, дополнительной информации о других химотологических свойствах МТ, таких как молярная масса (ММ), групповой углеводородный состав (ГУС), плотность и характер распределения их по узким температурным фракциям, необходимой для инженерных расчетов тепло-, массообменных и реакционных аппаратов технологических процессов нефтепереработки.

В данной работе предлагается дополнить методику определения ФС одновременным измерением температуры кипения ( $T_i^k$ ) и легко измеряемого показателя качества — плотности ( $\rho_4^{20}$ ) отогнанным дистиллятам 10%-ных фракций исследуемых топлив. В совокупности

полученные экспериментальные данные по  $T_i^k$  и  $\rho_4^{20}$  являются, как показано в наших работах [1, 2], необходимым и достаточным условием для моделирования и инженерных расчетов ММ и ряда физико-химических свойств (ФХС) — стандартных, критических и термодинамических констант индивидуальных и смесей (нефтяных) углеводородов, а также, что не менее важно, для качественной идентификации, оценки ГУС и элементного состава топлив. Ниже представлены результаты проведенных по предлагаемой методике исследований молярной массы и группового углеводородного состава компонентов и товарных бензинов (7 образцов) и дизельных топлив (ДТ) (4 образца) Уфимских НПЗ. Полученные экспериментальные данные по ФС и распределению плотности 10%-ных фракций топлив приведены в табл. 1. В экспериментах для измерения относительной плотности использовали пикнометрический метод по ГОСТ 3900–85.

Под молярной массой ( $M$ ) применительно к нефтяным системам, представляющим собой многокомпонентные смеси углеводородов, подразумевается ММ гипотетического углеводорода, имеющего температуру кипения и плотность, равные усредненным их значениям для рассматриваемых нефтяных фракций. Расчет  $M_i$  для узких ( $i$ -х) фракций топлив производили по разработанной нами формуле

$$M_i = 0,00883\tau_k^{(3,0454+15,4936/\tau_k+0,1148\tau_k-0,7493\rho_{4i}^{20}+0,0348(\rho_{4i}^{20})^2)}, \quad (1)$$

где  $\rho_{4i}^{20}$  — относительная плотность узкой фракции;  $\tau_k = T_i^k/100$  — приведенная средняя температура кипения;  $T_i^k$  — средняя температура (К) кипения, рассчитываемая для узких нефтяных фракций с температурными пределами кипения  $T_H$  и  $T_K$  по формуле

$$T_i^k = (T_H + T_K)/2. \quad (2)$$

Расчет среднеинтегральной молярной массы ( $M_{cp}$ ) топлив производили по формуле

$$M_{cp} = \rho_{4c}^{20} / \left( \left( \sum_1^k \rho_{4i}^{20} / M_i \right) / k \right), \quad (3)$$

Табл. 1. Фракционный состав и плотности компонентов, товарных автобензинов и дизельных топлив

Компонент	$\rho_{4c}^{20}$	Свойства	Процент выкипания, % об.										
			Н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	К.к.
<b>Бензин</b>													
Прямогонный ГО	0,7498	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>95</b>	109	114	118,5	124	130	136	142,5	150	160	<b>182</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,7248	0,7266	0,7305	0,7323	0,7409	0,7428	0,7505	0,7537	0,7607	0,7705
ГК	0,7373	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>73,5</b>	90	95	99,5	105,5	112	118	125,5	131,5	138,5	<b>157</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6985	0,7074	0,7137	0,7210	0,7306	0,7361	0,7492	0,7537	0,7623	0,7667
Алк.	0,6993	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>45</b>	82	95	102	105	107	109	111,5	117	132	<b>194</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6685	0,6783	0,6905	0,6968	0,7008	0,7039	0,7071	0,7092	0,7126	0,7345
КК	0,7435	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>43</b>	59	68,5	78,5	87	99,5	119	137	155	174	<b>205</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6676	0,6801	0,6865	0,7022	0,7079	0,7355	0,7760	0,8121	0,8264	0,8562
КР	0,7554	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>42</b>	68,5	83,5	97	108,5	116	127	136	147,5	160,5	<b>200</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6621	0,6778	0,7055	0,7297	0,7589	0,7813	0,8070	0,8261	0,8501	0,8680
АИ-92	0,7291	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>39</b>	52	58	65	73	85	99	121,5	141	159	<b>205</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6542	0,6562	0,6673	0,6814	0,6917	0,7078	0,7429	0,7822	0,8151	0,8473
АИ-95	0,7536	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>43,5</b>	58,5	67,5	75	84,5	95	112	128	141	154	<b>196</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,6867	0,6904	0,7022	0,7154	0,7298	0,7461	0,7761	0,8073	0,8323	0,8601
<b>Дизельное топливо</b>													
ДТ прямогонный	0,8490	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>195</b>	232	243	252	261	272	282,5	296	312	334	<b>351</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,8064	0,8233	0,8315	0,8366	0,84555	0,8456	0,8571	0,8616	0,8719	0,8846
ЛГ ГК	0,8164	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>109</b>	183	197	211,5	216	227	240	253	271	288	<b>315</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,8034	0,8039	0,8071	0,8117	0,8184	0,8212	0,8229	0,8238	0,8253	0,8268
ЛГ КК (Г-43-107)	0,9646	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>180</b>	230	242	254	264	274	284	300	315	335	<b>356</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,8916	0,9200	0,9348	0,9474	0,9586	0,9652	0,9705	0,9814	0,9939	1,0121
ДТ Евро	0,8188	$t_{кип}^{фр}, ^\circ C$	<b>126</b>	186	198	205	216	226	241	254,5	272	290	<b>308,5</b>
		$\rho_{4i}^{20}$		0,7935	0,8065	0,8092	0,8149	0,8195	0,8228	0,8257	0,8270	0,8278	0,8284

где  $\rho_{4c}^{20}$  — относительная плотность фракционированного топлива;  $k$  — число фракций ( $k = 10$ ).

Для расчета среднеинтегральной температуры кипения компонентов и товарных МТ нами по данным  $M_{cp}$ ,  $\rho_{4c}^{20}$  предлагается следующая формула:

$$T_{cp}^k = 49,86 M_{cp}^{(0,3999+0,3819/M_{cp}+0,000054 \cdot M_{cp}-0,0153\rho_{4c}^{20}+0,0727(\rho_{4c}^{20})^2)} \quad (4)$$

По результатам определения среднеинтегральной температуры кипения гипотетического углеводорода можно вычислить критические константы ( $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$ ,  $V_{кр}$ ) и приведенные параметры исследуемых топлив [1, 2].

Исходя из принципа разрабатываемого аналогового метода моделирования и инженерных расчетов ФХС углеводородных систем [1–3] нами в качестве критерия для оценки ГУС нефтяных фракций принят так называемый коэффициент идентификации  $K^{ид}$ , рассчитываемый как отношение молярных масс нормальных алканов

( $M_i^{н.а}$ ) и исследуемых углеводородов ( $M_i$ ), имеющих одинаковые плотности:

$$K_i^{ид} = M_i^{н.а}/M_i (\rho_{4i}^{20} = \rho_{4н.а}^{20}), \quad (5)$$

где

$$M_i^{н.а} = 4,39 \cdot 10^4 \rho_{4i}^{20(-79,2835+22,1467/\rho_{4i}^{20}+91,9949\rho_{4i}^{20})}, \quad (6)$$

$M_i$  определяется по формуле (1).

Здесь  $n$ -алканы рассматриваются как эталонные углеводороды, молекулы которых содержат лишь алкильные группы ( $CH_3-$  и  $-CH_2-$ ) с чисто ковалентной связью. В результате расчетов  $K^{ид}$  для индивидуальных углеводородов (рис. 1) установлены следующие закономерности:

- 1) для всех  $n$ -алканов  $K^{ид} = 1$ ;
- 2) у изоалканов  $K^{ид}$  незначительно ниже 1;
- 3)  $K^{ид} = 2-3$  — для алкилцикланов;
- 4)  $K^{ид} = 5-18$  — для алкилбензолов;
- 5)  $K^{ид} = 50-700$  — для бициклических ароматических углеводородов (алкилнафталинов).

Расчет среднеинтегрального значения  $K^{ид}$  производили по формуле (5), приняв  $\rho_{4c}^{20} = \rho_{4н.а}^{20}$ .

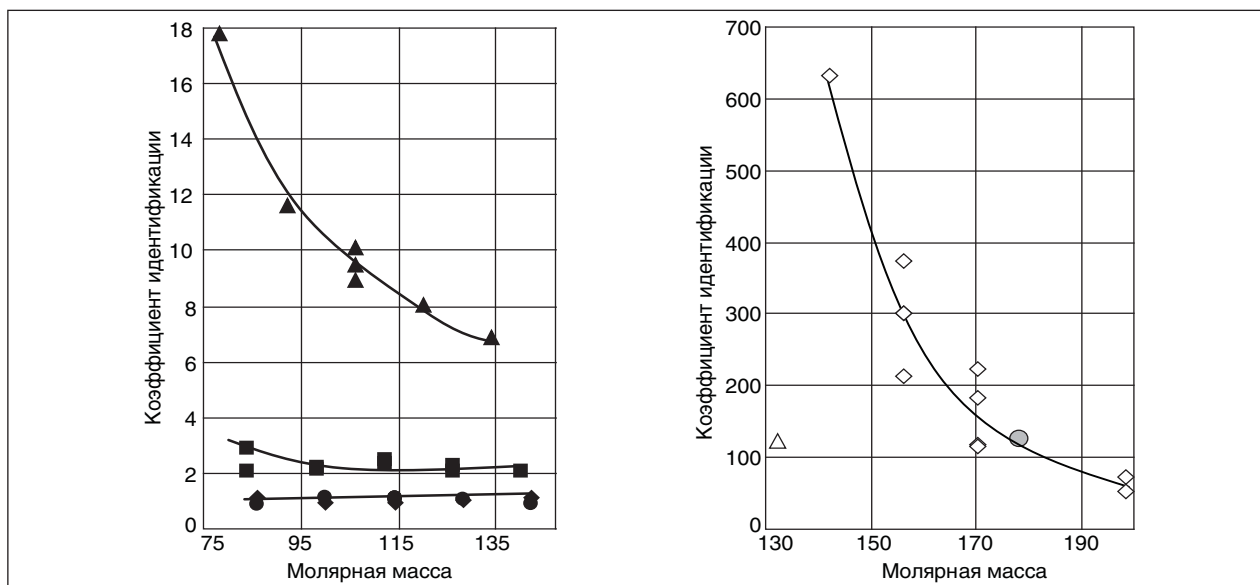


Рис. 1. Зависимость  $K^{ид}$  от молярной массы для индивидуальных углеводородов:  $\blacklozenge$  — *n*-алканы;  $\blacksquare$  — циклоалканы;  $\blacktriangle$  — алкилбензолы;  $\bullet$  — изоалканы;  $\blacklozenge$  — алкилнафталины;  $\blacktriangle$  — тетралин;  $\bullet$  — фенантрен

Как видно из выше приведенных данных, показатель  $K^{ид}$  является достаточно чувствительным «индикатором» углеводородного состава, особенно по отношению к ароматизированности МТ, позволяет без проведения специальных лабораторных анализов косвенно оценить ГУС топлив и их фракций. Однако отметим, что показатель идентификации применительно к изоалканам и алкенам незначительно отличается от  $K^{ид}$  для *n*-алканов. Отсюда следует, что  $K^{ид} \approx 1$  будет характеризовать в целом содержание в нефтяных фракциях и топливах ациклических углеводородов. Разумеется, по значениям  $K^{ид}$  нельзя оценивать такие гостлируемые показатели качества МТ, как детонационная стойкость, цетановое число, содержание общей серы, химическая стабильность, коррозионная активность, смазывающая способность, низкотемпературные свойства и др. Результаты определения ФС, плотности и расчетов ММ,  $K^{ид}$  для исследованных компонентов и товарных автобензинов и дизельных топлив представлены на рис. 2 и 3.

Нами установлено, что данные  $M_{cp}$ ,  $\rho_{4c}^{20}$  и  $K_{cp}^{ид}$  позволяют вычислить («предвидеть») и элементный состав усредненного гипотетического углеводорода  $C_nH_\mu$ . Вначале математической обработкой корреляционной зависимости показателя элементного состава  $\lambda = \mu/n$  от  $M$ ,  $\rho_4^{20}$  и  $K^{ид}$  применительно к индивидуальным углеводородам получили следующую формулу:

$$\lambda = 2,3543M^{(0,0848-0,0000527M-0,0960\rho_4^{20}-0,0145(K^{ид}/\rho_4^{20})-0,00024(K^{ид}/\rho_4^{20})^2)} \quad (7)$$

Адекватность этой модели 98,8%.

Ниже приводим зависимость  $\lambda$  от *n* для индивидуальных углеводородов: алканы  $\lambda = 2 + 2/n$ ; алкилцикланы  $\lambda = 2$ ; алкилбензолы  $\lambda = 2 - 6/n$ .

Далее по формулам  $n = M/(\lambda + 12)$  и  $\mu = n\lambda$  вычислили числа углеродных и водородных атомов в молекуле гипотетического углеводорода (табл. 3) и затем его элементный состав (% мас.):

$$m_C = 100 \frac{12n}{12n + \mu}, \quad m_H = 100 \frac{\mu}{12n + \mu} \quad (8)$$

Полученные данные по элементному составу гипотетического углеводорода позволяют рассчитать теплоты сгорания моторных топлив ( $Q_H$ , МДж/кг), например, по формуле Д. И. Менделеева

$$Q_H = 0,339m_C + 1,03m_H - 0,109(m_O - m_S) - 0,025m_{H_2O}, \quad (9)$$

где  $m_C$ ,  $m_H$ ,  $m_O$ ,  $m_S$ ,  $m_{H_2O}$  — соответственно массовые концентрации углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе.

Так, бензин АИ-92:

$$Q_H = 44,50 \text{ МДж/кг} \quad (m_C = 84,66\%, \quad m_H = 15,34\%);$$

АИ-95:

$$Q_H = 44,07 \text{ МДж/кг} \quad (m_C = 85,28\%, \quad m_H = 14,72\%);$$

ДТ Евро:

$$Q_H = 43,21 \text{ МДж/кг} \quad (m_C = 86,52\%, \quad m_H = 13,48\%).$$

В связи с ужесточением экологических требований автобензины (АБ) и дизельные топлива

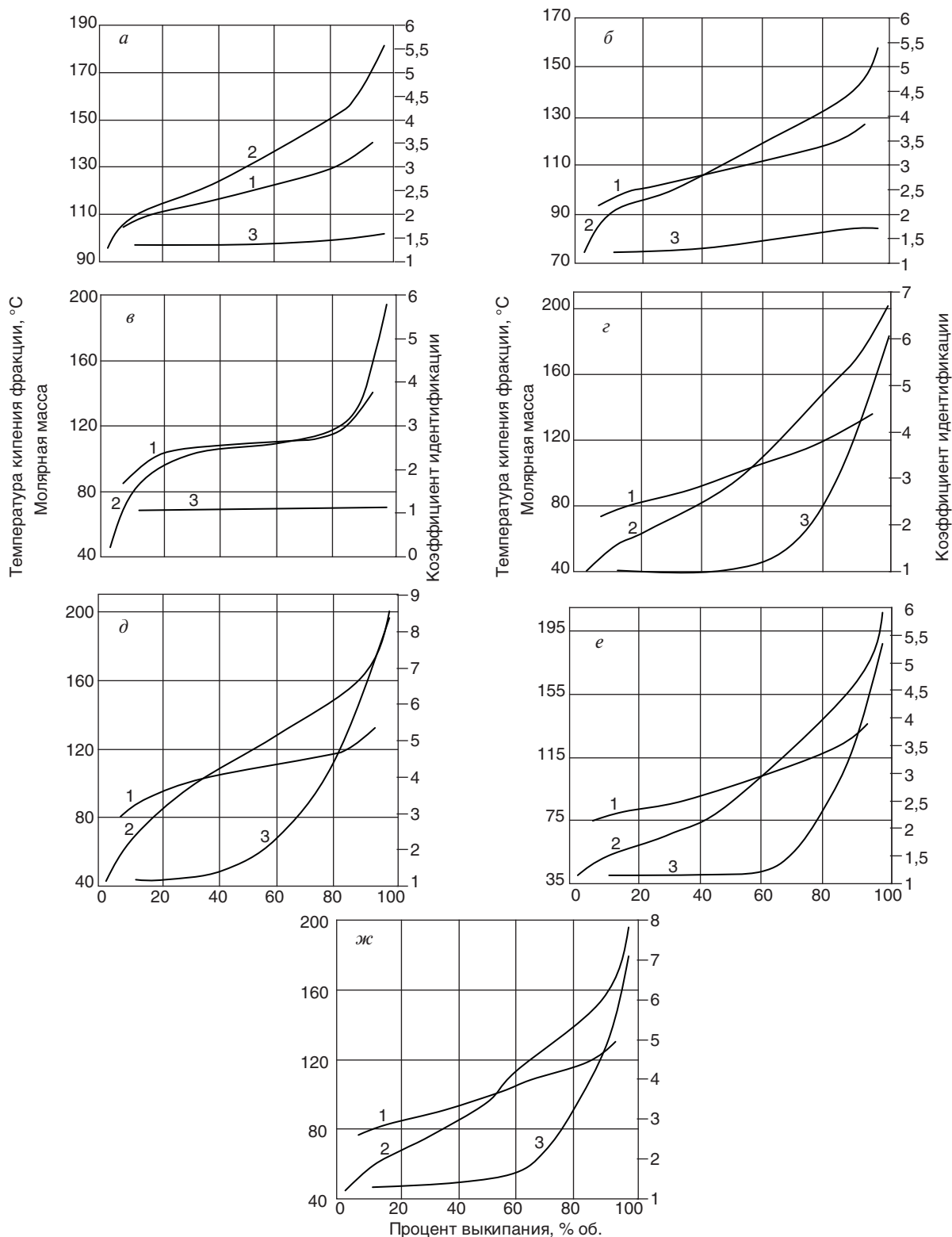


Рис. 2. Кривые распределения молярной массы (1), фракционного состава (2) и коэффициента идентификации (3) прямогонного бензина гидроочистки (а), бензина гидрокрекинга (б), бензина алкилирования (в), бензина каталитического крекинга (г), бензина каталитического риформинга (д), товарных бензинов АИ-92 (е) и АИ-95 (ж)



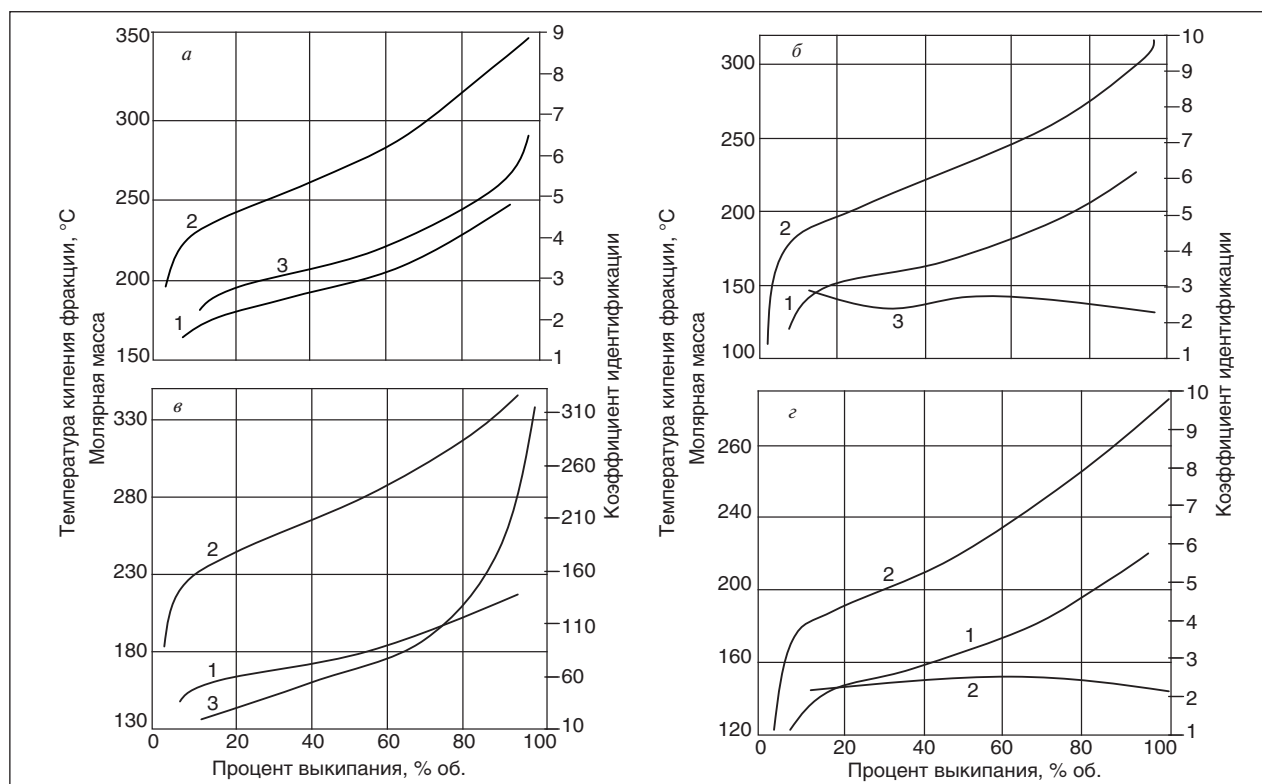


Рис. 3. Кривые распределения молярной массы (1), фракционного состава (2) и коэффициента идентификации (3) прямоугольного дизельного топлива (а), легкого газойля гидрокрекинга (б), легкого газойля каталитического крекинга (Г-43-107) (в), ДТ Евро (г)

должны выпускаться по нормам Европейского союза и США. Начиная с 2008 г. в РФ моторные топлива должны соответствовать требованиям Евро-3, а с 2010 г. — Евро-4 [4]. Так, для товарных АБ в соответствии с ГОСТ Р. 51866 (EN-222-99) ограничивается содержание аренов и бензола (% об.) не более 30 и 1,0 соответственно; а для дизельных топлив по европейским нормам EN-590-2000 (ТУ 38.401-58-296-2001) ограничивается содержание полициклических аренов не более 2% об.

**Краткая характеристика компонентов и товарных моторных топлив по фракционному, групповому углеводородному и элементному составам**

**Прямогонный гидроочищенный бензин** (95–180°C,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7498$ ) является исходным сырьем процесса каталитического риформинга и используется в качестве компонента при производстве низкооктановых АБ. В интервале  $t_{10\%}-t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 1, а):  $\rho_{4i}^{20} = 0,7248-0,7705$ ;  $M_i = 102,8-140,1$ ;  $K_i^{ид} = 1,32-1,56$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 119,6$ ;  $t_{cp}^k = 134,0^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,45$ ; брутто-формула (б. ф.)  $C_{8,4}H_{18,0}$ . Исходя из кривой распределения

$K_i^{ид}$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из  $C_6-C_9$  углеводородов с преобладанием алканов и алкилцикланов.

**Бензин ГК** (73,5–157°C,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7373$ ) получен на установке гидрокрекинга вакуумного газойля «Уфанефтехим». В интервале  $t_{10\%}-t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, б):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6985-0,7667$ ;  $M_i = 93,0-126,0$ ;  $K_i^{ид} = 1,19-1,66$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 108,4$ ;  $t_{cp}^k = 114,3^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,41$ ; б. ф.  $C_{7,6}H_{16,5}$ . Исходя из кривой распределения  $K_i^{ид}$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из  $C_6-C_9$  углеводородов с преобладанием алканов и алкилцикланов. Обычно головная фракция бензина ГК, содержащая изоалканы  $C_5-C_6$ , характеризуется достаточно высокой детонационной стойкостью и используется как компонент товарного бензина, а концевая фракция направляется на КР.

**Бензин Алк** (45–194°C,  $\rho_{4c}^{20} = 0,6993$ ) является компонентом товарных АБ. В интервале  $t_{10\%}-t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, в):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6685-0,7345$ ;  $M_i = 84,2-140,1$ ;  $K_i^{ид} \sim 1,07$ . В результате расчетов получены

Табл. 3. Результаты расчета среднеинтегральной молярной массы, среднеинтегральной температуры кипения, коэффициента идентификации, числа углеродных и водородных атомов в молекуле гипотетического углеводорода для компонентов и товарных моторных топлив

Компонент и товарное моторное топливо	$\rho_{4c}^{20}$	$M_{cp}$	$t_{cp}^k$	$K_{cp}^{ид}$	$C_n H_\mu$	
					n	$\mu$
Бензин:						
прямогонный ГО	0,7498	119,6	134,0	1,45	8,4	18,0
ГК	0,7373	108,4	114,3	1,41	7,6	16,5
Алк.	0,6993	107,5	106,6	1,03	7,5	17,0
КК (Г-43-107)	0,7435	102,7	106,0	1,58	7,3	15,4
КР	0,7554	104,2	110,3	1,76	7,4	15,4
АИ-92	0,7291	97,9	95,8	1,44	6,9	15,0
АИ-95	0,7536	98,5	100,7	1,83	7,0	14,5
ДТ прямогонное	0,8490	199,1	272,5	3,74	14,6	24,2
ЛГ ГК «Уфанефтехим»	0,8164	169,0	221,3	2,47	12,1	22,8
ЛГ КК (Г-43-107)	0,9646	176,4	277,8	77,40	–	–
ДТ Евро «Уфанефтехим»	0,8188	170,0	223,4	2,55	12,2	22,8

следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 107,5$ ;  $t_{cp}^k = 106,6^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,03$ ; б. ф.  $C_{7,5}H_{17,0}$ . Исходя из кривой распределения  $K_{ид}^i$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что рассматриваемый бензин состоит преимущественно из  $C_6$ – $C_8$  алканов изостроения.

**Бензин КК** (43–205 $^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7435$ ) получен на установке Г-43–107 УНПЗ, является компонентом товарных АБ. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, з):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6676$ – $0,8562$ ;  $M_i = 76,8$ – $139,1$ ;  $K_i^{ид} = 1,18$ – $6,17$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 102,7$ ;  $t_{cp}^k = 106,0^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,58$ ; б. ф.  $C_{7,3}H_{15,4}$ . Исходя из кривой распределения  $K_{ид}^i$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого бензина до 50% выкипания содержатся алканы, алкены, изоалканы и цикланы, а в высококипящей фракции (выше 100 $^\circ\text{C}$ ) преобладают ароматические углеводороды.

**Бензин КР** (42–200 $^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7554$ ) является высокооктановым компонентом товарных АБ с октановым числом 95–100 (по исследовательскому методу). В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, д):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6621$ – $0,8680$ ;  $M_i = 79,7$ – $132,0$ ;  $K_i^{ид} = 1,10$ – $8,29$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 104,2$ ;  $t_{cp}^k = 110,3^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,76$ ; б. ф.  $C_{7,4}H_{15,4}$ . Исходя из кривой распределения  $K_{ид}^i$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что непрерывное возрастание значений  $K_{ид}^i$  с повышением температуры выкипания бензина КР обуславливается увеличением

доли моноциклических, преимущественно  $C_7$ – $C_8$ , ароматических углеводородов.

**АИ-92** (39–205 $^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7291$ ) является товарным АБ, полученным в процессе компаундирования компонентов бензинов КК, КР, изомеризации, алкилирования, частично ГО прямогонной бензиновой фракции и оксигената. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, е):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6542$ – $0,8473$ ;  $M_i = 74,3$ – $135,9$ ;  $K_i^{ид} = 1,06$ – $5,30$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 97,9$ ;  $t_{cp}^k = 95,8^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,44$ ; б. ф.  $C_{6,9}H_{15,0}$ . Исходя из кривой распределения  $K_{ид}^i$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого бензина до 50% выкипания содержатся алканы, изоалканы и цикланы, а в высококипящей фракции (выше 100 $^\circ\text{C}$ ) преобладают ароматические углеводороды.

**АИ-95** (43,5–196 $^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{4c}^{20} = 0,7536$ ) является товарным АБ, полученным в процессе компаундирования компонентов бензинов различных технологических процессов (КР, Алк, изомеризации, КК и т. д). В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 2, ж):  $\rho_{4i}^{20} = 0,6867$ – $0,8601$ ;  $M_i = 75,6$ – $130,0$ ;  $K_i^{ид} = 1,27$ – $7,14$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 98,5$ ;  $t_{cp}^k = 100,7^\circ\text{C}$ ;  $K_{cp}^{ид} = 1,83$ ; б. ф.  $C_{7,0}H_{14,5}$ . Исходя из кривой распределения  $K_{ид}^i$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что качественный углеводородный состав рассматриваемого бензина отличается от состава бензина АИ-92. До 60% выкипания состоит из изоалкановых углеводородов,

а выше 60% — происходит резкое увеличение  $K_{i}^{ид}$ , что свидетельствует о большем содержании моноциклических, преимущественно  $C_7$ – $C_8$ , ароматических углеводородов.

**ДТ<sub>нр</sub>** (195–351 °С,  $\rho_{4c}^{20} = 0,8490$ ) получено на установке АВТМ-1 НУНПЗ, является основой товарных ДТ. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 3, а):  $\rho_{4i}^{20} = 0,8064$ – $0,8846$ ;  $M_i = 162,5$ – $246,8$ ;  $K_i^{ид} = 2,20$ – $6,39$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 199,1$ ;  $t_{cp}^k = 272,5$  °С;  $K_{cp}^{ид} = 3,74$ ; б. ф.  $C_{14,6}H_{24,2}$ . Исходя из кривой распределения  $K_i^{ид}$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что в головных фракциях рассматриваемого ДТ содержатся алканы и алкилцикланы, а в высококипящей фракции (выше 250 °С) преобладают бициклические нафтеновые и ароматические углеводороды.

**ЛГ ГК** «Уфанефтехим» (109–315 °С,  $\rho_{4c}^{20} = 0,8164$ ) является качественным компонентом ДТ. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 3, б):  $\rho_{4i}^{20} = 0,8034$ – $0,8268$ ;  $M_i = 120,4$ – $226,3$ ;  $K_i^{ид} \sim 3,0$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 169,0$ ;  $t_{cp}^k = 221,3$  °С;  $K_{cp}^{ид} = 2,47$ ; б. ф.  $C_{12,1}H_{22,8}$ . Исходя из кривой распределения  $K_i^{ид}$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что рассматриваемый легкий газойль содержит мало ароматических углеводородов и преимущественно состоит из производных циклопентана и циклогексана.

**ЛГ КК** (180–356 °С,  $\rho_{4c}^{20} = 0,9646$ ) получен на установке Г-43–107 УНПЗ. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 3, в):  $\rho_{4i}^{20} = 0,8916$ – $1,0121$ ;  $M_i = 143,0$ – $213,0$ ;  $K_i^{ид} = 12,97$ – $316,62$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 176,4$ ;  $t_{cp}^k = 277,8$  °С;  $K_{cp}^{ид} = 77,40$ . Исходя из кривой распределения  $K_i^{ид}$  по фракциям, относительно ГУС можно заключить, что в головных фракциях легкого газойля преимущественно содержатся

парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды, а в концевых фракциях — бициклические арены. В настоящее время пока используется как компонент ДТ. В перспективе после обязательно перехода на требования Евро-4 потребуется подвергнуть его предварительной глубокой гидроочистке от олефинов, сернистых соединений и гидрированию полициклических аренов.

**ДТ Евро** (126–308,5 °С,  $\rho_{4c}^{20} = 0,8188$ ) получено в «Уфанефтехиме», является высококачественным товарным ДТ. В интервале  $t_{10\%}$ – $t_{90\%}$  выкипания имеет следующее распределение (рис. 3, г):  $\rho_{4i}^{20} = 0,7935$ – $0,8284$ ;  $M_i = 127,6$ – $223,9$ ;  $K_i^{ид} \sim 2,68$ . В результате расчетов получены следующие среднеинтегральные значения гипотетического углеводорода (табл. 3):  $M_{cp} = 170,0$ ;  $t_{cp}^k = 223,4$  °С;  $K_{cp}^{ид} = 2,55$ ; б. ф.  $C_{12,2}H_{22,8}$ . Исходя из кривой распределения  $K_i^{ид}$  по фракциям относительно ГУС можно заключить, что рассматриваемое дизельное топливо содержит мало ароматических углеводородов и преимущественно состоит из алканов и производных циклопентана и циклогексана.

### Заключение

1. Общепринятая стандартизированная методика определения фракционного состава топлив является малоинформационным квалификационным методом оценки качества нефтепродуктов.

2. Предлагаемая усовершенствованная методика, основанная на определении температурного предела выкипания и плотности узких фракций нефтепродуктов, позволяет получить помимо испаряемости дополнительную информацию о качественном групповом углеводородном составе, среднеинтегральных показателях по молярной массе, элементном составе, критических и других свойствах испытуемых топлив.

3. Разработанную усовершенствованную методику оценки качества нефтяных топлив рекомендуется использовать в лабораторных работах по химии и технологии нефти в высших и средних учебных заведениях нефтегазового профиля.

### Литература

1. Ахметов С. А., Гайсина А. Р. Аналоговый метод моделирования и расчетов стандартных и критических констант физико-химических свойств углеводородов и нефтяных фракций по их температурам кипения и плотностям // Известие вузов. Нефть и газ. — 2008. — № 1. — С. 70–75.
2. Ахметов С. А., Гостенова Н. А. Практикум по инженерным расчетам физико-химических свойств углеводородных систем. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006. — 148 с.
3. Ахметов С. А., Гайсина А. Р. Аналоговый метод моделирования и расчетов молярной массы, стандартных и критических констант углеводородов и узких нефтяных фракций. // Вестник АН РБ. — 2008. — №3. — С. 14–24.
4. Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учеб. пос. — СПб.: Недра, 2007. — 312 с.
5. Галимов Ж. Ф. Химия природных энергоносителей. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007. — 442 с.