

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№6<sup>(65)</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, С. Н. Анисимов, С. С. Пахомов,  
Д. А. Мельчаков, С. В. Хандархаев, В. П. Твердохлебов,  
Ф. А. Бурюкин, И. В. Голованов

ПРОЕКТНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ  
ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ УСТАНОВКИ УТИЛИЗАЦИИ  
СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА  
НА ОАО «АНПЗ ВНК» ..... 3

### ЭКОЛОГИЯ

А. Ф. Туманян, Е. К. Батовская

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ  
НА СОСТОЯНИЕ ПОЧВ ..... 8

### ИССЛЕДОВАНИЯ

М. А. Мусаева, Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова,  
Г. В. Власова, В. Д. Щугорев

ОСОБЕННОСТИ ОТБЕНЗИНИВАНИЯ  
ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ ..... 13

А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Л. И. Фаррахова

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ-ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ  
НА СКЛОННОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ  
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЕВ  
ПРИ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИИ НЕФТЕЙ ..... 16

А. В. Абрамова

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ  
СИНТЕЗА ФИШЕРА—ТРОПША  
1. ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ  
n-ГЕКСАНА КАК МОДЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ..... 19

А. Ю. Копылов, Р. Р. Садыков, З. Р. Исмагилов,  
С. А. Яшник, С. И. Иванов, В. И. Столыпин,  
С. Н. Филимонов, Е. В. Лашков

НОВЫЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОФЕНА ИЗ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ  
И УГЛЕВОДОРОДОВ..... 28

И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева,  
Е. Е. Барская, Е. Е. Охотникова, Г. В. Романов

ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ БИТУМОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕВЫМИ  
ОЛЕФИНОВЫМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ..... 35

А. П. Семенов, В. А. Винокуров

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ МЕТАН—ПРОПАН  
С ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССОВ  
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ..... 43

Д. В. Ермолаев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ  
ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ПРОЦЕССУ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ..... 48

#### ИЗВЕСТИЯ РАЕН

В. А. Чугунов, В. Г. Фадеев,  
А. А. Липаев, К. Ю. Шмидт

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ТЕПЛОВОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СКВАЖИН ..... 52

#### РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

З. С. Алиев, Б. Е. Сомов, С. С. Сейтжанов

ВЛИЯНИЕ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ НАЧАЛЬНЫМИ УЧАСТКАМИ  
ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СТВОЛОВ ПРИ ИХ РАВНОМЕРНОМ  
ВЕЕРНОМ РАЗМЕЩЕНИИ В ЦЕНТРЕ ФРАГМЕНТА ЗАЛЕЖИ  
КРУГОВОЙ ФОРМЫ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ  
ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН ..... 60

Директор по информации  
Н. П. ШАПОВА

Редактор  
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка  
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов  
Т. С. ГРОМОВА

Ответственный секретарь  
О. В. ЛЮБИМЕНКО

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

**№6<sup>(65)</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

## Проектные и технические решения по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа на ОАО «АНПЗ ВНК»

Ю. М. Касюк, О. А. Дружинин, С. Н. Анисимов, С. С. Пахомов,  
Д. А. Мельчаков, С. В. Хандархаев, В. П. Твердохлебов,  
Ф. А. Бурюкин, И. В. Голованов  
ОАО «Ачинский НПЗ ВНК», ОАО «Гипрогазоочистка», г. Москва

В настоящее время в мире преобладает добыча сернистых и высокосернистых нефтей с общим содержанием серы от 0,5 до 10% мас.

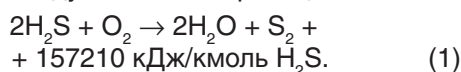
Сернистые соединения, присутствующие в нефтепродуктах, резко ухудшают эксплуатационные качества топлив и масел, вызывают коррозию аппаратуры, снижают активность антидетонаторов и антиокислительную стабильность, повышают склонность к смолообразованию крекингбензинов. Сероводород в большинстве случаев является ядом для катализаторов и живых организмов. В России только в виде сернистого газа в атмосферу выбрасывается около 16 млн т серы в год. Этого количества серы было бы достаточно для производства до 40 млн т серной кислоты [1–2].

Стоит отметить, что в настоящее время большая часть платежей нефтеперерабатывающих предприятий за счет себестоимости продукции (например, ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» до 80%) за выброс загрязняющих вредных веществ от стационарных источников загрязнения приходится на оплату за выброс сернистого ангидрида.

И все это происходит на фоне ужесточения природоохранного законодательства по нормам выбросов сернистых соединений в атмосферу.

Основным промышленным методом очистки природных газов и газов нефтепереработки от сероводорода до сих пор остается процесс Клауса, запатентованный в 1883 г. В первоначальном варианте процесс заключался в сжигании сероводорода, получаемого при переработке аммиачной воды в сульфат аммония, в присутствии кислорода воздуха на катализаторах.

Применяемый сегодня в промышленности процесс Клауса включает в себя термическую и каталитическую стадии, отделение доочистки хвостовых газов, отделение дегазации жидкой серы, узел дожига отходящих газов. Термическая стадия заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топке котла-утилизатора при подаче воздуха согласно реакции



Реакция протекает при температуре 1250–1350°C в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в сероводородном газе и наличия в нем углеводородов и аммиака.

Кроме целевой реакции (1) в процессе протекает множество побочных реакций, продуктами которых являются  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , также входящие в состав газовой смеси.

В соответствии с данными [3] равновесная конверсия сероводорода в серу зависит от температуры в камере сгорания термической ступени. Равновесная конверсия сероводорода в серу в интервале температур 150–1300°C представлена на рисунке.

Равновесная конверсия в реальных условиях не достижима, в связи с неидеальностью системы. На равновесие системы влияет множество факторов: время пребывания, эффективность перемешивания, побочные реакции. Для учета реальных условий эксплуатации вводится по-

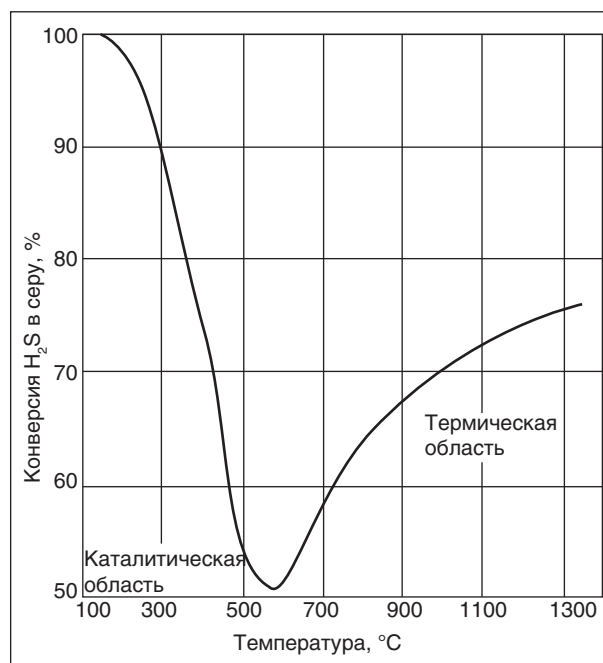
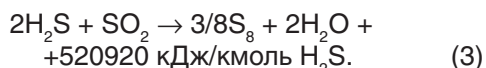
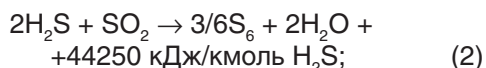


Рис. 1. Равновесная конверсия сероводорода в серу

правочный коэффициент  $k$ . Для термической ступени коэффициент  $k$  равен 0,9. Для каталитических ступеней коэффициент  $k$  равен 0,7–0,8.

На каталитических ступенях процесса при температурах 205–320°C на катализаторе происходит конверсия  $H_2S$  и  $SO_2$  с образованием серы по следующим реакциям:



Так как реакции протекают с выделением тепла, то понижение температуры реакции способствует увеличению выхода серы. Минимальная температура процесса определяется температурой точки росы серы. Применение трех каталитических ступеней способствует увеличению выхода серы вследствие более низкой температуры реакции в третьей ступени по сравнению с первой и второй.

Получаемая этим методом элементная сера, кроме того, значительно превосходит по качеству самородную серу, более пригодна, чем кислота, к транспортировке или длительному хранению при тенденции мирового перепроизводства серной кислоты и высокой конкуренции на рынке серы.

Однако критический анализ современного состояния технологии переработки сернистых газов показывает, что на большинстве отечественных металлургических и нефтеперерабатывающих предприятий отсутствуют установки доочистки отходящих газов и технологический режим не соблюдается должным образом. Причем большинство установок Клауса в России введены в эксплуатацию в 60–80 годах и, следовательно, ресурс оборудования практически исчерпан.

Таким образом, процесс Клауса сегодня, с одной стороны, решает проблему утилизации сероводорода и дает возможность получать ценный продукт — серу, с другой стороны, при получении газовой серы имеет место загрязнение атмосферы токсичными выбросами отходящих газов, а также сероводородом, выделяющимся при транспортировке серы.

С целью решения экологической проблемы на установках Клауса фирмами-разработчиками предложено множество способов модернизации, которые развивались по двум основным направлениям: повышение степени извлечения серы в процессе и разработка более гибких методов доочистки отходящих газов.

Учитывая сложившуюся экологическую обстановку в регионе, а также завершение мероприятий по углубленной гидроочистке дизельных фракций на секции С-300/1 установки ЛК-6Ус для получения дизельного топлива с содержанием серы 350–50 ppm, на ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» с апреля 2006 года выполнялись работы по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа. Сырьем для установки является кислый газ с установки аминной очистки газов (табл. 1) и установки изомеризации, газ SWS от установки отпарки кислых вод. Состав смешанного кислого газа, % об.:  $H_2S$  89,3–92,2;  $NH_3$  1,7–1,8;  $CO_2$  2,0–3,0;  $C_nH_{2n}$  1,0–2,0;  $H_2O$  3,0–4,0.

Победителем тендера по строительству установки утилизации сероводородного газа и производства гранулированной и пакетированной серы стал проектный институт ОАО «Гипрогазоочистка», занимающий ведущие позиции в области проектирования установок и систем газоочистки.

Строительство на ОАО «АНПЗ ВНК», входящем в состав НК Роснефть, установки утилизации сероводородного газа номинальной мощностью (100%-ная) по перерабатываемому сырью (смешанный сероводородный газ, содержащий  $H_2S$  и  $NH_3$ ) 7345,0 т/год позволит получать гранулированную и пакетированную серу в количестве 6,14 тыс. т/год. Проектом предусмотрено изменение производительности установки в интервале 60–120%. При этом в регионе существует гарантированная потребность в сере в количестве 54,0 тыс. т/год:

- ФГУП «Бийский олеумный завод» — 36 тыс. т/год;
- ООО «Енисейский ЦБК» — 18 тыс. т/год.

Под место строительства была отведена площадка недействующего (законсервированного) блока получения комовой серы ОАО «АНПЗ ВНК». В состав установки утилизации сероводородного газа и производства гранулированной серы входят:

- узлы сепарации кислого газа амина, газа SWS и топливного газа;
- энерготехнологическое оборудование и электронагреватели;
- реакторное оборудование на титанооксидном и алюмооксидном катализаторе;
- теплообменное оборудование и аппарат воздушного охлаждения;
- сероуловитель с сетчатым каплеотбойником для улавливания капель жидкой серы, уносимой с технологическим газом;

Табл. 1. Баланс производства и переработки сероводорода

| Нефтепродукты                    | Количество, т.<br>2007 г. | Содержание серы до гидроочистки, % мас. | Наименование продуктов гидроочистки | Количество, т | Содержание серы после гидроочистки, % мас. | Изменение содержания серы, т | Количество H <sub>2</sub> S, т |
|----------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------------|---------------|--|------------------------------|--------------------------------|
| Бензин прямогонный (сырье С-200) | 1006398                   | 0,003                                   | Легкий риформат                     | 166308        | 0,0002                                     | 2,993                        | 3,180                          |
|                                  |                           |   | Тяжелый риформат                    | 682328        | 0,0032                                     |                              |                                |
| 2-й стриппинг (сырье С-300/1)    | 408982                    | 0,3                                     | Бензин отгон С-300/1                | 111011        | 0,008                                      | 5685,10                      | 6040,42                        |
| 3-й стриппинг (сырье С-301/1)    | 606477                    | 0,7                                     | Б/П К-301/1                         | 302757        | 0,015                                      |                              |                                |
| Баром соляр (сырье С-300/1)      | 20388                     | 0,6                                     | Куб К-301                           | 626534        | 0,019                                      |                              |                                |
| ВЦО (сырье С-300/1)              | 32978                     | 0,8                                     |                                     |               |  |                              |                                |
| Итого                            |                           |   |                                     |               |  |                              | 6043,6                         |
| Нефть сырая (справочно)          | 6235000                   | 0,59                                    |                                     |               |  | 36786,5                      |                                |
| Сероводород с блока МЭА          |                           | 12,3 г/л                                |                                     |               | 3,2 г/л                                    |                              | 3480,0                         |

- узел печи дожигания со сбросом дымовых газов через существующую дымовую трубу S-25;
- воздуходувки, деаэрационная установка и узел дегазации с барботажной колонкой;
- узел грануляции.

Технологическая схема установки выполнена в один поток, который включает в себя все вышеперечисленное оборудование.

Для достижения наибольшей эффективности при применении современных катализаторов процесса Клауса на ОАО «АНПЗ ВНК» обеспечиваются два важных условия. Первое условие — эффективная работа термической ступени, при которой конверсия сероводорода в серу составляет не менее 65%. Второе условие — процесс горения на термической ступени организован таким образом, чтобы остаточное содержание свободного кислорода в технологических газах не превышало значения 100 ppm. Для выполнения этих условий проектный институт ОАО «Гипрогазоочистка» реализовал следующие технические решения [4].

Применены камеры сгорания с объемом, обеспечивающим время пребывания технологических газов, получаемых при субстехиометрическом сжигании кислого газа с воздухом, в термической ступени ~1,0 с, что позволяет обеспечить максимальную степень конверсии сероводорода в серу.

Камеры сгорания оснащены высокоэффективными горелочными устройствами фирмы

«Duiker», которые полностью позволяют утилизировать углеводороды, содержащиеся в кислом газе без образования сажи, а также за счет оптимального режима смешения газа с воздухом достичь практически полного отсутствия свободного кислорода в технологических газах. Горелка устойчиво работает в широких пределах, вплоть до обеспечения работы при снижении производительности до ~15% от номинальной, и оснащена системами контроля пламени и автоматического розжига, что повышает безопасность пуска и работу установки в целом.

В каталитических ступенях применен высокоэффективный титанооксидный катализатор марки CRS 31 фирма «Axens» (табл. 2), который не подвержен сульфатации, обладает большей активностью (против алюмооксидных) и увеличивает степень конверсии сероводорода в серу, что позволяет снизить температуру технологического газа на входе в конвектор, и, как следствие, снижаются затраты на его подогрев, в I каталитической ступени титанооксидный катализатор позволяет дополнительно к реакции Клауса провести гидролиз COS, CS<sub>2</sub> при их наличии в технологическом газе как побочных продуктов сгорания кислого газа в термической ступени. Для снижения затрат на титанооксидный катализатор и увеличения его активности и срока службы в I каталитическую ступень загружается в верхний слой алюмооксидный катализатор марки CR 3S фирма

Табл. 2. Характеристика катализаторов установки утилизации сероводородного газа и производства гранулированной серы

| Марка катализатора                        | Состав   | Агрегатное состояние   |
|---|--|--|
| CR 3S<br>фирма «Axens»                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Na <sub>2</sub> O,<br>где Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – не менее 93,8% мас.;<br>Na <sub>2</sub> O – не более 2400 ppm мас.   | Твердое, диаметр 3–6 мм,<br>средняя насыпная плотность 0,65–0,72 т/м <sup>3</sup>  |
| CRS 31<br>фирма «Axens»                   | TiO <sub>2</sub> – не менее 85 % мас.  | Твердое (экструдаты), диаметр 3–4 мм, насыпная<br>плотность 0,9–1,1 т/м <sup>3</sup>   |
| Инертный наполнитель –<br>шары фарфоровые | Форма гранул – сферическая,<br>состав, %, об.: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24–26;<br>SiO <sub>2</sub> 65–67; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,4–0,5;<br>TiO <sub>2</sub> 0,5–0,6; MgO 0,3–0,4;<br>K <sub>2</sub> O 2,1–2,2; Na <sub>2</sub> O 1,6–1,7 | Твердое, диаметр – 10 мм, насыпная плотность – 1,31 т/м <sup>3</sup> ,<br>водопоглощение – не выше 0,5 %, термостойкость –<br>не менее 15 теплосмен при перепаде температур от<br>670±10 до 20±2°C,<br>кислотостойкость – не менее 99% |

«Axens» (табл. 2), в количестве 30% от общего объема катализатора.

Подогрев технологического газа перед каталитическими ступенями осуществляется в электроподогревателях, оснащенных системами регулирования температуры.

Реакторы Клауса I, II и III каталитических ступеней запроектированы в едином корпусе.

Установлено сепарационное оборудование на кислом газе амина, кислом газе SWS (с отпарки кислой воды) и топливном газе для обеспечения безопасной работы газовых горелок.

Установлен сероуловитель с сетчатым отбойником, эффективно снижающим потери капельной серы с технологическим газом.

Печь дожига работает при температуре 750–800°C, оснащена двухпроводной горелкой, которая позволяет полностью утилизировать все примеси, такие как H<sub>2</sub>S, S<sub>8</sub>, COS, CO, H<sub>2</sub>, в отходящих газах Клауса и паровоздушной смеси от подземного сборника дегазации и хранения жидкой серы, подаваемой эжекторами. Горелка оснащена системами контроля пламени и автоматического розжига.

Установлен газоанализатор на O<sub>2</sub> в дымовых газах печи дожига для оптимизации расхода топливного газа в печи дожига.

Смонтирован узел дегазации по воздушному способу фирмы «Shell» для ямы жидкой серы, что позволит уменьшить содержание H<sub>2</sub>S в жидкой сере до 10 ppm.

Установлены котлы-утилизаторы, предназначенные для охлаждения технологического газа после термической ступени с выработкой пара 1,3 МПа и температурой 194°C, который будет выводиться в общезаводскую сеть.

Установлены горизонтальные конденсаторы серы. Двухступенчатый конденсатор предназначен для охлаждения технологического газа и конденсации серы после термической и

I каталитической ступеней с выработкой пара 0,4 МПа и температурой 151°C. Пар 0,4 МПа используется на собственные нужды установки (обогрев технологических трубопроводов и аппаратов). Двухступенчатый конденсатор, установленный после II и III каталитических ступеней, охлаждает технологический газ с конденсацией серы до температуры 130–135°C, за счет выработки пара давлением 0,144 МПа и температурой 126°C, что позволяет снизить потери элементарной серы в виде паров. Пар давлением 0,144 МПа циркулирует в замкнутой системе, в которой за счет его охлаждения в аппарате воздушного охлаждения пар конденсируется и в виде конденсата самотеком возвращается в конденсатор.

Установлены автоматические газоанализаторы на разность H<sub>2</sub>S–2SO<sub>2</sub> = 0 в технологическом газе после сероуловителя для оптимизации процесса получения серы, а также газоанализаторы на H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> в технологическом газе.

Применена автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУ ТП) и система безопасности с использованием современной микропроцессорной техники.

Установка грануляции, спроектированная по технологической системе «Rotofom» фирмы «SANDVIK», состоит из гранулообразующего устройства и стального ленточного конвейера-охлаждителя с системой подачи антиадгезива. Баланс по сере установки утилизации сероводородсодержащего газа представлен в табл. 3.

В соответствии с законом РФ «Об охране окружающей среды» и другими нормативными документами, регулирующими природоохранную деятельность в РФ, проектом также предусмотрен комплекс мероприятий, направленных на предупреждение и уменьшение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в процессе функционирования установки.

Табл. 3. Баланс по сере установки утилизации сероводородного газа

| Продукт                                    | кг/ч          | %            |
|--|---------------|--------------|
| <b>Поступило серы в виде сероводорода:</b> |               |              |
| с кислым газом амина                       | 688,94        | 96,72        |
| с кислым газом SWS                         | 23,39         | 3,28         |
| <b>Всего:</b>                              | <b>712,33</b> | <b>100</b>   |
| <b>Получено серы:</b>                      |               |              |
| 1. Термическая ступень:                    |               |              |
| сера жидкая;                               | 449,31        | 63,08        |
| в виде растворенного H <sub>2</sub> S      | 0,13          | ~ 0,02       |
| 2. I каталитическая ступень:               |               |              |
| сера жидкая;                               | 177,34        | 24,90        |
| в виде растворенного H <sub>2</sub> S      | 0,05          | ~ 0,01       |
| 3. II каталитическая ступень:              |               |              |
| сера жидкая;                               | 60,34         | 8,47         |
| в виде растворенного H <sub>2</sub> S      | 0,02          | ~ 0,00       |
| 4. III каталитическая ступень:             |               |              |
| сера жидкая;                               | 13,63         | 1,92         |
| в виде растворенного H <sub>2</sub> S      | ~ 0,00        | ~ 0,00       |
| <b>Итого:</b>                              |               |              |
| сера жидкая;                               | 700,62        | 98,36        |
| в виде растворенного H <sub>2</sub> S      | 0,20          | 0,02         |
| <b>Всего</b>                               | <b>700,83</b> | <b>98,38</b> |
| <b>Потери серы:</b>                        |               |              |
| в печь дожига в виде:                      |               |              |
| H <sub>2</sub> S                           | 6,06          | 0,85         |
| SO <sub>2</sub>                            | 3,03          | 0,43         |
| COS  | 0,14          | 0,02         |
| CS <sub>2</sub>                            | 0,28          | 0,04         |
| S <sub>8</sub>                             | 2,00          | 0,28         |
| <b>Итого</b>                               | <b>11,51</b>  | <b>1,62</b>  |
| <b>Всего</b>                               | <b>712,33</b> | <b>100</b>   |

На установке исключены предохранительные клапаны на аппаратах с сероводородной средой, работающих под давлением, за счет расчетного давления основных аппаратов, принятого большим или равным давлению питающих источников, применены герметичные насосы, что исключает выброс вредных веществ в окружающую среду. Работа печей дожига при температуре ~750-800°C позволяет за счет этой температуры достигать более полного сгорания сероводорода, оксида углерода, сероуглерода и оксосульфида углерода. Установка утилизации сероводородного газа и производства гранулированной серы обеспечена аварийно-предупредительной сигнализацией.

Реализация всех вышеуказанных проектных и технических решений позволяет достигать гарантированную степень извлечения серы на установке не менее 98% при степени конверсии аммиака — 100%.

Строительство на Ачинском НПЗ установки утилизации сероводородсодержащего газа и производства гранулированной серы позволяет осуществлять природоохранные мероприятия, направленные на уменьшение техногенного воздействия на экологию региона, а также дополнительно производить новый тип товарной продукции предприятия в соответствии с ТУ У 24.1-255455611-001-2001 «Сера техническая гранулированная».

#### Литература

1. Ляпина Н. К. Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов — М.: Наука, 1984. — 120 с.
2. Арутюнов В. С. Введение в газохимию. — М.: Наука, 2005. — 109 с.
3. Технология переработки сернистого природного газа. Справочник / Под ред. А. И. Афанасьева. — М.: Недра, 1993. — 546 с.
4. Рабочий проект: Строительство установки утилизации сероводородного газа и производство гранулированной серы. Т. 1, кн. 1. ОАО «Гипрогазоочистка», 2006. — 194 с.

### 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.

## Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв

А. Ф. Туманян, Е. К. Батовская  
Российский университет Дружбы народов,  
Прикаспийский НИИ аридного земледелия

В настоящее время проблема негативных антропогенных изменений окружающей среды приобрела глобальный, а зачастую и катастрофический характер. Нефтяные загрязнения относятся к числу наиболее широко распространенных и экологически опасных. Ежегодно поверхность земного шара загрязняется порядка 30 млн т нефти, что эквивалентно потере человечеством одного крупного месторождения. Несмотря на некоторую тенденцию снижения добычи нефти, в России не наблюдается уменьшения площади нарушенных и загрязненных почв. Основными загрязняющими веществами, образующимися в процессе добычи и переработки нефти, являются углеводороды (48%) и оксид углерода (44%). Кроме того, нефть содержит около 30 металлов, среди которых максимальные концентрации (порядка долей%) характерны для ванадия и никеля. В отличие от многих антропогенных воздействий, нефтяное загрязнение оказывает комплексное воздействие на окружающую природную среду и вызывает ее быструю отрицательную реакцию. Хронические разливы нефти, нефтепродуктов, соленых пластовых вод, выносимых эксплуатационными скважинами вместе с нефтью и газом, приводят к уменьшению продуктивности земель и деградации ландшафтов.

Воздействия нефти могут быть прямыми, длительными и кратковременными (импульсными), могут проявляться в виде механического разрушения или нарушения, загрязнения, теплового влияния и т. д. Последствия этих воздействий обратимы или необратимы, носят первичный или вторичный характер.

По характеру последствий факторы воздействий на природную среду можно условно объединить в две группы:

- химические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (разливы нефти);
- физико-химические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (взрывы газа, работы по строительству и эксплуатации нефтепроводов).

Наиболее опасными для состояния окружающей среды являются разливы нефти. Их опасность в значительной степени обусловлена тем, что природная среда еще не выработала механизмов противостояния или восстанов-

ления без каких-либо последствий для растительного и животного мира. Разливы нефти уничтожают практически все живое, о чем свидетельствуют высохшие леса, приуроченные к местам скопления нефти. Несмотря на многочисленные научные исследования, воздействия нефти нефтепродуктов на экосистемы изучены слабо, особенно вопросы отдаленных последствий.

Так как все компоненты природной среды: почва, растительность, животные, вода, приземная атмосфера, – образуют единую сложную систему, то в основу оценки воздействия того или иного токсиканта должно быть положено всестороннее изучение данного вещества применительно ко всем звеньям экосистем.

Почвенный покров представляет собой важнейший компонент биосферы Земли. Именно почвенная оболочка определяет многие процессы, происходящие в биосфере в целом. Особые свойства и функции почвенного покрова проявляются в плодородии почв, в их способности производить органическую биомассу. Почвы обеспечивают существование наземной растительности, которая использует солнечную энергию в 9 раз интенсивнее, чем вещество океана [2]. Важнейшее значение почв состоит в аккумуляции органического вещества, различных химических элементов, а также энергии. Почвенный покров выполняет функции биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений. Таким образом, почва представляет собой незаменимую часть механизма биосферы [1]. Если это звено будет разрушено или уничтожено на больших пространствах, то установившееся функционирование биосферы необратимо нарушится. Именно поэтому чрезвычайно важно изучение современного состояния почвенного покрова и его изменений под влиянием антропогенной деятельности.

Воздействие газо-, нефте- и продуктопроводов на почвенный покров проявляется в основном в механическом нарушении почвенного покрова при строительстве и ремонтных работах трубопроводов и химическом загрязнении почв при авариях. При этом следует учитывать также поступление в природную среду тяжелых металлов в составе нефти и при разрушении труб.



Также необходимо учитывать, что действие на почву нефтяного загрязнения сохраняется достаточно длительный промежуток времени. Так, например, загрязнение серых лесных почв сырой нефтью за 15–30 лет проникает до 35 м с преимущественным накоплением в гумусово-аккумулятивном горизонте. Высока засоленность и солонцеватость почв, вызванные загрязнением их нефтепромысловыми сточными водами, сохраняются в течение 10–15 лет. Скорость разложения нефти в разных типах почв и регионах различается в 5 и более раз, восстановление первоначальной продуктивности растягивается от 1 до 15 лет [3].

В настоящее время считается, что почвы являются загрязненными, если концентрация нефтепродуктов в них достигает величин, при которых в природных комплексах возникают негативные экологические сдвиги. Однако до настоящего времени это значение четко не установлено. Некоторые авторы считают, что за пороговое значение можно принять концентрацию нефти в почве, при которой значительно снижается урожай зерновых, или подавляется нитрификация почв, или же происходит полное ингибирование прорастания семян и гибель фитоценозов.

В почвах нефть и нефтепродукты вызывают глубокие, необратимые изменения морфологических, физических, физико-химических и микробиологических свойств почв, а при сильной и очень сильной степени загрязнения могут провоцировать существенные изменения почвенного профиля и, как следствие, потерю плодородия и отторжение территории от сельскохозяйственного использования.

Дегградация почв под влиянием нефти определяется совместным действием на почву компонентов самой нефти, нефтепродуктов, продуктов их физико-химической, ферментативной и микробиологической трансформации.

Нефтяное загрязнение почв ведет к возникновению нарушений геологической, водной, почвенно-грунтовой среды, напочвенного покрова и биоты. Процесс строительства и эксплуатации нефтепромышленных объектов вызывает нарушение рельефа, почвенного покрова, свойств почв, растительности, биоты, гидрологии, температурного режима, водного и воздушного режимов территории. Изменения происходят как в зоне строительства и функционирования объекта, так и в сопредельных территориях.

Строительство трубопроводов часто приводит к нарушению не только почвенного покрова,

но и ландшафта в целом. Масштабы нарушений почвенного покрова, вызванные механическим воздействием, зависят, с одной стороны, от размера вводимых сооружений, а с другой – от ранимости природной среды.

Восстановление нарушенных земель проводится в незначительных объемах, в целом по нефтеперерабатывающей промышленности России площади рекультивированных почв составляют не более 22%.

Большую опасность для нормального функционирования почв представляет загрязнение сырой нефтью и нефтепродуктами, которое проявляется в изменении физико-химических свойств почв, торможении интенсивности биологических процессов, снижении растворимости большинства микроэлементов, резком увеличении соотношения между углеродом и азотом и т. д. При высоких дозах нефти почвенная масса становится гидрофобной, механические элементы и структурные агрегаты покрываются нефтяной пленкой, которая изолирует питательные вещества от корневых систем растений. Почвенные частицы слипаются, и почвенный слой превращается в асфальтоподобную массу, которая совершенно непригодна для произрастания естественной растительности и возделывания сельскохозяйственных культур. Усиливается кутанообразование, происходит изменение цвета почвы, ухудшается структура, реакция почвенного раствора сдвигается в щелочную сторону, общее содержание углерода увеличивается в 2–10 раз, а количество углеводов — в 10–100 раз. Общая численность и видовое разнообразие почвенных микроорганизмов при этом претерпевают значительные изменения.

Оценку нефти как химического загрязняющего вещества природной среды производят исходя из содержания в нефти: легкой фракции (начало кипения 200°C); парафинов; циклических углеводов, смол, асфальтенов; сернистых соединений. Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться их соотношением.

Токсичность нефти определяется присутствием летучих ароматических углеводов — толуола, ксилола, бензола, нафталина и др. Они легко разрушаются и удаляются из почвы. Поэтому период острого токсичного действия сравнительно небольшой. Легкая фракция, мигрируя по почвенному профилю и водоносным горизонтам, расширяет, иногда значительно, ореол первоначального загрязнения. На поверхности эта фракция в первую очередь подвергается физико-химическим процессам разложения,

входящие в ее состав углеводороды наиболее быстро перерабатываются микроорганизмами.

Углеводороды легкой фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Значительная часть легкой фракции нефти разлагается и улетучивается еще на поверхности почвы или смывается водными потоками. Путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40% легкой фракции.

Смолы и асфальтены содержат основную часть микроэлементов нефти, включая почти все металлы. Общее содержание микроэлементов в нефти – сотые и десятые доли процента. С экологических позиций микроэлементы нефти можно разделить на две группы:

1. Нетоксичные или малотоксичные – кремний, железо, алюминий, марганец, кальций, магний, фосфор (составляющий большую часть золы нефти).

2. Токсичные — ванадий и никель — входят в состав порфириновых комплексов, связанных со смолисто-асфальтеновой частью нефти. Содержание ванадия может достигать 40% на золу (0,04% на нефть), никеля — 16% на золу (0,01% на нефть).

Такие микроэлементы, как кобальт, свинец, медь, уран, мышьяк, ртуть, молибден и некоторые другие, в случае повышенных концентраций могут также оказывать токсическое воздействие на биоценозы.

Вредное экологическое действие смол и асфальтенов заключается не столько в химической токсичности, сколько в изменении физических свойств почв. Если нефть просачивается сверху, ее смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем, гумусовом горизонте, иногда прочно цементируя его. Обволакивая корни растений, они снижают поступление к ним влаги, в результате чего растения засыхают.

При поступлении на земную поверхность нефть оказывается в качественно новых условиях существования: из анаэробной обстановки с замедленными темпами геохимических процессов она попадает в хорошо аэрируемую среду, в которой помимо абиотических факторов, большую роль играют биогеохимические факторы и прежде всего деятельность микроорганизмов. Будучи смесью различных по строению и свойствам компонентов, нефть разлагается очень медленно – процесс деструкции одних соединений ингибируется другими, при трансформации отдельных компонентов происходит образование трудно

окисляемых форм и т. д. Преобладание в составе нефти легких фракций способствует быстрому испарению наиболее токсичных компонентов нефти из почв. Преобладание тяжелых фракций в составе нефти и наличие в ней высокого содержания серы (> 0,5%) способствует тому, что стойкие битуминозные вещества могут длительное время сохраняться и накапливаться в почвах. При одинаковом составе нефти степень опасности загрязнения целиком определяется конкретными природно-климатическими условиями.

Содержание нефти в почве особенно быстро снижается в первые три месяца, а в дальнейшем замедляется (Осипова, Седова, 1988). Основные причины снижения содержания нефти следующие: испарение легких фракций, минерализация нефти, физический вынос водными потоками, лимфификация (превращение в нерастворимые в нейтральных органических растворителях продукты микробиологического метаболизма).

Существуют три этапа деградации нефти в почвах:

- преобладание физико-химических процессов – выветривание, испарение, вымывание, окисление. В почве увеличивается численность микроорганизмов, разрушение алифатических углеводородов. Продолжительность данного этапа около 2 лет;

- биологическое окисление почти всех углеводородов, новообразование смолистых веществ. Возрастает не только численность, но и видовое разнообразие микроорганизмов, увеличивается роль зеленых и сине-зеленых водорослей. Продолжительность данного этапа 15–25 лет;

- характерно исчезновение парафиновых углеводородов, трансформация высокомолекулярных соединений (смол, асфальтенов, полициклических углеводородов). Продолжительность данного этапа 15–25 лет.

Таким образом, процесс деградации нефти и нефтепродуктов в почвах весьма продолжительный. Установление этапов трансформации нефти в почвах позволяет определить давность загрязнения и приблизительные сроки восстановления почв.

Вертикальное передвижение нефти и нефтепродуктов по почвенному профилю создает эффект хроматографической колонки, который приводит к их дифференциации: в гумусово-аккумулятивных горизонтах сорбируются высокомолекулярные компоненты, содержащие смолисто-асфальтеновые и циклические соединения; легкие углеводороды проникают в нижележащие минеральные горизонты.

В районах загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами происходит нарушение нормального функционирования всех компонентов биогеоценозов, а также их целостности: при контакте с нефтью растительность погибает полностью сразу или спустя 2–3 вегетационных периода, длительное время не восстанавливаясь. Полностью погибает большинство лишайников, однолетние растения и молодые побеги многолетних, растительный покров заболоченных и болотных типов леса.

При действии различных концентраций нефти замедляется рост растений, нарушается их дыхание и процесс фотосинтеза, повреждается корневая система и репродуктивные органы, происходят изменения в ассимиляционных тканях, снижается общая способность растений к восстановлению.

В зоне интенсивного загрязнения почти полностью исчезают крупные беспозвоночные животные, снижается численность, выживаемость и миграционная активность мелких животных, а птицы и млекопитающие обычно покидают эти места. При непосредственном контакте нефть губительно действует как на птиц, так и на мелких млекопитающих. Отрицательное действие нефти сильно сказывается на жизнеспособности яиц, что ведет к снижению численности вида. Потомство птиц, испытавших действие нефти в зародыше, часто не появляется на свет или нежизнеспособно.

Самым чувствительным индикатором нефтяного загрязнения является живой напочвенный покров. По степени устойчивости к данному виду загрязнения выделяются три группы травяно-мохового покрова (в порядке снижения): злаки, осоки и ситниковые мхи – типично таежная растительность. К особо чувствительным относятся подрост древесных растений, зеленые мхи и лишайники. Вместе с тем отмечаются довольно высокие темпы восстановления исходных растительных сообществ при загрязнении нефтью в пределах северных территорий. Пионерами зарастания свежих разливов нефти являются водоросли, мхи, осоки, хвощи; из древесных пород – береза, осина, ива, сосна.

Нефтяное загрязнение приводит к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов. Общей особенностью всех нефтезагрязненных почв является изменение численности и ограничение видового разнообразия педобионтов (почвенной мезо- и микрофауны и микрофлоры). При этом типы ответной реакции разных групп педобионтов на загрязнение неодинаковы: количество одних возрастает, других — снижается,

третьих — остается практически постоянным. По мере уменьшения содержания нефти в почве их численность восстанавливается до первоначального уровня, но численность нефтеокисляющих бактерий еще долгое время превышает те же группы в незагрязненных почвах. Изменения в состоянии комплекса почвенных микроорганизмов можно использовать для биоиндикации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

В целом численность микроорганизмов снижается по профилю почв по мере уменьшения концентрации углеводов, а максимум численности соответствует горизонтам ферментации.

Плодородие почв связано и с большим числом соединений, продуцируемых почвенными микроорганизмами, ферментами, витаминами, аминокислотами, токсинами и другими. Многие штаммы почвенных дрожжей являются активными стимуляторами роста и размножения высших и низших растений.

Вся почвенная биота находится в тесной связи с эколого-географическими закономерностями распределения почв по земной поверхности и отражает специфику взаимоотношений, складывающихся между представителями органического мира и другими факторами — почвообразователями. В зависимости от экологических условий в почве формируется определенный тип микробных ценозов, который является одним из главных факторов, определяющих специфику почвообразовательных процессов в различных зонах и регионах. Почвы различных типов существенно различаются по численности и видовому составу микроорганизмов.

Микроорганизмы характеризуются высокой чувствительностью к условиям почвенной среды обитания и активно реагируют на ее изменения, происходящие под воздействием природных и антропогенных факторов. При этом могут происходить не только изменения в видовой структуре микробных ассоциаций в почве, но и в их биохимической деятельности.

При сильных нефтезагрязнениях в условиях практически полной репрессии функционирования почвенной флоры и фауны определяющая роль в деградации нефтепродуктов в почве принадлежит прежде всего углеводородокисляющим микроорганизмам. Выявлен ряд закономерностей в развитии микрофлоры на нефтезагрязненных почвах. При свежем разливе почвенная биота значительно подавлена, низок коэффициент биологической активности. В процессе адаптации численность микроорганизмов значительно увеличивается, при этом

максимального содержания достигают углеводородокисляющие бактерии, источником питания которых являются метанонафтенновые и ароматические углеводороды. Со временем, в процессе самоочищения почвы от нефти, численность микроорганизмов приближается к фоновой, но и спустя 15–20 лет отмечается повышенное содержание углеводородокисляющих бактерий в микробном сообществе.

Почвенные микроорганизмы как компонент наземных экосистем испытывают на себе действие загрязнения, а с другой стороны, могут служить его индикатором. В настоящее время можно считать установленным, что нефтяное загрязнение почв вызывает изменения в функционировании почвенной микробиоты.

При загрязнении почв органическими соединениями в верхних горизонтах возрастают биологическая активность и скорость распада органического вещества, что связано с активным развитием групп микроорганизмов, использующих в качестве субстрата органические загрязнители. Большинство исследований, проведенных в различных биоклиматических зонах, свидетельствуют, что почвенные микроорганизмы отвечают на слабое нефтяное загрязнение повышением валовой численности и усилением активности.

Состав нефти постоянно меняется. Ультрафиолетовая составляющая солнечной радиации существенно ускоряет деструкцию компонентов нефти, однако с экологической точки зрения этот процесс опасен из-за образования высокотоксичных продуктов распада. После испарения наиболее летучих компонентов и растворения низкомолекулярных фракций процесс разрушения нефти замедляется, так как остатки подвергаются биологическому и химическому разложению. Биохимическое разложение основной массы разлитой нефти протекает очень медленно, так как в почвах не существует какого-либо определенного вида микроорганизмов, способного разрушить все компоненты нефти. Бактериальное воздействие на них отличается высокой селективностью, и полное разложение нефти требует воздействия разных видов, причем для разрушения образующихся промежуточных продуктов требуются свои микроорганизмы.

Почва представляет собой наиболее благоприятную естественную среду для нормального развития микроорганизмов. Наиболее густо заселен микробами верхний гумусовый горизонт: на 1 г почвы приходится до 10 млрд бактерий. Общее их количество в 1 г пахотной почвы составляет 2 млрд; актиномицетов — до 1 млн; плесневых грибов — до 50 тыс. Тип почвы оказывает большое влияние как на общую численность, так и на соотношение между отдельными систематическими группами микроорганизмов.

Загрязнение почв нефтью и продуктами ее переработки приводит к заметному сдвигу в составе почвенной биоты, что явилось основой для диагностики степени загрязнения. Как правило, при загрязнении почва обогащается микроорганизмами, способными разлагать углеводороды, что важно для очищения почв от компонентов нефти.

Максимальной интенсивности микробиологического разложения углеводородов достигает при температуре 20–37°C и значениях pH, близких к нейтральным, так как данные параметры являются оптимальными для жизнедеятельности почвенной микрофлоры (Сидоренко, Черных, 2002).

Чувствительными к действию компонентов нефти являются нитрифицирующие бактерии, а также зеленые и желто-зеленые водоросли.

В почвах обнаружены как аэробные, так и анаэробные микроорганизмы, осуществляющие микробиологическую деструкцию органического вещества. Как известно, эффективность биоремедиации почв зависит от ряда факторов, в том числе от правильного выбора микробной культуры. Перспективным направлением в микробиологической очистке от нефтяных загрязнений является использование культур микромицетов, адаптированных к усвоению углеводородов, а также стимулирование активности микрофлоры внесением питательных веществ. Эффективность использования микромицетов в качестве утилизаторов нефти в почве обусловлена тем, что данные микроорганизмы являются наиболее устойчивыми в условиях загрязненных почв и обладают мощной ферментативной системой.

#### Литература

1. Ковда В. А. Аридизация суши и борьба с засухой. — Наука, 1977. — 272 с.
2. Ковда В. А., Глазовский Н. Ф. Деятельность человека и почвенный покров планеты // Успехи почвоведения. Советские почвоведы к XIII Международному конгрессу почвоведов. — Гамбург, 1986. — М.: Наука, 1986. — С. 3–11.
3. Патин С. А. Экологические проблемы нефтегазовых ресурсов морского шельфа. — М.: Изд-во ВНИРО, 1997. — 350 с.

## Особенности отбензинивания парафинистой нефти

М. А. Мусаева, Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова,  
Г. В. Власова, В. Д. Щугорев  
Грозненский государственный нефтяной институт,  
Астраханский государственный технический университет

Нефть и нефтепродукты не являются механической смесью различных углеводородов и примесей. Современная химия нефти рассматривает их как нефтяные дисперсные системы (НДС), что проясняет химизм и механизм процессов, протекающих в них и, таким образом, позволяет прогнозировать поведение системы и пути интенсификации процессов [1–3].

Именно особенности дисперсного строения и межфазные явления в НДС делают эти системы открытыми для внешних физических воздействий, в частности для волновых воздействий [3–6].

Преимуществом интенсификации процессов переработки нефти посредством изменения дисперсной структуры углеводородного сырья является безреагентность, т. е. в систему ничего не добавляется, нет необходимости поддерживать ресурсы веществ, используемых в качестве добавок, кроме того, экологичность волновых воздействий в ряде случаев выше, чем экологичность добавки специальных веществ в систему.

В настоящее время разработан широкий ряд технологических приемов и аппаратов с использованием акустического воздействия, позволяющих интенсифицировать переработку углеводородного сырья, в частности процессы диспергирования, эмульгирования, дегазации, газоразделения, а также химические реакции, такие как окисление, горение и поликонденсация. Для этого используются вихревые аппараты, газожидкостные кавитационно-вихревые, пластинчато-стержневые и гидродинамические аппараты [7–10].

При воздействии на обрабатываемую жидкость равномерно распределенным по сечению потока жидкости звуковым полем улучшаются эксплуатационные характеристики продуктов переработки нефти и углеводородного сырья [9].

Кавитационное воздействие в комбинации с ультразвуковой обработкой является основой интенсификации процессов атмосферной и вакуумной перегонки нефти. Для отдельных стадий процесса разработаны аппараты кавитационно-акустического воздействия [11–12].

Изучая эффективность действия ультразвука [13] и постоянного магнитного поля [14], имея положительные данные применения этих способов по отдельности на отбор дистиллятных фракций при атмосферно-вакуумной перегонке нефтей и нефтяных остатков разного химического состава, можно предположить, что комбинирование этих воздействий позволит увеличить отбор дистиллятных фракций.

В настоящее время для Чеченской республики актуален вопрос интенсификации отбензинивания нефти на промыслах в условиях малотоннажного производства. Известно, что нефти Чеченской республики легкие, малосернистые, парафинистые, с низкой кислотностью, малосмолистые, с невысоким содержанием асфальтенов. Содержание высокоплавких парафинов способствует образованию достаточно устойчивых НДС, что требует особых приемов при интенсификации отбензинивания.

Табл. 1. Характеристики чёрной нефти

| Показатель                         | Значение             |
|------------------------------------|----------------------|
| Плотность при 20°C                 | 801,6                |
| Коксуемость, %                     | 0,82                 |
| Зольность, %                       | 0,055                |
| Фракционный состав, % мас.:        |                      |
| н.к.                               | 57                   |
| до 120°C,                          | 11,6                 |
| до 200°C                           | 28,8                 |
| до 350°C, % мас.                   | 77,66                |
| к.к.                               | 116                  |
| Давление насыщенных паров, кПа     | 1,53                 |
| Кинематическая вязкость:           |                      |
| при 50°C                           | 1,79                 |
| при 20°C                           | 3,09                 |
| Механические примеси, % мас.       | Следы                |
| Массовая доля воды, % об.          | Следы                |
| Хлористые соли, мг/дм <sup>3</sup> | Следы                |
| Содержание, % мас.:                |                      |
| парафинов                          | 4,8                  |
| асфальтенов                        | 1,2                  |
| серы общей                         | 0,22                 |
| Концентрация ПМЦ, спин/г           | 2,4·10 <sup>17</sup> |
| Молекулярная масса                 | 173                  |

Табл. 2. Характеристика отработанного масла

| Показатель                               | Значение |
|--|----------|
| Вязкость при 50°C, сСт                   | 22       |
| Температура вспышки в открытом тигле, °C | 216      |
| Массовая доля мех. примесей, % мас.      | 0,006    |
| Массовая доля воды, % об.                | Следы    |
| Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>    | 864,6    |

В качестве объекта исследования выбрана парафинистая нефть грозненского района – чёрная нефть, характеристики которой приведены в табл. 1. Параметры магнитной обработки: индукция магнитного поля 0,08–0,31 Тл и линейная скорость потока 0,02 м/с. В качестве ультразвукового излучателя использовали устройство «КОЛИБРИ» БАГ-1 по ТУ И-96 ГКДЖ 433533.002 с основной частотой излучателя 45 кГц. В качестве активирующей добавки использовали отработанное масло, характеристики которого приведены в табл. 2.

Обессоленную и очищенную от механических примесей нефть смешивали с 1,5% мас. отработанного масла для увеличения ее парамагнитной активности и подвергали последовательно ультразвуковому воздействию и воздействию постоянного магнитного поля с магнитной индукцией 0,08–0,31 Тл при скорости потока нефти через магнитное поле 0,02 м/с для преобразования дисперсной структуры нефти и направляли в аппарат для опреде-

ления фракционного состава нефти (ГОСТ 2177–99).

Анализ основных показателей нефти до и после отбензинивания проводили по стандартным методикам. Критерием отбензинивания служил показатель выхода фракций до 120°C.

Полученные экспериментальные данные по отбензиниванию нефти с применением различных вариантов подготовки приведены на рис. 1.

Видно, что наибольший эффект при отбензинивании нефти достигается при использовании вариантов подготовки 6–8. Лучше всего отбензинивание проходило при обработке нефти ультразвуком, магнитным полем (0,15 Тл), с добавлением отработанного масла.

Принципиальная технологическая схема отбензинивания парафинистой нефти с использованием волновых воздействий и активирующей добавки приведена на рис. 2.

Как показали экспериментальные исследования, добавка 1,5% мас. отработанного масла при совместном воздействии ультразвука и постоянного магнитного поля приводит также к значительному уменьшению температуры начала кипения нефти — на 7°C.

Таким образом, в результате обработки ультразвуком происходит частичное разрушение надмолекулярных структур, приводящее к уменьшению размера частиц дисперсной фазы нефтяной системы [15], а магнитное поле

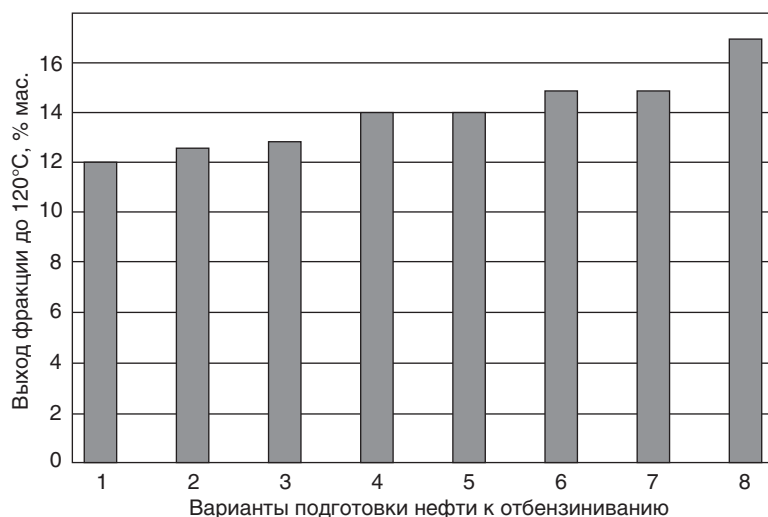


Рис. 1. Выход фракций до 120°C (% мас.) при разных вариантах обработки нефти: 1 — без добавок; 2 — под влиянием ультразвука; 3 — под влиянием магнитного поля (индукция 0,08 Тл); 4 — под влиянием магнитного поля (индукция 0,15 Тл); 5 — под влиянием магнитного поля (индукция 0,31 Тл); 6 — под влиянием ультразвука и магнитного поля (0,15 Тл); 7 — с отработанным маслом; 8 — с ультразвуком, магнитным полем (0,15 Тл) и отработанным маслом

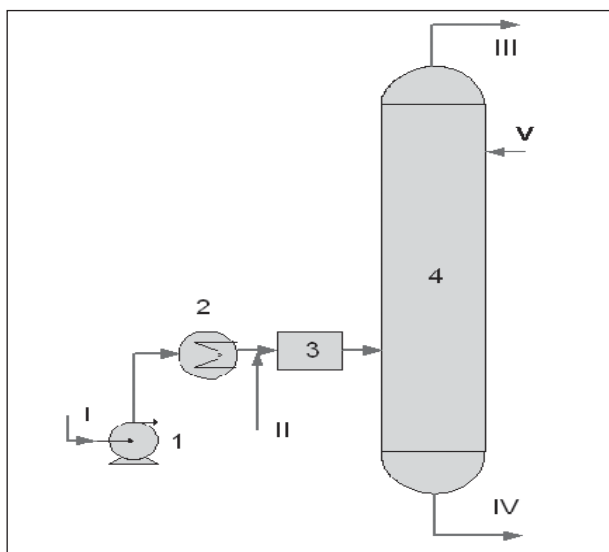


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема отбензинивания парафинистой нефти: 1 — насос; 2 — теплообменники; 3 — блок ультразвуковой и магнитной обработки; 4 — отбензинивающая колонна; I — обезсоленная и обезвоженная нефть; II — отработанное масло; III — углеводородный газ; IV — полуотбензиненная нефть; V — орошение

способствует упорядочению дисперсной фазы в направлении вектора магнитного поля [16]. Добавка отработанного масла увеличивает парамагнитную активность нефти, что помогает более эффективному воздействию магнитного поля. Вследствие этого гомогенность нефтяной системы возрастает, а некоторая часть углеводородов переходит в дисперсионную среду, что приводит к интенсификации процессов тепло- и массообмена при перегонке и, следовательно, к увеличению выхода дистиллятных фракций.

Таким образом, предварительная совместная обработка ультразвуком и магнитным полем с активирующей добавкой при первичной подготовке нефти позволяет существенно увеличить эффективность отбензинивания или снизить энергетические затраты при ректификации при равных отборах. Комбинированное воздействие ультразвука и магнитного поля осуществимо в промышленных условиях на промысловых установках и установках первичной переработки нефти на НПЗ.

#### Литература

1. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
2. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Гейнц Э. Р. и др. Использование магнитронных устройств для омагничивания жидких сред // Сб. науч. трудов. Электронные и электромеханические системы и устройства. Науч. произв. центр «Полюс». — Томск, 1997. — С. 179–183.
3. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
4. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М.: Химия, 1982. — 296 с.
5. Пивоварова Н. А. Новые технологии в химической, нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, основанные на безреагентных методах // Прикладная физика. — 1999. — №1. — С. 127–133.
6. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. — М.: Энергия, 1987. — 184 с.
7. Хафизов Ф. Ш. Разработка технологических процессов при использовании волновых воздействий. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — Уфа: УГНТУ, 1996. — 45 с.
8. Патент РФ № 2124550. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья и устройство для его осуществления.
9. Патент РФ № 2149886. Способ обработки нефти, нефтепродуктов, углеводородов.
10. Патент РФ № 2151165. Способ крекинга органических соединений в жидкой и газообразной фазах и установка для его осуществления.
11. Курочкин А. К. НДС и ультразвук // Материалы 2-го Междун. симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем», Уфа, 2–5 окт. 2000, т. 1. — Уфа, 2000. — С. 31–32.
12. Заявка № 96118833/25 Способ переработки нефтяного сырья и устройство для его осуществления.
13. Теляшев И. Р., Давлетшин Л. Р., Везирев Р. Р. Исследование превращений нефтяных остатков при ультразвуковой обработке // Материалы 47-й НТК студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфимский государственный нефтяной технический университет, т. 1. — Уфа, 1996.
14. Патент РФ №2167824. Магнитный туннель.
15. Мухаметзянов И. З., Хафизов Ф. Ш., Кузеев И. Р. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем // Тез. докл. науч. техн. конф. Проблемы синергетики. — Уфа: УНИ, 1989. — С. 60.
16. Пивоварова Н. А. Природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — №10. — С. 20–26.

## Исследование реагентов-деэмульгаторов на склонность к образованию промежуточных слоев при деэмульгировании нефтей

А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Л. И. Фаррахова  
Казанский государственный технологический университет

Основным способом разрушения нефтяных эмульсий на промыслах является термохимический метод с применением реагентов-деэмульгаторов. Часто в отстойной аппаратуре между нефтяной и водной фазами образуется достаточно большой промежуточный слой, представляющий собой множественную эмульсию, в которой дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей глобулы другой фазы. Этот слой практически не подвергается разрушению и периодически выводится из отстойной аппаратуры и перевозится на установки переработки нефтяных шламов. Основными причинами образования таких промежуточных слоев является присутствие в эмульсиях механических примесей и сульфида железа, для борьбы с которыми разработаны специальные меры [1].

В последнее время в литературе появились сведения, что причиной образования промежуточных слоев могут быть и применяемые деэмульгаторы, причем более гидрофобные, их высокая концентрация в системе [2–4].

В данной статье представлены результаты по исследованию реагентов-деэмульгаторов на их склонность к образованию промежуточных слоев и возможные пути, обеспечивающие существенное понижение этого нежелательного свойства деэмульгаторов.

Нами был испытан большой ассортимент реагентов, применяемых для разрушения эмульсий (22 образца). Все они являются неионогенными ПАВ, в основном блоксополимерами на основе оксидов алкиленов и их смеси. Большой ассортимент этих реагентов выпускается различными фирмами и сведений об их составе нет.

Испытания реагентов проводили на четырех естественных эмульсиях, которые были устойчивы в условиях испытаний и без реагентов не разрушались. В зависимости от стойкости эмульсий разрушение их проводили при различных расходах (50, 100, 150, 200 г/т) при температуре 55 или 70°C в течение двух часового отстоя методом бутылочной пробы. В этих условиях большинство реагентов обеспечивали глубокое обезвоживание нефти (воды не более 1% мас.). После отстоя отбирали

промежуточный слой, в котором определяли содержание воды.

Наибольший объем промежуточного слоя с высоким содержанием воды в нем (до 10%) наблюдали при использовании реагентов Лапрол, Рекод 752, Рекод 758, Дипроксамин 157, Проксамин 385, Сепарол 5084. Небольшой объем промежуточного слоя с малым содержанием воды в нем (до 3% мас.) получали при применении реагентов LML, СНПХ 4315, Полинол. Это представлено на рис. 1 при разрушении эмульсий на основе карбоновой нефти ( $\rho = 0,903$ ;  $H_2O = 22\%$ ).

По результатам исследований на четырех эмульсиях не выявлено прямой зависимости между дозировкой реагентов и их склонностью к образованию промежуточных слоев. Соотношение между гидрофобными и гидрофильными частями в молекуле ПАВ характеризуют через фенольные индексы, которые косвенно показывают их относительную растворимость.

Для исследований был взят ассортимент реагентов под шифрами Лапрол и Полинол, отличающихся по содержанию в них гидрофильных и гидрофобных частей. Образцы Лапролов (5 образцов) имели фенольные индексы 13,3–15,3; образцы Полинолов (3 образца) 3,1–5,6. Результаты деэмульгирования показали, что все реагенты

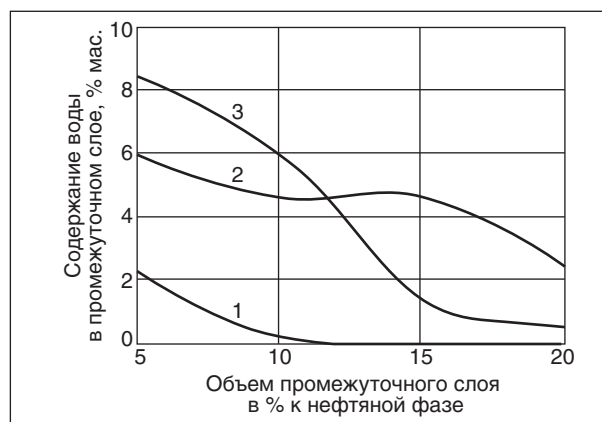


Рис. 1. Количество промежуточного слоя определенной обводненности в нефтяной фазе: 1 — Полинол; 2 — Проксамин-385; 3 — Лапрол-6003



марки Лапрол достаточно эффективно обезвоживают нефть, но дают промежуточный слой с большим содержанием воды. Все три образца Полиолов не способствуют образованию промежуточных слоев и также эффективно разрушают эмульсию. Такие выводы не подтверждают мнения авторов работы [4], утверждающих, что более склонны к образованию промежуточных слоев наиболее гидрофобные реагенты. Результаты исследований большого ассортимента деэмульгаторов показали, что реагенты, дающие при отстое как малый, так и большой промежуточный слой имеют широкий диапазон значений фенольных индексов, т. е. являются как водорастворимыми, так и нефтерастворимыми.

Микросъемки промежуточных слоев при применении реагентов Лапрол характеризуются разным объемом глобул воды, наличием на них нехарактерного для нефтяной эмульсии субстанции гелеобразного вида в виде объемных черных оболочек, образованных из природных эмульгаторов (рис. 2, *а*). Микросъемки промежуточных слоев при использовании реагентов Полиолов показали наличие в них мелких и редких вкрапленных глобул воды, на которых черная прослойка из природных эмульгаторов отсутствует (рис. 2, *б*). Углеводородный анализ состава промежуточных слоев при использовании Лапрола показал повышенное содержание в них спирто-бензольных смол. Последние являются наиболее полярными компонентами из смолисто-асфальтеновых соединений. Поэтому не исключено, что определяющая роль в возникновении и стабилизации промежуточных слоев принадлежит полярным спирто-бензольным смолам. Возможно, что эти компоненты нефти как-то взаимосвязаны с определенной структурой деэмульгатора.

Применяемые деэмульгаторы, являющиеся блоксополимерами, имеют различное строение исходя из стартового вещества — пря-

моцепочные, симметрично-разветвленные, несимметрично-разветвленные, оксиалкилированные алкилфенолформальдегидные смолы. Представителями таких структур являются Реапон-4В, Дипроксамин-157, Лапрол и Полиолол соответственно. Деэмульгирование и микросъемки промежуточных слоев показали, что реагенты, имеющие разветвленную структуру — Дипроксамин-157 и Лапрол дают промежуточный слой с большим содержанием воды. Реапон-4В, имеющий прямоцепочную структуру, не способствует образованию промежуточного слоя. При использовании реагента Полиолол вода отсутствует. Таким образом, более характерная картина для множественной эмульсии с большим содержанием черных компонентов нефти наблюдается при использовании Лапролов, имеющих несимметрично разветвленную структуру, которая как-то взаимодействует со смолистыми соединениями нефти.

Реагент Лапрол широко применяется как основной блоксополимер в композиционных деэмульгирующих составах. Возможно, что различные добавки к основному ПАВ улучшают деэмульгирующий эффект, и в том числе устраняют склонность к образованию промежуточных слоев. С этой целью нами проведены дальнейшие исследования композиционных составов на основе Лапрола. Были использованы четыре присадки, каждая из которых была добавлена в количестве 20% к Лапролу. Таким образом, были получены четыре композиции, которые были испытаны в процессе обезвоживания, и сравнивали эффективность каждой композиции с действием Лапрола без добавки.

Положительный результат дает только одна композиция, которая обеспечивает наиболее глубокую степень обезвоживания нефти, и в промежуточном слое обнаружены только следы воды. Остальные три композиции дают большое

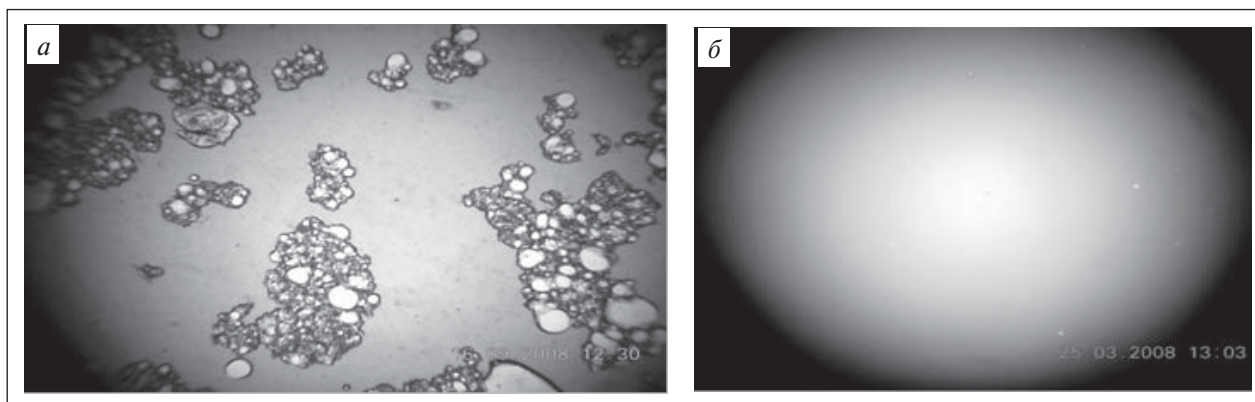


Рис. 2. Промежуточный слой, образованный при применении реагента Лапрол (*а*) и Полиолол (*б*)

содержание воды в промежуточном слое, множественная эмульсия присутствует, к тому же эти составы ухудшают динамику отстоя воды от нефти.

Таким образом, одна из присадок устраняет промежуточный слой и соответственно ликвидирует склонность реагента Лапрола к его образованию.

Для облегчения эффекта от действия присадки была исследована смачивающая способность реагента Лапрол и композиций на его основе. Смачивающую способность фиксировали скоростью капиллярной пропитки твердой фазы — кварцевого песка с нанесенной на него пленкой из асфальтенов, выделенных из нефти.

Сравнительные испытания капиллярной пропитки показали, что по сравнению с Лапролом три присадки имеют лучшую смачиваемость,

одна — значительно худшую. Композиционные составы их с Лапролом показали, что только один состав существенно улучшает смачиваемость гидрофобной фазы и именно этот состав способствовал ликвидации промежуточного слоя при деэмульгировании. Остальные три композиции дают несущественное улучшение капиллярной пропитки.

Таким образом, одна из присадок как индивидуально, так и в композиции с Лапролом проявляет лучшую смачивающую способность и за счет этого существенно снижается образование промежуточного слоя в процессе обезвоживания нефти. Присадка хорошо смачивает природные эмульгаторы, удаляет их с границы раздела фаз, резко снижается механическая прочность на глобулах воды, в результате — укрупнение глобул и разрушение промежуточного слоя.

#### Литература

1. Ибрагимов Н. Г., Хафизов А. Р., Шайдаков В. В. и др. Осложнение в нефтедобыче. — Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы», 2003. — 302 с.
2. Космачева Т. Ф., Губайдуллин Ф. Р., Исмагилов И. Х. и др. Исследования возможности деэмульгаторов образовывать аномально устойчивые структуры // Нефтяное хозяйство. — 2004. — №1. — С. 90–92.
3. Сахабутдинов Р. З., Космачева Т. Ф., Губайдуллин Ф. Р. и др. Причины повышения устойчивости водонефтяных эмульсий // Нефтяное хозяйство. — 2007. — №1. — С. 74–77.
4. Космачева Т. Ф., Сахабутдинов Р. З., Губайдуллин Ф. Р. и др. Оценка эффективности деэмульгаторов и контроль степени подготовки эмульсий к разделению // Нефтяное хозяйство. — 2005 — №11. — С. 100–102.

## Вниманию специалистов!

**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 контролю 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 организаций.

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

# Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша\*.

## 1. Цеолитные катализаторы гидроизомеризации *n*-гексана как модельного сырья

А. В. Абрамова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва

Автомобильное топливо, выпускаемое в России, в ближайшей перспективе в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 27.02.2008 г. № 118 с изменениями от 30.12.2008 г. № 1076 «Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» должно соответствовать европейским стандартам Евро-3, 4, 5. Основные требования к качеству бензинов связаны с изменением состава бензинов, а именно с уменьшением содержания серы (не более 50/10 ppm), ароматики (не более 35%, в перспективе до 25%), бензола (не более 1%), олефинов (не более 18%), кислородсодержащих соединений (не более 2,7%) при октановом числе ИОЧ/МОЧ = 95/85. Уменьшение содержания ароматических и олефиновых углеводородов в топливе повлечет значительное снижение октанового числа.

В связи с необходимостью компенсации падения октанового числа большее значение приобретает одна из альтернативных технологий получения высокооктановых бензинов – изомеризация углеводородов топливных фракций.

Получение экологически чистых топлив возможно также из ненефтяных источников углеводородов, например, таких как природный газ, уголь, древесина, биомасса и др. Одно из направлений для промышленного производства синтетических топлив из природного газа, как источника углеводородов со значительными разведанными ресурсами, включает стадии конверсии природного газа в синтез-газ с последующей конверсией синтез-газа по методу Фишера—Тропша в ценные углеводородные продукты [1]. Синтетические топлива, получаемые по методу Фишера—Тропша, являются экологически чистыми, так как не содержат сернистых и ароматических соединений, в том

числе бензола, в отличие от топлив, получаемых при переработке нефти, и по этим показателям полностью удовлетворяют всем евростандартам. Для получения высокооктановых стабильных бензинов синтеза Фишера—Тропша необходима дополнительная стадия гидрооблагораживания фракции  $C_5-C_{10}$ , обеспечивающая изомеризацию углеводородов линейного строения и гидрирование ненасыщенных углеводородов.

Изомеризация *n*-парафинов проводится на кислотных катализаторах и является реакцией, лимитированной термодинамическим равновесием. Термодинамически благоприятно проведение изомеризации при более низких температурах, так как в области низких температур достигается более высокая глубина изомеризации [2].

Для процессов изомеризации бензинов  $C_5-C_6$  в промышленности широко применяются биметаллические катализаторы на основе оксида алюминия. Роль кислотного компонента выполняет, как правило, оксид алюминия, обладающий слабой кислотностью. Добавка галогена (фтора или хлора) служит для повышения кислотности носителя, гидрирующую-дегидрирующую активность катализатора обеспечивает один из металлов — платина, рений, иридий.

К новому поколению кислотных оксидных катализаторов относится сульфатированный оксид циркония с нанесенной платиной [3–5]. Катализаторы изомеризации на основе галогенированного оксида алюминия и сульфатированного оксида циркония характеризуются более сильной кислотностью, чем катализаторы на основе цеолитов, поэтому изомеризация фракции  $C_5-C_6$  протекает на таких системах при температурах ниже 150°C. Недостатком систем, содержащих галоген или серу, является унос модификатора, что требует непрерывной подпитки катализатора модификатором для поддержания активности катализатора, и

\*Работа проводилась при частичной финансовой поддержке по программе № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН «Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике» по теме: «Разработка новых энергосберегающих путей управления селективностью процесса Фишера—Тропша с целью получения высокооктанового бензина из ненефтяного сырья».

Автором определена стратегия и постановка научных исследований, разработаны составы и способы получения катализаторов и модифицирования цеолитов.

Табл. 1. Данные температурно-программируемой десорбции аммиака для образцов цеолитов

| Образец                                      | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Общее число кислотных центров, мкмоль/г | Число кислотных центров, мкмоль/г с энергиями активации десорбции NH <sub>3</sub> E <sub>d</sub> , кДж/моль/содержание кислотных центров, % |                                   |                              | Значения энергии активации десорбции NH <sub>3</sub> E <sub>d</sub> , кДж/моль |                  |       |
|--|--|---|---|-----------------------------------|------------------------------|--|------------------|-------|
|  |  |   | слабые E <sub>d</sub> < 95  | средние 95 ≤ E <sub>d</sub> < 130 | сильные E <sub>d</sub> ≥ 130 | E <sub>min</sub>   | E <sub>max</sub> | <E>   |
| H-ЦВМ, 1 обмен NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 31,2   | 993,8                                   | 29,5/3,0  | 401,4/40,4                        | 562,9/56,6                   | 92,5   | 183,1            | 140,7 |
| H-ЦВМ, 2 обмена NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 31,2   | 1147,0                                  | 64,0/5,6  | 432,0/37,7                        | 651,0/56,8                   | 88,3   | 195,2            | 146,5 |
| H-M  | 16   | 1343,0                                  | 30,1/2,2  | 475,6/35,4                        | 837,3/62,4                   | 93,7   | 205,3            | 153,6 |
| H-β  | 25   | 1341,0                                  | 15,0/1,1  | 513,5/38,3                        | 812,5/60,6                   | 94,1   | 191,0            | 142,4 |
| H-Y  | 4,6  | 1141,0                                  | 18,2/1,6  | 560,1/49,1                        | 562,7/49,3                   | 93,3   | 176,5            | 133,7 |
| H-Y  | 6,3  | 433,2                                   | 9,04/2,1  | 147,65/34,1                       | 276,51/63,8                  | 89,1   | 183,6            | 141,6 |
| USY m1                                       | 41   | 442,9                                   | 5,2/1,2   | 120,6/27,2                        | 317,1/71,6                   | 97,9   | 217,7            | 152,8 |
| USY m2                                       | 41   | 158,7                                   | 2,6/1,6   | 76,9/48,5                         | 79,2/49,9                    | 92,5   | 173,8            | 132,5 |
| USY m3                                       | 15   | 1049,5                                  | 21,8/2,1  | 410,8/39,1                        | 617,0/58,8                   | 92,0   | 185,3            | 140,0 |
| USY m3-P                                     | 15   | 1072,8                                  | 4,2/0,4   | 427,7/39,9                        | 640,9/59,7                   | 94,5   | 195,2            | 141,9 |
| CBV-712                                      | 12   | 740,8                                   | 8,4/1,1   | 317,3/42,8                        | 415,2/56,1                   | 94,7   | 183,4            | 137,5 |
| CBV-720                                      | 30   | 451,4                                   | 3,1/0,7   | 180,0/39,9                        | 268,3/59,4                   | 95,7   | 183,4            | 138,4 |

обуславливает высокую подверженность ободования коррозии.

Имеются многочисленные публикации по исследованию изомеризации индивидуальных *n*-парафиновых углеводородов на катализаторах на основе цеолитов Y, бета, морденита и др. [6–16]. Цеолитным катализатором изомеризации, реализованным в промышленности, является платиновый катализатор на основе цеолита морденита, вначале разработанный для процесса Shell Hysomer process и предназначенный также для изомеризации узкой фракции бензиновых углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> [17]. Однако сведения о катализаторе для изомеризации широкой фракции бензиновых углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> не известны. Для разработки эффективного катализатора гидрооблагораживания бензиновой фракции, получаемой в процессе синтеза Фишера-Тропша, представлялось целесообразным провести исследования в два этапа. В связи с тем что в синтетической бензиновой фракции содержание *n*-гексана может достигать 20–25%, то в первой части работ исследования проводили с использованием в качестве модельного сырья *n*-гексана.

Целью данной работы являлось исследование влияния типа и содержания цеолита в составе каталитической системы, содержащей и не содержащей Pt, способа модифицирования цеолитов, параметров проведения процесса на крекирующую и изомеризующую активность катализаторов в конверсии *n*-гексана как модельного сырья и определение образцов катализаторов для последующего исследования в процессе гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша.

Объектами исследований являлись образцы катализаторов на основе цеолитов: бета β («Zeolyst»); ЦВМ (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); морденит М (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); Y (ЗАО «Нижегородские Сорбенты»); ультрастабильных цеолитов Y: USY и CBV-712, CBV-720 («Zeolyst») (табл. 1).

Na<sup>+</sup>-форму цеолитов переводили в декационированную H-форму методом катионного обмена на NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в 1N водном растворе NH<sub>4</sub>Cl с последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч.

Ультрастабильные цеолиты Y (USY) были синтезированы в процессе dealюминирования декационированного цеолита Y водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с последующими стадиями декационирования с промежуточными термообработками [18–20]. Образец USYm1 получен многократным декационированием dealюминированного цеолита Y с промежуточными термообработками. Образец USYm2 получен после обработки dealюминированного цеолита Y разбавленным раствором NaOH (pH = 9) и последующих стадий декационирования. Образец USYm3 получен после обработки dealюминированного цеолита Y разбавленным раствором HCl (pH = 3,5) и последующих стадий декационирования. Образец USYm3-P получен обработкой цеолита USYm3 разбавленным раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 3,5). Все цеолиты после модифицирования прокаливали при 500°C в течение 6 ч.

Экструдаты носителей диаметром 2 мм и длиной черенков 3–4 мм, содержащих 20, 40 и 60% цеолитов, были получены формованием смеси цеолита со связующим гидроксидом

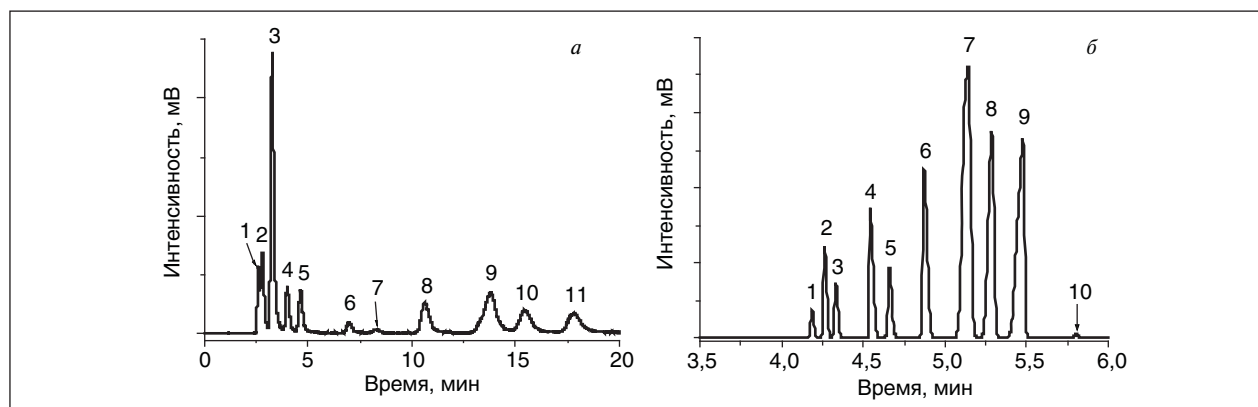


Рис. 1. Типичные хроматограммы продуктов конверсии *n*-гексана: а — газообразного, где 1 — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — изобутан, 5 — бутан, 6 — изопентан, 7 — пентан, 8 — 2,3-диметилбутан, 9 — 2-метилпентан, 10 — 3-метилпентан, 11 — *n*-гексан; б — жидкого, где 1 — пропан, 2 — изобутан, 3 — бутан, 4 — изопентан, 5 — пентан, 6 — 2,3-диметилбутан, 7 — 2-метилпентан, 8 — 3-метилпентан, 9 — *n*-гексан, 10 — циклогексан

алюминия. После репульпирования гидроксида алюминия с цеолитом в водной суспензии при постоянном перемешивании смесь выпаривали и формовали экструдаты. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре, затем при 110–120°C, и прокаливали на воздухе с постепенным подъемом температуры при 500°C 6 ч. Нанесение на катализаторы 0,5% Pt осуществляли методом пропитки экструдатов раствором, содержащим расчетное количество  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  с последующим выпариванием раствора, сушкой при 110°C и прокаливанием при 500°C 6 ч\*.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов цеолитов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с  $Cu-K\alpha$  излучением с применением Si в качестве внутреннего стандарта. Относительную степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению к эталону цеолита, кристалличность которого принята за 100%.

Данные по температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ ) модифицированных цеолитов и катализаторов были получены и рассчитаны по методике, представленной в [21]\*\*.

Тестирование каталитических систем в количестве 6–12 мл. в превращении *n*-гексана проводили на проточной установке в токе водорода при давлении 3 МПа, температурах 250–400°C, объемной скорости подачи  $n-C_6H_{14}$  1 ч<sup>-1</sup>,  $H_2$  1300–1700 л/л<sub>кат-ра</sub> ч. Металлосодержащие катализаторы предварительно восстанавливали

в токе водорода при 400°C в течение не менее 4-х часов.\*\*\*

Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии. Регистрация хроматограмм и их количественная обработка велась с использованием компьютерной программы «Экохром». Газообразные углеводороды анализировали на набивной колонке из нержавеющей стали длиной 6 м диаметром 3 мм с фазой 10% SE-30 на Хромосорбе W (60–80 меш). Жидкие продукты анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м, фаза SE-30. Анализ проводили на хроматографе Chrom-5, с пламенно-ионизационным детектором в режиме программированного подъема температуры колонки от 70 до 180°C со скоростью 4°/мин. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы газообразных (а) и жидких продуктов (б) изомеризации *n*-гексана.

Исследование структуры цеолитов методом РФА (рентгенограммы цеолитов не представлены) показало, что все цеолиты характеризуются высокой степенью кристалличности, наличие аморфной фазы не идентифицируется. В образцах ультрастабильных цеолитов могут присутствовать внеструктурные соединения алюминия, в том числе в виде кластерных соединений алюминия, образующихся в процессе синтеза. Обработка ультрастабильных цеолитов как слабым раствором щелочи, так и кислоты способствует вымыванию внеструктурных соединений из полостей ультрастабильного цеолита. Все

\*Формование цеолитов с гидроксидом алюминия и пропитку носителей раствором Pt выполняли студенты Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова Л. В. Савельева, Л. И. Фаткуллова.

\*\*Измерение кислотных свойств цеолитов по методу ТПД- $NH_3$  проводилось на химическом факультете МГУ, к.х.н. В. В. Ющенко.

\*\*\*Тестирование катализаторов в конверсии *n*-гексана выполняли А.А. Панин и студенты Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова Л. В. Савельева, Л. И. Фаткуллова.

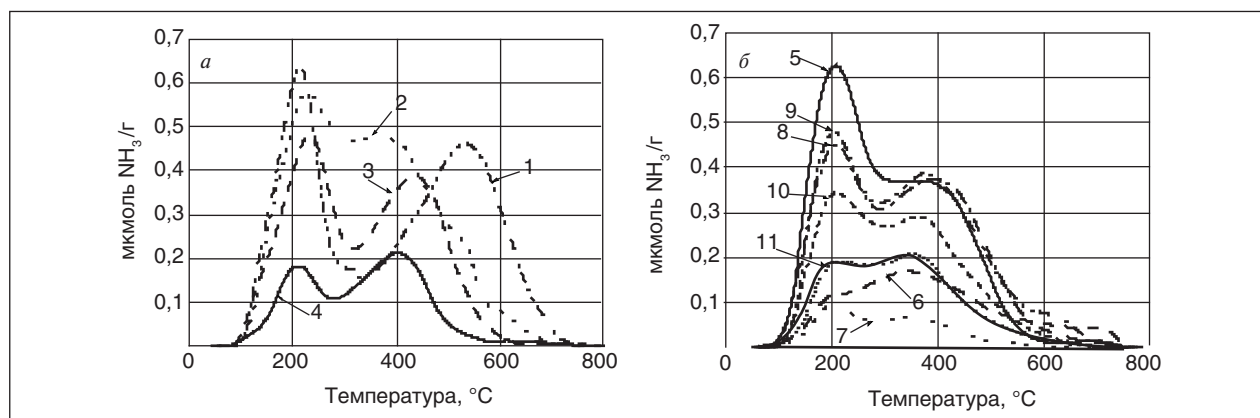


Рис. 2. Кривые температурно-программируемой десорбции аммиака для образцов цеолитов: а: 1 — М, 2 — бета, 3 — ЦВМ, 4 — Y ( $m=6,3$ ); б: 5 — Y ( $m=4,6$ ), 6 — USYm1, 7 — USYm2, 8 — USYm3, 9 — USYm3-P, 10 — CBV-712, 11 — CBV-720

исследованные образцы USY являются высококристаллическими, уширения полос не наблюдаются.

На рис. 2 приведены термодесорбционные кривые, в табл. 1 приведены данные температурно-программируемой десорбции аммиака для образцов декатионированных цеолитов ЦВМ, морденита,  $\beta$ , Y и ультрастабильных цеолитов.

На кривой ТПД для H-ЦВМ присутствуют два пика, первый пик с максимумом в низкотемпературной области при  $\sim 230^\circ\text{C}$  и с максимумом в высокотемпературной области  $\sim 435^\circ\text{C}$ . Распределение кислотных центров по силе показывает, что доля сильных кислотных центров  $56,6\%$  превышает долю средних кислотных центров  $\sim 40,4\%$ , а доля слабых кислотных центров невысока  $\sim 3\%$ . Проведение повторной стадии декатионирования цеолита ЦВМ приводит к некоторому увеличению числа кислотных центров — от 993,8 до 1147 мкмоль/г вследствие обмена остаточных катионов  $\text{Na}^+$ .

Кривая ТПД для H-M характеризуется двумя интенсивными пиками с низко- и высокотемпературными максимумами в области  $\sim 212$  и  $\sim 530^\circ\text{C}$ . Количество кислотных центров в мордените выше, чем в ЦВМ, распределение кислотных центров по силе показывает, что, как и для H-ЦВМ, в мордените доля сильных кислотных центров выше, чем доля средних кислотных центров —  $62,4$  и  $35,4\%$  соответственно.

На кривой ТПД цеолита  $\beta$  присутствует выраженный низкотемпературный пик  $\sim 230^\circ\text{C}$ , среднетемпературный пик  $\sim 370^\circ\text{C}$ , и перегибы в области  $530$  и  $600^\circ\text{C}$  на кривой соответствуют сильным кислотным центрам. Общее число кислотных центров в цеолите  $\beta$  близко числу кислотных центров в мордените, в распределении

кислотных центров по силе, также как для ЦВМ и M, доля сильных кислотных центров превышает долю средних кислотных центров —  $60,6$  и  $38,3\%$  соответственно.

Для цеолита Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$ ) на кривой ТПД отмечается интенсивный низкотемпературный пик  $\sim 206^\circ\text{C}$ , в среднетемпературной области присутствует плечо при  $\sim 360\text{--}370^\circ\text{C}$ . Количество кислотных центров достаточно высокое —  $1141$  мкмоль/г, в отличие от цеолитов ЦВМ, морденита и бета для цеолита Y доля сильных кислотных центров соответствует доле средних кислотных центров  $\sim 49\%$ .

Для цеолита Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,3$ ) на кривой ТПД присутствуют низкотемпературный пик низкой интенсивности  $\sim 206^\circ\text{C}$  и пик в среднетемпературной области при  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Количество кислотных центров значительно ниже, чем у цеолита Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$ ), количество сильных кислотных центров выше, чем количество средних кислотных центров.

Для ультрастабильного цеолита USYm1 на кривой ТПД  $\text{NH}_3$  отмечается в низкотемпературной области плечо  $\sim 206^\circ\text{C}$ , в среднетемпературной области присутствует размытый максимум при  $\sim 330\text{--}350^\circ\text{C}$ . Общее число кислотных центров в ультрастабильном цеолите значительно меньше, чем в цеолите Y, что обусловлено уменьшением числа атомов алюминия в каркасе цеолита, а также возможным присутствием в полостях цеолита гидроксокаатионов алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ , частично компенсирующих заряд каркаса. Доля сильных кислотных центров ( $71,6\%$ ) значительно превышает долю средних кислотных центров ( $27,2\%$ ), что может быть обусловлено ростом числа изолированных тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , не имеющих во второй координационной сфере атомов Al и характеризующихся

более сильной кислотностью, с ростом степени деалюминирования.

Модифицирование ультрастабильного цеолита USY разбавленным раствором NaOH с последующим декатионированием (образец USYm2) приводит к уменьшению общего количества кислотных центров в цеолите и изменению распределения кислотных центров по силе: значительно уменьшению доли сильных кислотных центров, доля сильных кислотных центров 49,9% близка к доле средних кислотных центров 48,5%. Можно предположить, что при обработке цеолита раствором NaOH происходит частичное удаление внеструктурных соединений алюминия из полостей цеолита с образованием алюмината натрия. Также в щелочной среде, близкой к условиям прямого синтеза цеолитов, может происходить частичное реалюминирование каркаса с восстановлением структурных мостиковых связей T–O–T (где T = Si, Al) из концевых T–OH групп в дефектных участках структуры, сопровождающееся рекатионированием натрием сильных кислотных центров.

Модифицирование ультрастабильного цеолита USY разбавленным раствором HCl (образец USYm3) привело к значительному увеличению общего числа кислотных центров по сравнению с образцом USYm1 вследствие, вероятно, частичного удаления внеструктурных соединений алюминия и увеличения числа кислотных активных центров, доступных для реагирующих молекул. Вклад доли сильных кислотных центров уменьшился от 71,6 до 58,8%, а средних кислотных центров увеличился от 27,2 до 39,1%. На кривой ТПД для USYm3 наблюдаются два характерных максимума в области ~207 и ~400°C.

На кривой ТПД NH<sub>3</sub> для ультрастабильного цеолита USYm3-P, модифицированного разбавленным раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, не наблюдается значительных изменений как вида кривой, так и распределения кислотных центров по силе. Вероятно, модифицирование цеолита малыми количествами P привело к появлению новых брэнстедовских кислотных центров — P–OH групп, химически связанных с каркасом цеолита [22].

На кривой ТПД NH<sub>3</sub> для ультрастабильных цеолитов CBV-712 и CBV-720, так же как и для остальных образцов USY, присутствуют два характерных максимума в области ~205–210°C и 355–365°C. Общее число кислотных центров в образце CBV-720 ниже, чем в образце CBV-712, однако распределение кислотных центров по силе в этих цеолитах близкое: доля сильных кислотных центров (59,4 и 56,1%) превышает

долю средних кислотных центров (39,9 и 42,8%) для CBV-720 и CBV-712 соответственно.

Катализаторы изомеризации являются бифункциональными системами, в соответствии с общепринятыми представлениями о классическом механизме реакции *n*-парафин первоначально дегидрируется на металлическом центре с образованием соответствующего *n*-олефина. Затем *n*-олефин протонируется на брэнстедовском кислотном центре, с образованием иона карбения. Ион карбения подвергается скелетной изомеризации с образованием более стабильного разветвленного иона карбения. Разветвленный ион карбения гидрируется на металлическом центре с образованием изопарафина [2, 23]. Так как и крекинг и изомеризация катализируются на кислотных центрах, предполагается, что изомеризация и крекинг могут протекать как параллельные реакции в присутствии водорода, в дополнение к крекингу реагентов и продуктов изомеризации.

На рис. 3 представлены зависимости конверсии *n*-гексана и селективности по изомерам гексана от температуры на каталитических системах на основе цеолитов.

Высокая активность цеолита ЦВМ в конверсии *n*-гексана (рис. 3, а) обусловлена в основном его высокой крекирующей активностью. Конверсия *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> растет как с ростом температуры, так и с увеличением содержания цеолита в составе носителя. С увеличением содержания цеолита в составе носителя общая кислотность образца возрастает, следствием чего является повышение его крекирующей активности.

При введении платины в состав катализаторов конверсия *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> увеличилась в основном вследствие роста изомеризирующей активности (рис. 3, б), наибольшая селективность по *i*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> наблюдается при 250°C при наименьшем содержании цеолита ЦВМ 20%. С ростом температуры селективность по *i*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> значительно падает вследствие роста крекирующей активности. Вероятно, низкая изомеризирующая активность Pt-катализаторов на основе ЦВМ обусловлена как структурными свойствами цеолита, так и особенностями механизма изомеризации. На высококремнеземных цеолитах типа ЦВМ изомеризация протекает, по-видимому, преимущественно на металлических центрах [2].

Цеолит β характеризуется значительно меньшей активностью в конверсии *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (рис. 3, в) по сравнению с цеолитом ЦВМ при сравнении образцов с одинаковым содержанием цеолита в основном вследствие более низкой крекирующей активности. Следует отметить, что образцы, не

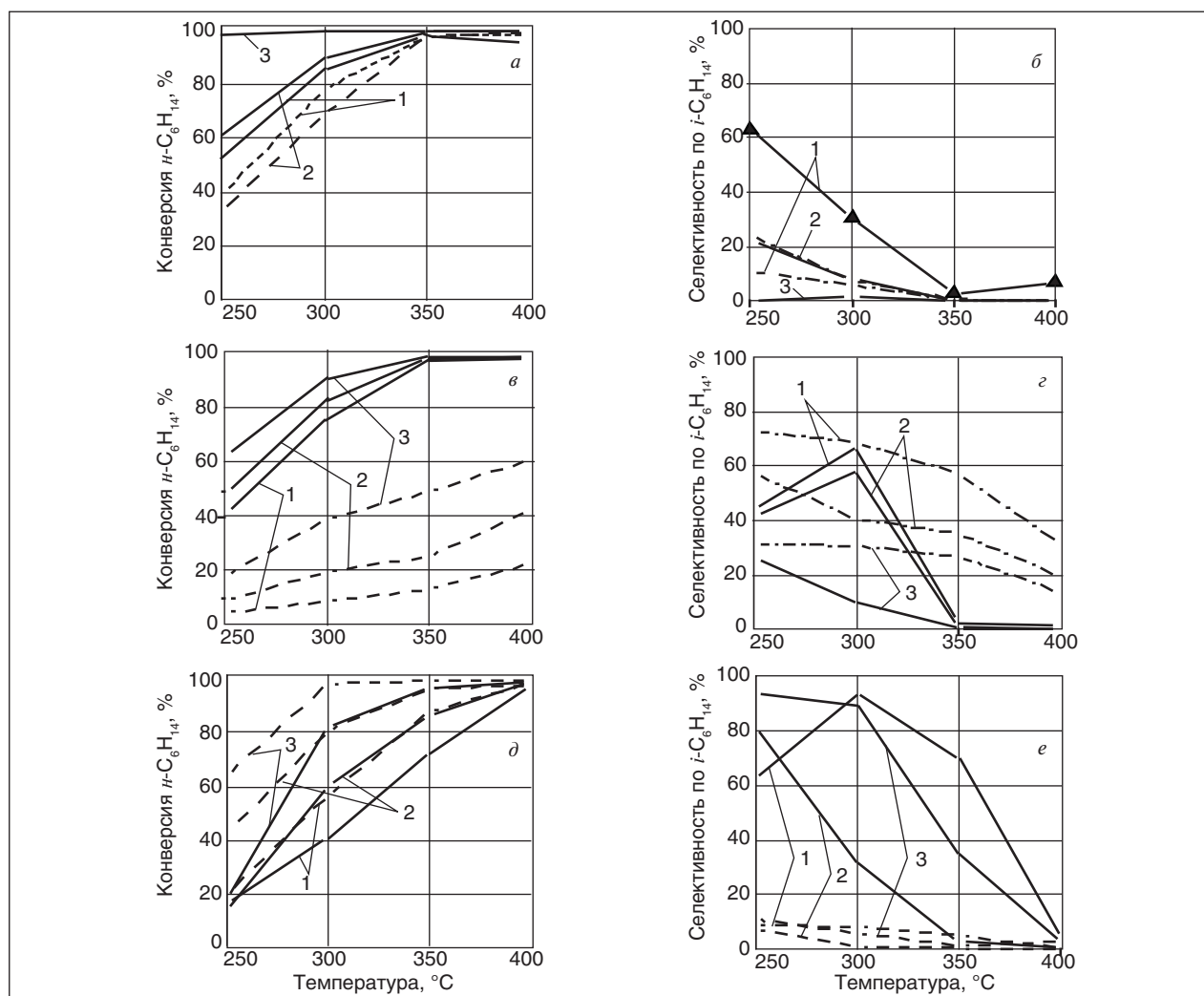


Рис. 3. Зависимость конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (а) и селективности по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (б) на катализаторах ЦВМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (в) и селективности по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (г) на катализаторах  $\beta/\text{Al}_2\text{O}_3$ , конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (д) и селективности по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (е) на катализаторах  $\gamma(\text{m}=6,3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры на образцах, содержащих 20 (1), 40 (2) и 60% (2) цеолита без Pt (штриховая линия) и с 0,5% Pt (сплошная линия)

содержащие Pt, проявляют относительно высокую селективность по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (для образца 20%  $\beta/\text{Al}_2\text{O}_3$  ~72,9% при 250°C), с ростом температуры и увеличением количества цеолита селективность по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  для образцов на основе  $\beta$  падает (рис. 3, г). Вероятно, такая селективность цеолита  $\beta$ , не содержащего металл, может быть обусловлена некоторыми отличиями механизма изомеризации на цеолите  $\beta$ , при котором изомеризация протекает на кислотных центрах [2]. Введение Pt привело к увеличению активности катализаторов в конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  и изменило характер зависимости селективности по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  от температуры. Максимальную изомеризирующую активность образцы 0,5%Pt- $\beta/\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащие 20 и 40% цеолита, проявляют при 300°C (67,4 и 57,6% соответственно). При 60%-ном содержании цеолита изомеризирующая активность

значительно ниже, чем для образцов с 20 и 40% цеолита, что связано со значительным увеличением общей кислотности катализатора. При температуре выше 300°C для всех Pt-содержащих образцов на основе  $\beta$  наблюдается значительный рост вклада реакций крекинга.

Каталитические системы на основе цеолита  $\gamma(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,3)$ , не содержащие Pt, характеризуются очень низкой селективностью по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (рис. 3, е); активность систем в конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  обусловлена в основном протеканием крекинга (рис. 3, д), с увеличением количества цеолита в составе образцов и с ростом температуры активность образцов и соответственно вклад крекинга растет. Pt-содержащие катализаторы проявляют высокую изомеризирующую активность, наибольшая селективность по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  наблюдается для образцов, содержащих 20% цеолита



Y — максимум при 300°C (~93,6%) и содержащих 40% цеолита Y при 250 и 300°C (~93,7 и 89,9% соответственно). Такое поведение образцов на основе цеолита Y свидетельствует о протекании изомеризации *n*-гексана по классическому бифункциональному механизму.

На основании анализа совокупности данных по изомеризирующей и крекирующей активности, а также по уровню конверсии *n*-гексана на катализаторах на основе различных типов цеолитов с различным их содержанием для дальнейших исследований была выбрана в качестве базовой композиция с 40%-ным содержанием цеолита, на которой при температуре до 300°C обеспечивается при высокой изомеризирующей и пониженной крекирующей активности достаточно высокий уровень конверсии *n*-гексана, приемлемый для промышленной реализации.

Сопоставление активности и селективности образцов Pt- катализаторов, содержащих 40% цеолита ЦВМ, β, M, Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,3 и 4,6) (рис. 4, а, б) показывает, что наибольшую изомеризирующую активность проявляют катализаторы на основе цеолита Y и морденита при температуре 250–300°C. Однако, сопоставление крекирующей активности катализаторов на основе Y и морденита показывает, что при

повышении температуры более интенсивный крекинг наблюдается на морденитсодержащем катализаторе, чем на катализаторе на основе цеолита Y, что связано с большим количеством сильных кислотных центров в мордените, по сравнению с цеолитом Y. Катализатор на основе Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,6) характеризуется несколько меньшей крекирующей активностью по сравнению с катализатором на основе Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,3), что вероятно обусловлено большей долей сильных кислотных центров в цеолите Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,3).

На рис. 4, в, г приведены зависимости конверсии *n*-гексана, селективности по изогексану и газам (метану, этану и пропану) от температуры для Pt-катализаторов на основе ультрастабильных цеолитов Y. Активность катализаторов на основе ультрастабильных цеолитов Y в конверсии *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> также растет с ростом температуры. При 300°C наиболее активен катализатор на основе USYm3, конверсия *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> составляет 85,5%, 100% конверсия достигается при 400 °C для всех образцов. По уровню активности цеолиты Y могут быть расположены в ряд:

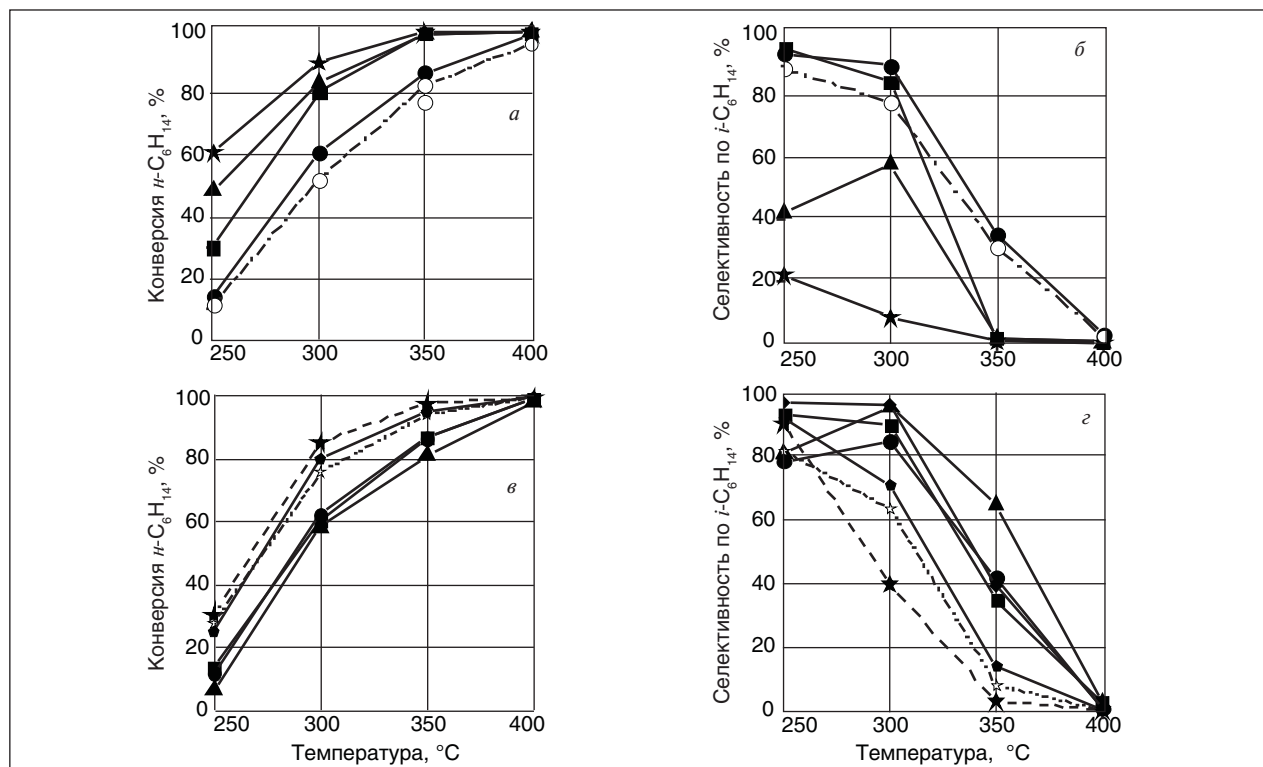
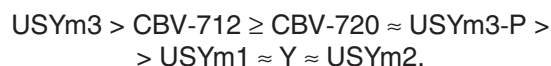


Рис. 3. Зависимость конверсии *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (а, в), селективности по *i*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (б, г) на катализаторах 0,5% Pt-40%цеолит/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры, где цеолит (а, б): 1 — M, 2 — Y(m=6,3), 3 — Y(m=4,6), 4 — β, 5 — ЦВМ и (в, г): 1 — Y(m= 6,3), 2 — USYm1, 3 — USYm2, 4 — USYm3, 5 — USYm3-P, 6 — CBV-712, 7 —CBV-720

Наибольшая селективность катализаторов по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  проявляется при 250 °С, с подъемом температуры до 300 °С селективность по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  для образцов CBV-720 и Y почти не меняется, для образцов USYm3, USYm3-P и CBV-712 падает, для образцов USYm2 и USYm1 возрастает. В области температур до 300 °С активность катализаторов обусловлена преимущественно изомеризирующей активностью, с ростом температуры усиливаются реакции крекинга, наименьшую крекирующую активность проявляют катализаторы на основе цеолитов USYm2 и USYm1.

По селективности по  $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$  при 300 °С цеолиты Y могут быть расположены в ряд:

$$\text{CBV-720} \geq \text{USYm2} > \text{Y(6,3)} \geq \text{USYm1} > \text{CBV-712} > \text{USYm3-P} > \text{USYm3}.$$

Сравнение катализаторов на основе Y и USYm1 показывает, что ультрастабильная форма характеризуется пониженной крекирующей активностью, модифицирование ультрастабильного цеолита раствором NaOH (USYm2) в большей степени подавляет крекирующую активность.

На образце катализатора, содержащем ультрастабильный цеолит, модифицированный раствором HCl (USYm3), вклад реакций крекинга увеличивается, а реакций изомеризации уменьшается, что, вероятно, обусловлено увеличением как общей кислотности цеолита, так и количества сильных кислотных центров вследствие удаления внеструктурных соединений алюминия в порах цеолита, экранирующих кислотные центры, при кислотной обработке.

Сравнение образца катализатора на основе цеолита, модифицированного раствором HCl (USYm3), и катализатора на основе цеолита, дополнительно модифицированного небольшими количествами фосфора (USYm3-P), показывает, что в результате модифицирования цеолита фосфором крекирующая активность катализатора уменьшается, а изомеризирующая активность возрастает.

На основании анализа полученных закономерностей можно заключить, что достаточно высокий уровень конверсии  $n$ -гексана при высокой изомеризирующей активности цеолитных катализаторов достигается при 300 °С.

Рост октанового числа продукта определяется в большей степени образованием диметилзамещенных, чем монометилзамещенных гексана, так как, например, ИОЧ 2,3-диметилбутана составляет 105, 2-метилпентана 74, 3-метилпентана 75, в то время как ИОЧ  $n$ -гексана 31.

В табл. 2 приведены результаты изомеризации  $n$ -гексана на цеолитсодержащих катализаторах при 300 °С. Характерной особенностью катализаторов на основе морденита и ультрастабильных цеолитов Y является образование не только монометилзамещенных, но и 2,3-диметилбутана, присутствие которого значительно повышает октановое число изомеризата. Наибольшую изомеризирующую активность ~96% с образованием ~20% 2,3-диметилбутана при высокой конверсии  $n\text{-C}_6$  ~77% проявляет катализатор на основе ультрастабильного цеолита CBV-720.

Табл. 2. Показатели конверсии  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  на катализаторах 0,5% Pt — 40% цеолит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $v \text{ C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 = 1300\text{--}1700 \text{ л/л}_{\text{кат-ра}} \cdot \text{ч}$

| Катализатор                      | Конверсия $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , % | Фракция                  |      |                               |      |                               |         |                |      |                                  |       |                 |
|----------------------------------|---|--------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|---------|----------------|------|----------------------------------|-------|-----------------|
|                                  |   | $\text{C}_1\text{--C}_3$ |      | $\text{C}_4$                  |      | $\text{C}_5$                  |         | $i\text{-C}_6$ |      |                                  |       | $\text{C}_{6+}$ |
|                                  |   | S, %                     | S, % | $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4^*$ | S, % | $i\text{-C}_5/n\text{-C}_5^*$ | S, %    |                |      |                                  |       |                 |
|                                  |   |                          |      |                               |      | $\Sigma i\text{-C}_6$         | 2,3-ДМБ | 2-МП           | 3-МП | $i\text{-C}_6/n\text{-C}_6^{**}$ |       |                 |
| $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ исх. | —                                       | —                        | —    | —                             | —    | —                             | —       | 0              | 1,1  | 1,0                              | 0,021 | —               |
| ЦВМ                              | 90,1                                    | 43                       | 32,7 | 1,4                           | 10,9 | 0,4                           | 8       | 0              | 1,4  | 6,6                              | 0,6   | 5,4             |
| Бета                             | 83,5                                    | 8,5                      | 16,6 | 3                             | 15   | 0,2                           | 59,7    | 2              | 37,5 | 20,2                             | 3     | 0,15            |
| М                                | 80,7                                    | 8,4                      | 3,7  | 0,7                           | 3    | 2,1                           | 84,3    | 16,5           | 44,3 | 23,5                             | 3,6   | 0,7             |
| Y(4,6)                           | 52,2                                    | 4,6                      | 9,3  | 4,7                           | 6,6  | 5,6                           | 77,9    | 8,2            | 45,2 | 24,5                             | 0,9   | 1,5             |
| Y(6,3)                           | 60,9                                    | 6,4                      | 2,5  | 0,5                           | 0,6  | 1                             | 89,8    | 0,04           | 57,7 | 32,1                             | 2,2   | 0,6             |
| USYm1                            | 62,7                                    | 2,6                      | 5,5  | 3,5                           | 4,8  | 5,6                           | 84,9    | 12,7           | 46,5 | 25,7                             | 1,6   | 2,1             |
| USYm2                            | 58,6                                    | 1,8                      | 0,7  | 1,5                           | 0,8  | 1,4                           | 95,6    | 12,9           | 52,1 | 30,6                             | 1,4   | 1,2             |
| USYm3                            | 85,5                                    | 17,8                     | 26   | 3,2                           | 15,9 | 2,5                           | 39,8    | 8              | 20,6 | 11,2                             | 2,4   | 0,7             |
| USY-m3-P                         | 75,9                                    | 8,9                      | 16,7 | 5                             | 9,5  | 4,5                           | 63,8    | 10,6           | 34,6 | 18,6                             | 2     | 1,1             |
| CBV-712                          | 80,4                                    | 7,2                      | 12,2 | 4,5                           | 8,6  | 3,4                           | 71,2    | 15,2           | 36,4 | 19,6                             | 2,9   | 0,77            |
| CBV-720                          | 77,2                                    | 1,5                      | 0,9  | 1,8                           | 0,9  | 1,9                           | 96,5    | 19,7           | 50,9 | 25,9                             | 3,3   | 0,16            |

\* Отношение  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ ,  $i\text{-C}_5/n\text{-C}_5$  для углеводородов в газовой и жидкой фазе.

\*\* Отношение  $i\text{-C}_6/n\text{-C}_6$  в жидкой фазе, включая непрореагировавший  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ .

Также повышенное содержание 2,3-диметилбутана (~10–15%) отмечается в изомеризате, полученном на катализаторах на основе ультрастабильных цеолитов USYm1, USYm2, USYm3-P и CBV-712 по сравнению с катализаторами на основе цеолита Y (m = 4,6 и 6,3) и USYm3. При этом более высокая селективность по сумме  $i-C_6$  наблюдается на катализаторах на основе USYm1 и USYm2 – ~85 и 96% соответственно, конверсия составляет ~59 и 63% соответственно при невысоком газообразовании – селективность по  $C_1-C_3$  ~2–3%.

На морденитсодержащем катализаторе также отмечается повышенное образование 2,3-диметилбутана (~17%) при селективности по сумме изо- $C_6$  ~84% и конверсии ~81%, однако морденитсодержащий катализатор характеризуется повышенным газообразованием – селективность по  $C_1-C_3$  составила 8,4%.

### Заключение

Проведено сравнительное исследование изомеризующей и крекирующей активности Pt-катализаторов на основе цеолитов ЦВМ, бета, морденита, Y и ультрастабильных цеолитов Y в конверсии *n*-гексана. Показано, что на каталитические свойства цеолитов оказывает влияние тип цеолита, его содержание в составе катализатора, способ модифицирования цеолита.

На всех образцах катализаторов с ростом температуры и с увеличением содержания цеолита в составе катализатора увеличивается

вклад реакций крекинга в конверсии *n*-гексана. Высокой изомеризующей активностью обладают катализаторы на основе ультрастабильных цеолитов Y и морденита. Изомеризующая активность цеолитов обусловлена в большей степени кислотными центрами средней силы. Модифицирование ультрастабильных цеолитов как раствором NaOH, так и низкими концентрациями фосфора, ведущее к изменению природы кислотных центров и увеличению средних кислотных центров повышает селективность катализаторов по изомерам гексана, в том числе селективность по 2,3-диметилбутану.

Селективность по  $i-C_6$  на катализаторах на основе ультрастабильных цеолитов Y составляет 85–96%, селективность по 2,3-диметилбутану 13–20% при конверсии *n*- $C_6$  ~59–77% и селективности по  $C_1-C_3$  1,5–2,6%. На морденитсодержащем катализаторе селективность  $i-C_6$  составляет ~84%, селективность по 2,3-диметилбутану ~17% при конверсии ~81%, однако селективность по  $C_1-C_3$  выше, чем на ультрастабильных цеолитах – 8,4%.

Таким образом, катализаторы на основе ультрастабильных цеолитов CBV-720, USYm1, USYm2 являются эффективными катализаторами в гидроизомеризации *n*-гексана, обладающими более высокой изомеризующей активностью при низкой крекирующей активности и высокой конверсии и могут рассматриваться как перспективные катализаторы для гидрооблагораживания широкой бензиновой фракции  $C_5-C_{10}$ .

### Литература

1. Сливинский Е. В., Кузьмин А. Е., Абрамова А. В. и др. — Нефтехимия. — 1998. — Т. 38. — № 4. — С. 243.
2. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1985. — 192 с.
3. Adeeva V., Liu H. -Y., Xu B. -Q. et al. — Topics in Catalysis. — 1998. — Vol. 6. — P. 61.
4. Matsushashi H., Shibata H., Nakamura H. et al. — Applied Catalysis A: General. — 1999. — Vol. 187. — P. 99.
5. Yamaguchi T. — Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 222. — P. 237.
6. Jimenez C., Romero F. J., Roldan R. et al. — Applied Catalysis A: General. — 2003. — Vol. 249. — P. 175.
7. Liu H., Lei G. D., Sachtler W. M. H. — Applied Catalysis A: General. — 1996. — Vol. 137. — P. 167.
8. Jao R. -M., Leu L. -J., Chang J. -R. — Applied Catalysis A: General. — 1996. — Vol. 135. — P. 301.
9. Chao K., Wu H., Leu L. — Applied Catalysis A: General. — 1996. — Vol. 143. — P. 223.
10. Hollo A., Hancsok J., Kallo D. — Applied Catalysis A: General. — 2002. — Vol. 229. — P. 93.
11. Chao K. -J., Lin C. -C., Lin C. -H. et al. — Applied Catalysis A: General. — 2000. — Vol. 203. — P. 211.
12. Lucas A., Ramos M., Dorado F. et al. — Applied Catalysis A: General. — 2005. — Vol. 289. — P. 205.
13. Blomsma E., Martens J. A., Jacobs P. A. — J. Catal. — 1996. — Vol. 159. — P. 323.
14. Blomsma E., Martens J. A., Jacobs P. A. — J. Catal. — 1997. — Vol. 165. — P. 241.
15. Remy M. J., Stanica D., Poncelet G. et al. — J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 12440.
16. Pope T. D., Kriz J. F., Stanciulescu M. et al. — Applied Catalysis A: General. — 2002. — Vol. 233. — P. 45.
17. Stocker M. — Microporous and Mesoporous Materials. — 2005. — Vol. 82. — P. 257.
18. Абрамова А. В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства ультрастабильных цеолитов Y // Дисс. на соиск. уч. степ. канд-та хим. наук, Москва, 1996.
19. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Скрылева Е. А. — Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 3. — С. 442.
20. Абрамова А. В., Сливинский Е. В., Скрылева Е. А. — Там же. — С. 452.
21. Ющенко В. В. — Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71. — № 4. — С. 628.
22. Китаев Л. Е., Букина З. М., Ющенко В. В. и др. — Нефтехимия. — 2003. — Т. 43. — № 3. — С. 179.
23. Weitkamp J. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1982. — Vol. 21. — P. 550.

## Новый полифункциональный катализатор для получения тиофена из диалкилдисульфидов и углеводородов

А. Ю. Копылов, Р. Р. Садыков, З. Р. Исмагилов, С. А. Яшник,  
С. И. Иванов, В. И. Столыпин, С. Н. Филимонов, Е. В. Лашков  
ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», г. Казань,  
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,  
ООО «Газпром добыча Оренбург»

### Введение

Всесторонний нарастающий интерес, проявляемый в последнее время к тиофену и его гомологам, обусловлен прежде всего возможностью синтеза на его основе ряда ценных лекарственных препаратов, используемых в медицине и ветеринарии, а также выпуска химикатов для сельского хозяйства (гербициды, пестициды). Существенный интерес и несомненную перспективу представляют новые области применения тиофена как исходного реагента, на базе которого возможно производство термостойких полимеров для микроэлектроники, светочувствительных покрытий, приготовление современных красителей и отбеливателей, смазочных масел, антидетонаторов [1].

В настоящее время, по данным авторов, в современной мировой практике существуют два основных способа синтеза тиофена и его производных путем каталитического взаимодействия  $C_4$ -оксигенатов с сероводородом или сероуглеродом [3]. Применение катализаторов позволяет проводить процесс при умеренных температурах в интервале 400–600°C. Для препаративных целей применяются способы тонкого органического синтеза, в частности метод Паля—Кнорра, а также синтез тиофена из фурана или пиррола в соответствии с реакцией Юрьева.

Недостатками применяемых способов является их низкая экономическая эффективность, что связано прежде всего с использованием дорогостоящих сырьевых компонентов, недостаточная селективность процессов, что приводит к высокой себестоимости целевого продукта — тиофена.

Таким образом, многолетний научно-экспериментальный и промышленный опыт в области получения тиофена отводит большую роль вопросу выбора сырья для технологии его синтеза. Возможность использования доступного, дешевого и удобного с технологической точки зрения сырья существенно облегчает решение проблемы внедрения разрабатываемого процесса в производство.

Детальный анализ широкого ряда исследований и промышленных разработок в этой области показывает, что использование органических дисульфидов в качестве сырья для производства тиофена обосновано как научно, так и технологически. В настоящее время «дисульфидное масло» является невостребованным многотоннажным побочным продуктом сероочистки сжиженных газов и нефтяных фракций, требующим утилизации.

Нами изучена возможность каталитического синтеза тиофена из органических дисульфидов («дисульфидного масла») и  $C_4$ -углеводородов.

### Экспериментальная часть

В качестве компонентов сырья для лабораторных исследований процесса синтеза тиофена использовались следующие вещества: диметилдисульфид (ДМДС) с содержанием основного вещества — 99,57% мас.; смесь диалкилдисульфидов — «дисульфидное масло» с установки очистки пропан-бутановой фракции от низкомолекулярных меркаптанов (Оренбургский ГПЗ) с содержанием (% мас.): диметилдисульфида — 69,69, метилэтилдисульфида — 24,54 и диэтилдисульфида — 3,15; фракция нормального бутана по ТУ 0272-026-00151638-99 марки В с содержанием *n*-бутана 88,0% мас. (ОАО «Нижнекамскнефтехим»); бутилен-дивинильная фракция (БДФ) с содержанием (% мас.):  $C_4H_6$  — 39,9, *n*- $C_4H_8$  — 42, *n*- $C_4H_{10}$  — 11,5 (ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

Процесс вели в каталитическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, при объемной скорости 200–1800 ч<sup>-1</sup>, температуре 400–600°C, при соотношении *n*-бутан (БДФ)/диалкилдисульфид в пределах 1/(1–2) об.

Реакционную смесь анализировали хроматографически в режиме «on-line» с помощью хроматографа ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, колонка рабочая — хроматон HE-60 (длина — 3 м × 3 мм, материал — тефлон), колонка сравнения NaX (длина — 2 м × 4 мм, материал сталь — X18H10T) и колонка 3000×3 мм, заполненная 10% 1,2,3-трис-β-цианэтоксипропан

на диатомитовом кирпиче, аналоговый цифровой преобразователь АЦП-Е24 (L-Card), программа обработки NetChrom 2.1.

Выход тиофена определяли из расчета на пропущенный  $C_4$ -углеводород по формуле

$$Y = [C_{C_4H_4S} / C_{C_4\text{-углеводород}}] \cdot 100\%,$$

где  $C_{C_4H_4S}$  — массовая концентрация тиофена в продуктах реакции, г/г;  $C_{C_4\text{-углеводород}}$  — массовая концентрация  $C_4$ -углеводорода в реагентах, г/г.

### Результаты и их обсуждение

Из проведенного анализа современной научно-технической литературы можно сделать вывод о том, что основным вопросом исследования каталитических реакций сероорганических соединений с образованием тиофена является подбор катализатора синтеза и оптимизация его состава с целью повышения выхода целевого продукта.

В литературе встречается лишь одно упоминание об использовании в качестве сырья для синтеза тиофена органических дисульфидов: дибутилсульфида, диэтилдисульфид и «дисульфидного масла» [4]. В качестве катализаторов в данной работе использовали соединения на основе молибдена, хрома, железа, ванадия, платины без носителя и нанесенные на оксид алюминия, силикагель, диоксид титана. При оптимальных условиях  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  и  $\tau = 24$  с выход тиофена составил 18% мас. Как отмечено авторами, низкая эффективность исследованных каталитических систем связана с высокой степенью коксования гетерогенных контактов в связи с увеличением «углеродной» нагрузки на активные каталитические центры по сравнению с процессами, где в качестве источника серы используются сероводород, элементарная сера или сероуглерод.

Таким образом, при подборе оптимального катализатора для процесса синтеза тиофена из органических дисульфидов необходимо руководствоваться тем фактом, что в системе одновременно могут протекать следующие процессы: дегидрирование, гетероциклизация, гидрирование, коксообразование, крекинг углеводородов.

Ранее в работе [5] экспериментально было показано, что реакции гетероциклизации, дегидрирования и крекинга протекают на одних и тех же активных центрах катализатора. Введение в катализатор добавок щелочных и редкоземельных элементов подавляет крекирующую и коксообразующую составляющую и усиливает

гетероциклизирующую и дегидрирующую функции.

Таким образом, полифункциональный катализатор процесса синтеза тиофена из диалкилдисульфидов должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- обладать высокой каталитической активностью и селективностью в отношении образования целевого продукта – тиофена;
- обладать высокой стойкостью в отношении коксования;
- обладать высокой термостабильностью в связи с тем, что проведение процесса характеризуется температурами  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ;
- в связи с тем, что одним из вариантов промышленной реализации процесса является проведение реакции в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, одним из основных требований является высокая механическая прочность.

В связи с вышеизложенным был проведен скрининг каталитических свойств в реакции синтеза тиофена из *n*-бутана и диметилдисульфида более 20 образцов катализаторов, содержащих оксиды хрома, оксиды магния, железа, меди или их смесей, нанесенные на гранулированный оксид алюминия. Изучено влияние состава и содержания активного компонента (0–20% мас.), содержания промотирующих добавок оксидов калия и/или лантана на выход тиофена, получаемого из *n*-бутана и диметилдисульфида при температуре  $580^\circ\text{C}$ , концентрации реагентов  $4,7 \pm 0,2\%$  об., и времени контакта 3–20 с (таблица).

Было установлено, что наиболее перспективной является каталитическая система, содержащая в качестве активного компонента оксиды хрома и магния и в качестве промотора оксиды калия и/или лантана общей формулы



где значение  $t$  находится в пределах 5–25% мас.,  $x$ ,  $y$  и  $z$  — не выше 3, 2 и 10% мас., соответственно, а значение  $n$  — в пределах от 0–1 [6].

С целью повышения активности и стабильности катализатор подвергался сульфидированию, в качестве сульфидирующего агента использовали диметилдисульфид.

Сульфидирование проводили по следующим методикам:

- сульфидирование чистым диметилдисульфидом в токе гелия при температуре  $450^\circ\text{C}$ ;
- сульфидирование диметилдисульфидом в среде водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$ .

**ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Физико-химические и каталитические свойства оксидных катализаторов  
в реакции синтеза тиофена из *n*-бутана и ДМДС**

| Состав по химическому анализу, % мас.   |                                 |  | Физико-химические свойства                    |                              |  | Каталитические свойства<br>Условия синтеза: $T=580^{\circ}\text{C}$ , концентрация реагентов = $4,7 \pm 0,2$ % об., продолжительность опыта — 30 мин |  |
|---|---------------------------------|--|---|------------------------------|--|--|--|
| Носитель  | Модификатор                     | Активный компонент   | $V_{\Sigma}$ (по $\text{H}_2\text{O}$ ), мл/г | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $P_{об}$ , (сред./min/max), кг/см <sup>2</sup> | τ, с   | Выход тиофена в расчете на пропущенный <i>n</i> -бутан, % мас. |
| ИК-12-72  | –                               | MgCrO <sub>4</sub><br>Mg – 2,22%<br>Cr – 11,7%<br>Cu < 0,01% | 0,31  | 133                          | 378 / 235 / 595                                | 4,5<br>14  | 44<br>33   |
| ИК-12-72  | La – 3,2%                       | MgCrO <sub>4</sub><br>Mg – 2,22%<br>Cr – 11,7%<br>Cu < 0,01% | 0,27  | 105                          | 396 / 253 / 568                                | 1,4<br>4,3<br>4,4<br>6,9<br>9,0<br>15,0  | 48<br>58<br>59<br>41<br>56<br>38                               |
| ИК-12-72  | K – 0,77%                       | MgCrO <sub>4</sub><br>Mg – 2,22%<br>Cr – 11,7%<br>Cu < 0,01% | 0,3   | 97                           | 467 / 233 / 675                                | 1,3<br>2,0<br>3,7<br>4,4<br>5,0  | 30<br>61<br>78<br>74<br>74                                     |
| ИК-12-72  | La – 2,82%<br>K – 0,64%         | MgCrO <sub>4</sub><br>Mg – 2,22%<br>Cr – 11,7%<br>Cu < 0,01% | 0,28  | 94                           | 404 / 275 / 567                                | 4,3<br>10,8  | 78<br>76   |
| На основе опытно-промышленного образца оксида алюминия                        |                                 |  |   |                              |  |  |  |
| ОТК-274   | –                               | –  | 0,56  | 239                          | 200 / 86 / 275                                 | –  | –  |
| ОТК-274   | La – 3,08%                      | –  | 0,55  | 196                          | 253 / 200 / 318                                | 4,7<br>9,8   | 35<br>34   |
| ОТК-274   | K – 0,63%                       | –  | 0,58  | 201                          | 218 / 200 / 365                                | 4,5<br>10,8  | 19<br>25   |
| ОТК-274   | La – 3,12%<br>K – 0,59%         | –  | 0,55  | 210                          | 266 / 200 / 365                                | 4,1<br>9,8   | 28<br>36   |
| ОТК-274   | K – 0,63%                       | Mg – 2,08%<br>Cr – 8,90%                                     | 0,42  | 122                          | 224 / 125 / 325                                | 4,1<br>10,1  | 78<br>72   |
| ОТК-274   | La – 3,12%<br>K – 0,59%         | Mg – 1,70%<br>Cr – 8,78%                                     | 0,39  | 135                          | 250 / 168 / 390                                | 4,4<br>4,8<br>8,1<br>10,8  | 77<br>70<br>73<br>78   |
| На основе опытно-промышленного образца оксида алюминия, модифицированного MgO |                                 |  |   |                              |  |  |  |
| MgO/<br>ОТК-274   | Mg                              | Mg – 3,2%<br>Cr – 11%  | 0,36  | 127                          | 308 / 168 / 443                                | 3,9<br>5,7   | 59<br>53   |
| MgO/<br>ОТК-274   | La – 2,42 %<br>Mg               | Mg – 2,2 %<br>Cr – 8,77%                                     | 0,35  | 115                          | 323 / 209 / 474                                | 4,1<br>5,2   | 58<br>56   |
| MgO/<br>ОТК-274   | K – 0,44 %<br>Mg                | Mg – 1,6 %<br>Cr – 9,09%                                     | 0,37  | 100                          | 323 / 175 / 486                                | 3,8<br>6,0<br>10,0   | 78<br>76<br>67   |
| MgO/<br>ОТК-274   | La – 2,67 %<br>K – 0,44 %<br>Mg | Mg – 2,2 %<br>Cr – 8,64 %                                    | 0,34  | 117                          | 290 / 175 / 408                                | 4,1<br>5,5<br>7,5  | 84<br>84<br>80   |

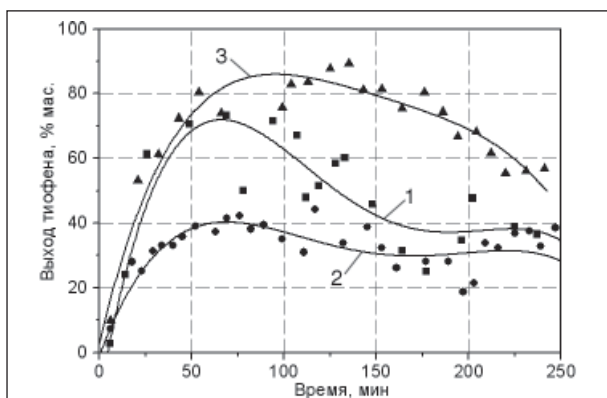


Рис. 1. Зависимость активности магний-хром-алюмооксидного катализатора в процессе синтеза тиофена из ДМДС и *n*-бутана от методик сульфидирования: температура 580°C, соотношение ДМДС : *n*-бутан = 1 : 1 (об.), время контакта 2 с: ■ — катализатор в оксидной форме; ● — катализатор сульфидирован при  $T = 450^\circ\text{C}$ ; ▲ — катализатор сульфидирован в токе водорода при  $T = 450^\circ\text{C}$

Было выяснено, что выбор сульфидирующего агента и методики сульфидирования являются важными аспектами при синтезе тиофена из диалкилдисульфидов и *n*-бутана. Использование в качестве сульфидирующего агента ДМДС в смеси с водородом обеспечивает оптимальные характеристики процесса, выход тиофена составляет 90% мас. в течение 3 ч (рис. 1). Катализатор, сульфидированный ДМДС в смеси с гелием, проявляет меньшую активность, выход тиофена в этом случае не превышает 40% мас. При использовании катализатора без предварительного сульфидирования (в оксидной форме) достигается 70% мас. выхода тиофена в первые 2 часа, однако далее выход тиофена быстро снижается до 40% мас.

На примере катализатора оптимального состава были проведены кинетические исследования процесса синтеза тиофена из диалкилдисульфидов и  $\text{C}_4$ -углеводородов при варьировании сырьевых реагентов (ДМДС и ДСМ, *n*-бутан и бутилен-дивинильная фракция).

Изучение реакции синтеза тиофена из *n*-бутана и диметилдисульфида в режиме «синтез—регенерация» показало, что магний-хром-алюмооксидный катализатор на протяжении четырех часов позволяет поддерживать выход тиофена на уровне 60–90% мас. (рис. 2), после чего выход тиофена постепенно снижается до 30–40% мас. Для восстановления активности катализатор подвергался окислительной регенерации воздухом при температуре 580°C. Из анализа результатов, полученных во втором и

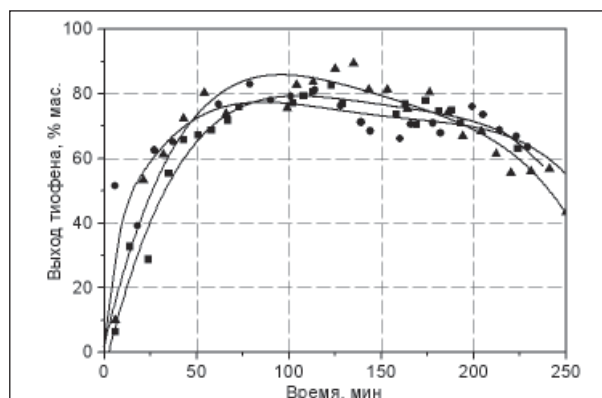


Рис. 2. Выход тиофена в процессе синтеза из *n*-бутана и ДМДС: концентрация реагентов 10% об. в гелии, температура 580°C, соотношение *n*-бутан : ДМДС = 1:1 (об.) и время контакта 2 с: ■, ●, ▲ — циклы 1, 2, 3, соответственно

третьем цикле, видно, что после регенерации катализатор практически полностью восстанавливает свои каталитические свойства.

При переходе от ДМДС к «дисульфидному маслу» (рис. 3) магний-хром-алюмооксидный катализатор позволяет поддерживать выход тиофена на уровне 60–95% мас. после чего выход тиофена снижается до 30–40% мас.

Высокую активность в первоначальный момент можно объяснить, исходя из предположения, что при увеличении в сырьевой смеси диалкилдисульфидов с большей молекулярной массой (диэтилдисульфид и т. д.) облегчается их разложение в соответствующие меркаптаны, с превращением последних в тиофен, однако при этом увеличивается «углеродная нагрузка» на

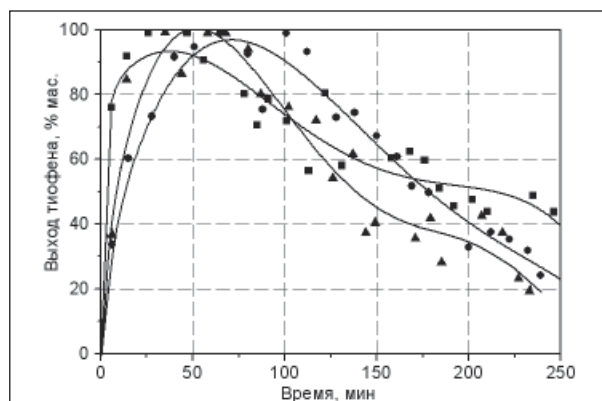


Рис. 3. Выход тиофена в процессе синтеза из *n*-бутана и ДСМ: концентрация реагентов 10% об. в гелии, температура 580°C, соотношение *n*-бутан : ДСМ = 1:1 (об.) и время контакта 2 с: ■, ●, ▲ — циклы 1, 2, 3, соответственно

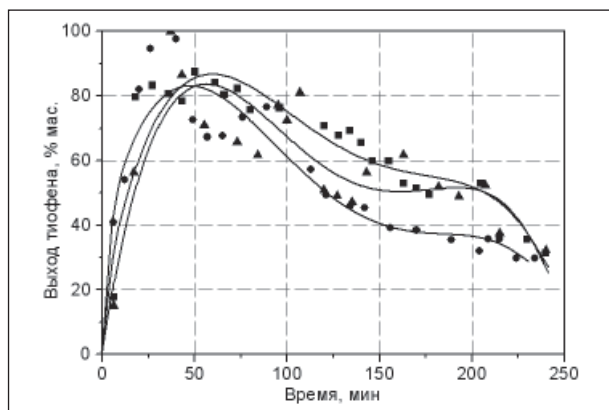


Рис. 4. Выход тиофена в процессе синтеза из БДФ и ДСМ: концентрация реагентов 10% об. в гелии, температура 540°C, соотношение БДФ : ДСМ = 1:1 (об.) и время контакта 2 с: ■, ●, ▲ — циклы 1, 2, 3, соответственно

активные центры катализатора, что в конечном итоге приводит к их блокированию.

При переходе на бутулен-дивинильную фракцию (рис. 4) высоких показателей выхода тиофена (60–90% мас.) удается добиться при снижении температуры до 540°C.

Данный факт, вероятно, связан с увеличением неопределенности углеводородной составляющей в процессе синтеза тиофена, что вполне согласуется с многостадийным механизмом его синтеза, одной из стадий которого является образование неопределенных C<sub>4</sub>-углеводородных фрагментов. Однако высокая активность, наблюдаемая в первые 2 часа, в последующие 2 часа падает до 30% мас. Быстрая дезактивация катализатора, вероятно, также связана с увеличением неопределенности углеводородной составляющей. Таким образом, применение в качестве углеводородного сырья неопределенных C<sub>4</sub>-углеводородов, с одной стороны, позволяет проводить процесс синтеза тиофена при более низких температурах, с другой приводит к быстрой дезактивации катализатора вследствие ускорения процесса закоксовывания. Окислительная регенерация кислородом воздуха при температуре 580°C позволяет восстановить активность катализатора полностью.

Были изучены физико-химические свойства, фазовый состав и электронное состояние активного компонента в исходном (оксидном) катализаторе и катализаторе после предварительной стадии сульфидирования, после реакции синтеза и после регенерации.

С помощью методов дифференцирующего растворения и рентгенофазового анализа по-

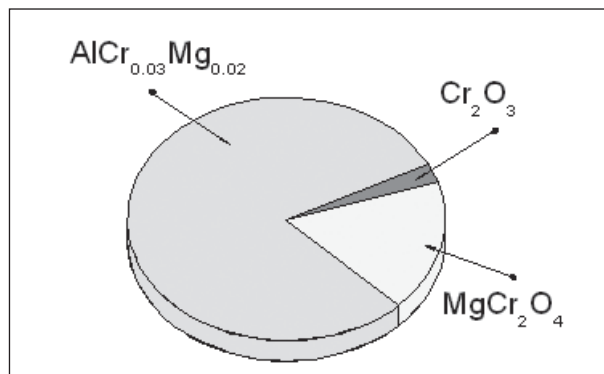


Рис. 5. Фазовый состав катализатора, полученный с помощью метода дифференциального растворения

казано (рис. 5 и 6), что исходный катализатор содержит высокодисперсные фазы оксида хрома (III) и твердых растворов катионов Cr<sup>3+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в структуре гамма-оксида алюминия (Cr/Al = 0,03, a = 7,920 Å и Mg/Al = 0,02, a = 7,975 Å, соответственно), при этом содержание твердого раствора катионов Cr<sup>3+</sup> в структуре гамма-оксида алюминия составляет не менее 80–84%.

По данным электронно-парамагнитного резонанса (рис. 7, спектр 1), катализатор содержит изолированные ионы Cr<sup>3+</sup> (g – 4,97) с искаженной октаэдрической координацией кислородсодержащих лигандов, которые соответствуют стабилизации катионов Cr<sup>3+</sup> в структуре оксида алюминия в виде твердого раствора. Помимо этого, в образце присутствуют ассоциаты ионов Cr<sup>3+</sup>, характеризующиеся изотропным сигналом ЭПР с g-1,98 и шириной линии 500 Гс, которые соответствуют высокодисперсной фазе оксида хрома (III).

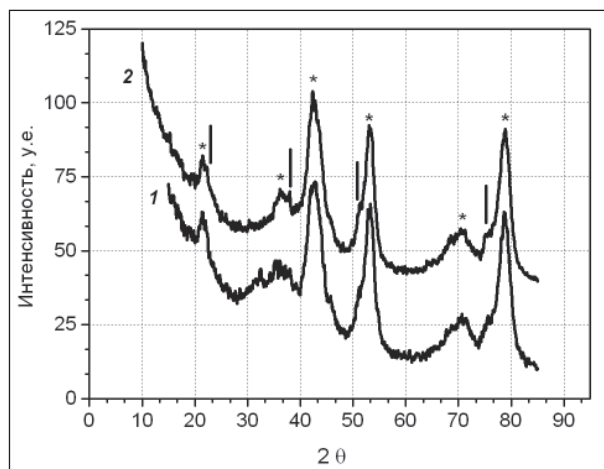


Рис. 6. Дифрактограммы катализатора в исходном состоянии — 1, после регенерации — 2: \* — рефлексы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , | —  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$



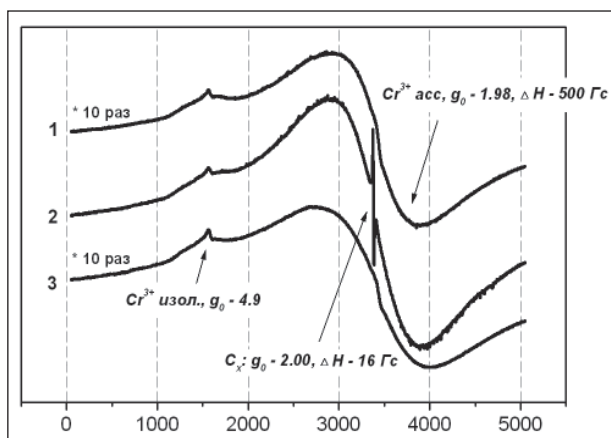


Рис. 7. ДЭПР спектры катализатора в исходном (оксидном) состоянии (спектр 1), после сульфидирования ДМДС при 450°C (спектр 2) и после регенерации воздухом при 580°C (спектр 3). Спектры записаны при 77 К. Интенсивность спектров 1 и 3 увеличена в 10 раз

Высокая реакционная способность катализатора при сульфидировании диметилдисульфидом, вероятно, связано с формированием на поверхности катализатора  $\text{CH}_3\text{S}$ -группировок, необходимых для замыкания углеводородных

фрагментов в тиофеновый цикл. На формирование S-содержащих фрагментов на поверхности сульфидированного катализатора в присутствии диметилдисульфида указывают данные дифференциально-термического анализа (см. рис. 8, а), в которых наблюдается потеря массы образца (около 2,5% мас.) сопровождающаяся эндотермическим эффектом в области температур 425–450°C, и ЭПР сигнал с параметром  $g=2,0$  и шириной 16 Гс (см. рис. 7, спектр 2). Указанный пик наблюдается также на кривых ДТА образца после синтеза тиофена из *n*-бутана и диметилдисульфида. Кроме того, на поверхности катализатора формируются слабосвязанная сера, находящаяся в виде полисульфидов (около 1,0% мас.), и прочносвязанная сера (около 2,5% мас.), удаляющиеся при температурах 220 и 800–850°C, соответственно. Согласно данным ЭПР, электронное состояние хрома при сульфидировании и в условиях реакции синтеза тиофена не изменяется.

Регенерация катализатора проводилась путем выжигания кокса кислородом воздуха при температуре 580°C. Показано (см. рис. 6, кривая 2), что используемые условия регенерации не приводят к изменению фазового состава

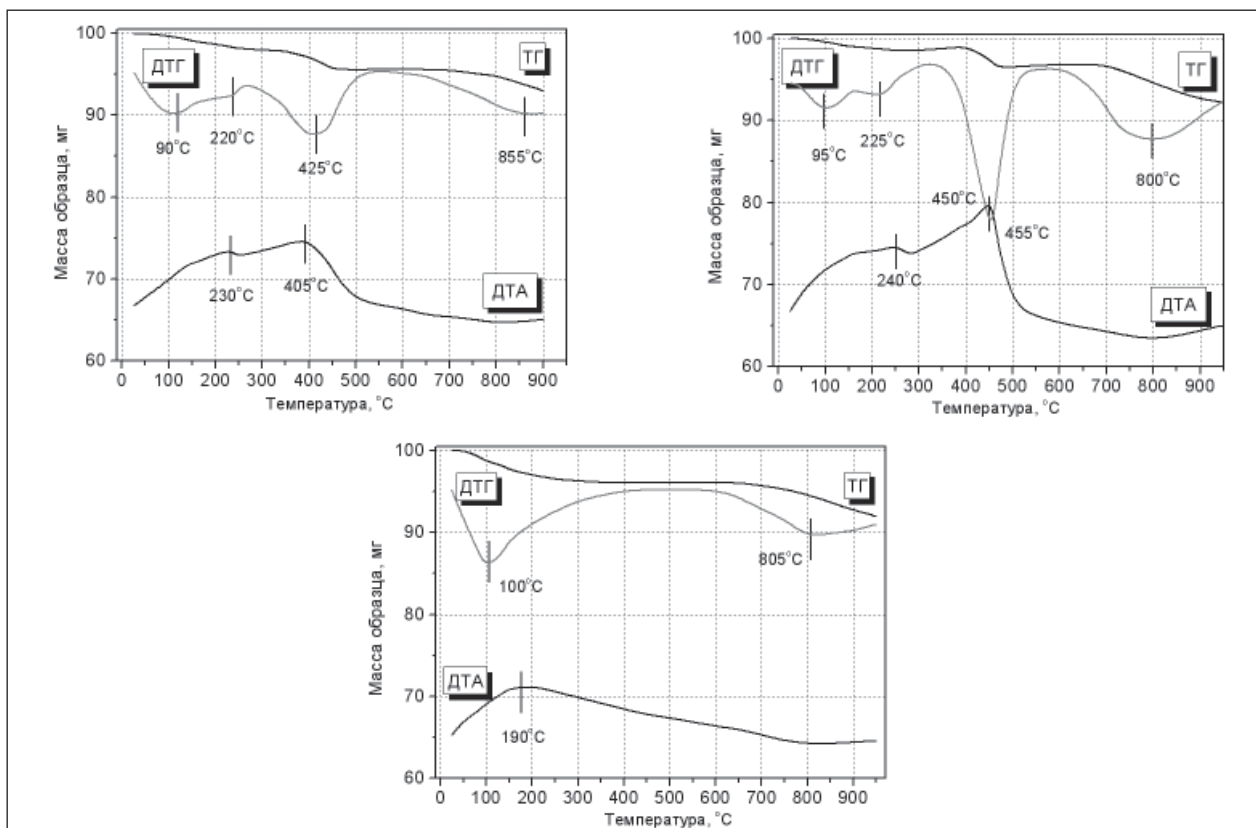


Рис. 8. Спектры ТГ, ДТГ и ДТА катализатора после сульфидирования (а); спектры ТГ, ДТГ и ДТА катализатора после синтеза (б); спектры ДГ и ДТА катализатора после регенерации в воздухе при 580°C (в)

катализатора и электронного состояния хрома (см. рис. 7, спектр 3), обеспечивают удаление с поверхности катализатора кокса.

Удельная поверхность (не менее 100 м<sup>2</sup>/г), пористая структура (объем пор не менее 0,3 см<sup>3</sup>/г, диаметр пор — 12–15 нм) и механическая прочность (не менее 100 кг/см<sup>2</sup>) разработанного катализатора удовлетворяют эксплуатационным требованиям процесса синтеза тиофена, в том числе в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора.

### Заключение

Проведен скрининг каталитических свойств в реакции синтеза тиофена из *n*-бутана и диметилдисульфида 20 образцов катализаторов, содержащих оксиды хрома и оксиды магния, железа, меди или их смесей, нанесенные на гранулированный оксид алюминия. Показано, что наиболее перспективной является каталитическая система, содержащая в качестве активного компонента оксиды хрома и магния и в качестве промотора оксиды калия и лантана. Выход тиофена на катализаторе оптимального состава составляет 50–80 % мас. в реакции *n*-бутана и

диметилдисульфида при 580°C и 50–60% мас. при 540°C при переходе на дисульфидное масло и бутилен-дивинильную фракцию.

Оптимизированы условия предварительной подготовки катализатора. Показано, что сульфидирование катализатора ДМДС в токе водорода при 450°C существенно улучшает его каталитические свойства: конверсию, селективность и стабильность работы. Выход тиофена увеличивается до 90% мас. как в случае использования в качестве реагентов *n*-бутана и ДМДС, так и в случае *n*-бутана и ДСМ. Многоцикловые испытания катализатора показали, что активность в синтезе тиофена полностью восстанавливается после окислительной регенерации катализатора кислородом воздуха при 580°C.

С применением различных инструментальных методов анализа (РФА, дифференцирующее растворение, ДТА, ЭПР) изучено изменения структурных и физико-химических свойств разработанной каталитической системы. Показано, что эксплуатация катализатора в режиме «синтез-регенерация» не приводит к изменениям фазового состава и электронного состояния активного компонента.

### Литература

1. Southward B. W., Hutchings G. J., Joyner R. W. Comments on the mechanism of the vapourphase catalytic synthesis of thiophenes // *Catalysis Letters*. — 1998. — V. 55. — № 3–4. — P. 207–210.
2. Patent № 4 143 052 US. Process for preparing thiophenes.
3. Patent № 1345203 GB. Synthesis of thiophenes.
4. Сухарева Т. С., Масагутов Р. М., Шарипов А. Х. Каталитическая циклизация органических дисульфидов в тиофены // *Кинетика и катализ*. — 1984. — Т. 25. — №3. — С. 641–647.
5. А. с. 199103 СССР. Катализатор синтеза тиофена // *Бюл. изобр.* — 1967. — №15. — С. 21.
6. Патент РФ 2 325 228 С1. Катализатор и способ получения тиофена.

## 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.**

## Формирование дисперсной структуры битумов, модифицированных смесевыми олефиновыми термоэластопластиками

И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева,  
Е. Е. Барская, Е. Е. Охотникова, Г. В. Романов  
ООО «ТЭП», г. Казань,  
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН, г. Казань

Промышленные способы улучшения эксплуатационных параметров и технологических свойств товарных битумов и получения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на их основе так или иначе сводятся к формированию в них структуры типа «гель» путем создания доминирующего полимерного каркаса для битумов II и III структурного типа или усиления собственной коллоидной структуры для битумов I и III типа [1]. Первое направление реализовано применением блок-сополимеров типа SBS [2], второе развивается на основе использования смесевых олефиновых термоэластопластов (ОТЭП) [3,4].

ОТЭП представляют собой смеси тройных синтетических этилен-пропиленовых каучуков (СКЭПТ), различающихся по содержанию полипропилена (ПП) и виду третьего мономера, с полиэтиленом и минеральными маслами. Смеси изготавливаются и перерабатываются на оборудовании переработки пластмасс [5].

Разноплановость работ по исследованию ПБВ, выполнение их в узкоконкретных целях, часто без учета свойств применяемых материалов, в различных технологических условиях, без подробного описания этих условий и приемов работы, не позволили до настоящего времени создать единую теорию, которая могла бы предсказать свойства получаемых материалов. Основной причиной такого положения является эмпиризм большинства работ, отсутствие дан-

ных о физико-химической природе битумов и ПБВ на их основе.

В данной работе предпринята попытка исследования особенностей фазового состава исходных битумов и ПБВ, получаемых путем модификации товарных битумов смесевыми ОТЭП, с позиций теории структурообразования высокомолекулярных систем (ВМС) [6]. Аналогичность характера кривых структурообразования в полимерных растворах и битумах свидетельствует о единой природе процессов и позволяет предполагать возможность использования положений теории гелеобразования для объяснения и обобщения на единой теоретической базе эмпирических данных о структурообразовании в битумах [7, 8].

Для проведения исследований были использованы образцы битумов БНД 90/130 (паспортные данные представлены в табл. 1). Образец А приготовлен окислением и последующим компаундированием гудронов ромашкинской нефти, образец Б – окислением гудрона из средне-азиатской нефти. Для изготовления ПБВ использовались: смесевая ОТЭП марки «ТПМ», выпускаемый по ТУ 2211-001-9305691-2006 (состав: СКЭПТ-40. ПНД 273-79, индустриальное масло И40) и минеральный наполнитель (тальк ТУ 21-028197-001-92).

Состав и физико-механические характеристики гидроизоляционных материалов (ГИМ)

Табл. 1. Паспортные данные битумов БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90)

| Показатель  | Норма  | Битум    |         | Метод испытаний   |
|---|--------|----------|---------|-------------------|
|   |        | А        | Б       |                   |
| Глубина проникания иглы, 0,1 мм, не менее:            | 91-130 | 107      | 128     | ГОСТ 11501        |
|   |        | при 25°C | при 0°C |                   |
| Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже | 43     | 46       | 44      | ГОСТ 11506        |
| Температура хрупкости (по Фраасу), °C, не выше        | -17    | -18      | -17     | ГОСТ 11507, 22245 |

Табл. 2. Состав и физико-механические характеристики битумов, их смесей с вяжущими и ГИМ

| № | Состав композиции вяжущего, % к массе битума | Температура, °С    |                          | Пенетрация 0,1 мм, при температуре °С |     |     |
|---|--|--------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----|-----|
|   |  | размягчения по КиШ | хрупкости брус R = 25 мм | 0                                     | 25  | 60  |
| 1 | Битум А                                      | 48                 | -7                       | 32                                    | 110 | 300 |
| 2 | Битум Б                                      | 42                 | -11                      | 39                                    | 130 | 310 |
| 3 | Битум А + 7% ТПМ                             | 93                 | -13                      | 16                                    | 86  | 158 |
| 4 | Битум Б + 7% ТПМ                             | 106                | -20                      | 18                                    | 75  | 147 |
| 5 | Битум А + 81% тальк                          | 67                 | -5                       | 22                                    | 100 | 240 |
| 6 | Битум Б + 81% тальк                          | 71                 | -9                       | 22                                    | 110 | 220 |
| 7 | Битум А + 7% ТПМ + 81% тальк                 | 116                | -10                      | 12                                    | 46  | 90  |
| 8 | Битум Б + 7% ТПМ + 81% тальк                 | 118                | -20                      | 10                                    | 37  | 78  |

с различными композициями вяжущего, полученные по результатам испытаний по ГОСТ (2678–94), приведены в табл. 2.

Компонентный состав битумов определялся методом адсорбционной жидкостной хроматографии [9]. Осаждение асфальтенов (А) проводилось 40-кратным избытком петролейного эфира (40–70°С). Мальтеновую часть разделяли на масла (М) (СС14 + петролейный эфир), смолы (С) бензолные (БС) и спирто-бензолные (СБС). Данные приведены в табл. 3.

Параметры дисперсного строения, определенные на основе данных табл. 3, представлены в табл. 4 (САВ – смолисто-асфальтеновые вещества = С + А).

Структурно-групповой состав битумов и их масляных фракций исследован методом ИК Фурье спектроскопии [10]. Определялось содержание в средней молекуле битумов структурных групп CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO, SO относительно ароматических связей C=C, а также коэффициенты али-

фатичности (CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), окисленности (CO+SO) и разветвленности алифатических цепей (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>). Полученные данные приведены в табл. 5.

Отдельно проведено исследование структурно-группового состава масляных фракций с определением содержания атомов углерода в нафтеновых (СН), ароматических (СА) и парафиновых (СП) структурах [11] (табл. 6).

Углеводородный состав масел битумов исследовался с помощью метода газо-жидкостной хроматографии [12]. Определялось относительное содержание в масляных фракциях отдельных углеводородов нормальных и изопреноидных алканов.

Термический анализ образцов битумов проводили на дериватографе Q–1500D фирмы MOM в интервале температур 20–1000°С, при скорости нагрева печи 10°С/мин. Атмосфера печи воздушная стационарная. Навеска образца 50 мг. Для битумов определяли потери массы в интервалах температур трех основных стадий

Табл. 3. Компонентный состав битумов

| Образец | М, % мас. | С, % мас. |       | А, % мас. |
|---------|-----------|-----------|-------|-----------|
|         |           | БС        | СБС   |           |
| Битум А | 33,33     | 32,82     | 12,82 | 21,03     |
| Битум Б | 38,61     | 15,84     | 17,33 | 28,22     |

Табл. 4. Параметры дисперсного строения битумов

| Образец | САВ, % мас. | А/САВ | С/А  |
|---------|-------------|-------|------|
| Битум А | 66,67       | 0,32  | 2,17 |
| Битум Б | 61,39       | 0,46  | 1,18 |

Табл. 5. Структурно-групповой состав битумов по данным ИК спектроскопии

| Образец | Содержание групп относительно ароматических C=C |                 |                                  |                                  |     |     |       |
|---------|---|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|-----|-----|-------|
|         | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> | C=O | S=O | CO+SO |
| Битум А | 2,7   | 0,7             | 3,4                              | 3,9                              | 0,5 | 0,5 | 1,0   |
| Битум Б | 2,3   | 0,6             | 2,9                              | 3,8                              | 0,5 | 0,4 | 0,9   |

Табл. 6. Структурно-групповой состав масел по данным ИК спектроскопии

| Образец | СП, % | СН, % | СА, % | СН <sub>3</sub> +СН <sub>2</sub> | СН <sub>3</sub> /СН <sub>2</sub> |
|---------|-------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| Битум А | 64    | 21    | 15    | 11,9                             | 2,8                              |
| Битум Б | 62    | 23    | 15    | 11,9                             | 2,8                              |

Табл. 7. Данные термического анализа

| № п/п | Образец    | T <sub>н</sub> , °С | Потеря массы в интервале температур |                              |                              |
|-------|------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|       |            |                     | Δm <sub>1</sub><br>до 400°С         | Δm <sub>2</sub><br>400–520°С | Δm <sub>3</sub><br>520–620°С |
| 1     | Битум А    | 330                 | 11,8                                | 60,5                         | 27,7                         |
| 2     | Битум Б    | 299                 | 12,7                                | 61,1                         | 26,2                         |
| 3     | Масла А    | 227                 | 33,1                                | 54,2                         | 12,7                         |
| 4     | Масла Б    | 129                 | 42,7                                | 47,3                         | 10,0                         |
| 5     | №4 табл. 2 | 336                 | 15,9                                | 57,9                         | 26,2                         |
| 6     | №6 табл. 2 | 293                 | 13,5                                | 61,1                         | 25,4                         |
| 7     | №7 табл. 2 | 296                 | 21,5                                | 55,0                         | 23,5                         |
| 8     | №8 табл. 2 | 326                 | 19,7                                | 58,8                         | 21,5                         |

термоокислительной деструкции (Δmi) и температуры начала термоокислительной деструкции (T<sub>н</sub>) [13]. В табл. 7 приведены полученные результаты для образцов из табл. 2.

ЭПР спектры асфальтенов снимались при комнатной температуре на спектрометре SE/X-2544. Содержание стабильных свободных радикалов (I<sub>Р</sub>) оценивалось по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Содержание ванадилных комплексов (I<sub>VO<sup>2+</sup></sub>) определяли по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля. Полученные значения интенсивностей приводились к массе исследуемых образцов [14]. Полученные результаты представлены в табл. 8.

Структурно-морфологический анализ битумов и композиций (табл. 2) проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре С80 фирмы SETARAM [15]. Перед началом исследования навеску образца массой 40 мг выдерживали в печи при температуре 100°С в течение 1,5 ч. Остывший до комнатной температуры образец в стандартной ячейке помещали в тело калориметра, стабилизировали при температуре 20°С в течение 1 ч, затем нагревали до 200°С со скоростью 1°/мин. Калориметр калибровался по Джоуль-эффекту и по температуре плавления In, погрешность

измерения температуры не превышала 0,1°С. Для исследуемых образцов определялись температурные интервалы (ΔT), температуры минимумов и энтальпии (ΔH) эндоэффектов соответствующих фазовых переходов (табл. 9). Кривые нагревания ДСК исследуемых образцов (см. табл. 2) представлены на рис. 1–3.

Несмотря на то, что битумы А и Б относятся к одной товарной группе окисленных вязких дорожных битумов, имеют практически идентичные физико-механические характеристики (см. табл. 1 и 2), и по классификации [1] могут быть отнесены к битумам III структурного типа (см. табл. 3), ОТЭП оказал различное модифицирующее действие, и, как следствие, ПБВ получили различные эксплуатационные свойства (см. табл. 2). Это может быть обусловлено только различием дисперсных структур битумов и композиций на их основе, а следовательно, и механизмов их формирования.

По данным табл. 3 и 4 видно, что битумы А и Б имеют существенные различия в компонентном составе и дисперсном строении. Битум А имеет существенно меньшее процентное содержание масел (на 16%), асфальтенов (на 34%) и спирто-бензольных смол (на 35%), и более чем в два раза больше бензольных смол. При незначительном (около 9%) различии в содержании смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) битумы различаются по значениям параметров дисперсного строения асфальтено-смолистых комплексов (АСК). Отношение А/САВ характеризует удельное количество асфальтенового ядра в АСК битумов, отношение С/А является «пространственным» параметром структуры АСК битумов — характеризует удельное коли-

Табл. 8. Данные ЭПР

| Образец | I <sub>Р</sub> | I <sub>VO<sup>2+</sup></sub> |
|---------|----------------|------------------------------|
| Битум А | 278,7          | 16,6                         |
| Битум Б | 297,2          | 6,2                          |

Табл. 9. Термохимические данные исходных битумов и композиций на их основе

| № п/п | Композиции битумов         | $\Delta T_1, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_1, \text{Дж/г, бит}$ | $\Delta T_2, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_2, \text{Дж/г мод.}$ | $\Delta T_3, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_3, \text{Дж/г мод.}$ | $\Delta T_4, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_4, \text{Дж/г мод.}$ |
|-------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1     | Битум А                    | 100–120                      | 1,4                            |                              |                                |                              |                                |                              |                                |
| 2     | Битум Б                    | 100–120                      | 2,3                            |                              |                                |                              |                                |                              |                                |
| 3     | Битум Б+ 7% ТПМ            | 100–113                      | 1,0                            | 118–126                      | 20,0                           | 126–163                      | 156,9                          |                              |                                |
| 4     | Битум Б+ 81% тальк         | 100–123                      | 2,7                            |                              |                                |                              |                                |                              |                                |
| 5     | Битум А+ 7% ТПМ+ 81% тальк | 98–107                       | 0,4                            | 110–125                      | 35,1                           | 126–139                      | 32,4                           | –                            | –                              |
| 6     | Битум Б+ 7% ТПМ+ 81% тальк | –                            | –                              | 112–127                      | 35,1                           | 162–166                      | 5,4                            | 166–175                      | 13,5                           |
| 7     | ТПМ                        | –                            | –                              | 111–142                      | 35,5                           | 155–172                      | 3,8                            | 172–188                      | 4,1                            |

$\Delta T_{1,2,3,4}$  — температурные интервалы эндотермических эффектов на кривых ДСК битумов, композиций на их основе и модификатора типа ТПМ;

$\Delta H_{1,2,3,4}$  — величины тепловых эффектов в соответствующих температурных интервалах, рассчитанные на 1 г битума (Дж/г бит.) или на 1 г модификатора (Дж/г мод.)

чество смолистых веществ, стабилизирующих асфальтены. Из анализа численных значений параметров табл. 3, 4 следует, что битум А имеет меньше асфальтенов с почти в два раза большим количеством смол на единицу массы асфальтенов.

Из анализа данных табл. 5 и 6 можно предположить, что повышенное содержание метильных групп в средней молекуле битума А обусловлено их повышенным содержанием в САВ.

По данным ГЖХ масла битума Б характеризуются большим содержанием низкомолекулярных *n*-алканов, а следовательно, имеют меньшую плотность. Это подтверждается данными термического анализа (табл. 7) — температура начала термоокислительной деструкции масел битума Б ниже на  $98^\circ\text{C}$ , а потеря массы  $\Delta m_1$  больше почти на 9% по сравнению с маслами битума А.

По данным ЭПР спектроскопии (табл. 8) асфальтены битума А содержат парамагнитных ванадил-ионов в три раза больше, чем асфальтены битума Б. В связи с этим можно предположить более высокую активность взаимодействия асфальтенов битума А со смолами [16, 17] и образование более плотных, более связанных АСК.

Комплексный анализ приведенных выше данных свидетельствует о различном дисперсном строении битумов. Углеводородная среда битума А отличается от среды битума Б более высокой плотностью. Потенциал взаимодействия между АСК в битуме А ниже, поскольку концентрация асфальтенов меньше, объем сольватных оболочек из смол больше и взаимодействие между асфальтеновым ядром с высоким содержанием ванадил-ионов и оболочкой из смол выше. Можно предположить, что битум А является стерически стабилизированной коллоидной системой [8, 18] с дисперсной структурой близкой к типу «золь». Структурные единицы АСК битума Б имеют большую концентрацию и представляются более объемными и рыхлыми, с повышенной долей асфальтенового ядра и меньшим сольватным слоем смол. С учетом повышенного содержания низкомолекулярных *n*-алканов, являющихся нерастворителем для АСК, и меньшей плотности углеводородной среды в битуме Б можно предположить в данном случае большую потенциальную возможность агрегатирования на надмолекулярном уровне и формирования дисперсной структуры, близкой к типу «гель».

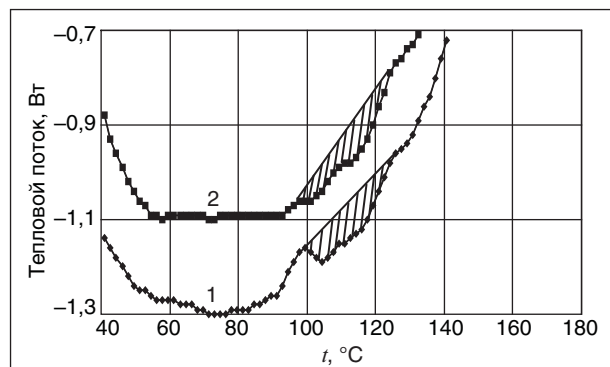


Рис. 1. Кривые нагрева ДСК исходных битумов: 1 — А; 2 — Б

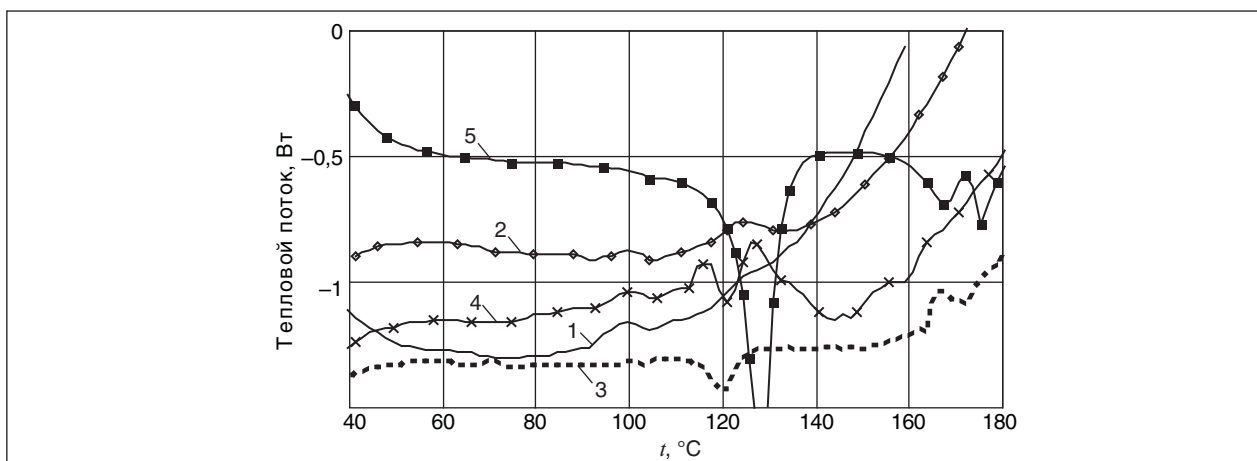


Рис. 2. Кривые нагревания ДСК исходного битума Б и продуктов его модификации: 1 — исходный битум; 2 — Б + 81% тальк; 3 — Б + 7% ТПМ + 81% тальк; 4 — Б + 7% ТПМ; 5 — модификатор типа ТПМ

Это подтверждается данными ДСК (см. табл. 9 и рис. 1). Битум Б, как более структурированный, имеет большее значение теплоты изотропизации мезофазы в температурном интервале 100–120°C (2,1 Дж/г по сравнению с 1,3 Дж/г для битума А), при этом образование структуры из АСК определяется не только их повышенной концентрацией, но и способностью к межмолекулярному взаимодействию [ $A_A/A_B = 1,34$  (см. табл. 3),  $\Delta H_A/\Delta H_B = 1,64$  (см. табл. 9)]. Таким образом нами предложены модели дисперсного строения битумов А и Б.

Кривая ДСК модификатора ОТЭП (см. рис. 2) имеет ярко выраженные эндотермы плавления кристаллических образований ПНД (122–128°C) и блоков полипропилена СКЭПТ (162–168°C и 173–175°C) [19], свидетельствующих о формировании структуры типа «каркас в каркасе» [20].

Введение модификатора существенно и неаддитивно меняет внутреннее строение системы полимер-битум. По данным ТА (см. табл. 7) при

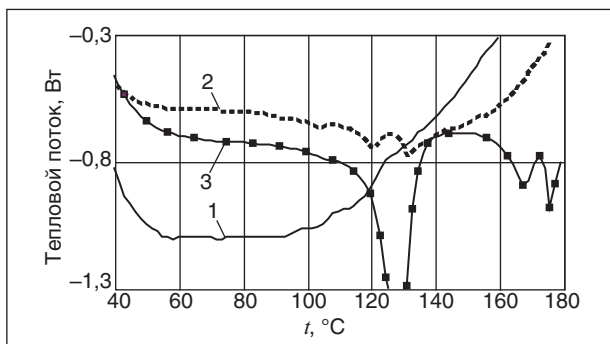


Рис. 3. Кривые нагревания ДСК исходного и модифицированного битумов А: 1 — исходный битум; 2 — А + 7% ТПМ + 81% тальк; 3 — модификатор типа ТПМ

введении 7% ТПМ в битум Б наблюдается резкое увеличение температуры начала термоокислительной деструкции  $T_H$  (с 299 до 336°C) и увеличение потери массы  $\Delta m_1$  в диапазоне температур до 400°C, что свидетельствует о формировании совместной структуры, иммобилизовавшей часть средних фракций углеводородов. Это подтверждается появлением на кривой ДСК (см. рис. 2), наряду с сохранившимися, но имеющими более чем в два раза меньшую интенсивность (табл. 9), эндотермами изотропизации, эндотермы изотропизации мезофазы, образованной высокомолекулярными парафинами битума и макромолекулами ПНД, и очень мощной эндотермы в интервале 126–163°C совместной мезофазы СКЭПТ и битума.

Принимая во внимание факт отсутствия на кривой ДСК эндотерм плавления кристаллитов полипропилена СКЭПТ, а также то, что тепловой эффект плавления мезофазы ПНД соответствует только 56% его массы в смеси, и его смещение в область меньших температур (что свидетельствует о формировании меньшего количества более мелких кристаллитов из макромолекул с меньшим молекулярным весом), можно предположить, что формирование мезофазы в диапазоне температур 126–163°C происходит по термодинамически обусловленному спиновальному механизму [6, 20]. При остывании раствора-расплава битума Б с ТПМ от технологических температур смешения (180°C) ухудшается термодинамическая совместимость углеводородной среды мальтенов, обогащенной низкомолекулярными *n*-алканами, как нерастворителя для свободных от сольватных оболочек смол асфальтенов и высокомолекулярных компонентов модификатора, что приводит к

флуктуациям плотности и формированию фазы, обогащенной ВМС. Молекулы асфальтенов, являясь зародышами кристаллитов этиленовых и полипропиленовых блоков ПНД и СКЭПТ, участвуют в формировании узлов пространственной сетки-каркаса, сформированной длинными проходными молекулами. Дальнейшее остывание смеси до температур ниже  $125^{\circ}\text{C}$  приводит к повышению вязкости и кинетическому ограничению формирования высокомолекулярной сетки, но не препятствует процессу кристаллизации оставшихся распределенных в среде макромолекул ПНД малой и средней длины — формируется полимерная сетка с физическими узлами в виде кристаллитов, зародышами которых являются АСК и молекулы высокомолекулярных парафинов битума. При понижении температуры смеси ниже  $100^{\circ}\text{C}$  свободные от взаимодействия с полимерами асфальтены формируют мезофазу АСК-АСК. Таким образом дисперсная фаза модифицированного ТПМ битума Б состоит из трех последовательно сформированных взаимопроницающих физических макромолекулярных сеток, что приводит к значительному улучшению физико-механических свойств смеси (см. табл. 2) и может свидетельствовать о формировании дисперсной структуры типа «гель». Модифицирующий эффект ТПМ в битуме Б сводится к укреплению коллоидной структуры за счет формирования вспомогательного структурного полимерного каркаса с участием АСК битума.

Кривая ДСК ПБВ из битума Б + 7% ТПМ + 81% талька к массе битума (технологическая рецептура для производства рулонных кровельных материалов) существенным образом отличается от кривой ДСК смеси битум Б + 7% ТПМ (см. рис. 2). Практически отсутствует мезофаза из АСК битума в интервале температур до  $100^{\circ}\text{C}$ . Сохранившись по интенсивности, несколько расширилась и сместилась в область меньших температур эндотерма плавления мезофазы ПНД и высокомолекулярных парафинов в интервале  $112\text{--}127^{\circ}\text{C}$ . Два эндотермических эффекта в области температур плавления кристаллитов полипропилена по величине энтальпии превосходят аналогичные эффекты в пересчете на чистый модификатор (см. табл. 9). Очевидно, что такие изменения обусловлены взаимодействием компонентов полимерно-битумной смеси с поверхностью частиц талька.

На рис. 2. представлена кривая ДСК битума Б с тальком. Введение талька привело к уменьшению эндотермы в диапазоне температур  $100\text{--}123^{\circ}\text{C}$  и появлению достаточно интенсивного эффекта в диапазоне  $123\text{--}147^{\circ}\text{C}$  по сравнению

с кривой ДСК битума Б. Выявленный эффект может быть обусловлен адсорбцией на поверхности талька части молекул асфальтенов и смол. Принимая во внимание взаимодействие талька с битумом, можно предположить, что коллоидная структура ПБВ формируется по спиновальному механизму. Адсорбция на поверхности талька части ВМС из раствора-расплава приводит к снижению вязкости среды с увеличением концентрации *n*-алканов в мальтенах битума. Имеющиеся в молекулах СКЭПТа микроблоки полипропилена (8,18 групп) нерастворимы в алканах даже при высоких температурах. Молекулы СКЭПТа, находящиеся в постепенно обогащаемой (с понижением температуры и увеличением концентрации) парафино-нафтеновыми компонентами среде, агрегируются с образованием мезофазного геля с узлами из кристаллитов полипропилена, сформированных на высокомолекулярных асфальтенах-зародышах [22]. Полученная эластомерная сетка иммобилизует часть углеводородной среды и при дальнейшем понижении температуры накладывает кинетические ограничения на формирование сетки термопласта с кристаллическими узлами. Вместе с тем можно предположить, что находящиеся в растворе-расплаве макромолекулы ПНД с большой молекулярной массой (44% массы ПНД) взаимодействуют с поверхностью наполнителя и армируют среду, формируя «мягкую» сетку с узлами в виде зацеплений [21]. Некоторое «перераспределение» молекул ПНД между «мягкой» и «жесткой» сеткой обуславливает описанное выше изменение эндотермы на кривой ДСК в интервале температур  $112\text{--}127^{\circ}\text{C}$ , не меняя самого механизма формирования сетки термопласта.

Результаты ТА (табл. 7) подтверждают сделанные выводы. Температура начала термоокислительной деструкции наполненного ПБВ снизилась на  $10^{\circ}\text{C}$  и увеличилась потеря массы  $\Delta m_1$  в диапазоне температур до  $400^{\circ}\text{C}$ . Физико-механические свойства ПБВ (см. табл. 2) по сравнению со смесью битум Б + ТПМ значительно улучшились: возросла на  $12^{\circ}\text{C}$  температура размягчения, несмотря на введение наполнителя не снизилась температура хрупкости ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), существенно уменьшилась пенетрация. Сказанное позволяет сделать вывод, что и в этом случае дисперсная фаза ПБВ состоит из трех последовательно сформированных взаимопроницающих физических сеток, а дисперсная структура может быть отнесена к мезофазным гелям.

На рис. 3 представлена кривая ДСК ПБВ на основе битума А. Природа наблюдаемых эндотермических эффектов в диапазонах тем-



ператур 98–107°C и 110–125°C была описана выше. Представляет интерес характер структуры, разрушаемой в диапазоне 126–139°C и имеющей достаточно большую интенсивность (см. табл. 9). Принимая во внимание физико-химические особенности битума А, можно предположить, что её формирование происходит по механизму нуклеации и роста [6, 20]. Изначально повышенные концентрации бензолных смол и высокомолекулярных *n*-алканов в маслах накладывают кинетические ограничения на формирование высокомолекулярных сеток из макромолекул СКЭПТ и ПНД. Только по достижении температуры расплава-раствора 139°C начинают формироваться частицы дисперсной фазы — кристаллиты ПП на зародышах высокомолекулярных асфальтенов. При этом только небольшая часть макромолекул ПНД и СКЭПТ выполняет роль проходных молекул, формируя слабую полимерную сетку. Можно предположить, что основная часть молекул ПНД с большим молекулярным весом участвует в формировании сферолитов [22], а макромолекулы СКЭПТ армируют дисперсионную среду. Сказанное подтверждается физико-механическими свойствами ПБВ (см. табл. 2) и данными термического анализа (см. табл. 7). Коллоидная структура в данном случае может быть отнесена к типу «золь-гель», так как дисперсная фаза представлена двумя взаимопроникающими сетками (асфальтенов и ПНД), формирующими мезофазный гель, и золь-структурой из сферолитных образований ПП и асфальтенов. Таким образом, и в этом случае, модифицирующий эффект ТПМ свелся к усилению собственной структуры битума.

## Заключение

Эффект модификации товарных битумов ОТЭП сводится к усилению собственной коллоидной структуры битума и может быть описан с позиций термодинамики формирования фаз растворов полимеров. Это позволит формализовать разработку рецептур ОТЭП для формирования в ПБВ необходимых потребительских свойств на единой теоретической базе. Комплекс использованных в работе методов может быть применен для оценки качества — товарных битумов и ПБВ на их основе при проектировании и производстве гидроизоляционных материалов.

В работе еще раз подтверждено, что определяющим фактором при создании ГИМ на основе битум-полимерных вяжущих является дисперсная структура исходного битума. Показано, что лучшими свойствами обладают композиции на основе битума с высокой концентрацией асфальтенов (28%), окруженных слоем смол в концентрации, достаточной для стабилизации асфальтенов, но не препятствующей межмолекулярным взаимодействиям между АСК с образованием «гель» структуры. На примере двух битумов из ромашкинской и среднеазиатской нефтей установлено также, что оптимальным должно быть и соотношение низкомолекулярных углеводородов, как растворителя для компонентов модификатора, и высокомолекулярных алканов, способных к образованию совместных фаз с ПНД и СКЭПТ.

Показана высокая информативность метода дифференциальной сканирующей калориметрии для анализа фазового состава битумов, ТПМ и композиций на их основе, в том числе и наполненных.

## Литература

1. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. — М.: Транспорт, 1973. — 262 с.
2. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блок-сополимеров типа СБС. — М.: ЗАО «ЭКОН – ИНФОРМ», 2004. — 510 с.
3. Кимельблат И. В., Мурузина Е. В. и др. Релаксация напряжения в битумах, модифицированных полимерами. // Коллоидный журнал. — 2002. — Т. 64. — №4. — С. 493–497.
4. Закирова Л. Ю. Модифицированные гидроизоляционные термоэластопластичные материалы. Автореферат канд. дис. — Казань, 2005. — 16 с.
5. Арутюнов И. А., Кульберг Б. С., Феденюк Т. С. Олефиновые термоэластопласты: Производство и потребление: Темат. обзор. — М.: ЦНИИТЭ ИННП, 1986. — 64 с.
6. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 432 с.
7. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. — М.: Химия, 1974. — 256 с.
8. Masson J. -F., Collins P., Polomark G. Steric hardening and the ordering of asphaltenes in bitumen // Energy & Fuels. — 2005. — V. 19. — P. 120–122.
9. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова и др. — Л.: Недра, 1984. — 423 с.
10. Петрова Л. М., Романов Г. В., Лифанова Е. В. Оценка степени деградации остаточных нефтей // Нефтехимия. — 1994. — Т. 34. — №2. — С. 145–150.
11. Аббакумова Н. А., Петрова Л. М. Анализ нефтей и их компонентов методом ИК спектроскопии // Тез. докл. 17 Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. 12–15 сентября 2005 г. — С. 47–48.

12. Аспекты генетических связей нефтей и органического вещества пород / Под ред. Н. А. Еременко, С. П. Максимова. — М.: Наука, 1986. — 134 с.
13. Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М. и др. Идентификация нефти по данным термического анализа // Нефтехимия. — 1999. — №4. — С. 254–259.
14. Современные методы анализа в органической геохимии / Под ред. А. Э. Конторовича. — Новосибирск, 1973. — 100 с. (Тр. Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минер. сырья. вып. 166).
15. Collins P., Masson J-F., Polomark G. Ordering and Steric-Hardening in SBS-Modified Bitumen // Energy & Fuels. — 2006. — V. 20. — P. 1266–1268.
16. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. — М.: Наука, 1979. — 269 с.
17. Сараев Д. В., Лунёв И. В., Юсупова Т. Н. и др. Диэлектрическая спектроскопия в исследовании структурной организации нефтяных дисперсных систем // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». Раздел – Нефтехимия и Переработка 2005: [http://www.ogbus.ru/authors/Saraev/Saraev\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Saraev/Saraev_1.pdf).
18. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 487 с.
19. Андрианова Г. П. Физико-химия полиолефинов. — М.: Химия, 1974. — 234 с.
20. Masson J. – F., Collins P., Robertson G. Thermodynamics, Phase Diagrams, and Stability of Bitumen – Polymer Blends // Energy Fuels. — 2003. — V. 17. — P. 714–724.
21. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. — М.: Химия, 1991. — 260 с.
22. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. — М.: Химия, 1979. — 440 с.

### Вниманию авторов!

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

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.
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 по электронной почте. 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.

## Разделение смесей метан—пропан с помощью процессов гидратообразования

А. П. Семенов, В. А. Винокуров  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Нерациональное использование и сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ) в настоящее время наносит значительный ущерб экономике. По данным Минприроды в России ежегодно сжигается в факелах до 30–35% ПНГ, а экологический ущерб оценивается в 13 млрд долл. Только в одной Тюменской области за годы эксплуатации нефтяных месторождений было сожжено порядка 225 млрд м<sup>3</sup> попутного газа. В результате сжигания попутного газа теряется ценное нефтехимическое сырье, а также образуются углекислый газ и твердые продукты сгорания, которые выбрасываются в атмосферу и негативно влияют на экологическую обстановку в нефтепромысловых районах.

Одним из вариантов энергоэффективной утилизации попутного газа является его разделение на отдельные компоненты с помощью процесса образования газовых гидратов.

Газовые гидраты — кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и какого-либо газа или смеси газов. Данные соединения относятся к нестехиометрическим, поэтому их состав зависит от условий образования.

Газогидраты обладают рядом уникальных свойств, среди которых высокое объемное содержание газа, достигающее до 180 объемов на единицу объема гидрата, способность существовать

в метастабильных условиях при атмосферном давлении и температурах ниже 273 К, значительное отличие областей термодинамической стабильности гидратов индивидуальных газов [1, 2]. Перспективными направлениями промышленного использования газовых гидратов являются: опреснение морской воды (в настоящее время уже имеются промышленные установки), хранение и транспорт газов в гидратном виде, разделение многокомпонентных газовых смесей [3–5]. В газогидратном процессе разделения газовых смесей используются различия в термодинамических условиях образования и стабильности гидратов отдельных газов, которые легко проиллюстрировать с помощью линий трехфазных равновесий газогидратов, представленных на рис. 1.

Точки на кривых, соответствующие температуре 273 К, являются квадрупольными (характеризуют четырехфазное равновесие газ-гидрат-лед-жидкая вода), участки кривых при  $T < 273$  К характеризуют трехфазное равновесие газ-гидрат-лед, участки кривых при  $T > 273$  К характеризуют трехфазное равновесие газ-гидрат-жидкая вода. Для каждого газа соответствующий гидрат термодинамически стабилен в области, находящейся выше кривой. Как видно из рис. 1, области стабильности гидратов различных газов существенно различаются.

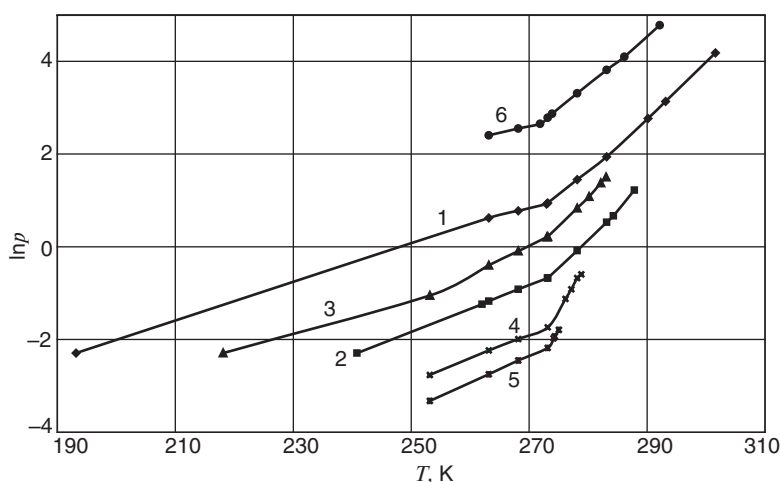


Рис. 1. Линии трехфазных равновесий гидратов индивидуальных газов: 1 — метан; 2 — этан; 3 — углекислый газ; 4 — пропан; 5 — изобутан; 6 — азот

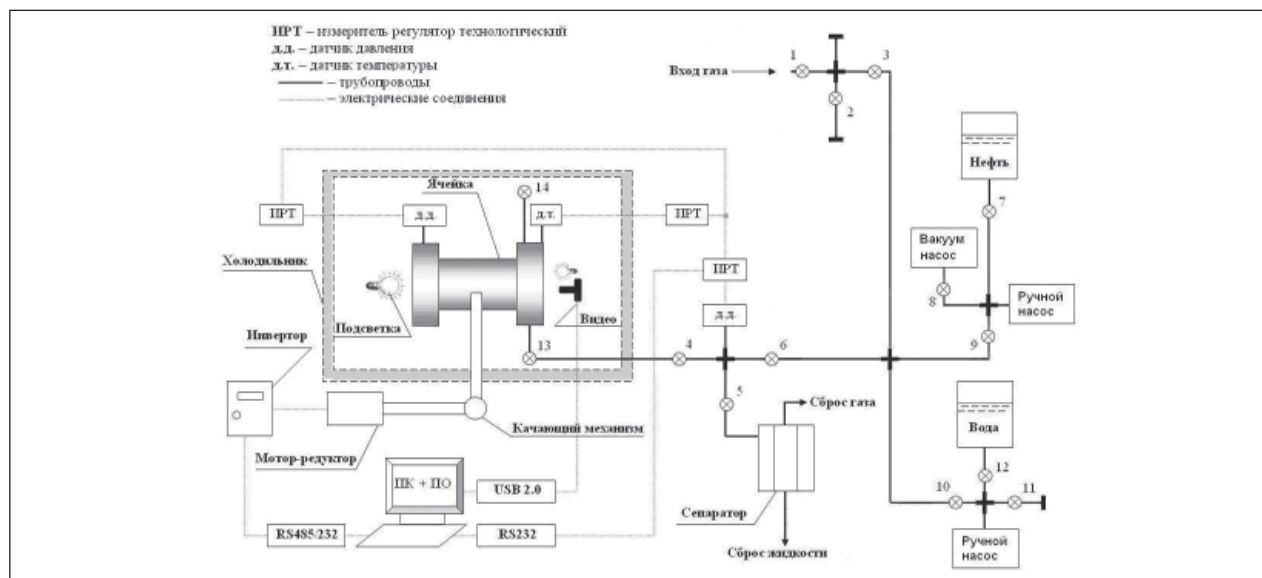


Рис. 2. Схема лабораторной установки

Эксперименты по разделению смесей метан—пропан проводились на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 2.

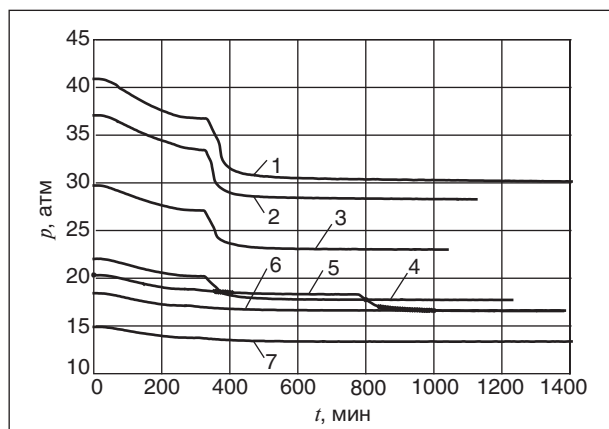
Основным элементом установки является ячейка высокого давления объемом 395 см<sup>3</sup>, выполненная из высокопрочной стали и имеющая на торцах смотровые окна из лейкосапфира. Ячейка рассчитана на максимальное давление 30 МПа. В установке предусмотрен механизм, задающий маятниковое движение ячейки для реализации процесса перемешивания исследуемой среды. Диапазон регулирования температуры находится в пределах  $-10...20^{\circ}\text{C}$  с точностью поддержания  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Методически эксперименты по разделению смесей метан-пропан проводились следующим образом. В откакумированную ячейку при комнатной температуре производилась заливка воды в количестве 0,5 объема ячейки. Затем в ячейке готовили газовую смесь путем поочередной подачи газов. Сначала подавался газ с меньшей концентрацией в газовой смеси (пропан), затем подавался метан. Таким образом готовились смеси 95%CH<sub>4</sub>/5%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, 90%CH<sub>4</sub>/10%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, 85%CH<sub>4</sub>/15%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> (эксперименты проводились в 3 серии). Следует отметить, что указанные составы являются приблизительными, так как количество пропана и метана, поданных в ячейку контролировалась по датчику давления. После этого на несколько минут включалось перемешивание с целью гомогенизации состава газовой фазы в ячейке. Далее определяли точный состав исходной газовой смеси путем отбора пробы, которую затем анализировали с помощью метода газоадсорбционной хроматографии на

хроматографе CHROM5 с детектором по теплопроводности. Затем включался холодильник, и температура в ячейке опускалась с 293–295 К до 276 К. Через 30 мин после достижения заданной температуры 276 К, запускался процесс перемешивания. Началом опыта считался момент включения холодильника, а окончание – отсутствие заметного падения давления внутри ячейки на протяжении 3 часов. После прекращения процесса гидратообразования из газовой фазы отбиралась проба, которую затем анализировали с помощью хроматографа. Во время опыта проводилась видеосъемка поведения исследуемой смеси и хронологическая запись  $P, T$  – параметров внутри ячейки. С помощью системы наблюдения точно фиксировался момент появления видимых кристаллов газового гидрата.

В результате проведенных исследований были получены зависимости давления в ячейке от времени и определены точные составы исходных газовых смесей и газовых смесей, образующихся после протекания процесса гидратообразования.

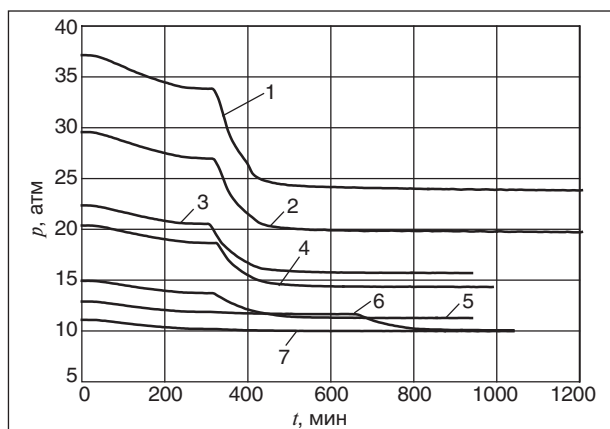
На всех кривых зависимостей давления в ячейке от времени можно выделить несколько участков. Первый участок от 0 до ~270–300 мин, на котором происходит падение давления за счет уменьшения температуры внутри ячейки с комнатной до температуры эксперимента 276 К. На втором участке от 270–300 до 300–330 мин происходит замедление и практически полное прекращение падения давления из-за достижения 276 К внутри ячейки и начала термостатирования. Следует отметить, что во многих экспериментах видимые кристаллы гидрата



**Рис. 3. Зависимость давления в ячейке от времени в экспериментах со смесью 95%CH<sub>4</sub>/5%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>. Исходный и конечный состав газовой фазы, % об.:** 1 — 95,6% CH<sub>4</sub>, 4,40% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 2 — 95,94% CH<sub>4</sub>, 4,06% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 3 — 95,82% CH<sub>4</sub>, 18% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 4 — 95,04% CH<sub>4</sub>, 4,96% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 98,97% CH<sub>4</sub>, 1,03% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 5 — 95,84% CH<sub>4</sub>, 4,16% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 98,32% CH<sub>4</sub>, 1,68% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 6 — 95,67% CH<sub>4</sub>, 4,33% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 95,90% CH<sub>4</sub>, 4,10% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, газовый гидрат отсутствует; 7 — 95,25% CH<sub>4</sub>, 4,75% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 95,65% CH<sub>4</sub>, 4,35% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, газовый гидрат отсутствует

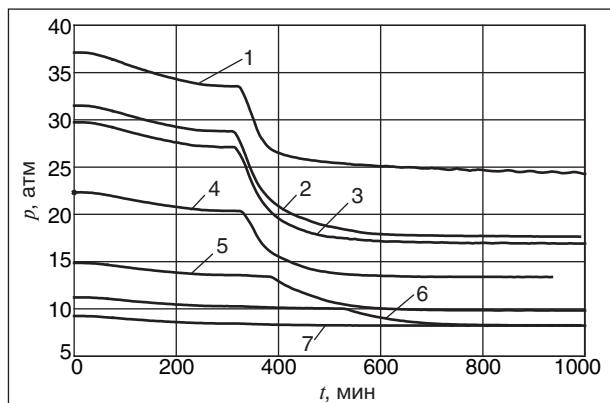
метана-пропана при данных условиях начинали формироваться уже в конце первого участка, однако после того, как газогидратная пленка полностью покрывала поверхность раздела фаз, образование газогидрата в статических условиях практически не происходило из-за затруднения диффузии газа к поверхности воды. Основная часть гидрата метана-пропана образовывалась только на третьем участке от 300–330 мин до конца эксперимента (для кривых 1–4 на рис. 3–5; для кривой 5 на рис. 4) после включения перемешивания. Поэтому на третьем участке при постоянной температуре 276 К давление падает за счет перехода метана и пропана из газовой фазы в гидратную.

Кривая 6 на рис. 3 и кривые 7 на рис. 3–5, содержат такие же участки: первый от 0 до ~270–300 мин, на котором происходит падение давления за счет уменьшения температуры внутри ячейки с комнатной до температуры эксперимента 276 К, второй от 270–300 до 300–330 мин, где происходит замедление и практически полное прекращение падения давления из-за достижения 276 К внутри ячейки и термостатирования, третий от 300–330 мин до конца эксперимента. Однако образования гидрата в этих экспериментах не наблюдалось из-за нахождения системы после охлаждения до 276 К в области термодинамической неустойчивости



**Рис. 4. Зависимость давления в ячейке от времени в экспериментах со смесью 90%CH<sub>4</sub>/10%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>. Исходный и конечный состав газовой фазы, % об.:** 1 — 90,56% CH<sub>4</sub>, 9,44% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 2 — 90,78% CH<sub>4</sub>, 9,22% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 3 — 90,96% CH<sub>4</sub>, 9,04% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 98,34% CH<sub>4</sub>, 1,66% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 4 — 91,06% CH<sub>4</sub>, 8,94% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 97,73% CH<sub>4</sub>, 2,27% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 5 — 90,24% CH<sub>4</sub>, 9,76% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 96,57% CH<sub>4</sub>, 3,43% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 6 — 90,24% CH<sub>4</sub>, 9,76% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 95,27% CH<sub>4</sub>, 4,73% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 7 — 89,84% CH<sub>4</sub>, 10,16% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 90,31% CH<sub>4</sub>, 9,69% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, газовый гидрат отсутствует

гидрата. Вследствие этого состав газовой фазы в данных экспериментах практически не изменился. Незначительное падение давления на третьем участке в этих экспериментах связано



**Рис. 5. Зависимость давления в ячейке от времени в экспериментах со смесью 85%CH<sub>4</sub>/15%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>. Исходный и конечный состав газовой фазы, % об.:** 1 — 85,56% CH<sub>4</sub>, 14,44% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 90,52% CH<sub>4</sub>, 9,48% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 2 — 85,76% CH<sub>4</sub>, 14,24% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 100% CH<sub>4</sub>, 0% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 3 — 85,31% CH<sub>4</sub>, 14,69% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 99,23% CH<sub>4</sub>, 0,77% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 4 — 85,31% CH<sub>4</sub>, 14,69% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 97,46% CH<sub>4</sub>, 2,54% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 5 — 85,85% CH<sub>4</sub>, 14,15% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 95,12% CH<sub>4</sub>, 4,88% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 6 — 85,85% CH<sub>4</sub>, 14,15% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 91,64% CH<sub>4</sub>, 8,36% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 7 — 84,33% CH<sub>4</sub>, 15,67% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 84,7% CH<sub>4</sub>, 15,3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, газовый гидрат отсутствует

с растворением газа после включения пере-мешивания.

Кривая зависимости давления от времени 5 на рис. 3 и кривые 6 на рис. 4, 5 отличаются от верхних кривых тем, что видимые кристаллы газового гидрата в данных экспериментах появляются намного позже (550–780 мин) в отличие от ~250–300 мин для верхних кривых. Большой индукционный период связан с приближением к равновесным термобарическим условиям гидратообразования в системе после охлаждения до 276 К для газовой смеси данного состава.

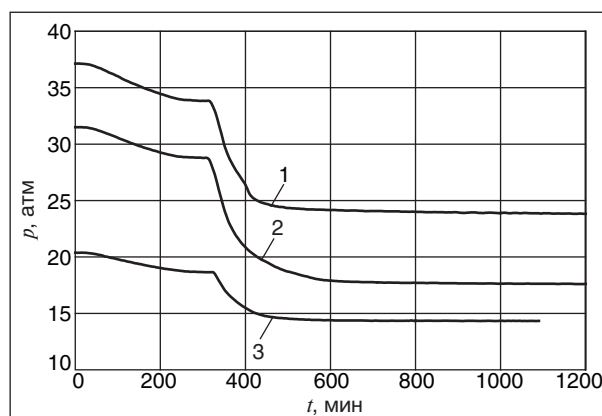
Из рис. 3–5 видно, что наиболее селективное отделение пропана при данных экспериментальных условиях происходит при начальном давлении около 30–32 атмосфер.

При проведении экспериментов по разделению смесей 85%CH<sub>4</sub>/15%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> (рис. 5) обнаружено существование верхней границы давления, выше которой селективность разделения резко падает. Так, в эксперименте с начальным давлением ~32 атм наблюдается селективное разделение, пропан в газовой фазе после протекания процесса гидратообразования отсутствует. При увеличении начального давления до 37 атм количество образовавшегося газового гидрата уменьшается, так как величина изменения давления – ΔP при постоянной температуре 276 К, указывающая на количество газа, перешедшего в гидрат, становится меньше по сравнению с экспериментом при начальном давлении 32 атм. Вследствие этого селективность разделения газовой смеси резко уменьшается (содержание пропана в газовой фазе после гидратообразования 9,48% в эксперименте при начальном давлении 37 атм). Данный факт можно объяснить влиянием массообменных процессов на кинетику гидратообразования углеводородных газов. При образовании некоторого критического количества твердого газового гидрата интенсивность массообменных процессов уменьшается, что влечет за собой уменьшение скорости диффузии газа к жидкой воде вплоть до полного прекращения, вследствие чего образование газогидрата сильно замедляется или полностью останавливается, несмотря на то что система может находиться в термобарических условиях, при которых газовый гидрат еще может образовываться. Данное явление наблюдается в эксперименте при начальном давлении 37 атм (рис. 5).

Были проведены исследования по определению соотношения метана и пропана в гидратной фазе с помощью эффекта самоконсервации газовых гидратов. Этот эффект заключается в резком уменьшении скорости диссоциации

газовых гидратов вплоть до полной остановки при давлениях меньше равновесного и температурах <273 К. Обычно эффект самоконсервации объясняют образованием тонкой пленки льда на газогидратной частице через стадию образования переохлажденной жидкой воды. Присутствие тонкой пленки льда значительно замедляет, а иногда практически полностью останавливает процесс диссоциации газовых гидратов.

Методически эксперименты по определению соотношения метана и пропана в гидратной фазе с помощью эффекта самоконсервации газовых гидратов проводились следующим образом. Газовый гидрат нарабатывался в ячейке из газовой смеси метан/пропан и воды по указанной выше методике. После прекращения падения давления и остановки процесса гидратообразования, содержимое ячейки подвергалось замораживанию при температуре 263 К в течение 1 ч. Затем открывали вентиль 14 (см. рис. 2) и сбрасывали давление в ячейке до атмосферного, при этом газовый гидрат практически не разлагался из-за самоконсервации. После этого производили трехкратную продувку газовой фазы азотом для удаления оставшегося метана или метана/пропана. Далее вентиль 14 (см. рис. 2) перекрывали и нагревали содержимое ячейки до температуры 303 К с целью



**Рис. 6. Зависимость давления в ячейке от времени и данные по исходным, конечным составам газовой фазы и объемным соотношениям CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в гидратной фазе. Кривые на рисунке соответствуют процессу образования газогидратов при охлаждении от 293 до 276 К. Исходный, конечный состав газовой фазы и объемное соотношение в гидратной фазе, % об.:**

|   |  |
|---|--|
| 1 | 90,56% CH <sub>4</sub> , 9,44% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 100% CH <sub>4</sub> , 0% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 74,92% CH <sub>4</sub> , 25,08% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; |
| 2 | 85,76% CH <sub>4</sub> , 14,24% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 100% CH <sub>4</sub> , 0% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ;  |
| 3 | 69,2% CH <sub>4</sub> , 30,80% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ;   |
| 3 | 91,06% CH <sub>4</sub> , 8,94% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ;   |
| 3 | 97,73% CH <sub>4</sub> , 2,27% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ;   |
| 3 | 64,98% CH <sub>4</sub> , 35,02% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  |

разложения газового гидрата. После полного разложения газогидрата из газовой фазы отбиралась проба, которая затем подвергалась хроматографическому анализу. На основании результатов хроматографического анализа определялось объемное соотношение  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  в гидратной фазе. Результаты экспериментов представлены на рис. 6.

### Заключение

В результате проведенных исследований была экспериментально показана возможность полного отделения пропана из смесей состава 84–96% $\text{CH}_4$ /4–16% $\text{C}_3\text{H}_8$ . Получены данные по составу газовой фазы после протекания процесса гидратообразования, количественно характеризующие процесс разделения смесей метан/пропан. Определены экспериментальные условия наиболее селективного отделения про-

пана. При указанных условиях проведения экспериментов наиболее селективное отделение пропана наблюдалось при начальных давлениях 30–32 атм. Обнаружено существование верхней границы давления 32 атм, выше которой селективность разделения смесей 85% $\text{CH}_4$ /15% $\text{C}_3\text{H}_8$  при данных экспериментальных условиях резко падает. В двух экспериментах со смесями 90% $\text{CH}_4$ /10% $\text{C}_3\text{H}_8$  и в одном эксперименте со смесью 85% $\text{CH}_4$ /15% $\text{C}_3\text{H}_8$  найдены объемные соотношения метана/пропана в гидратной фазе с помощью эффекта самоконсервации газовых гидратов. Показано, что при селективном отделении концентрация пропана в гидратной фазе возрастает в 2,2–2,6 раза по сравнению с исходной газовой фазой.

Данная работа проводится в рамках государственного контракта № 02.518.11.7114 с Федеральным агентством по науке и инновациям.

### Литература

1. Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионова Т. В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал. — 2003. — Т. XLVII. — №3. — С. 5–18.
2. Истомин В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992.
3. Якушев В. С., Квон В. Г., Герасимов Ю. А. и др. Современное состояние газогидратных технологий: Обз. инф. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008.
4. Dendy Sloan E. Clathrate hydrates of natural gases. Second edition revised and expanded.
5. Chatti I., Delahaye A., Fournaison L. et al. Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest // Energy Conversion and Management. — 2005. — V. 46. — P. 1333–1343.

## 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.**

## Определение вязкости природных битумов при подготовке к процессу термической переработки

Д. В. Ермолаев

Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН, г. Казань

В последнее время большое внимание уделяется вовлечению в топливно-энергетический баланс страны альтернативных видов углеводородных топлив. Среди них особое место занимают природные битумы. В настоящее время основное их применение — изготовление асфальта и производство антикоррозийного лака. Битумы представляют собой высокомолекулярные соединения нефти и их гетеропроизводных, состоящие из масел, смол, асфальтенов. Наибольший интерес с энергетической точки зрения представляют асфальтены, поскольку они содержат в своем составе наибольшее количество углерода и водорода (до 40 и 15% соответственно), являющихся основными источниками теплоты.

Прямое сжигание битумов с использованием имеющихся технологий не только малоэффективно, но и наносит существенный вред окружающей среде за счет выбросов сернистых соединений. Поэтому применение битумов в качестве топлива возможно путем их газификации. Газификация — это термическая переработка топлива, в результате которой в присутствии окислителя образуется энергетический газ, пригодный для использования в котлах и парогазовых установках. Кроме газа, в процессе газификации образуются побочные продукты — шлак, который используется в дорожном строительстве, и сера, которую широко применяют в химической промышленности. Подобные технологии газификации активно развиваются в ряде стран [1]. Особенностью их является то, что топливо пред-

варительно измельчают, смешивают с водой и полученную суспензию подвергают газификации с применением окислителя. Примером может служить технология Техасо, реализованная на нефтеперерабатывающем заводе Pernis компании Shell для газификации твердых нефтяных остатков.

Стоит заметить, что для использования битумов в качестве топлива необходим другой подход к их подготовке для газификации. Если существующие технологии подразумевают измельчение топлива и образование суспензии, то в случае битумов необходимо размягчение до жидкого состояния путем нагрева, распыливание и последующая газификация. Однако при этом возникают трудности, связанные с использованием распыливающего оборудования. Если для нагрева битумов возможно применение битумоваренных котлов, используемых в кровельной промышленности, то для распыливания битумов таких устройств нет. Это связано с отсутствием разработанных промышленных образцов, учитывающих адгезионные свойства сырья. В качестве решения данной проблемы можно рассчитывать на использование оборудования, предназначенного для высоковязких жидкостей со схожими реологическими свойствами. Примером такой жидкости является мазут, широко распространенный в энергетике, для которого имеются распыливающие устройства различных конструкций и типоразмеров.

Система подготовки битума к последующей газификации представлена на рис. 1.

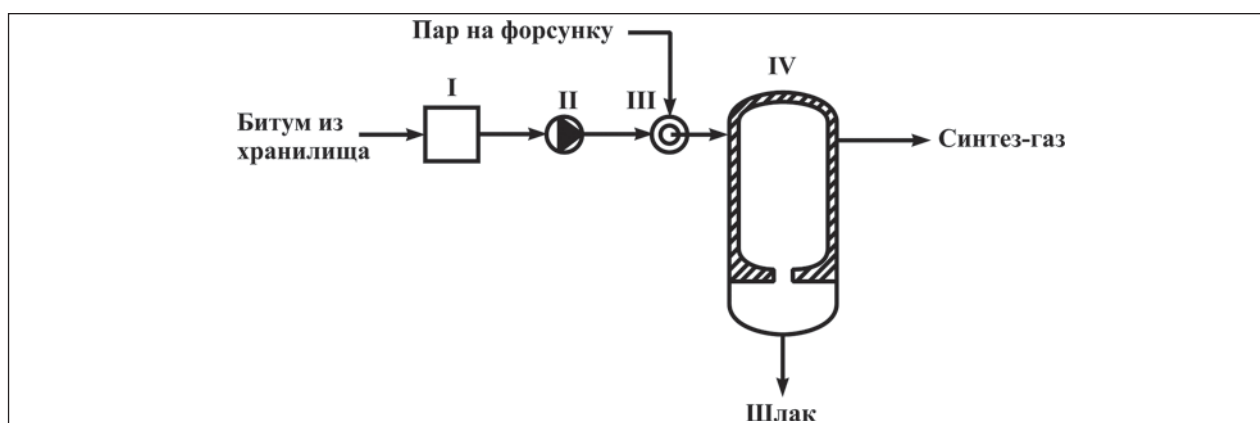


Рис. 1. Схема подачи битума в газогенератор для последующего получения энергетического газа



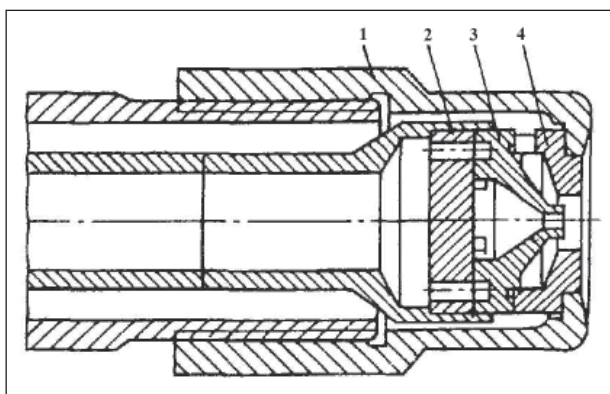


Рис. 2. Паромеханическая форсунка: 1 — накидная гайка; 2 — шайба распределительная; 3 — завихритель топливный; 4 — завихритель паровой

Битум подогревают в котле I до жидкого состояния, после чего высоконапорным насосом II подают на форсунку III, где распыливают жидкий битум с помощью водяного пара в газогенераторе IV.

Поскольку битумы по своей структуре схожи с мазутом, предлагается использовать в качестве распыливающего устройства III паромеханическую форсунку, представленную на рис. 2.

Паромеханические (комбинированные) форсунки при номинальной нагрузке действуют как механические, а при низкой — как паровые. Сохраняя преимущество паровых форсунок (широкие пределы регулирования нагрузки), они расходуют значительно меньше пара (до 0,05 кг/кг) на распыливание.

В паромеханических форсунках за топливным завихрителем с внешней стороны устанавливается паровой завихритель. На 70–100% нагрузках пар не подается и форсунка работает как простая механическая. На нагрузках ниже 70% для вторичного дробления капель топлива в паровой завихритель поступает распыливающий агент с постоянным давлением, не зависящим от нагрузки. Раздельное исполнение парового и топливного завихрителей позволяет заменить топливный завихритель после его изнашивания [2].

В ходе исследования работы паромеханических форсунок получена зависимость между геометрией и реологией рассматриваемого устройства [3]:

$$d_k = 1,21D \left( \frac{\mu_T^2}{\rho_T \cdot D \cdot \sigma} \right)^{0,0186} \left( \frac{v_T^2 \cdot D \cdot \rho_T}{\sigma} \right)^{-0,334}, \quad (1)$$

где  $d_k$  — среднемассовый диаметр капель, м;  $D$  — диаметр сопла, м;  $\mu_T$  — коэффициент динамической вязкости топлива, Па·с;  $\sigma$  — коэффициент

поверхностного натяжения, Н/м;  $v_T$  — относительная скорость топлива, м/с;  $\rho_T$  — плотность топлива, кг/м<sup>3</sup>.

В формуле (1) важным показателем является вязкость, поскольку эта величина является одной из определяющих при выборе форсунки.

Поскольку существующие уравнения расчета температурной зависимости вязкости имеют частный характер, так как предназначены в основном для ограниченного круга веществ в узких диапазонах температур, вопрос об определении вязкости для многокомпонентных углеводородных смесей с большой молярной массой остается открытым. В этой связи была предпринята попытка разработки методики расчета динамической вязкости, которая позволила бы получить значения в широком диапазоне температур, алгоритм которой представлен на рис. 3.

Расчет вязкости производится в следующем порядке.

В качестве исходных данных задаются значения требуемых температуры  $T$  (К) и давления  $P$  (МПа), молярная масса  $M$  (г/моль) и относительная плотность  $\rho_4^{20}$  (г/см<sup>3</sup>), представляющая

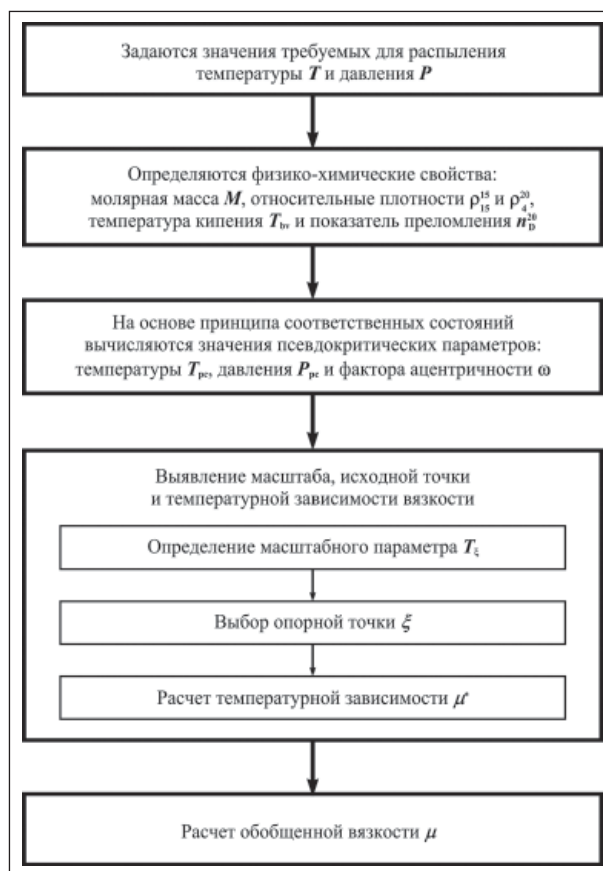


Рис. 3. Алгоритм расчета вязкости

собой отношение плотности вещества при 20°C к плотности воды при 4°C.

Далее определяются физико-химические показатели — показатель преломления  $n_D^{20}$ , объемная температура кипения  $T_{bv}$  и относительная плотность  $\rho_{15}^{15}$ , являющиеся интегральными показателями состава смеси.

Показатель преломления, представляющий собой отношение скорости света в материале к скорости света в вакууме, находится по однопараметрической зависимости [4]

$$n_D^{20} = 1,218 + 0,358(\rho_D^{20})^2 \quad (2)$$

Для многокомпонентной смеси объемная температура кипения, K, составит

$$T_{bv} = \exp(3,321052 + 0,5106442(\ln M + \rho_4^{20} \cdot \ln n_D^{20}) - 4,290274 \cdot 10^{-5} \cdot M + 0,2105286 \cdot \rho_4^{20}) \quad (3)$$

Поскольку для многокомпонентных углеводородных смесей сложно идентифицировать состав, на основании которого определяются их физико-химические свойства, на основе принципа соответственных состояний [5] вводятся псевдокритические температура  $T_{pc}$  и давление  $P_{pc}$ , определение значений которых позволяет обеспечить связь с критическими параметрами на основании средней температуры кипения, рассчитанной ранее. Расчет псевдокритических показателей производится по зависимости [4]

$$\theta = a \theta_1^b \theta_2^c \quad (4)$$

где  $\theta$  — прогнозируемое свойство;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — интегральные показатели состава, принимаемые по данным табл. 1.

Здесь  $\rho_{15}^{15}$  — относительная плотность при 15°C (г/см<sup>3</sup>), представляющая собой отношение плотности вещества при 15°C к плотности воды при 15°C и определяемая из отношения

$$\rho_{15}^{15} = 1,0009[\rho_4^{20} - \gamma(15 - t_0)] \quad (5)$$

$$\gamma = \left( 1,706 - \frac{43,65}{M \cdot R_E} \right)^{-1}$$

$$R_E = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20} + 0,4)\rho_4^{20}}$$

где  $\gamma$  — температурная поправка плотности;  $R_E$  — удельная рефракция (преломление) по Эйкману.

С псевдокритическими свойствами неразрывно связан критерий Питцера или фактор ацентричности. Он введен для учета ацентричности (несферичности) молекул вследствие неравномерного воздействия на них разностных сил.

При соотношении  $\tau_b = T_{bv}/T_{pc} \leq 0,8$  критерий Питцера составит

$$\omega = \frac{\ln \pi_b - 5,92714 + \frac{6,09648}{\tau_b} + 1,28862 \cdot \ln \tau_b - 0,169347 \tau_b^2}{15,2518 - \frac{15,6875}{\tau_b} - 13,4721 \cdot \ln \tau_b + 0,43577 \cdot \ln \tau_b^6} \quad (6)$$

где

$$\pi_b = \frac{0,101325}{P_{pc}}$$

при  $\tau_b > 0,8$

$$\omega = -7,904 + 0,1352 K_w - 0,007465 K_w^2 + 8,359 \cdot \tau_b + \frac{1,408 - 0,01063 K_w}{\tau_b} \quad (7)$$

$$K_w = 1,216 \frac{T_{bv}^{1/3}}{\rho_{15}^{15}}$$

где  $K_w$  — фактор Ватсона, учитывающий углеводородный состав смеси.

Далее определяется масштабный параметр, представляющий собой температуру фиксированного значения вязкости, зависящую от углеводородного состава, K:

$$T_\xi = \tau_\xi T_{pc} \quad (8)$$

где  $\tau_\xi = 0,4679284 + 0,2524385 \omega - 5,547472 \cdot 10^{-2} \omega^2 - 4,853257 \cdot 10^{-3} K_w$ .

Для масштабирования вязкости производится выбор исходной точки:

$$\xi = \frac{M^{1/2} P_{pc}^{2/3}}{T_{pc}^{1/6}} \quad (9)$$

Определяется температурная зависимость вязкости, мкПа·с:

$$\mu^* = \xi \left[ 2,22156 \exp\left(\frac{3,74097}{\tau}\right) + 3,4072 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{9,71159}{\tau}\right) \right] \quad (10)$$

Табл. 1. Значения коэффициентов уравнения (4)

| $\theta$       | $\theta_1$   | $\theta_2$       | $a$                 | $b$     | $c$    |
|----------------|--------------|------------------|---------------------|---------|--------|
| $T_{pc}$ , K   | $T_{bv}$ , K | $\rho_{15}^{15}$ | 19,0623             | 0,58848 | 0,3596 |
| $P_{pc}$ , МПа | $T_{bv}$ , K | $\rho_{15}^{15}$ | $5,5303 \cdot 10^6$ | -2,3125 | 2,3201 |

Табл. 2. Расчетные значения динамической вязкости битумов в зависимости от температуры

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\mu, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\mu, \text{Па}\cdot\text{с}$ |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 25                  | 79,36                         | 90                  | 1                             |
| 30                  | 53,01                         | 95                  | 0,75                          |
| 35                  | 35,88                         | 100                 | 0,46                          |
| 40                  | 24,6                          | 105                 | 0,26                          |
| 45                  | 17,06                         | 110                 | 0,2                           |
| 50                  | 11,97                         | 115                 | 0,15                          |
| 55                  | 8,5                           | 120                 | 0,12                          |
| 60                  | 6,09                          | 125                 | 0,096                         |
| 65                  | 4,41                          | 130                 | 0,078                         |
| 70                  | 3,22                          | 135                 | 0,064                         |
| 75                  | 2,38                          | 140                 | 0,053                         |
| 80                  | 1,77                          | 145                 | 0,044                         |
| 85                  | 1,33                          | 150                 | 0,034                         |

где  $\tau = T/T_{\infty}$  — связь между масштабом и требуемым значением температуры.

Уравнение обобщенной вязкости примет следующий вид, мкПа·с:

$$\mu = \mu^* \left[ 1 + A \cdot \ln \left( \frac{B + \pi}{B + 1} \right) \right], \quad (11)$$

где  $\pi = P/P_{pc}$  — параметр давления;  $A$  и  $B$  — температурные функции:

$$A = \frac{9,8746 \cdot \tau - 2,9749}{\tau - 0,5009}; \quad (12)$$

$$B = \frac{-1104,14 \cdot \tau + 2315,1}{\tau + 0,8865}. \quad (13)$$

На основании представленного алгоритма определения вязкости получены результаты, представленные в табл. 2. Диапазон повышения температуры ограничен  $150^\circ\text{C}$ , и при этом учитывалось изменение давления битумов при прохождении через устройства технологической схемы. Ограничение диапазона связано с тем, что при использовании паромеханической форсунки в качестве распыливающего устройства вязкость мазута должна составлять 6 ВУ при  $100^\circ\text{C}$  [2], что составляет 0,034 Па·с. Получение подобной величины при использовании битума наблюдается при  $150^\circ\text{C}$ .

На основании полученных значений вязкости по формуле (1) определен среднемассовый диаметр капель битума, который составил 1,35 мм. Полученное значение является приемлемым для распыливания при дальнейшей термической переработке.

В ходе проведения исследований получены расчетные значения вязкости битумов и выявлены температурные условия, необходимые для использования паромеханических форсунок в качестве распыливающих устройств с целью дальнейшей термической переработки. Полученные зависимости вязкости хорошо согласуются с известными экспериментальными значениями [4, 6], расхождение составляет 5–7%. Определен приемлемый для распыливания среднемассовый диаметр капель битума, который составил 1,35 мм, что свидетельствует о возможности и целесообразности последующей термической переработки.

#### Литература

1. Саламов А. А. Парогазовые установки с газификацией топлива // Теплоэнергетика. — 2002. — №6. — С. 74–77.
2. Назмеев Ю. Г. Мазутные хозяйства ТЭС. — М.: Изд-во МЭИ, 2002. — 612 с.
3. Степанов Ю. Н. Вопросы эффективности использования жидких топлив. ([http://www.thermonews.ru/analytics/saving/ef\\_topl.html](http://www.thermonews.ru/analytics/saving/ef_topl.html)) 2006.
4. Григорьев Б. А., Богатов Г. Ф., Герасимов А. А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций. — М.: Изд-во МЭИ, 1999. — 372 с.
5. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. — М.: Госхимиздат, 1953. — 612 с.
6. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.

### 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.**

## Повышение эффективности тепловой депарафинизации скважин

В. А. Чугунов, В. Г. Фадеев, А. А. Липаев, К. Ю. Шмидт  
Казанский государственный университет, г. Казань,  
ОАО «Татнефть», г. Альметьевск,  
Альметьевский государственный нефтяной институт

### Введение

Добыча высоковязких и парафинистых нефтей, как известно, характеризуется тем, что на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ) наблюдается образование асфальтосмолопарафинистых отложений (АСПО), уменьшающих живое сечение лифтовой колонны и приводящих к снижению ее пропускной способности [1].

Одним из распространенных является метод удаления парафинистых отложений с помощью закачки горячей нефти. Однако в результате специальных экспериментальных работ было установлено, что эта технология является малоэффективной из-за больших потерь тепла в стволе скважины [2]. Отметим, что основными критериями, определяющими эффективность процесса депарафинизации, являются:

- температура жидкости (нефти) в потоке по длине колонны труб;
- температура стенки трубы в зоне интенсивного отложения парафина;
- зависимость от температуры величины силы сцепления парафина с трубой.

Таким образом, исследования зависимости температурного режима скважины в процессе ее промывки от различных факторов, позволит, в конечном итоге, дать рекомендации по повышению эффективности тепловых и термохимических методов депарафинизации. Следует подчеркнуть, что эти исследования играют важную роль и при использовании тепловых методов воздействия на пласт.

Поскольку процесс тепломассопереноса в скважине является многофакторным, то его целесообразно исследовать методами математического моделирования, что существенно дешевле, чем проведение натурных и лабораторных экспериментов.

### Математическая модель процесса переноса тепла в НКТ и кольцевом пространстве при промывке скважины теплоносителем

Процесс удаления АСПО с внутренней поверхности НКТ потоком движущейся горячей

жидкости осуществляют при закачке теплоносителя в НКТ или через затрубное пространство. При этом в теплообмене участвуют окружающие скважину горные породы, стенки НКТ и обсадной колонны, горячая жидкость и отложения парафина. В данной работе ограничимся рассмотрением случая «обработанной циркуляции», когда теплоноситель закачивается через затрубное пространство. Эта схема более предпочтительна, поскольку позволяет избежать засорения забоя и затрубного пространства отложениями АСПО.

Исследованию температурных режимов при промывке скважин теплоносителями посвящено значительное количество работ [1, 3, 4]. В большинстве из них исследуется так называемый квазистационарный режим теплообмена, который характеризуется тем, что скорость изменения температуры со временем в НКТ и затрубном пространстве мала. Это позволяет ввести в рассмотрение коэффициент нестационарного теплообмена  $k_t$  [4] и пренебречь в уравнениях переноса тепла производными по времени, что существенно упрощает систему дифференциальных уравнений. В [4] показано, что квазистационарный режим наступает, когда текущее время  $\tau > \tau_q$ :

$$\tau_q = \frac{h}{v_1} + \frac{h}{v_2}, \quad (1)$$

где  $h$  — глубина циркуляционной системы, м;  $v_1$ ,  $v_2$  — скорости потока в НКТ и затрубном пространстве, соответственно, м/ч.

По данным работы [1] время промывки  $\tau$ , в реальных условиях, может быть порядка  $\tau_q$  и даже меньше. Это говорит о том, что квазистационарный режим здесь не всегда реализуется и в уравнениях, описывающих температурный режим скважины, в этой ситуации нельзя отбрасывать производные по времени. Именно этим в [1] объясняется расхождение теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Нестационарная математическая модель температурного режима скважины при ее промывке может быть построена на основе теплового баланса жидкости, находящейся в лифтовых трубах и кольцевом пространстве, с окружаю-

щами скважину горными породами. В соответствии с результатами работы [4] и учитывая, что закачка теплоносителя осуществляется через затрубное пространство, дифференциальные уравнения для определения температур в НКТ и затрубном пространстве имеют следующую форму:

$$f_1 c_p \frac{\partial T_1}{\partial \tau} - G c_p \frac{\partial T_1}{\partial z} = 2\pi \bar{r}_1 k_1 (T_2 - T_1), \quad (2)$$

$$f_2 c_2 \frac{\partial T_2}{\partial \tau} + G c_p \frac{\partial T_2}{\partial z} = -2\pi \bar{r}_1 k_1 (T_2 - T_1) - 2\pi k_2 r_2 (T_2 - T_n), \quad (3)$$

где  $f_1, f_2$  — площади поперечных сечений НКТ и затрубного пространства, соответственно, м<sup>2</sup>;  $c_p$  — теплоемкость кДж/(кг·К);  $G = f_{1,2} \rho v_{1,2}$  — массовый расход, кг/ч;  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $T_1, T_2$  — температуры теплоносителя в НКТ и в затрубном пространстве, °С;  $v_1, v_2$  — скорости потока в НКТ и затрубном пространстве, м/ч;  $\tau$  — время промывки, ч;  $z$  — пространственная координата, отсчитываемая от устья скважины, м;  $r_1, r_2$  — внутренние радиусы НКТ и обсадной колонны, м;  $\bar{r}_1 = r_1 - \delta_p$ ;  $k_1, k_2$  — коэффициенты теплопередачи от теплоносителя в НКТ к жидкости в затрубном пространстве и от теплоносителя в затрубном пространстве к окружающим скважину породам, соответственно, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $T_n$  — температура пород на стенке обсадной колонны, °С.

Предполагая, что к началу промывки скважина была остановлена и температурное поле приняло вид геотермического распределения, начальные и граничные условия для системы (2), (3) могут быть записаны так:

$$\tau = 0: T_1 = T_2 = T_0 = \Gamma z + B; \quad (4)$$

$$z = h: T_1 = T_2 = \Delta T; \quad (5)$$

$$z = 0: T_2 = T_f. \quad (6)$$

Здесь  $\Gamma$  — геотермический градиент, °С/м;  $B$  — температура нейтрального слоя, °С;  $\Delta T$  — величина нагрева промывочной жидкости, °С ( $\Delta T \neq 0$ , если в сечении  $z = h$  помещен нагреватель);  $T_f$  — температура теплоносителя на входе в затрубное пространство, °С.

Система (2), (3) включает температуру пород  $T_n$  на внешней стенке обсадной колонны. Эта температура определяется теплообменными процессами скважины с окружающими ее породами. Следуя работам [3, 4], выпишем систему уравнений для  $T_n$ :

$$\frac{\partial T_n}{\partial \tau} = \frac{a_n}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_n}{\partial r} \right), \quad \bar{r}_2 < r < \infty, \quad \tau > 0, \quad (7)$$

$$\tau = 0, \quad T_n = T_0, \quad (8)$$

$$r = \bar{r}_2, \lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial r} = k_2 (T_n - T_2), \quad (9)$$

$$r \rightarrow \infty, \quad T_n - T_0 \rightarrow 0, \quad (10)$$

где  $\bar{r}_2 = r_2 + \delta_m$ ,  $\delta_m$  — средняя по длине скважины толщина обсадной колонны, м.

Как правило, толщина обсадной колонны значительно меньше ее радиуса, поэтому коэффициент  $k_2$  может быть определен по формуле [3, 4]

$$k_2 = \frac{1}{\alpha_2^{-1} + \delta_k / \lambda_k + \delta_c / \lambda_c}. \quad (11)$$

В формуле (11)  $\alpha_2$  — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя в затрубном пространстве к стенке обсадной колонны, Вт/м<sup>2</sup>;  $\lambda_k, \lambda_c$  — коэффициенты теплопроводности обсадной трубы и цементного камня Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\delta_k, \delta_c$  — средние по длине скважины толщина обсадных труб и толщина цементного камня, м.

Обозначим  $\delta_i$  толщину НКТ, тогда, предполагая, что  $\delta_p$  и  $\delta_i$  значительно меньше  $r_1$ , величина коэффициента  $k_1$  может быть определена по формуле [3, 4]

$$k_1 = (\alpha_0^{-1} + \alpha_1^{-1} + \delta_i / \lambda_i + \delta_p / \lambda_p)^{-1}. \quad (12)$$

Здесь  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$  — коэффициенты теплоотдачи от теплоносителя в НКТ к стенке трубы и от внешней стенки НКТ к теплоносителю в затрубном пространстве, соответственно Вт/м<sup>2</sup>;  $\lambda_p, \lambda_i$  — коэффициенты теплопроводности НКТ и слоя отложений АСПО, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$  определяются по известным формулам [1, 4, 5]. Для ламинарного режима течения

$$\alpha_0 = 3,66 \frac{\lambda_f}{2\bar{r}_1}, \quad \text{Re} \leq 2300; \quad (13)$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 7,6 \frac{\lambda_f}{2(r_2 - r_1 - \delta_r)}, \quad \text{Re} \leq 2300; \quad (14)$$

и для турбулентного режима течения

$$\alpha_0 = 0,023 \frac{\lambda_f}{2\bar{r}_1} \text{Re}_1^{0,8} \text{Pr}_1^{0,4}, \quad \text{Re}_1 > 10000; \quad (15)$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0,023 \frac{\lambda_f}{2(r_2 - r_1 - \delta_r)} \text{Re}_2^{0,8} \text{Pr}_2^{0,4}, \quad \text{Re}_2 > 10000, \quad (16)$$

В формулах (13)–(16) присутствуют следующие величины:  $\lambda_f$  — коэффициент теплопроводности теплоносителя, Вт/(м·К);  $\text{Re}_1, \text{Re}_2$  — числа Рейнольдса в НКТ и затрубном пространстве;  $\text{Pr}_1, \text{Pr}_2$  — числа Прандтля в НКТ и затрубном пространстве соответственно.

По определению [5], для чисел Рейнольдса и Прандтля имеем:

$$\text{Re}_1 = \frac{2G}{\pi(r_1 - \delta_p)\mu_f}, \quad \text{Re}_2 = \frac{2G}{\pi(r_2 + r_1 - \delta_p)\mu_f},$$

$$\text{Pr}_1 = \frac{\mu_f c_f}{\lambda_f} = \text{Pr}_2, \quad (17)$$

где  $m_f$  — вязкость жидкости в мПа·с.

В области переходного течения числа Рейнольдса изменяются в пределах  $2300 < \text{Re} < 10000$  и коэффициенты  $a_0, a_1, a_2$  могут быть вычислены путем интерполяции. Например, в случае линейной интерполяции для переходного режима течения нетрудно получить:

$$\alpha(\text{Re}) = \alpha(2300) + [\alpha(10000) - \alpha(2300)] \frac{\text{Re} - 2300}{7700}. \quad (18)$$

Величины  $\alpha(2300), \alpha(10000)$  находятся по формулам (13)–(16).

Итак, для нахождения температуры теплоносителя в НКТ и затрубном пространстве необходимо решить систему дифференциальных уравнений в частных производных (2)–(10), у которой входящие параметры вычисляются по формулам (11)–(18).

Как уже отмечалось, процесс депарафинизации во многом определяется температурой на внутренней поверхности НКТ.

Предполагая, что распределение температуры в стенке НКТ и в слое АСПО по радиусу подчиняется линейному закону, нетрудно получить выражение для температуры стенки НКТ, на которой произошло отложение парафина:

$$T_c = T_1 + k_1(T_2 - T_1)/k_0, \quad (19)$$

где

$$k_0 = \left( \alpha_0^{-1} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} \right)^{-1},$$

$T_c$  — температура на поверхности между НКТ и АСПО.

### Приведение математической модели процесса к безразмерным переменным

Для анализа системы (2)–(10) приведем ее к безразмерным переменным, что согласно известной П-теореме, позволяет сократить количество параметров, описывающих данный процесс. Введем для последнего характерные масштабы:

$t_0 = a_{\Gamma}^{-1} r_2^{-2}$  — характерное время процесса, которое указывает на время, за которое тепловое

возмущение распространится вокруг скважины на величину  $\bar{r}_2$ ;

$h$  — глубина промывки, являющаяся характерным масштабом для пространственной координаты  $z$ ;

$\bar{r}_2$  — внешний радиус скважины, служит характерным масштабом для радиальной координаты  $r$ ;

$T_f - B$  — масштаб для температурного перепада.

Определим безразмерные переменные следующим образом:

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad R = \frac{r}{r_2}, \quad \theta_{1,2,n} = \frac{T_{1,2,n} - T_0}{T_f - B},$$

$$\theta_c = \frac{T_c - T_0}{T_f - B}, \quad x = \frac{z}{h}, \quad a = \frac{2\pi \bar{r}_1 k_1 h}{c_p G},$$

$$b = \frac{2\pi r_2 k_2 h}{c_p G}, \quad \Delta\theta = \frac{\Delta T}{T_p - G}; \quad (20)$$

$$K_1 = \frac{\tau_1}{\tau_0}, \quad K_2 = \frac{\tau_2}{\tau_0}, \quad Bi = \frac{k_2 \bar{r}_2}{\lambda_n}, \quad K_r = \frac{\Gamma h}{T_f - B},$$

где  $\tau_1 = h/v_1$ ;  $\tau_2 = h/v_2$   $Bi$  — критерий Био.

С учетом (20) система (2)–(10) может быть переписана в виде

$$K_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} - \frac{\partial \theta_1}{\partial x} = a(\theta_2 - \theta_1) + K_r, \quad t > 0, \quad 0 < x < 1; \quad (21)$$

$$K_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} + \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = -a(\theta_2 - \theta_1) - b(\theta_2 - \theta_n) - K_r,$$

$$t > 0, \quad 0 < x < 1; \quad (22)$$

$$\frac{\partial \theta_n}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial \theta_n}{\partial R} \right), \quad 1 < R < \infty, \quad t > 0; \quad (23)$$

$$t = 0: \theta_1 = \theta_2 = \theta_n = 0; \quad (24)$$

$$x = 0: \theta_2 = 0; \quad (25)$$

$$x = 1: \theta_1 = \theta_2 + \Delta\theta; \quad (26)$$

$$R = 1: \frac{\partial \theta_n}{\partial R} = Bi(\theta_n - \theta_2); \quad (27)$$

$$R \rightarrow \infty; \theta_n \rightarrow 0. \quad (28)$$

Следуя работам [3, 4], температуру  $\theta_n$ , определяемую уравнениями (23), (24), (27), (28), запишем в следующей форме:

$$\theta_n(t, R, x) = \int_0^t \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} \theta(t - \tau, R) d\tau, \quad (29)$$

где функция  $\theta(t, R)$  является решением задачи, состоящей из уравнений (23), (24), (27), (28), когда  $\theta_2 = 1$ . Решение этой задачи хорошо известно [6]. Если ввести функцию  $\varphi(t)$ , определяя ее равенством

$$\varphi(t) = -\frac{1}{Bi} \frac{\partial \theta}{\partial R} \Big|_{R=1} = 1 - \theta \Big|_{R=1}, \quad (30)$$

то в системе (21)–(28) можно исключить переменную  $\theta_n$  и записать математическую модель для температур  $\theta_1, \theta_2$  в более удобной для расчетов форме:

$$K_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} - \frac{\partial \theta_1}{\partial x} = a(\theta_2 - \theta_1) + K_r, \quad t > 0, \quad 0 < x < 1; \quad (31)$$

$$K_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} + \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = -a(\theta_2 - \theta_1) - b \left[ \theta_2 + \int_0^t \theta_2 \varphi'(t - \tau) d\tau \right] - K_r, \quad (32)$$

$$t > 0, \quad 0 < x < 1, \quad (32)$$

$$t = 0, \quad \theta_1 = \theta_2 = 0; \quad (33)$$

$$x = 0, \quad \theta_2 = 0; \quad (34)$$

$$x = 1, \quad \theta_1 = \theta_2 + \Delta\theta. \quad (35)$$

В работах [3, 4] предложена приближенная формула, позволяющая вычислить функцию  $\varphi(t)$  с достаточной степенью точности:

$$\varphi(t) = 1 / \left( 1 + Bi \ln(1 + \sqrt{2t}) \right) \quad (36)$$

Нетрудно видеть, что система (31)–(35) обобщает задачи, рассмотренные в [1,4]. Действительно, если  $K_1 \ll 1, K_2 \ll 1, \Delta\theta = 0$  и функция  $\theta_2$  медленно меняется с ростом параметра  $t$ , то есть в скважине реализуется квазистационарный режим теплообмена, то в уравнениях (31),(32) можно отбросить производные по времени и в уравнении (32) вынести функцию  $\theta_2$  из-под знака интеграла. В результате получается система, решение которой приводится во многих работах, например в [1].

Нестационарный режим теплообмена в скважине будет проанализирован позднее. В этой статье ограничимся рассмотрением квазистационарного случая.

### Квазистационарный режим теплообмена в скважине

Как уже отмечалось, с определенного момента времени дальнейшие временные изменения температуры в скважине становятся незначительными. Такой режим протекания процесса теплообмена принято [4] называть квазистационарным. С теоретической точки зрения этот режим характеризуется тем, что производные по времени от функции  $\theta_1$  и  $\theta_2$  малы и ими в уравнениях (31), (32) можно пренебречь. Кроме того, в (32) функцию  $\theta_2$  можно вынести из-под знака интеграла, так как ошибка, допускаемая при этом, мала. Это следует из того, что вели-

чина упомянутой ошибки пропорциональна производной по времени функции  $\theta_2$ . В результате, система (31)–(35) примет следующую форму

$$-\frac{\partial \theta_1}{\partial x} = a(\theta_2 - \theta_1) + K_r; \quad (37)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial x} = -a(\theta_2 - \theta_1) - b\varphi(t)\theta_2 - K_r; \quad (38)$$

$$x = 0, \quad \theta_2 = 1; \quad (39)$$

$$x = 1, \quad \theta_1 = \theta_2 + \Delta\theta. \quad (40)$$

Решение этой системы можно представить в следующем виде:

$$\theta_1(t, x) = U_1(t, x) + K_r Y_1(t, x) + \Delta\theta Z_1(t, x), \quad (41)$$

$$\theta_2(t, x) = U_2(t, x) + K_r Y_2(t, x) + \Delta\theta Z_2(t, x), \quad (42)$$

Здесь функции  $U_1, U_2, Y_1, Y_2, Z_1, Z_2$  удовлетворяют системе, аналогичной системе (37), (40), и легко находятся аналитически:

$$U_1(t, x) = (\lambda_1 e^{\lambda_2 x} - \lambda_2 e^{\lambda_2 - \lambda_1(1-x)}) / (\lambda_1 e^{\lambda_2 - \lambda_1} - \lambda_2); \quad (43)$$

$$U_2(t, x) = (\lambda_1 e^{\lambda_2 - \lambda_1(1-x)} - \lambda_2 e^{\lambda_2 x}) / (\lambda_1 e^{\lambda_2 - \lambda_1} - \lambda_2); \quad (44)$$

$$Z_1(t, x) = ((a - \lambda_2) e^{-\lambda_1(1-x)} - (a - \lambda_1) e^{-\lambda_1 + \lambda_2 x}) / (\lambda_1 e^{\lambda_2 - \lambda_1} - \lambda_2); \quad (45)$$

$$Z_2(t, x) = a(e^{-\lambda_1(1-x)} - e^{-\lambda_1 + \lambda_2 x}) / (\lambda_1 e^{\lambda_2 - \lambda_1} - \lambda_2); \quad (46)$$

$$Y_1(t, x) = a^{-1} (1 - Z_1(t, x)); \quad (47)$$

$$Y_2(t, x) = -a^{-1} Z_2(t, x). \quad (48)$$

где  $\lambda_{1,2} = (a - \varpi) \pm \sqrt{\varpi^2 - a^2}$ ,  $\varpi = a + 0,5b\varphi(t)$ .

Подставляя найденные выражения в (41) и (42), получаем

$$\theta_1(t, x) = U_1(t, x) + \frac{K_r}{a} + \left( \Delta\theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_1(t, x); \quad (49)$$

$$\theta_2(t, x) = U_2(t, x) + \left( \Delta\theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_2(t, x). \quad (50)$$

Таким образом, формулы (49) и (50) определяют температурное поле в НКТ и затрубном пространстве, когда в циркуляционной системе наступает квазистационарный режим теплообмена.

В соответствии с (19) безразмерная температура стенки НКТ определяется выражением

$$\theta_c = \theta_1 + k_1(\theta_2 - \theta_1)/k_0. \quad (51)$$

### Квазистационарный режим теплообмена в скважине с учетом частичной теплоизоляции обсадной колонны

Пусть на расстоянии  $z_0$  ( $x_0$  — безразмерный аналог расстояния) от устья на стенку скважины нанесена теплоизоляция с коэффициентом

теплопроводности  $\lambda_i$  и толщиной  $\delta_i$ . Тогда коэффициент теплопередачи через стенку скважины будет определяться по формуле

$$k_2 = \begin{cases} k_2^{(1)}, & 0 \leq x < x_0, \\ k_2^{(2)}, & x_0 \leq x \leq 1, \end{cases} \quad (52)$$

где  $k_2^{(1)} = (\alpha_2^{-1} + \delta_k / \lambda_k + \delta_c / \lambda_c + \delta_i / \lambda_i)^{-1}$ ;  
 $k_2^{(2)} = (\alpha_2^{-1} + \delta_k / \lambda_k + \delta_c / \lambda_c)^{-1}$ .

Обозначим  $\theta_0$  безразмерную температуру в кольцевом пространстве, в сечении  $x = x_0$ . Кроме того, пусть  $\theta_2^{(1)}$ ,  $\theta_1^{(1)}$  — безразмерные температуры в кольцевом пространстве и в НКТ соответственно, в интервале от 0 до  $x_0$ , а  $\theta_2^{(2)}$ ,  $\theta_1^{(2)}$  — в интервале от  $x_0$  до 1. Система уравнений для функций  $\theta_i^{(j)}$  аналогична системе (37), (40), поэтому они могут быть найдены с помощью формул (41)–(48). В результате будем иметь:

$$\theta_1^{(2)}(t, x) = \theta_0 U_1^{(2)}(t, x) + \frac{K_r}{a} \left( \Delta\theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_1^{(2)}(t, x); \quad (53)$$

$$\theta_2^{(2)}(t, x) = \theta_0 U_2^{(2)}(t, x) + \left( \Delta\theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_2^{(2)}(t, x); \quad (54)$$

$$\theta_1^{(1)}(t, x) = U_1^{(1)}(t, x) + \frac{K_r}{a} \left( \Delta_0 \theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_1^{(1)}(t, x); \quad (55)$$

$$\theta_2^{(1)}(t, x) = U_2^{(1)}(t, x) + \left( \Delta_0 \theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_2^{(1)}(t, x). \quad (56)$$

Здесь

$$U_1^{(2)}(t, x) = (\lambda_1^{(2)} \exp(\lambda_2^{(2)}(x - x_0)) - \lambda_2^{(2)} \exp(\lambda_2^{(2)}(1 - x_0) - \lambda_1^{(2)}(1 - x))) D_2^{-1},$$

$$U_2^{(2)}(t, x) = (\lambda_1^{(2)} \exp(\lambda_2^{(2)}(1 - x_0) - \lambda_1^{(2)}(1 - x)) - \lambda_2^{(2)} \exp(\lambda_2^{(2)}(x - x_0))) D_2^{-1},$$

$$U_1^{(1)}(t, x) = (\lambda_1^{(1)} \exp(\lambda_2^{(1)} x) - \lambda_2^{(1)} \exp(\lambda_2^{(1)} x_0 - \lambda_1^{(1)}(x_0 - x))) D_1^{-1},$$

$$U_2^{(1)}(t, x) = (\lambda_1^{(1)} \exp(\lambda_2^{(1)} x_0 - \lambda_1^{(1)}(x_0 - x)) - \lambda_2^{(1)} \exp(\lambda_2^{(1)} x)) D_1^{-1},$$

$$Z_1^{(2)}(t, x) = ((a - \lambda_2^{(2)}) \exp(-\lambda_1^{(2)}(1 - x_0)) - (a - \lambda_1^{(2)}) \exp(-\lambda_1^{(2)}(1 - x_0) + \lambda_2^{(2)}(x - x_0))) D_2^{-1},$$

$$Z_2^{(2)}(t, x) = a(\exp(-\lambda_1^{(2)}(1 - x)) - \exp(-\lambda_1^{(2)}(1 - x_0) + \lambda_2^{(2)}(x - x_0))) D_2^{-1},$$

$$Z_1^{(1)}(t, x) = ((a - \lambda_2^{(1)}) \exp(-\lambda_1^{(1)}(x_0 - x)) - (a - \lambda_1^{(1)}) \exp(-\lambda_1^{(1)} x_0 + \lambda_2^{(1)} x)) D_1^{-1},$$

$$Z_2^{(1)}(t, x) = a(\exp(-\lambda_1^{(1)}(x_0 - x)) - \exp(-\lambda_1^{(1)} x_0 + \lambda_2^{(1)} x)) D_1^{-1},$$

$$D_1(t, x) = \lambda_1^{(1)} \exp((\lambda_2^{(1)} - \lambda_1^{(1)}) x_0) - \lambda_2^{(1)},$$

$$D_2(t, x) = \lambda_1^{(2)} \exp((\lambda_2^{(2)} - \lambda_1^{(2)})(1 - x_0)) - \lambda_2^{(2)},$$

$$\lambda_{1,2}^{(1,2)} = (a - \bar{\omega}^{(1,2)}) \pm \sqrt{(\bar{\omega}^{(1,2)})^2 - a^2},$$

$$\bar{\omega}^{(1,2)} = a + 0,5b^{(1,2)}\varphi^{(1,2)}(t),$$

величины  $b^{(1,2)}$ ,  $\varphi^{(1,2)}(t)$  определяются соответствующими соотношениями из (20), (36), в которых, вместо  $k_2$ , надо подставить выражение, найденное по формуле (52). Температура в затрубном пространстве и ее отклонение от температуры в НКТ, в сечении  $x = x_0$ , достаточно просто находятся в аналитической форме:

$$\theta_0(t) = \frac{U_2^{(1)}(t, x_0) + \left( \Delta\theta - \frac{K_r}{a} \right) Z_2^{(1)}(t, x_0) Z_1^{(2)}(t, x_0)}{1 + (1 - U_1^{(2)}(t, x_0)) Z_2^{(1)}(t, x_0)}; \quad (57)$$

Табл. 1. Значения исходных данных

| Величины  | Значение              |
|---|-----------------------|
| Внутренний радиус НКТ, $r_1$ , м                                      | 0,0205                |
| Толщина парафинового слоя, $\delta_p$ , м                             | 0,008                 |
| Наружный радиус НКТ, $\bar{r}_1$ , м                                  | 0,0255                |
| Внутренний радиус обсадной колонны, $r_2$ , м                         | 0,075                 |
| Наружный радиус обсадной колонны, $\bar{r}_2$ , м                     | 0,08                  |
| Коэффициент температуропроводности пород, $a_p$ , м <sup>2</sup> /с   | 13,3·10 <sup>-7</sup> |
| Глубина промывки, $h$ , м   | 1300                  |
| Теплоемкость теплоносителя, $c_p$ , кДж/(кг·°С)                       | 2,72                  |
| Массовый расход жидкости, $G$ , кг/ч                                  | 2000                  |
| Вязкость теплоносителя, $\mu_p$ , мПа·с                               | 10                    |
| Температура на входе в затрубное пространство, $t_0$ , С              | 80                    |
| Температура нейтрального слоя, $B$ , С                                | 10,5                  |
| Геометрический градиент, $\Gamma$ , С/м                               | 0,015                 |
| Температура плавления парафина, $t_p$ , С                             | 50                    |
| Коэффициент теплопроводности парафина, $\lambda_p$ , Вт/(м·К)         | 0,27                  |
| Коэффициент теплопроводности НКТ, $\lambda_r$ , Вт/(м·К)              | 74                    |
| Коэффициент теплопроводности пород, $\lambda_n$ , Вт/(м·К)            | 2,3                   |
| Коэффициент теплопроводности теплоносителя, $\lambda_f$ , Вт/(м·К)    | 0,116                 |
| Коэффициент теплопроводности обсадных труб, $\lambda_c$ , Вт/(м·К)    | 74                    |
| Коэффициент теплопроводности цементного камня, $\lambda_s$ , Вт/(м·К) | 1,3                   |
| Средняя по длине скважины толщина цементного камня, $\delta_c$ , м    | 0,01                  |
| Средняя по длине скважины толщина обсадных труб, $\delta_c$ , м       | 0,005                 |
| Плотность теплоносителя, $\rho_p$ , кг/м <sup>3</sup>                 | 860                   |
| Мощность нагревателя, кВт   | 0                     |



Табл. 2. Вычисляемые параметры задачи

| Параметр   | Значение |
|--|----------|
| Скорость теплоносителя затрубья, $v_2$ , м/ч                                     | 149      |
| Скорость теплоносителя в НКТ, $v_1$ , м/ч  | 4738     |
| Критерий Рейнольдса в затрубье, $Re_2$   | 70       |
| Критерий Рейнольдса в НКТ, $Re_1$  | 565      |
| Критерий Прандтля, $Pr$  | 1172     |
| Коэффициент теплоотдачи в НКТ, $\alpha_0$ , Вт/(м <sup>2</sup> К)                | 16,98    |
| Коэффициенты теплоотдачи в затрубье, $\alpha_1=\alpha_2$ , Вт/(м <sup>2</sup> К) | 8,9      |
| Коэффициент теплопередачи через НКТ, $k_1$ , Вт/(м <sup>2</sup> К)               | 4,97     |
| Коэффициент теплоотдачи от скважины, $k_2$ , Вт/(м <sup>2</sup> К)               | 8,61     |
| Время прохода теплоносителя по затрубью, $\tau_2$ , ч                            | 8,7      |
| Время прохода теплоносителя по НКТ, $\tau_1$ , ч                                 | 0,27     |
| Критерий Био, $Bi$   | 1,99     |

$$\Delta_0(t) = \theta_0(U_1^{(2)}(t, x_0) - 1) + \frac{K_r}{a} + \left(\Delta\theta - \frac{K_r}{a}\right)Z_1^{(2)}(t, x_0). \quad (58)$$

Зная температуру  $\theta_0$ , по формулам (53)–(56), (58) вычисляются температурные поля по всей длине скважины.

### Результаты вычислительных экспериментов

По полученным расчетным формулам проведена серия вычислительных экспериментов, в ходе которых планировалось получить ответы на следующие вопросы.

- Каков характер изменения температуры по глубине скважины в НКТ и затрубном пространстве в зависимости от различных условий промывки?

- Как повысить эффективность использования тепловых методов депарафинизации скважин?

В табл. 1 и 2 приведены значения исходных параметров для проведения вычислительного эксперимента, заимствованные из [1], и вычисляемые параметры задачи.

Из таблиц видно, что при расходе 2000 кг/ч время прохода жидкости через весь канал 9 ч. Таким образом, если циркуляция теплоносителя длится более 9 часов, а расход не менее 2000 кг/ч, то можно использовать формулы, полученные в предположении квазистационарного режима теплообмена. Естественно, что увеличение расхода приведет к уменьшению времени выхода на квазистационарный режим теплообмена и расширению временного диапазона правомочности использования полученных в настоящей работе формул.

Рис. 1 иллюстрирует поведение температуры в НКТ (кривая 3), на стенке НКТ (кривая 2) и в затрубном пространстве (кривая 1), в зависимости от расстояния до устья скважины и от времени. Рис. 1, а, соответствует 9,3 ч, а рис. 1, б, — 28 ч. Кривая 4 соответствует начальному геотермическому распределению температуры в остановленной скважине. Из рис. 1 видно, что формирование температурного поля в скважине в процессе ее промывки осуществляется до наступления квазистационарного режима теплообмена. В данном примере это время равно 9,3 ч. Дальнейший прогрев существенно не меняет характер поведения температуры. Так, в рассматриваемом примере отличие температуры в скважине через 28 ч промывки от температуры в момент наступления квазистационарного режима (9,3 ч) составляет всего 1–2°С. Таким образом, если к началу квазистационарного режима теплообмена температура в НКТ не достигла требуемой температуры (50°С — температуры плавления парафина), то дальнейшее увеличение времени

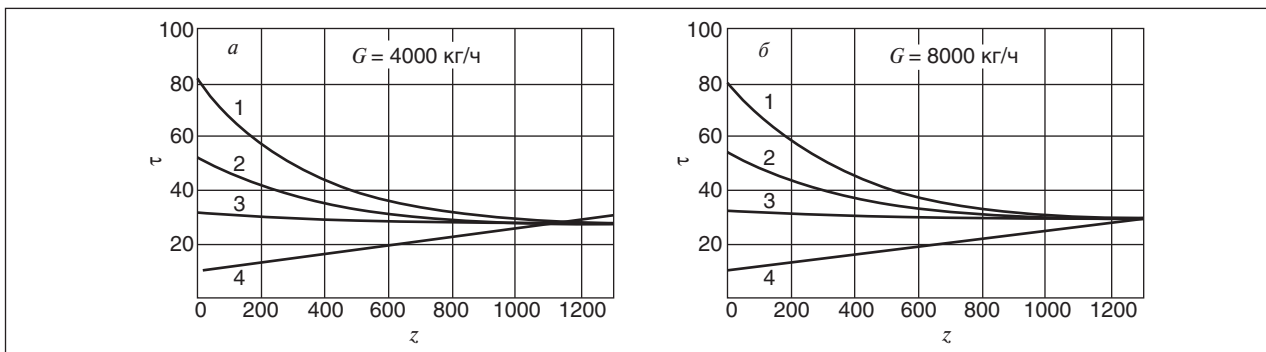


Рис. 1. Распределение температуры в циркуляционной системе по стволу скважины

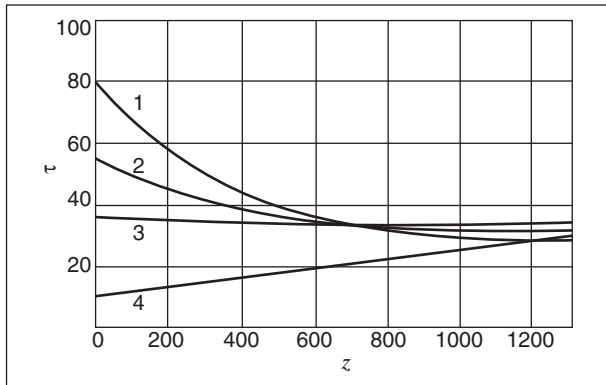


Рис. 2. Распределение температуры в циркуляционной системе с учетом нагрева теплоносителя на забое скважины: 1 — температура в затрубном пространстве; 2 — температура стенки НКТ; 3 — температура в НКТ; 4 — начальная температура

промывки нецелесообразно. Из рис. 1, а также видно, что за счет интенсивного теплообмена скважины с окружающими ее породами закачиваемая нагретая жидкость теряет тепло, что может привести к охлаждению забоя скважины. Для устранения этого нежелательного эффекта можно воспользоваться тремя способами: разместить в районе забоя (если это возможно) нагреватель, увеличить расход теплоносителя, частично изолировать стенку обсадной колонны. Рассмотрим влияние каждого фактора в отдельности. Пусть на забое скважины размещен нагреватель мощностью в 8 кВт. Рис. 2 показывает, как изменится в этом случае распределение температуры в скважине.

При сравнении температурного поля в скважине рис. 2 и 1, а, видно, что температура в НКТ, в среднем, изменилась на 5°C. Однако, несмотря на то что по сравнению с начальной температурой в скважине температура в НКТ увеличилась по всей ее длине, она не достигла требуемой

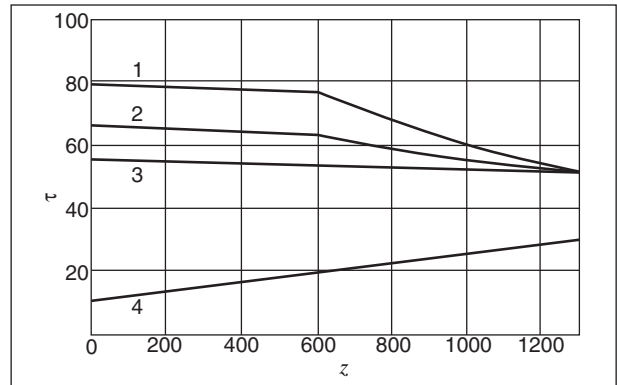


Рис. 4. Распределение температуры в циркуляционной системе с учетом нагрева теплоносителя на забое скважины: 1 — температура в затрубном пространстве; 2 — температура стенки НКТ; 3 — температура в НКТ; 4 — начальная температура

величины. Увеличение мощности нагревателя, естественно, повысит температуру в НКТ, но технически реализовать эту возможность сложно. Учитывая это и тот факт, что с увеличением расхода эффективность подогрева резко снижается, можно заключить, что использование нагревателя также нецелесообразно.

На рис. 3 показано распределение температуры по стволу скважины при различных расходах закачиваемого теплоносителя. Температурные кривые построены на момент времени 9,3 ч, как и при расходе 2000 кг/ч. Из рисунка видно, что увеличение расхода значительно снижает тепловые потери и увеличивает температуру в НКТ и на ее стенке. Так, при расходе 8000 кг/ч температура в НКТ по всей длине скважины превышает температуру плавления парафина. Кроме того, при таком расходе квазистационарный режим теплообмена наступает после 2,2 ч промывки. Табл. 3 иллюстрирует значения температур в скважине на момент времени 2,7 ч при

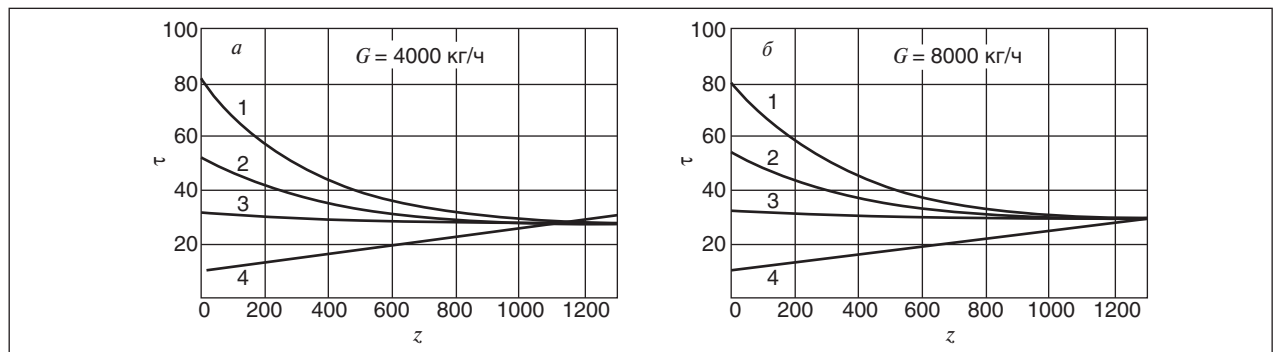


Рис. 3. Распределение температуры в скважине при различных расходах закачиваемого теплоносителя: 1 — температура в затрубном пространстве; 2 — температура стенки НКТ; 3 — температура в НКТ; 4 — начальная температура

Табл. 3. Значения температур в скважине через 2,7 ч ее промывки с расходом теплоносителя 8000 кг/ч

| Глубина, м | Температура в НКТ, °С | Температура в затрубье, °С | Температура стенки НКТ, °С |
|------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0          | 52                    | 80                         | 64                         |
| 100        | 52                    | 76                         | 63                         |
| 200        | 52                    | 73                         | 61                         |
| 300        | 52                    | 70                         |                            |
| 400        | 52                    | 67                         | 59                         |
| 500        | 51                    | 65                         | 57                         |
| 600        | 51                    | 62                         | 56                         |
| 700        | 51                    | 60                         | 55                         |
| 800        | 51                    | 58                         | 54                         |
| 900        | 51                    | 57                         | 54                         |
| 1000       | 51                    | 55                         | 53                         |
| 1100       | 51                    | 54                         | 52                         |
| 1200       | 51                    | 52                         | 52                         |
| 1300       | 51                    | 51                         | 51                         |

расходе 8000 кг/ч. Из нее видно, что уже через 2,7 ч промывки температура в НКТ и ее стенке

достигают температуры плавления парафина по всей длине скважины.

Аналогичного результата можно достигнуть и при меньшем расходе, если частично теплоизолировать обсадную колонну. На рис. 4 показано распределение температур в скважине при расходе 4000 кг/ч на момент 5,3 ч (время выхода на квазистационарный режим в этом случае 4,4 ч), если теплоизолировать обсадную колонну до 600 м при толщине теплоизоляции 0,02 м и коэффициенте теплопроводности 0,0043 Вт/(м·°С). Такие значения достигаются при использовании термоизоляционных труб с вакуумно-экранной теплоизоляцией [7].

Проведенный анализ показывает, что такие факторы, как расход теплоносителя и теплоизоляция обсадной колонны способны эффективно управлять температурным режимом в скважине при ее промывке. Следует подчеркнуть, что подбор расхода теплоносителя, степени теплоизоляции, времени прогрева осуществляется индивидуально для каждой скважины на основе вычислительных экспериментов.

#### Литература

1. Каменщиков Ф. А. Тепловая депарафинизация скважин, 2005. — 253 с.
2. Джафаров М. А. Обзор применяемых тепловых методов борьбы с АСПО в НГДУ «Альметьевнефть» // Материалы конференции АО «ТАТНЕФТЬ» по вопросам борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями при добыче нефти. Альметьевск, АО «Татнефть», 1999. — С. 48–53.
3. Пудовкин М. А., Саламатин А. Н., Чугунов В. А. Температурные процессы в действующих скважинах. — Казань: Изд-во Казанского университета, 1977. — 167 с.
4. Пудовкин М. А., Чугунов В. А., Саламатин А. Н. Задачи теплообмена в приложении к теории бурения скважин. — Казань, Изд-во Казанского университета, 1977. — 177 с.
5. Петухов Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении в трубах. — М.: Энергия, 1967. — 410 с.
6. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. — М.: Наука, 1971. — 288 с.
7. Кудинов В. И. Основы нефтегазопромыслового дела. — Москва-Ижевск, 2005. — 727 с.

### Вниманию специалистов!

Г. Д. Чукин

#### НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Предложено новое определение понятий «кислота» и «основание». Обсуждается единая природа неорганических и органических структур. Даны представления о кислотных и основных центрах и их размещении в структуре слоистых металлосиликатов, алюмосиликатных, цеолитных и алюмоникельмолибденовых гетерогенных катализаторах. С физико-химических позиций рассмотрены механизмы реакций расщепления углеводородов в реакциях крекинга, гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания, минуя карбоний-ионный механизм.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 112 с.

## Влияние расстояния между начальными участками горизонтальных стволов при их равномерном веерном размещении в центре фрагмента залежи круговой формы на производительность горизонтальных нефтяных скважин

З. С. Алиев, Б. Е. Сомов, С. С. Сейтжанов  
РГУ нефти и газа И. М. Губкина

При веерном расположении на круговом пласте горизонтальных скважин на их производительность существенно влияет расстояние от центра круга до входа ствола в продуктивный пласт. Степень влияния расстояния от центра круга до входа горизонтального ствола в пласт зависит от емкостных и фильтрационных свойств продуктивного пласта; величины создаваемых депрессий в скважинах; конструкции горизонтального участка; неоднородности пласта по толщине и площади; радиуса и угла сектора, дренируемого скважинами, и от полноты вскрытия сектора. Ранее нами в работе [1] была изучена производительность горизонтальных газовых скважин, вскрывающих круговой пласт с равномерным веерным расположением скважин, при одинаковых депрессиях на пласт в скважинах с различной степенью вскрытия сектора. В названной работе расстояние от центра круга до входа горизонтальных стволов в газоносный пласт было принято  $R = 100$  м. Это означает, что расстояние между двумя диаметрально противоположными стволами  $2R = 200$  м. Для числа скважин  $n = 4, 8, 12$  и  $16$  единиц, равномерно размещенных по кругу, расстояния между входами в пласт горизонтальных соседних скважин составляют при:  $n_{\text{СКВ}} = 4, x_4 = 2\pi R/4 = 141,4$  м,  $n_{\text{СКВ}} = 8, x_8 = 76,5$  м,  $n_{\text{СКВ}} = 12, x_{12} = 51,8$  м и  $n_{\text{СКВ}} = 16, x_{16} = 39$  м. Из приведенных величин  $x$ , т. е. расстояний между входами горизонтальных стволов в газоносный пласт, следует, что взаимодействие горизонтальных скважин при сравнительно больших числах стволов, равномерно расположенных по вееру, может оказаться более существенным, чем расстояние между диаметрально противоположными стволами.

Решение задачи о влиянии взаимодействия горизонтальных скважин с равномерным веерным расположением в круговом пласте с одинаковыми и различными длинами горизонтальных участков и депрессией на пласт на их производительность может быть получено только численным методом путем геолого-математического

моделирования фрагмента газовых и нефтяных месторождений. Выше было отмечено, что к настоящему времени в точной постановке влияние веерного размещения горизонтальных газовых скважин было изучено для залежей с различными емкостными и фильтрационными свойствами и длинами горизонтальных стволов при идентичных во всех скважинах депрессиях на пласт. При этом были рассмотрены залежь круговой формы с различными радиусами и числами горизонтальных скважин. Это условие позволяет изучить влияние угла сектора круга, дренируемого горизонтальной скважиной, на производительность таких скважин.

Теоретической основой нестационарной фильтрации многофазной смеси к группе горизонтальных скважин с веерным расположением на одном ярусе кругового неоднородного пласта, учитывающей влияние гравитационных и капиллярных сил, изменение свойств пористой среды и насыщающих ее флюидов от давления, выпадения конденсата в пласте, в особенности в призабойной зоне в результате создания депрессии на пласт и истощения залежи в процессе разработки, дегазации нефти при забойном давлении ниже давления насыщения нефти газом, возможности подъема газовой фазы и газонефтяного контактов при освоении нефтяных и газонефтяных месторождений; изменение давления по длине горизонтального участка ствола, загрязнения призабойной зоны промысловой жидкостью при вскрытии пласта; изменения насыщения призабойной зоны выпавшем конденсатом, газом дегазации и обводнением скважин и изменения фазовых проницаемостей в результате изменения насыщенности фазами призабойной зоны и т. д. является система уравнений, имеющих в общей форме вид:

$$\operatorname{div} \left[ k' \sum \frac{k_{\alpha} \rho_{\alpha} l_{\alpha}^k}{\mu_{\alpha}} (\operatorname{grad} P_{\alpha} - \rho_{\alpha} g \cdot \operatorname{grad} \bar{Z}) \right] - m' \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum m_{\alpha} \rho_{\alpha} l_{\alpha}^k S_{\alpha} \right] - \sum Q_{\alpha}^k = 0, \quad (1)$$

где  $k$  — число компонентов,  $k = 1, 2, 3, \dots, k$ ;  $\alpha$  — число фаз. Если на рассматриваемом месторождении имеются газ, нефть и вода, то число фаз будет  $\alpha = 3$ .

Входящие в систему (1) параметры флюидов и пористой среды, как правило, зависят от давления и поэтому они могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &= \rho(P_\alpha), l_\alpha^k = l(P_\alpha), \mu_\alpha = \mu(P_\alpha), m_\alpha = m(P_\alpha), \\ k_1 &= k(S_1), k_2 = k(S_2, S_3), k_3 = k(S_3), \\ P_1 - P_2 &= P_{1,2}^c(S_1), P_2 - P_3 = P_{2,3}^c(S_3). \end{aligned} \quad (2)$$

В системе (1)  $k'$  и  $m'$  — соответственно проницаемость и пористость пласта в точке с координатами  $x, y, z$ . Величины  $P_\alpha, \rho_\alpha, k_\alpha, \mu_\alpha, S_\alpha$  и  $l_\alpha$  — соответственно: давление, плотность, относительная фазовая проницаемость, вязкость, насыщенность и доля  $k$ -го компонента в  $\alpha$ -й фазе. Для решение системы (1) необходимы дополнительные соотношения, принимаемые в виде

$$\sum_k l_\alpha^k = 1, \sum_\alpha S_\alpha = 1, P_\alpha - P_\beta = P_{\alpha\beta}^c(S_\alpha). \quad (3)$$

Производительность источника (стока)  $k$ -го компонента, моделирующего скважину в системе определяется равенством

$$Q^k = \Sigma Q_\alpha^k. \quad (4)$$

При решении этой системы изменение пористости  $m$  от давления принимается в виде, наиболее объективно отражающем характер ее изменения:

$$m_\alpha = m_{ат} + \beta_c(P_\alpha - P_{ат}), \quad (5)$$

где  $m_\alpha$  — пористость, зависящая от давления;  $\beta_c$  — коэффициент сжимаемости пласта;  $m_{ат}$  — пористость при атмосферном давлении  $P_{ат}$ ;  $P_\alpha$  — давление  $\alpha$ -й фазы. Фазовые проницаемости для газа, нефти и воды  $k_1, k_2$  и  $k_3$  согласно [3] принимаются в виде зависимостей:

$$\begin{aligned} \bar{k}_B = k_3 &= \left[ k_{воиВ} \cdot 16 \cdot S_B^2 [S_B - S_{во}]^3 [1 - \Psi_B^B - S_{во}] \right] / \\ &/ \left\{ 2S_B^2 [2(1 - \Psi_B^B) - 3S_{во}] + 3S_B S_{во} [3S_{во} - 2(1 - \Psi_B^B)] + \right. \\ &\left. + S_{во} (1 - \Psi_B^B) [4(1 - \Psi_B^B) - 5S_{го}] \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \bar{k}_Г = k_1 &= \left[ k_{гоиГ} \cdot 16 \cdot S_Г^2 [S_Г - S_{го}]^3 [1 - \Psi_Г^Г - S_{го}] \right] / \\ &/ \left\{ 2S_Г^2 [2(1 - \Psi_Г^Г) - 3S_{го}] + 3S_Г S_{го} [3S_{го} - 2(1 - \Psi_Г^Г)] + \right. \\ &\left. + S_{го} (1 - \Psi_Г^Г) [4(1 - \Psi_Г^Г) - 5S_{го}] \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\bar{k}_H = \frac{k_{ноиВ} x_1 x_2}{k_{ноиГ} k_{ноиГ} y^2 z^2},$$

$$x_1 = k_{ноиВ} \cdot 16 \cdot S_H^2 [S_H - S_{ноВ}]^3 [1 - \Psi_B^H - S_{ноВ}], \quad (8)$$

$$\begin{aligned} y &= 2S_H^2 [2(1 - \Psi_B^H) - 3S_{ноВ}] + \\ &+ 3S_H S_{ноВ} [3S_{ноВ} - 2(1 - \Psi_B^H)] + \\ &+ S_{ноВ} (1 - \Psi_B^H) [4(1 - \Psi_B^H) - 5S_{ноВ}], \end{aligned} \quad (9)$$

$$x_2 = k_{ноиГ} \cdot 16 \cdot S_Ж^2 [S_Ж - S_{ноГ}]^3 [1 - \Psi_Г^H - S_{ноГ}], \quad (10)$$

$$\begin{aligned} y &= 2S_Ж^2 [2(1 - \Psi_Г^H) - 3S_{ноГ}] + \\ &+ 3S_Ж S_{ноГ} [3S_{ноГ} - 2(1 - \Psi_Г^H)] + \\ &+ S_{ноГ} (1 - \Psi_Г^H) [4(1 - \Psi_Г^H) - 5S_{ноГ}], \end{aligned} \quad (11)$$

$$S_Ж = 1 - S_Г; S_H = 1 - S_B.$$

$\bar{k}_Г, \bar{k}_B, \bar{k}_H$  — относительные фазовые проницаемости пористой среды по газу, воде и нефти;  $k_{гоиВ}, k_{воиГ}, k_{ноиВ}$  и  $k_{ноиГ}$  — относительные газо-, водо- и нефтепроницаемости при пороге подвижности воды, нефти и газа соответственно;  $S_B, S_H, S_Ж$  и  $S_Г$  — насыщенности пласта водой, нефтью, жидкостью и газом;  $S_{ноГ}, S_{ноВ}$  — остаточная насыщенность нефтью и водой в системе газ—жидкость и нефть—вода;  $S_{но}, S_{во}, S_{го}$  — остаточные водонефтегазонасыщенности в пористой среде;  $\Psi_B^H, \Psi_B^B, \Psi_Г^H, \Psi_Г^Г$  — условные границы, в пределах которых фазовые проницаемости приняты постоянными.  $P_{\alpha\beta}^c$  — капиллярное давление между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $Z$  — глубина залегания пласта;

Решение системы (1) при соответствующих граничных и начальных условиях методом разностной факторизации приведено в работах [1], [2] и др.

### Создание моделей фрагментов круговой формы залежи, вскрытых горизонтальными скважинами, с равномерным веерным их расположением

В реальных условиях для бурения горизонтальных скважин из платформ с веерным расположением и образующих зоны дренирования в виде круга требуется научно обоснованное удаление входов в продуктивный пласт горизонтальных стволов, практически исключая их взаимодействие. При этом взаимодействие скважин обуславливается двумя причинами:

- числом скважин, вскрывающих фрагмент залежи, который при дренировании образует зону в виде круга, если все скважины имеют одинаковую конструкцию и режим эксплуатации;

- расстояниями между входами в пласт этих скважин. Как видно из рис. 1, расстоянием, связанным входами в пласт горизонтальных стволов, в определенной степени и предопределяется расстояние между соседними скважина-

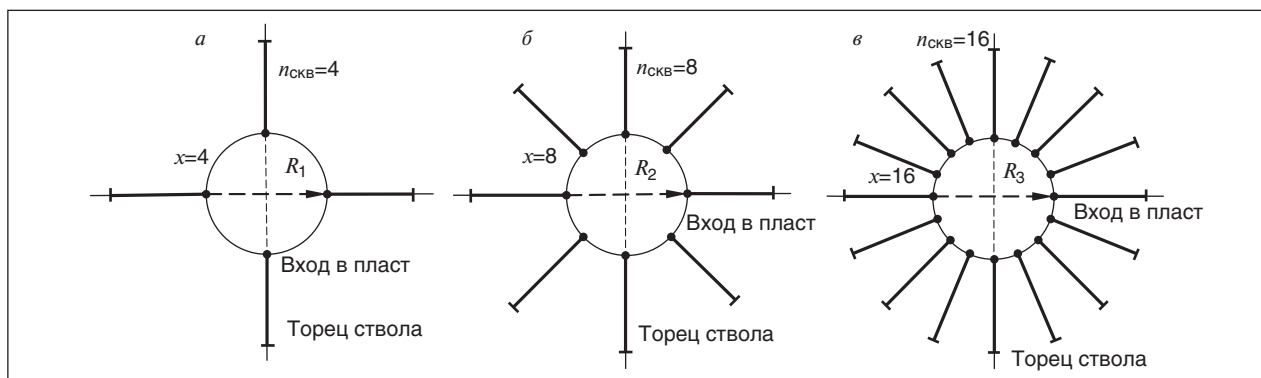


Рис. 1. Схема равномерно веерного размещения горизонтальных скважин в фрагменте залежи круговой формы с различными расстояниями от ее центра до входа в пласт начального участка горизонтальных стволов

ми. Это расстояние уменьшается с увеличением числа скважин.

Для определения влияния взаимодействия горизонтальных скважин в зависимости от входа горизонтального ствола в пласт созданы 3 модели фрагмента залежи круговой формы, вскрытые 8 скважинами. Размеры ячеек этих моделей приняты по координатам  $x$  и  $y$ .

$$\Delta X = 50; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{16} \Delta X = 3050 \text{ м};$$

$$\Delta Y = 50; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{16} \Delta Y = 3050 \text{ м};$$

$$\Delta Z = 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8 \text{ и } 8 \text{ м}$$

$$\sum_1^7 \Delta Z = 56 \text{ м.}$$

Общее число ячеек  $n = 16 \cdot 16 \cdot 7 = 1792$ .

Во второй модели изменен только размер первой ячейки и вместо  $\Delta X_1 = 50$  м и  $\Delta Y_1 = 50$  м приняты  $\Delta X_1 = 100$  м и  $\Delta Y_1 = 100$  м, а остальные ячейки и их числа сохранены как, в первой модели, т. е.

$$\Delta X = 100; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{16} \Delta X = 3100 \text{ м};$$

$$\Delta Y = 100; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{16} \Delta Y = 3100 \text{ м};$$

$$\Delta Z = 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8 \text{ и } 8 \text{ м}$$

$$\sum_1^7 \Delta Z = 56 \text{ м.}$$

Общее число ячеек  $n = 16 \cdot 16 \cdot 7 = 1792$ .

В третьей модели размеры ячеек по координатам  $x$  и  $y$  приняты:

$$\Delta X = 100; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{15} \Delta X = 3000 \text{ м};$$

$$\Delta Y = 100; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200$$

$$\sum_1^{15} \Delta Y = 3000 \text{ м};$$

$$\Delta Z = 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8 \text{ и } 8 \text{ м}$$

$$\sum_1^7 \Delta Z = 56 \text{ м.}$$

При всех моделях параметры фрагмента приняты идентичными. В частности, проницаемость фрагмента  $k = 50$  мД, параметр анизотропии принят  $\sqrt{k_v}/10k_r = 0,3162$  единиц, а скин-эффект  $S_R = 15$  единиц. На перечисленных выше моделях расстояние между двумя диаметрально противоположными стволами составляет:  $2R_1 = 50$  м,  $2R_2 = 100$  м и  $2R_3 = 200$  м. Величины  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  означают, что вход горизонтального ствола в пласт происходит от центра ячеек с размерами по координатам  $\Delta X$  и  $\Delta Y$  равными 50, 100 и 200 м. Схематично расстояние между входами горизонтальных стволов по диаметру в пределах первых ячеек показано на рис 2.

Как видно из рис. 2, горизонтальные скважины с числом  $n = 8$ , равномерно веерным рас-

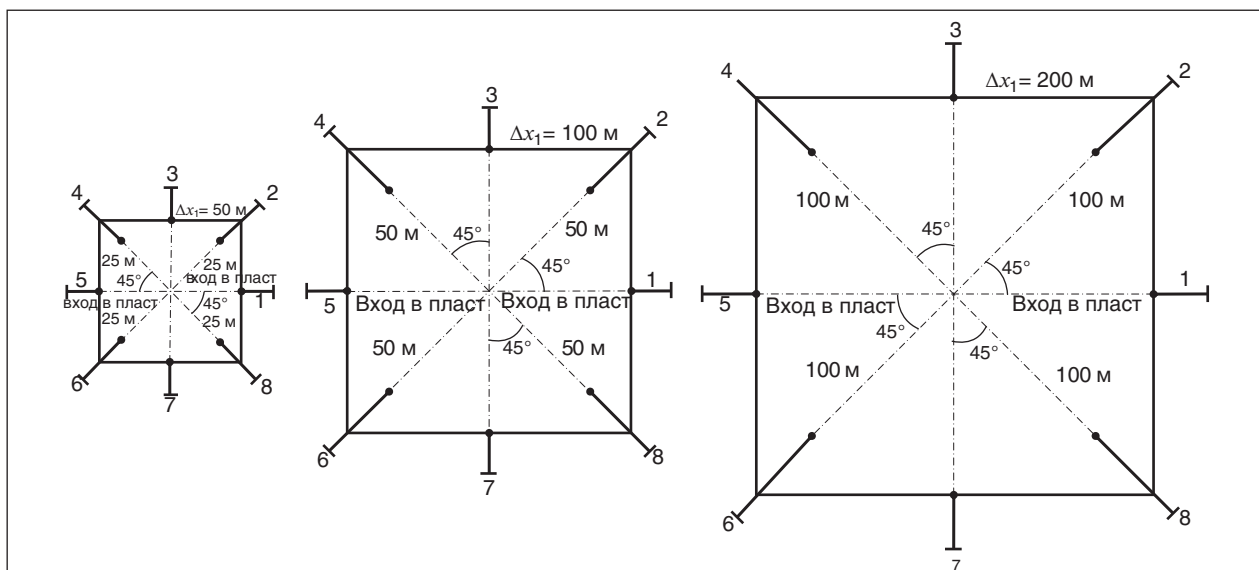


Рис. 2. Схема входа в продуктивный пласт ( $n = 8$  горизонтальных стволов), использованная для определения влияния расстояния между входами на производительность скважин

положением входят в пласт на расстоянии  $R_1 = 25$  м от центра кругового фрагмента;  $R_2 = 50$  м и  $R_3 = 100$  м. Угол сектора между стволами составляет  $\alpha = 45^\circ$ .

Исходные данные и результаты математических экспериментов по принятым моделям приведены в таблице.

**Анализ результатов математических экспериментов, полученных при изучении влияния расстояния между начальными участками горизонтальных скважин на их производительность**

Выше было подчеркнуто, что на производительность горизонтальных скважин существенно

**Исходные данные, использованные при проведении математических экспериментов и основные результаты полученные при изучении влияния расстояния от центра фрагмента нефтяной залежи круговой формы до входов начальных участков горизонтальных стволов в продуктивный пласт на производительность горизонтальных скважин**

| Шифр вариантов                  | Толщины пропластков $h_p$ , м | Проницаемость пропластков $k_p$ , мД | Радиус контура газоносности $R$ , м. | Угол между соседними скважинами $\alpha$ , град. | Параметр анизотропии | Скин эффект $S_k$ | Длина горизонтального ствола $L_r$ , м | Депрессия на пласт по скважине, $\Delta P_p$ , атм | Дебит скважины $Q_s$ , м <sup>3</sup> /сут | Относительное вскрытие пласта сектора | Номинальные дебиты скважин |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|----------------------|-------------------|--|--|--|---------------------------------------|----------------------------|
| $V1k\alpha S_R \Delta PR_1 L_1$ | 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8;       | 50                                   | 3000                                 | $45^\circ$                                       | 0,3162               | 15                | 3000                                   | 21,85  | 682,9                                      | 1,000                                 | 1,000                      |
| $V1k\alpha S_R \Delta PR_1 L_2$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 2200                                   | «  | 472,4                                      | 0,733                                 | 0,691                      |
| $V1k\alpha S_R \Delta PR_1 L_3$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 1400                                   | «  | 258,2                                      | 0,467                                 | 0,378                      |
| $V1k\alpha S_R \Delta PR_1 L_4$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 800                                    | «  | 138,5                                      | 0,267                                 | 0,203                      |
| $V2k\alpha S_R \Delta PR_2 L_1$ | 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8;       | 50                                   | 3000                                 | $45^\circ$                                       | 0,3162               | 15                | 3000                                   | 21,85  | 688  | 1,000                                 | 1,000                      |
| $V2k\alpha S_R \Delta PR_2 L_2$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 2200                                   | «  | 488  | 0,733                                 | 0,709                      |
| $V2k\alpha S_R \Delta PR_2 L_3$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 1400                                   | «  | 271,2                                      | 0,467                                 | 0,394                      |
| $V2k\alpha S_R \Delta PR_2 L_4$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 800                                    | «  | 147,5                                      | 0,267                                 | 0,214                      |
| $V3k\alpha S_R \Delta PR_3 L_1$ | 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8; 8;       | 50                                   | 3000                                 | $45^\circ$                                       | 0,3162               | 15                | 3000                                   | 21,76  | 696  | 1,000                                 | 1,000                      |
| $V3k\alpha S_R \Delta PR_3 L_2$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 2200                                   | «  | 502  | 0,733                                 | 0,721                      |
| $V3k\alpha S_R \Delta PR_3 L_3$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 1400                                   | «  | 289  | 0,467                                 | 0,415                      |
| $V3k\alpha S_R \Delta PR_3 L_4$ | «                             | «                                    | «                                    | «  | «                    | «                 | 800                                    | «  | 153,7                                      | 0,267                                 | 0,221                      |

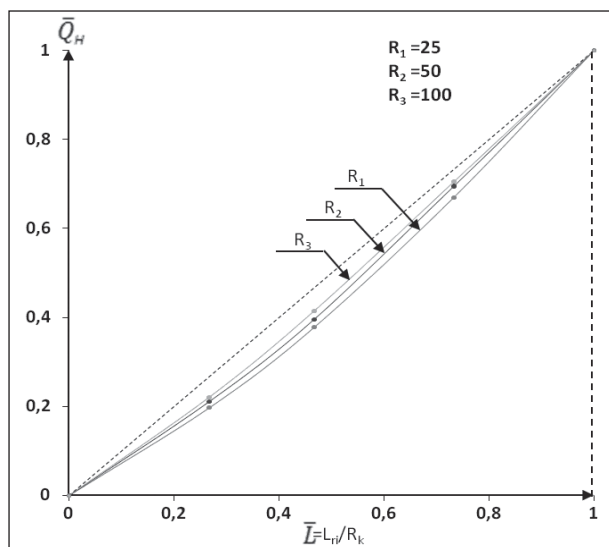


Рис. 3. Изменение относительных дебитов горизонтальных скважин при различных расстояниях  $R_i$  от центра фрагмента залежи круговой формы до входа в пласт горизонтального ствола: 1 —  $R_1=25$  м, 2 —  $R_2=50$  м, 3 —  $R_3=100$  м

влияет их взаимодействие при равномерном веерном расположении горизонтальных стволов в круговом пласте. Такое расположение горизонтальных скважин, как правило, имеет место при освоении шельфовых месторождений нефти и газа с использованием платформ, как это предусмотрено в проекте разработки Штокмановского месторождения или на материковых месторождениях Оренбургское, Ушаковское и на Кушевском ПХГ. При этом число скважин колеблется от 4 до 16 единиц. Так, например, по пласту Ю<sub>0</sub> и Ю<sub>1</sub> Штокмановского месторождения число равномерно расположенных по вееру горизонтальных скважин составляет  $n = 8$  и  $n = 16$  единиц соответственно. С учетом того, что

число скважин с веерным расположением до  $n = 8$  на практике встречается часто, в данной работе математические эксперименты были выполнены для  $n = 8$  скважин. Авторы работы считают, что взаимодействие скважин зависит не только от их числа, но и от емкостных и фильтрационных свойств вскрываемых пластов, от полноты вскрытия сектора горизонтальным стволом и от создаваемых депрессии на пласт в этих скважинах.

В данном случае, как было отмечено ранее, проницаемость пласта  $k = 50$  мД и депрессии создаваемые в скважинах приняты одинаковыми.

На рис. 3 показаны изменения относительных дебитов горизонтальных скважин с равномерным веерным размещением при числе  $n = 8$  т. е. углом сектора  $\alpha = 45^\circ$  дренируемых горизонтальными стволами; постоянной депрессии на пласт, но при различных длинах стволов и входа их в продуктивный пласт на расстоянии от центра фрагмента круглой формы  $R_1 = 25$  м,  $R_2 = 50$  м и  $R_3 = 100$  м.

Из полученных результатов следует, что при принятых в данной работе исходных данных изменения расстояния от центра круговой формы залежи до начала вскрытия горизонтальным стволом продуктивного пласта в пределах  $25 \text{ м} \leq R_i \leq 100 \text{ м}$  и эксплуатации скважин в течение  $t = 110$  дней их производительность весьма незначительно зависит от величины  $R_i$ . В таблице приведены относительные производительности горизонтальных скважин с углом сектора  $\alpha = 45^\circ$  и радиусом  $R_{\text{к,сек}} = 3000$  м. Из характера изменения этих дебитов при различных расстояниях от центра круговой залежи до входа в пласт горизонтального ствола следует, что полученные дебиты очень близки и отличаются только на несколько процентов.

#### Литература

1. Алиев З. С., Сомов Б. Е., Ребриков А. А. и др. Возможности оценки дебита горизонтальной газовой скважины при неполном вскрытии фрагмента залежи, имеющий форму сектора. — М.: Изд. ООО «ВНИИГАЗ», 2009.
2. Алиев З. С., Сомов Б. Е., Бондаренко В. В. и др. Определение производительности горизонтальной скважины, вкрывшей фрагмент нефтяной залежи имеющий форму сектора. Методическое пособие. — М.: Нефть и газ, 2009.
3. Басниев К. С., Алиев З. С., Черных В. В. Методы расчетов дебитов горизонтальных, наклонных и многоствольных газовых скважин // Обз. информация. Сер. Бурение газовых и газоконденсатных скважин. — М.: ИРЦ ОАО «Газпром», 1999.
4. Борисов Ю. П., Пилатовский В. П., Табаков В. П. Разработка нефтяных месторождений горизонтальными и многозабойными скважинами. — М.: Недра, 1964.
5. Меркулов В. П. Расчет притока жидкости к кусту скважин с горизонтальными забоями // Труды Куйбышевского НИИ нефтяной промышленности. — 1960. — т. 2.
6. Алиев З. С. и др. Определение дебитов горизонтальных нефтяных скважин с веерным расположением в центре круговой залежи, неполностью вскрывших фрагмент в виде сектора и эксплуатируемых с различными депрессиями на пласт. — А.: Нефть и газ, 2009.