

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№5⁽⁸²⁾ 2012

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

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

ЭКОЛОГИЯ

С. А. Гуткович, А. А. Миронов, М. Г. Михаленко

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ПАРОВ БЕНЗИНА
С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО АДсорбЕНТА 3

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

О. Р. Абдурахмонов, З. С. Салимов,
Ш. М. Сайдахмедов, Х. Х. Кобилов

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕГОНКИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ОТПАРИВАЮЩИХ АГЕНТОВ 8

ИССЛЕДОВАНИЯ

О. Н. Каратун, Н. Б. Капизова

ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ИЗ РИФОРМАТА СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ 12

Льву Хоай Фьонг, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова,
А. М. Безгина, А. Л. Черемискин

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ И УЛЬТРАЗВУКА
НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕЙ
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА 14

В. А. Логинов, Д. А. Мирошниченко,
Ф. Г. Жагфаров, А. Л. Лapidус

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА—ТРОПША
В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РАБОТЫ 19

А. П. Семенов, А. С. Викторов, А. Б. Берберов,
А. С. Волков, В. А. Винокуров

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ
ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
С ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ 24

К. Есмаили, Р. М. Кунусова, Н. А. Гайдай

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНЕСЁННЫХ ОКСИДНО-ХРОМОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА
В ПРИСУТСТВИИ CO₂ ВВЕДЕНИЕМ ОКСИДОВ МАРГАНЦА,
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ 33

Ф. М. Латыпова, Н. К. Ляпина, М. А. Парфенова

ГИДРИРОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ТИОФЕНОВ
СИСТЕМОЙ ZN-CF₃COOH 36

В. М. Капустин, Д. Ю. Махин

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ВОСКОВ 39

Г. П. Каюкова, И. М. Абдрафикова,
И. Р. Сахибгареев, И. П. Косачев, Г. В. Романов

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА МИНЕРАЛОВ
НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ 43

ОБОРУДОВАНИЕ

Т. Р. Змызгова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ НЕФТЕГАЗОВОГО
ОБОРУДОВАНИЯ ПО ПОКАЗАНИЯМ
ДАТЧИКОВ ДЕФОРМАЦИЙ ИНТЕГРАЛЬНОГО ТИПА 49

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

В. В. Дмитрук, А. А. Сингуров, А. В. Кононов

ТЕХНОЛОГИИ ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ, ПРОВОДИМЫХ
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ООО «ГАЗПРОМ ДОБЫЧА НОЯБРЬСК» 55

И. О. Орлова, Е. Н. Даценко, Г. Т. Вартумян, С. С. Мельник

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕКУЩИХ ДЕБИТОВ,
НАКОПЛЕННОЙ ДОБЫЧИ И ИЗВЛЕКАЕМЫХ
ЗАПАСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 59

Р. В. Чернов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УСТЬЕВОГО ДИСПЕРГАТОРА
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ,
ЗАКАЧИВАЕМОЙ В НАГНЕТАТЕЛЬНУЮ СКВАЖИНУ 62

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№5⁽⁸²⁾ 2012

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

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

ISSN 1815-2600

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

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

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

Очистка газовых выбросов от паров бензина с применением полимерного адсорбента

С. А. Гуткович, А. А. Миронов, М. Г. Михаленко
ЗАО «Биохимпласт», г. Дзержинск,

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева

Рассмотрены особенности протекания процесса адсорбции паров бензина с использованием в качестве адсорбента модифицированного поливинилхлорида.

Ключевые слова: бензин, адсорбция, поливинилхлорид.

Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности являются мощными источниками общего загрязнения окружающей среды.

В настоящее время каждый нефтеперерабатывающий завод выбрасывает в атмосферу до 50 тыс. т углеводородов (серьезные потери ценного энергоносителя), которые загрязняют окружающую среду, пагубно воздействуют на здоровье обслуживающего персонала, жителей близлежащих домов (особенно детей). Поэтому сокращение выбросов углеводородов в атмосферу является важной социальной и экономической задачей.

Сокращение выбросов углеводородов возможно за счет уменьшения их концентрации в газовых потоках путем установки экранов в резервуарах хранения или за счет улавливания и рекуперации углеводородов из газовых потоков. По типу конструкции резервуары с экранированием жидкого зеркала нефтепродуктов можно подразделить на резервуары со стационарной крышей и установленными внутри экранами (понтонными) и резервуары с плавающими крышами. По зарубежным данным [1], установка понтонов позволяет снизить выбросы углеводородов на 75%. Особенности отечественного резервуаростроения, в том числе качество уплотнений, не позволяют достигнуть данных показателей.

По данным работы [2], резервуары с плавающей крышей позволяют уменьшить потери от испарений более чем на 60%. Но и плавающие крыши не могут полностью исключить потери углеводородов из-за неполной герметичности уплотняющих затворов, также как и попадание в резервуар пыли и влаги. Сложности эксплуатации дренажных систем плавающих крыш, связанные с особенностями их конструкции, могут стать причиной повреждения и даже затопления.

Для улавливания выделяющихся из резервуаров паров применяют способы, основанные

на абсорбционном, адсорбционном и компрессионном принципах.

Адсорбционный метод применяют главным образом в тех случаях, когда концентрация поглощаемого вещества в исходной газовой смеси достаточна велика. В качестве адсорбента паров углеводородов используют керосин или дизельное топливо. Данный способ рекуперации обладает рядом недостатков, к числу которых относятся сложность разделения абсорбата и адсорбента, дополнительные затраты энергии, связанные с подводом тепла для проведения десорбции, а также значительный унос адсорбента с инертным газом при проведении процесса абсорбции.

Другой известный способ улавливания паров — адсорбцию — применяют в тех случаях, когда концентрация поглощаемого вещества незначительна. В качестве сорбента применяют активированные угли и полимеры.

Использование активированных углей в качестве адсорбента нашло широкое применение в процессах адсорбции органических соединений. Однако процесс адсорбции на активированном угле сопровождается выделением тепла, что может привести к возгоранию адсорбента и повышению уровня требований к пожарной безопасности проводимых процессов адсорбции. Кроме того, в адсорбенте с течением времени накапливаются нежелательные примеси, приводящие к частичной потере адсорбционных способностей поглотителя. Проведение десорбции с использованием острого насыщенного или перегретого водяного пара и дальнейшей осушкой угля, а также его охлаждением делает данный процесс энергоемким.

В настоящее время одной из наиболее сложных и актуальных задач в нефтеперерабатывающей промышленности является создание установок улавливания вредных веществ, отличающихся как высоким уровнем эффективности и стабильности работы, так и небольшим сроком

окупаемости. Состав выбросов представляет собой смесь углеводородов (более 30–40 компонентов), различных по физико-химическим характеристикам и степени воздействия на окружающую среду и человека, которая определяется их предельно допустимыми концентрациями (ПДК) в воздухе. Наибольшие выбросы возникают при производстве, наливке и хранении бензинов. Основными компонентами, содержащимися в газовых выбросах бензина АИ-92 являются: смесь предельных углеводородов C_1 – C_5 (ПДК = 50 мг/м³) от 60 до 70%; C_6 – C_{10} (ПДК = 30 мг/м³) от 20–25%, остальное составляют преимущественно ароматические соединения: бензол (ПДК = 0,6 мг/м³), ксилол (ПДК = 0,2 мг/м³), этилбензол (ПДК = 0,04 мг/м³). При этом углеводороды C_1 – C_5 , составляющие основу газовых выбросов, имеют низкую температуру кипения от –40 до 36°C и высокое давление насыщенных паров. Из-за этого для улавливания более 95% углеводородов из газовых выбросов требуется применение значительного количества адсорбента и, соответственно, адсорберов большого объема, а также создание дорогостоящей системы конденсации со значительными энергозатратами для компремирования и захлаживания уловленных углеводородов.

Основные капитальные вложения и затраты на эксплуатацию установок определяются необходимостью рекуперации таких соединений, как пропан, бутаны, пентаны, которые практически безвредны (ПДК > 300 мг/м³) и легко рассеиваются в окружающей атмосфере.

Основные потери паров бензина на нефтеперерабатывающих предприятиях происходят от «больших дыханий» резервуаров со стационарной крышей. В процессе получения, хранения и отгрузки товарного бензина потребителю производится многократная его перекачка из резервуара в резервуар. При заполнении резервуара происходит вытеснение газа, насыщенного парами бензина, в атмосферу, что приводит к необратимым потерям продукта.

С целью количественной оценки потерь в действующем производстве проведены измерения концентрации углеводородов в газовых выбросах при заполнении резервуара объемом 5000 м³ при средней температуре окружающего воздуха ~16°C. Зависимость изменения концентрации углеводородов в газовых выбросах от времени заполнения резервуара объемом 5000 м³ приведена на рис. 1.

Анализ полученной зависимости показывает, что при заполнении резервуара в течение ~9 ч было вытеснено ~3500 м³ воздуха с концентра-

цией углеводородов от 60 до 500 мг/м³. При этом потери углеводородов при «большом дыхании» резервуара составили ~950–1000 кг.

Нами предлагается технология очистки газовых выбросов от углеводородов, заключающаяся в концентрировании газового потока до величин, позволяющих осуществлять конденсацию углеводородов без использования сложной дорогостоящей аппаратуры.

С этой целью газовый поток, содержащий углеводороды, пропускают через стационарный слой специального адсорбента на основе поливинилхлорида (ПВХ). Основные преимущества адсорбента на основе ПВХ перед активированным углем: 1) негорючесть; 2) адсорбция происходит практически без выделения тепла и повышения температуры; 3) отсутствует разрушение зерен адсорбента в процессе эксплуатации. При этом адсорбент устойчив к действию кислот и щелочей. Технология позволяет проводить процесс при температуре окружающей среды: десорбция происходит под неглубоким (не ниже 0,2 атм.) вакуумом без применения водяного пара.

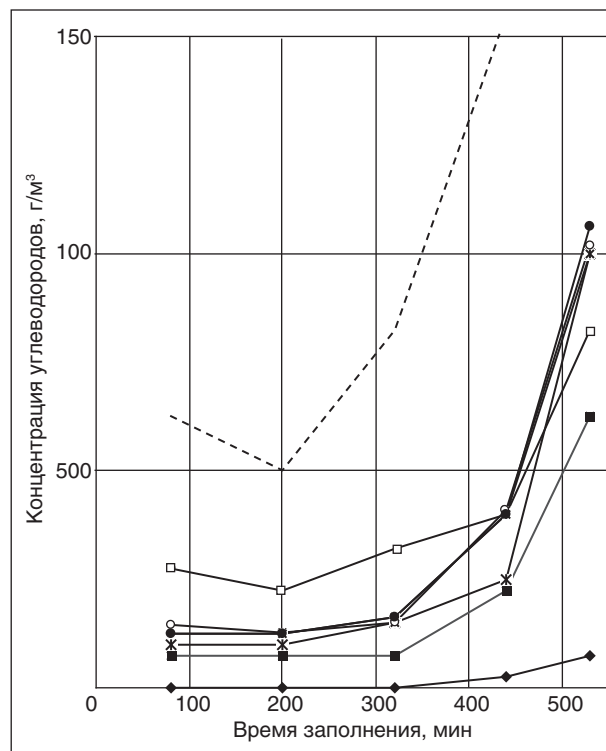


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации углеводородов в газовых выбросах от времени заполнения резервуара объемом 5000 м³:
 ◆ — этан; ■ — пропан; × — изопентан;
 ● — n-пентан; ○ — n-бутан; □ — гексан;
 штриховая линия — сумма

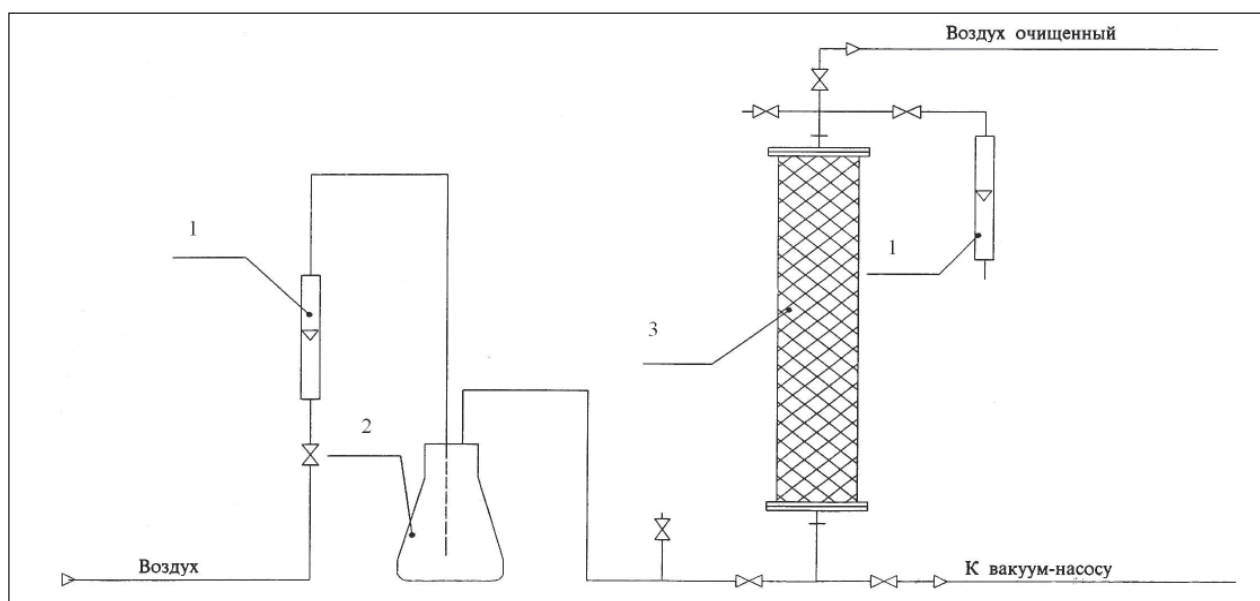


Рис. 2. Схема лабораторной установки для определения условий адсорбционной очистки газовых выбросов от углеводородов: 1 — ротаметр; 2 — колба; 3 — адсорбер

Технология используется в течение 15–20 лет на двух крупных предприятиях России для рекуперации винилхлорида без замены адсорбента. В результате многолетней эксплуатации установлено, что себестоимость возвращаемого винилхлорида из газовой смеси в производственный цикл с использованием данной технологии в 2–3 раза ниже себестоимости получения винилхлорида как товарного продукта. Капитальные вложения в создание таких установок незначительны и имеют небольшой срок окупаемости.

Опытные работы по определению условий адсорбционной очистки от углеводородов при испарении неэтилированного бензина марки А-76 проводились на лабораторной установке (рис. 2). Азот, насыщенный парами углеводородов, подавали на очистку в адсорбер, представляющий собой колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 0,036 м, заполненную адсорбентом. В процессе эксперимента измерялся расход азота, а также содержание паров в смеси с азотом хроматографическим методом до и после адсорбера. Расход азота регулировали ротаметром. Для насыщения парами бензина азот пропускать через колбу, содержащую исследуемое вещество в жидком виде. Расход абгазов изменяли в диапазоне 20–40 л/ч, а объемную долю паров — в пределах 3–15%.

Эффективность извлечения паров углеводородов определяли из соотношения

$$\varepsilon \approx 1 - \frac{C_k}{C_n},$$

где C_n , C_k — начальная и конечная (после адсорбера) концентрация исследуемого продукта в газовой смеси, соответственно.

На рис. 3 представлена зависимость эффективности улавливания от степени концентрирования входящего потока

$$\alpha = \frac{Q \cdot \tau}{V_c},$$

где Q — расход паровоздушной смеси, подаваемый на адсорбцию, л/час; τ — время адсорбции, мин; $V_c = V_n - V_n$ — свободный объем колонки, л; V_n — полный объем колонки, л; V_n — объем, занимаемый адсорбентом, л.

Анализ полученной зависимости показывает, что для обеспечения эффективности улавливания углеводородов не менее 90% необходима степень концентрирования газовой смеси не более 4.

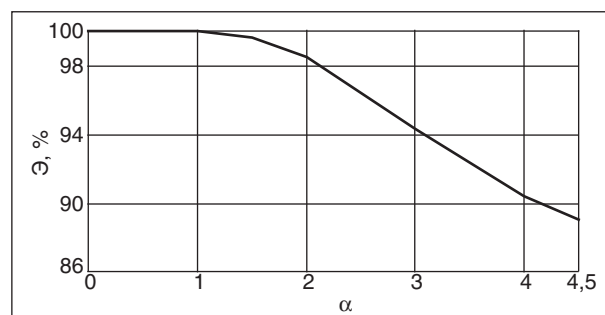


Рис. 3. Зависимость эффективности улавливания (Э, %) паров бензина от степени концентрирования входящего потока α

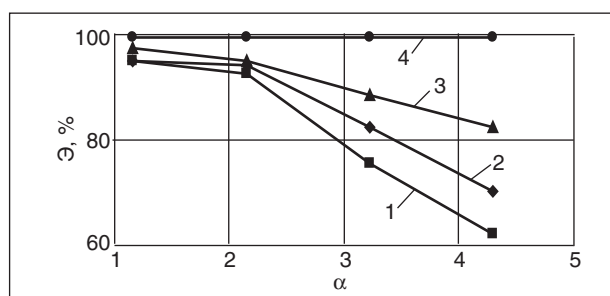


Рис. 4. Зависимость эффективности улавливания (Э) различных фракций бензина от степени концентрирования входящего потока α: 1 — пропан; 2 — изобутан; 3 — бутан; 4 — изопентан

Зависимость эффективности улавливания для различных фракций бензина от степени концентрирования входящего потока представлена на рис. 4.

Анализ полученных зависимостей показывает, что эффективность процесса адсорбционного улавливания по фракциям углеводородов при степени концентрирования входящего потока α = 4 составляет: этан — не менее 40–50%; пропан — не менее 50–60%; изобутан — не менее 58–66%; *n*-бутан — не менее 80%; изо-пентан — не менее 97%; *n*-пентан, гексан — более 99%.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что для достижения максимальной эффективности улавливания установка должна состоять из трех адсорберов периодического действия, работающих попеременно по циклам: адсорбция — 8 мин, десорбция под вакуумом — 14 мин, выравнивание давления — 2 мин.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе населенных мест для выбросов пропана составляет 1800 мг/м³, для бутана — 200 мг/м³, а для таких ароматических углеводородов, как бензол и толуол — 1,5 и 0,6 мг/м³, соответственно. Очевидно, что исключение из состава выбросов высококипящих и одновременно наиболее вредных компонентов — задача менее сложная, чем удаление из выбросов пропана и бутана.

НИИ «Атмосфера» (г. Санкт-Петербург) [3] предложена концепция дифференцированного подхода к оценке экологического воздействия различных углеводородов, содержащихся в газовых выбросах. Пересчет выбросов на группы компонентов и отдельные вещества с учетом известных для них санитарно-гигиенических нормативов позволяет дать более строгую

дифференцированную оценку ожидаемому экологическому воздействию. Данный подход дифференцированно учитывает качественные и количественные отличия состава выбросов.

В работе [3] представлен иллюстративный пример определения безразмерной относительной концентрации $q = C_n / \text{ПДК}$ для состава выбросов с начальной концентрацией углеводородов $C_n = 1000\ 000\ \text{мг/м}^3$. Параметр q характеризует степень вредного воздействия выбросов на окружающую среду.

Основными компонентами, содержащимися в газовых выбросах бензина АИ-92, являются: смесь предельных углеводородов C_1-C_5 (ПДК = 50 мг/м³) — от 60 до 70%; C_6-C_{10} (ПДК = 30 мг/м³) — от 20–25%, остальное составляют преимущественно ароматические соединения: бензол (ПДК = 0,6 мг/м³), ксилол (ПДК = 0,2 мг/м³), этилбензол (ПДК = 0,04 мг/м³). При этом углеводороды C_1-C_5 , составляющие основу газовых выбросов, имеют низкую температуру кипения от –40 до 36°C и высокое давление насыщенных паров.

Состав выбросов принят для бензина марки АИ-92, % мас.: C_1-C_5 — 67,67; C_6-C_{10} — 25,01; амилены — 2,5; бензол — 2,3; толуол — 2,17; ксилол — 0,29; этилбензол — 0,06.

В первом случае безразмерная относительная концентрация (q_1) определяется без учета принятия мер по очистке выбросов, во втором (q_2) — степень очистки выбросов составляет 50% по C_5 , то есть посредством принятия соответствующих мер из состава абгазов полностью удаляются все компоненты, включая C_6 и выше, а также 50% C_1-C_5 :

$$1. q_1 = \frac{1000000}{100} \left(\frac{67,67}{50} + \frac{25,1}{30} + \frac{2,5}{1,5} + \frac{2,3}{1,5} + \frac{2,17}{0,6} + \frac{0,29}{0,2} + \frac{0,06}{0,02} \right) = 134000;$$

$$2. q_2 = \frac{676700}{100} \cdot \frac{100}{50} = 13534.$$

То есть исключение из состава выбросов 50% C_1-C_5 и 100% выше C_6 включительно приводит к снижению общего вредного воздействия выбросов на 90%.

При исключении из процесса улавливания части таких соединений, как пропан и бутаны, значительно снижаются затраты на создание и эксплуатацию установок при существенном сокращении вредного воздействия газовых выбросов на окружающую среду.

Литература

1. Яковлев В. С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1981. — 80 с.
2. Прохоренко Ф. Ф., Андреева Г. А. Герметизированная система хранения испаряющихся нефтепродуктов в резервуарах и защита окружающей среды. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. — 52 с.
3. Методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров. Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1997 г. Утвержден приказом Госкомэкологии России № 199 от 08.04.1998 г.

S. A. Gutkovich, A. A. Mironov, and M. G. Mikhalenko

Gas Emissions Treatment from Gasoline Vapor Using Polymer Adsorbent

Features of the process of gasoline vapor adsorption on modified polyvinylchloride adsorbent are considered.

Key words: *gasoline, adsorption, polyvinylchloride.*

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

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

2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.

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.

Интенсификация процесса перегонки углеводородных смесей с применением альтернативных отпаривающих агентов

О. Р. Абдурахмонов, З. С. Салимов, Ш. М. Сайдахмедов, Х. Х. Кобилов
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Бухарский нефтеперерабатывающий завод,
Бухарский технологический институт пищевой и легкой промышленности

Приведены негативные последствия использования водяного пара при перегонке углеводородных смесей. Обоснован перспективный метод процесса первичной перегонки нефтегазоконденсатного сырья. Определены массообменные характеристики процесса ректификации при использовании альтернативных отпаривающих агентов и проведены их сравнения с показателями традиционно применяемого отпаривающего агента.

Ключевые слова: нефть, газоконденсат, перегонка, отпаривающий агент, массообмен, массопередача, массоотдача, интенсификация, пограничная пленка, ректификационная колонна, дистиллят.

Модернизация производства, внедрение современных, высокоэффективных технологий переработки способствуют увеличению выпуска качественной продукции и уменьшению энергетических расходов, а также экономии сырьевых ресурсов, что актуально и в нефтепереработке.

Производство моторных топлив основано на энергоемком и сложном процессе — первичной перегонке углеводородных смесей. При этом как в ректификационных, так и стриппинг-колоннах в качестве отпаривающего агента используется водяной пар. Применение водяного пара в качестве отпаривающего агента при перегонке углеводородной смеси влечет такие негативные последствия как:

- обводнение дистиллятных фракций; отделение воды от этих фракций требует использования специальных аппаратов;
- снижение интенсивности тепло-, массообменных процессов и эффективности оборудования из-за отсутствия в составе углеводородов водяного пара и его конденсата;
- усиление коррозии контактирующих поверхностей аппаратов образуемым водяным конденсатом;
- дополнительные расходы, связанные с удалением и утилизацией остатков нефтепродуктов, сернистых и других химических соединений, присутствующих в составе водяного конденсата; в свою очередь, эти остатки усугубляют экологические проблемы производства;
- значительные энергетические и технологические затраты производства перегретого водяного пара [1–3].

Одним из эффективных путей интенсификации переработки углеводородных смесей

является применение метода сухой перегонки, основанного на исключении водяного пара, применяемого в качестве отпаривающего агента. В свою очередь, применение углеводородных паров — вместо традиционного отпаривающего агента — представляется перспективным методом. Применение в производстве моторных топлив нового метода первичной перегонки нефтегазоконденсатного сырья с применением альтернативного теплоносителя дает возможность интенсификации процесса ректификации и пресечения вышеприведенных негативных явлений.

Применение углеводородных паров в качестве отпаривающего агента способствует интенсификации процесса ректификации путем уменьшения толщины межфазной пленки, ускорения массоотдачи во взаимодействующих фазах и межфазной массопередачи.

Процесс массообмена основан на взаимодействии фаз с различными концентрациями распределяемого компонента. В процессе ректификации углеводородной смеси между паровой и жидкой фазами происходит обмен компонентами. При этом между контактирующими фазами образуется пограничный диффузионный слой, в котором происходит резкое изменение концентраций распределяемого компонента. Поскольку в этой области потока скорость процесса определяется молекулярной диффузией, роль конвективной диффузии мала. Образование пограничного слоя вблизи поверхности раздела фаз ведет к возникновению в нем диффузионной пограничной пленки толщиной δ . В пограничном слое между контактирующими фазами сосредоточено основное сопротивление процессу

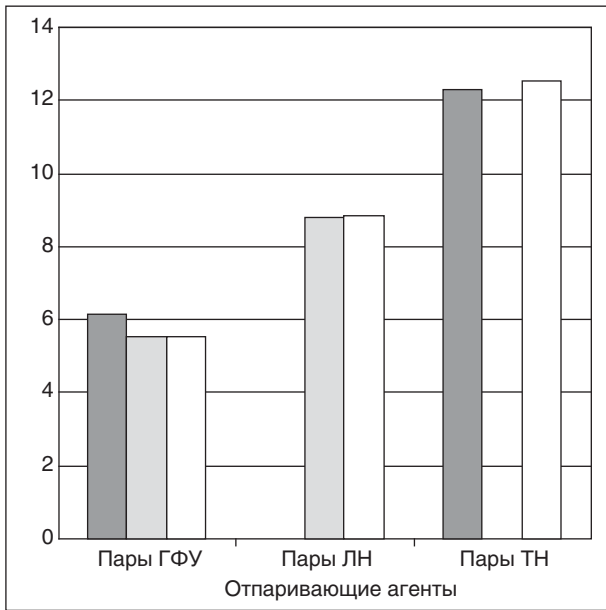


Рис. 1. Степень уменьшения толщины пограничной пленки, создаваемой отпаривающими агентами в паровой фазе при отпаривании фракций: ■ — 1; □ — 2; □ — 3

переноса распределяемого компонента. Одним из путей интенсификации массообменного процесса является уменьшение пограничного слоя — пленки [4, 5].

За отпаривающие агенты, альтернативные водяному пару (традиционному), нами приняты пары пропан-бутановой смеси из газодиффузионной установки (ГФУ), легкой (ЛН) и тяжелой нефти (ТН). В качестве распределяемых веществ перегоняемой смеси были приняты три фракции нефтегазоконденсатной смеси с пределами выкипаемости: 60–80°C (фракция 1), 120–130°C (фракция 2) и 170–180°C (фракция 3).

Расчетным путем определены толщины пленок, образуемые традиционным и альтернативными отпаривающими агентами. Результаты этих исследований приведены в таблице. Определена также степень уменьшения пограничной пленки путем расчета толщины пленки, образуемой водяным паром ($\delta_{в.п.}$), к толщине пленки, образуемой парами углеводородов ($\delta_{у.п.}$) $I_{\delta} = \delta_{в.п.} / \delta_{у.п.}$. Результаты этих расчетов обобщены и проиллюстрированы на рис. 1.

Проведены расчеты по определению эффективности нового способа перегонки нефтегазоконденсатных смесей с применением альтернативных отпаривающих агентов на основе расчета коэффициентов массоотдачи (β) и массопередачи (k), являющихся основными показателями процесса массообмена. При проведении расчетов в первую очередь определяются

β , затем k . Основное уравнение массопереноса относительно количества переносимой массы (M) с использованием коэффициента массоотдачи можно выразить следующим образом:

$$M = \beta \cdot V (y - y_{гп}^*),$$

а с использованием коэффициента массопередачи:

$$M = k \cdot V \cdot \Delta y_{ср},$$

где V — поверхность межфазного контакта; $y - y_{гп}^*$ — движущая сила массоотдачи; $\Delta y_{ср}$ — разность концентраций распределяемого компонента в фазах [4, 5].

Коэффициент массоотдачи β рассчитывается через диффузионный критерий Нуссельта (Nu') по следующему уравнению:

$$\beta = (Nu' \cdot D) / l. \quad (1)$$

Тарельчатые ректификационные колонны широко применяются для перегонки жидкого углеводородного сырья. Диффузионный критерий Нуссельта для тарельчатых ректификационных колонн рекомендовано определять с учетом критериев Рейнольдса (Re), Галилея (Ga) и диффузионного критерия Прандтля (Pr) по следующему выражению [5–9]:

$$Nu' = 0,69 (Pr)^{0,5} Re^{0,72} Ga^{0,24}. \quad (2)$$

Применение углеводородного отпаривающего агента вместо водяного пара меняет параметры процесса диффузии распределяемого компонента и значения, характеризующих критерий.

Значения коэффициента массоотдачи β в водяном паре и в альтернативных отпаривающих агентах — при ректификации выше приведенных фракций — указаны в таблице.

Массообменные характеристики при отпаривании фракций отпаривающими агентами				
Отпариваемая фракция	Отпаривающий агент	$\delta \cdot 10^6$, м	β , м/с	k , м/с
Фракция 1	ВП	4,49	1,58	0,48
	Пары из ГФУ	0,81	4,06	0,53
	Пары ТН	0,36	5,61	0,55
Фракция 2	ВП	4,17	1,48	0,44
	Пары из ГФУ	0,75	3,78	0,60
	Пары ЛН	0,47	4,31	0,48
Фракция 3	ВП	3,95	1,40	0,33
	Пары из ГФУ	0,71	3,56	0,89
	Пары ЛН	0,44	4,06	0,46
	Пары ТН	0,31	4,86	0,41

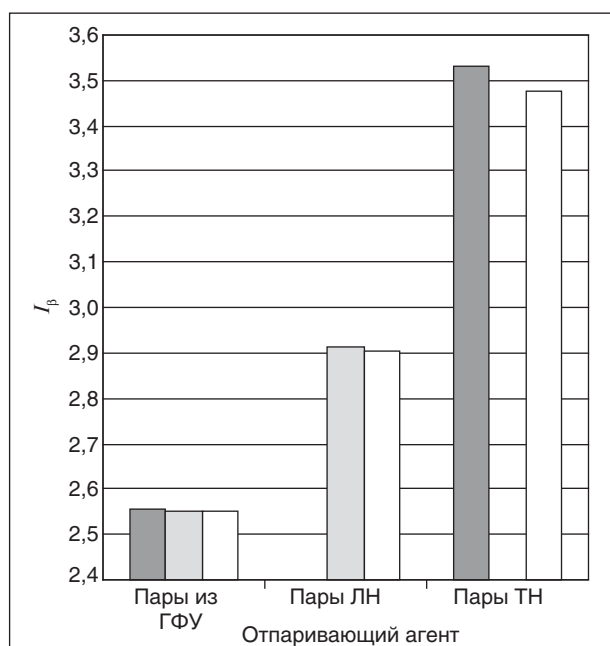


Рис. 2. Степень интенсивности коэффициента массоотдачи (I_β) при отпаривании фракций с использованием альтернативного отпаривающего агента: \blacksquare — фракция 1; \square — фракция 2; \square — фракция 3

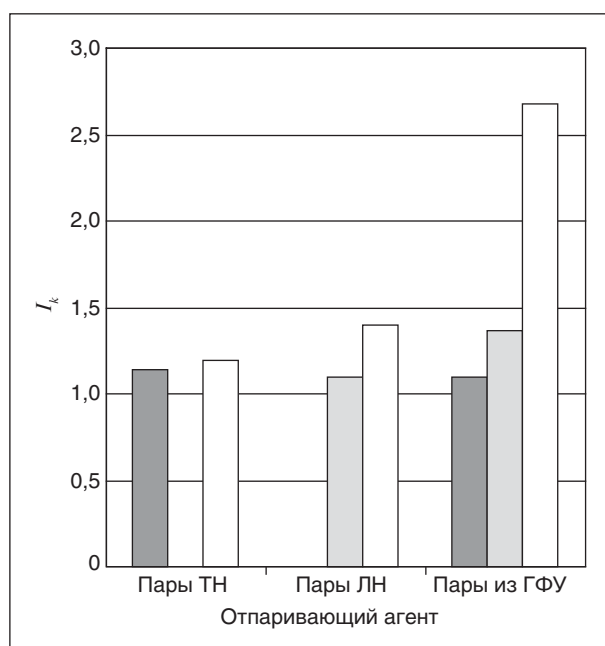


Рис. 3. Показатель интенсивности коэффициента массопередачи (I_k) при отпаривании фракций с использованием альтернативного отпаривающего агента: \blacksquare — фракция 1; \square — фракция 2; \square — фракция 3

Степень увеличения массоотдачи в паровой фазе от применения углеводородных отпаривающих агентов определена через соотношения средних значений коэффициентов массоотдачи углеводородных паров $\beta_{y,n}$ и коэффициента массоотдачи водяного пара $\beta_{в,п}$ ($I_\beta = \beta_{y,n} / \beta_{в,п}$). Результаты этих исследований представлены на рис. 2.

Результаты расчета процесса ректификации нефтегазоконденсатных смесей с использованием альтернативных отпаривающих агентов показывают, что интенсивность коэффициента массоотдачи относительно водяного пара, в частности при использовании паров из ГФУ, увеличивается в 2,6 раза, паров ЛН — в 2,8 раза, паров ТН — в 3,5 раза.

Определены также значения k при отпаривании фракций 1–3 с использованием водяного пара, а также паров из ГФУ, легкой и тяжелой нефт в качестве альтернативных отпаривающих агентов (см. таблицу).

Отношение коэффициента массопередачи при применении углеводородных паров $k_{y,n}$ к коэффициенту массопередачи при применении водяного пара $k_{в,п}$ показывает степень интенсивности параметров массопередачи ($I_k = k_{y,n} / k_{в,п}$). Значения этого параметра приведены на рис. 3.

Результаты исследований показывают, что использование углеводородных паров в качестве отпаривающего агента при перегонке нефтегазоконденсатного сырья способствует в среднем (в зависимости от вида углеводородного отпаривающего агента) уменьшению толщины пограничной пленки в 8,9 раза, интенсификации процесса массоотдачи в паровой фазе — в 3,1 раза, увеличению коэффициента массопередачи — в 1,9 раза. Полученные результаты исследований служат основой создания технологии сухой перегонки нефтегазоконденсатного сырья.

Литература

1. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть 1. Первичная переработка нефти / Под. ред. О. Ф. Глаголевой, В. М. Капустина. — М.: Химия, КолосС, 2006. — С. 390–395.
2. Гуревич И. Л. Технология переработки нефти и газ. Ч 1. — М.: Химия, 1979. — С. 233–247.
3. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — С. 207–208.
4. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 2. — М.: Химия, 1995. — С. 14–36.
5. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1971. — С. 411–433.

6. Плановский А. Н., Николаев П. И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Химия. 1972. — С. 262–273.
7. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / Под. ред. С. З. Кагана — М.: Химия 1971. — С. 262–303.
8. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носиков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 10-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — С. 282–290.
9. Пери Дж. Г. Справочник инженера-химика. Том 1. / Под ред. Н. М. Жаворонкова. — Л.: Химия 1969. — С. 218–227.

O. R. Abdurakhmonov, Z. S. Salimov, Sh. M. Saydakhmedov, and Kh. Kh. Kobilov

Improvement of Hydrocarbon Mixtures Distillation Using Alternative Stripping Agents

Negative effects of steam stripping at hydrocarbon mixtures distillation are discussed. A new perspective method of oil and gas condensate feedstock preliminary distillation is proved. Mass-exchanging characteristics of the distillation process with alternative stripping agents are determined and compared with the same characteristics of distillation process with conventional stripping agent.

Key words: oil, gas condensate, distillation, stripping agent, mass exchange, mass transfer, mass output, improvement, surface film, distillation column, distillate.

Вниманию специалистов!

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

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

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

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

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

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рассмотрены поверхностные явления и поверхностные силы, физикохимия адсорбции и поверхностно-активных веществ, методы определения устойчивости, молекулярно-кинетических, оптических, электрических свойств дисперсных систем. Особое внимание уделено экспериментальным методам исследования различных типов поверхностей раздела фаз, планированию и анализу линейных регрессионных экспериментов. На современном научном уровне изложены основные разделы статистической теории, на основе элементарных понятий описаны углубленные методы анализа данных.

Казань: КГТУ, 2008. — 472 с.

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.

Выделение ароматических углеводородов из риформата смешанным экстрагентом

О. Н. Каратун, Н. Б. Капизова
Астраханский государственный технический университет

Изучен процесс экстракции ароматических углеводородов из смеси с насыщенными углеводородами индивидуальными и смешанными экстрагентами.

Ключевые слова: ароматические углеводороды, риформинг, экстракция, триэтиленгликоль, N-метилпирролидон.

Для извлечения низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы) из катализата риформинга в промышленности применяется процесс экстракции различными экстрагентами. Экстрагент должен соответствовать ряду технологических, экономических и экологических требований, которые обуславливают целесообразность его применения. Найти экстрагент, удовлетворяющий всем требованиям, пока не удалось. В качестве экстрагентов применяются этиленгликоль, диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), сульфолан, N-метилпирролидон (НМП), N-формилморфолин (НФМ), ацетонитрил, пентан, ацетон и т. д. [1].

В России ДЭГ и ТЭГ являются наиболее востребованными экстрагентами для промышленных процессов получения ароматических углеводородов. Эти экстрагенты обладают низкими показателями селективности и растворяющей способности, что обуславливает проведение экстракции при высоких соотношениях экстрагент/сырье и высокой температуре. А это, в свою очередь, приводит к увеличению затрат на производство конечных продуктов. В качестве решения этой проблемы в литературе [2–5] предлагается использование смешанных экстрагентов. Перевод промышленных установок на смешанный экстрагент не требует их реконструкции, что, безусловно, является преимуществом этого метода.

Целью данной работы было нахождение экстрагента, применение которого в процессе экстракции позволило бы извлечь максимальное количество ароматических углеводородов из катализата риформинга и при этом получить экстракт с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Для этого исследовался процесс экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга фракции 62–180°C астраханского газового конденсата, содержащего 35% мас. ароматических углеводородов. В качестве экстрагента были использованы смеси триэти-

ленгликоля и N-метилпирролидона, поскольку добавление НМП приводит к повышению растворяющей способности и селективности полученного экстрагента по отношению к ароматическим углеводородам [6].

Для сокращения числа опытов и нахождения оптимального состава смешанного экстрагента, а также условий проведения экстракции, был использован метод дробного факторного эксперимента, описанный в работе [7].

В качестве независимых переменных были выбраны:

X_1 – концентрация ТЭГ в смеси, % мас.;

X_2 – число ступеней экстракции;

X_3 – кратность экстрагента к сырью;

X_4 – температура экстракции, °С;

X_5 – время перемешивания, мин;

X_6 – время отстаивания, мин;

X_7 – концентрация воды в экстрагенте, % мас.

В качестве выходных параметров:

Y_1 – степень извлечения ароматических углеводородов, % мас.;

Y_2 – концентрация ароматических углеводородов в экстракте, % мас.

Были получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 76,41 + 0,66X_1 + 2,84X_2 + 1,22X_3 + 0,16X_4 - 1,84X_5 - 0,04X_6 - 2,21X_7,$$

$$Y_2 = 82,63 + 0,25X_1 + 1,75X_2 + 1,01X_3 + 0,13X_4 + 0,38X_5 - 0,38X_6 - 0,25X_7$$

После проведенного анализа полученных уравнений определены следующие интервалы варьируемых факторов:

- концентрация ТЭГ в смеси – 70–80% мас.;
- число ступеней экстракции – 5;
- кратность экстрагента к сырью – 1–2 : 1;
- температура экстракции – 30–50°C;
- время перемешивания – 10–15 мин;
- время отстаивания – 30–40 мин;

• концентрация воды в экстрагенте – 3–8% мас.

В лабораторных условиях были проверены результаты, полученные методом математического моделирования. Противоточная экстракция проводилась в системе термостатируемых герметичных емкостей, оснащенных мешалками, что имитировало работу экстракционной колонны. Содержание ароматических углеводородов в экстракте анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Последовательно были проведены опыты с целью сравнения экстракционной способности индивидуальных экстрагентов (ТЭГ, НМП) и смешанных экстрагентов с концентрацией ТЭГ в смеси 70–80% мас.

В таблице приведены результаты экстракции при заданных условиях: кратности экстрагента к сырью 1:1, температуре 40°C, времени перемешивания 15 мин, времени отстаивания 30 мин и концентрации воды в экстрагенте 5% мас.

Очевидно, что при применении смешанных экстрагентов, содержащих 70–80% мас. ТЭГ, можно получить не только экстракты с высоким содержанием ароматических углеводородов, но также увеличить степень их извлечения. Наилучшие результаты были достигнуты при проведении пятиступенчатой противоточной экстракции, получены экстракты с содержанием ароматических углеводородов до 94% мас.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что смешанный экстрагент ТЭГ-НМП, со-

Результаты экстракции				
Состав экстрагента, % мас.			Степень извлечения ароматических углеводородов, % мас.	Содержание ароматических углеводородов в экстракте, % мас.
ТЭГ	НМП	вода		
Одноступенчатая экстракция				
–	100	–	53,0	58,1
70	25	5	65,0	82,0
75	20	5	65,3	81,8
80	15	5	67,0	81,0
100	–	–	50,0	54,5
Пятиступенчатая экстракция				
–	100	–	65,2	69,1
70	25	5	87,0	93,0
75	20	5	87,2	93,2
80	15	5	88,4	94,0
100	–	–	60,0	70,0

держащий 70–80% мас. ТЭГ, обладает лучшими экстракционными свойствами по сравнению с индивидуальными экстрагентами ТЭГ и НМП. Данный экстрагент показал свою эффективность при малой кратности экстрагента к сырью (1 : 1), низкой температуре (40°C) и малом числе ступеней экстракции.

Можно предположить, что дальнейшее использование смешанного экстрагента ТЭГ-НМП в промышленных условиях, позволит снизить эксплуатационные затраты и при этом не потребует реконструкции существующих экстракционных установок.

Литература

1. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. — М.: Химия, 1980. — 336 с.
2. Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник. — СПб.: Химиздат, 2000. — 544 с.
3. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. и др. Разработка и совершенствование экстракционных и комбинированных процессов разделения и очистки нефтепродуктов // Нефтехимия. — 2007. — Т. 47. — № 4. — С. 314–317.
4. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Гафур Н. Н. и др. Выделение ароматических углеводородов из риформата // Химия и технология топлив и масел. — 2004. — № 3. — С. 10–13.
5. Козин В. Г., Мухамадиев А. А. Экстракция ароматических углеводородов смешанным растворителем // Химия и технология топлив и масел. — 2002. — № 2. — С. 28–31.
6. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. — 736 с.
7. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.

O. N. Karatun and N. B. Kapizova

Mixed Extractant for Aromatics Extraction from Reformate

The process of extraction of aromatic hydrocarbons from a mixture of saturated hydrocarbons by means of individual and mixed extractants was studied.

Key words: aromatic hydrocarbons, reforming, extraction, triethylene glycol, N-methylpyrrolidone.

Исследование комплексного воздействия депрессорной присадки и ультразвука на температуру застывания нефтей различного состава

Лыу Хоай Фыонг, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова,
А. М. Безгина, А. Л. Черемискин
РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина,
ОАО «ВНИИ НП»

Изучено изменение температуры застывания нефтей различного типа при воздействии ультразвукового излучения, при комплексном воздействии ультразвукового излучения и депрессорной присадки ДМН-2005. Проведенные исследования показали, что для достижения существенного депрессорного эффекта целесообразно использовать комплексное воздействие на нефтяную систему. Выявлено, что предложенный способ уменьшения температуры застывания более эффективен для высокосмолистых нефтяных систем.

Ключевые слова: температура застывания, депрессорная присадка, ультразвуковая обработка, комплексное воздействие, депрессия, высокозастывающие нефти.

В последние годы в России наблюдаются существенные изменения в балансе нефтедобычи. Это связано с выработкой крупнейших высокопродуктивных месторождений и с увеличением объемов добычи высокозастывающих нефтей. Нефти этого типа отличаются повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшение реологических свойств (подвижность, текучесть и др.) как самой нефти, так и продуктов ее переработки. При транспортировке нефтей такого типа по трубопроводам в результате снижения температуры происходит интенсивная парафинизация трубопроводов (выпадение на внутренней поверхности асфальтосмоло-парафиновых отложений), уменьшается их полезное сечение, снижается пропускная способность, что требует создания высокого пускового давления и, в отдельных случаях, может привести к аварийной ситуации, увеличивается расход электроэнергии, происходит повышенный износ оборудования. Особенно остро эта проблема ощущается в северных регионах по причине более суровых погодных условий.

Высоковязкие высокозастывающие нефти представляют собой раствор твердых парафинов, асфальтенов, смол в жидких углеводородах. Содержание парафинов в таких нефтях может превышать 20%. Эти парафины характеризуются достаточно широким набором молекулярных масс и температур плавления (в пределах 20–80°C). При охлаждении нефти происходит кристаллизация парафина. Кристаллы парафина образуют объемную структурную решетку, в ячейках которой заключена жидкая фаза. Причем чем выше молекулярный вес парафина,

тем меньше размеры его кристаллов и прочнее структурная решетка. При снижении температуры происходит переход от свобододисперсных систем к связнодисперсным, когда образующаяся структура занимает весь объем нефти.

Предотвратить кристаллизацию парафина при транспортировке можно за счет нагрева нефти до высоких температур (50–60°C), однако такой способ ведет к излишним затратам и не всегда экономически целесообразен. Кроме того, печи путевого подогрева являются источником выброса вредных веществ. В отдельных случаях проведение этой процедуры вообще невозможно. Понижения температуры кристаллизации можно достичь путем смешения высокопарафинистой нефти с низкопарафинистой или с растворителями, что также ведет к дополнительным затратам времени и ресурсов.

В последнее время для транспортировки высокозастывающих нефтей все чаще стали применять депрессорные присадки [1], которые, участвуя в процессе кристаллизации парафинов, затрудняют формирование единой кристаллической структуры парафина при охлаждении нефти. Таким образом, улучшаются реологические свойства нефти, а именно: снижается температура застывания, падает эффективная вязкость и уменьшаются потери напора на трение. Применение депрессорных присадок ведет к увеличению пропускной способности нефтепроводов, сокращению времени простоя железнодорожных цистерн при сливании нефти и уменьшению остатков продукта транспортировки после выгрузки, снижению затрат на разогрев нефти и очистительные работы по удалению

парафинистых отложений, снижению давления перекачки, что в целом приводит к снижению себестоимости нефтепродуктов.

Депрессорные присадки представляют собой растворы активного вещества, обеспечивающего депрессорные свойства в органическом (обычно углеводородном) растворителе.

Депрессоры не растворяют парафин и не уменьшают его концентрацию, их действие направлено на изменение размеров, формы и строения частиц, находящихся в дисперсной фазе. Под действием присадки происходит модификация кристаллов и предотвращение роста матриц парафинов, которые являются основной причиной застывания нефти.

К сожалению, используемые на сегодняшний день синтетические депрессорные присадки имеют высокую стоимость. Кроме того, несмотря на многочисленность предлагаемых присадок различного функционального назначения до настоящего времени не удается разработать достаточно эффективные депрессоры для некоторых видов нефтяного сырья.

В связи с этим представляют интерес и другие способы улучшения реологических свойств нефтей с высоким содержанием парафинов, смол и асфальтенов. Оптимальным (с точки зрения технологичности процесса) решением этой задачи является ударно-волновое воздействие на высокопарафинистую нефть [2–4].

К такому воздействию относятся, например, электроимпульсная обработка нефти, обработка гидродинамическим вибратором, обработка гидродинамическим измельчителем, ультразвуковая обработка нефти и т. д.

Целью настоящей работы было изучение депрессии температуры застывания нефтей различного типа при воздействии ультразвукового излучения, а также исследование депрессии температуры застывания нефтей при комплексном воздействии на нефть ультразвукового излучения и депрессорной присадки.

В работе использовались хорошо известная и высокоэффективная депрессорная присадка ДМН-2005.

Исследования выполняли с помощью комплекта ультразвукового оборудования (лабораторного ультразвукового диспергатора) УЗД-20–500. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

К преимуществам установки относятся компактные размеры, возможность работы как в стационарном, так и в проточном режиме, небольшой объем испытуемого образца (при работе в стационарном режиме).

В состав установки входили следующие блоки: ультразвуковой генератор с рабочей частотой 20 кГц, пьезоэлектрический преобразователь, подключенный кабелем к генератору, 3 сменных волновода из титана (рис. 2), полипропиленовый стакан с испытуемыми образцами нефти. Характеристики волноводов приведены в табл. 1.

В ходе эксперимента регистрировали время воздействия на образцы, силу тока генератора, а также начальную и конечную температуры образцов. Выходную мощность, подводимую к «нагрузке» (обрабатываемому образцу), определяли по диаграмме зависимости мощности от напряжения (задается исследователем) и силы тока.

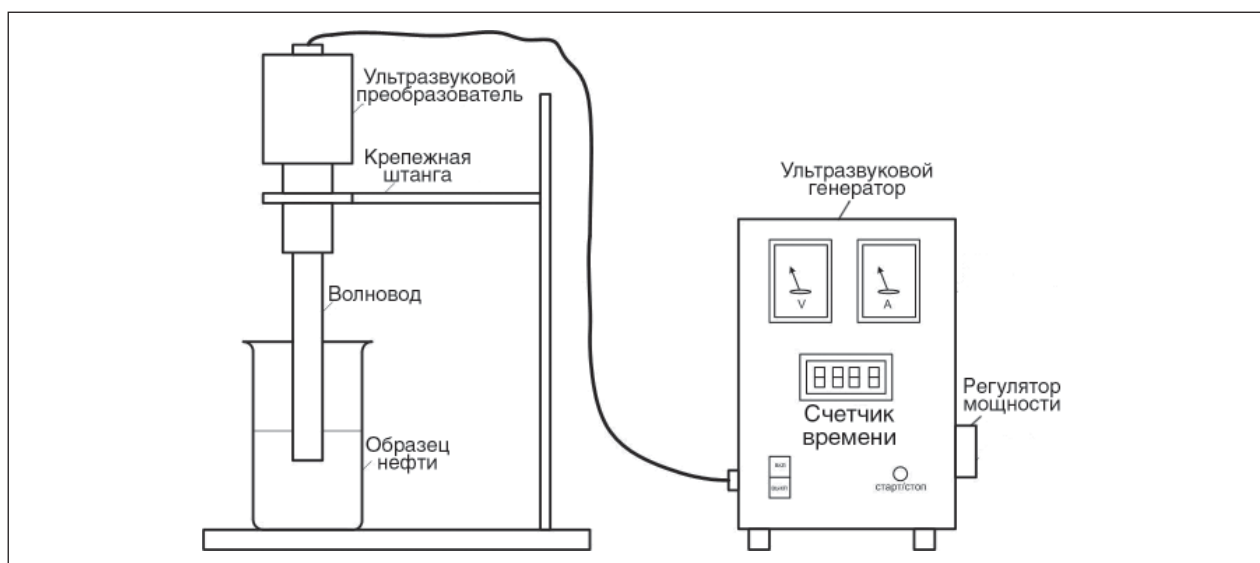


Рис. 1. Схема лабораторной установки ультразвукового диспергатора

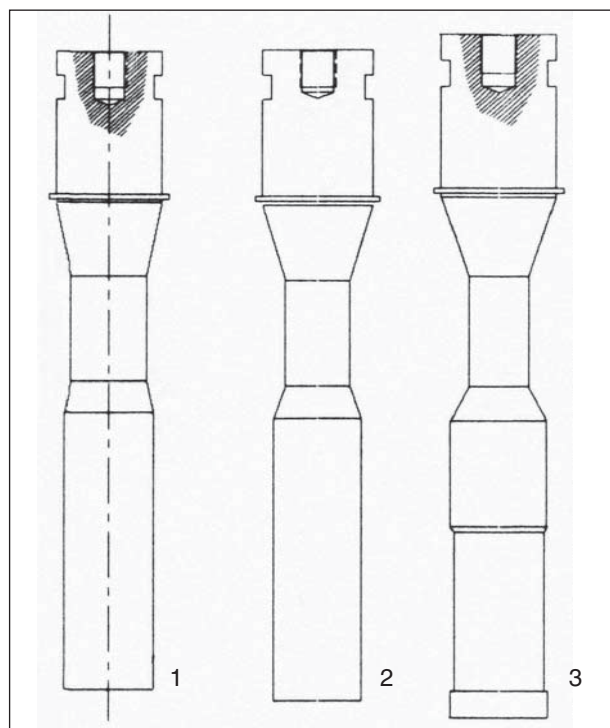


Рис. 2. Эскизы волноводов

Воздействию ультразвука подвергали два различных образца нефти из Ставропольского края, образец нефти Колвинского месторождения, образец нефти из Украины, а также образец нефти Белый тигр (Вьетнам). Характеристики нефтей представлены в табл. 2. Образцы ставропольской нефти и нефти Белый тигр можно отнести к парафинистым нефтям, а образцы колвинской нефти и украинской нефти — к нефтям с высоким содержанием смол.

На первом этапе было изучено влияние депрессорной присадки ДМН-2005 на температуру застывания образцов исследуемых нефтей. Для определения температуры застывания образцов был использован прибор «Фазафот». Данные о концентрациях присадки и полученной величине депрессии температуры застывания образцов представлены в табл. 3.

Табл. 1. Характеристика волноводов

Номер волновода	Коэффициент усиления	Диапазон рабочих амплитуд, мкМ
1	1,2	10–15
2	2	15–20
3	4	20–25

Показано, что депрессорная присадка ДМН-2005 по-разному действует на различные образцы нефти. На высокопарафинистую нефть Белый тигр присадка практически не действует. Для ставропольских нефтей (образец 1 и образец 2), а также для образца украинской нефти (образец 1) максимальная депрессия наблюдалась при концентрации присадки 0,1% мас. (1 кг на 1 т нефти). Максимальное значение депрессии температуры застывания составило 16°C при введении 0,1% мас. ДМН-2005 в украинскую нефть. Однако, как правило, такой эффект либо достигался только через сутки после ввода присадки в исследуемый образец, либо быстро снижался. Для образца нефти Колвинского месторождения также была получена незначительная депрессия. Таким образом, применение депрессорной присадки при ее относительно небольшом расходе не позволило достичь желательных значений депрессии температуры застывания.

После этого была предпринята попытка добиться необходимого эффекта с помощью ультразвукового устройства.

Исследования начали с подбора волновода (см. рис. 2). При этом оказалось, что волновод №1 не обладает необходимой эффективностью, а волновод №3 работает на верхнем пределе шкалы амперметра, при этом работа ультразвукового прибора неустойчива, прибор перегружен. В связи с этим все дальнейшие исследования выполнялись на волноводе №2; напряжение — 250 В. Масса образца, подвергаемого обработке, во всех случаях составляла 100–150 г. Было обнаружено, что воздействие ультразвука снижает температуру застывания исходных неф-

Табл. 2. Характеристики нефтей

Образец нефти	Состав нефти, % мас.			Температура, °С	
	Парафины	Асфальтены	Смолы	плавления парафинов	застывания нефти
Ставропольская (образец 1)	23,9	1,1	3,5	+56	+29
Ставропольская (образец 2)	15,8	4,3	6,6	+60,5	+20
Белый тигр	29,0	0,77	1,97	+60	+36
Колвинская	12,56	1,64	23,9	+63	+24
Украинская (образец 1)*	8,9	0,5	13,4	+63	+13

* Нефть, поступающая на НПЗ «Улично».

Табл. 3. Депрессия температуры застывания

Образец нефти	ДМН-2005, % мас.	Депрессия температуры застывания, °С	
		под действием депрессорной присадки	под действием депрессорной присадки и ультразвука
Ставропольская (образец 1)	0	0	0
	0,03	3	3
	0,05	4	5
	0,1	6	7
Ставропольская (образец 2)	0	0	0
	0,03	5	5
	0,05	5	5
	0,1	8	6
Белый тигр	0	0	0
	0,03	0	0
	0,05	1	1
	0,1	1	1
Колвинская	0	0	3
	0,03	1	23
	0,05	1	21
	0,1	2	14
Украинская (образец 1)	0	0	4
	0,03	9	13
	0,05	11	16
	0,1	16	20

тей, однако эффект имеет непродолжительное действие.

В дальнейших исследованиях воздействию ультразвука подвергали образцы нефтей, содержащих депрессорную присадку ДМН-2005 в различной концентрации. Режимы обработки образцов различных нефтей представлены в табл. 4, а полученные результаты — в табл. 3.

Комплексное воздействие депрессорной присадки ДМН-2005 и ультразвукового излучения практически не сказывается на температуре застывания высокопарафинистых нефтей типа ставропольской нефти или нефти Белый тигр. Как видно из данных табл. 3, значения депрессии (изменение температуры застывания) мало изменились.

Однако совместное действие ультразвука и депрессорной присадки ДМН-2005, вводимой даже в небольших концентрациях, на образцы колвинской нефти, то есть нефти, содержащей большое количество смол, приводит к значительному изменению низкотемпературных свойств. Величина депрессии температуры застывания в последнем случае составила 23°С (с 0,03% мас. присадки) и 21°С (с 0,05% мас. присадки), что существенно превосходит результаты, полученные при действии депрессорной присадки без использования ультразвука. При этом наблюдалась тенденция к уменьшению значения

Табл. 4. Режимы обработки нефтей

Образец нефти	ДМН-2005, % мас.	Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Сила тока, А	Мощность, подводенная к образцу, Вт	Энергия на обработку, кДж
Ставропольская (образец 1)	0	30	90,5	0,22	66,7	61,5
	0,03	33	88	0,17	55,0	49,1
	0,05	33	87	0,17	55,0	49,4
	0,1	33	79	0,19	60,0	57,9
Ставропольская (образец 2)	0	35	81	0,15	49,3	45,1
	0,03	35	90	0,21	64,0	53,9
	0,05	34	89	0,2	61,0	43,7
	0,1	34	81	0,17	55,0	51,6
Белый тигр	0	40	97	0,18	54,7	48,2
	0,03	38	97	0,19	60,0	53,9
	0,05	39	96	0,19	60,0	54,5
	0,1	40	96	0,20	61,0	56,0
Колвинская	0	33	77	0,21	64,0	63,3
	0,03	36	94	0,23	70,0	66,2
	0,05	34	89	0,22	66,7	63,2
	0,1	34	96	0,20	61,0	54,2
Украинская (образец 1)	0	35	75	0,13	45,3	42,1
	0,03	35	76	0,15	49,3	46,6
	0,05	35	80	0,15	49,3	45,4
	0,1	35	80	0,13	45,3	40,6

депрессии с увеличением концентрации присадки ДМН-2005.

Аналогично проявилось действие присадки и ультразвука на украинскую нефть (образец 1). Использование 0,05% присадки ДМН-2005 совместно с воздействием ультразвукового излучения позволило достичь того же результата, что и при использовании 0,1% присадки без применения ультразвука, что позволит уменьшить расход присадки.

Процессы, сопровождающие ультразвуковое воздействие связаны с тем, что в нефти, высокомолекулярной, гетерогенной жидкости, молекулы при атмосферном давлении и нормальной температуре структурированы и ориентированы определенным образом. При приложении внешнего давления в несколько сот атмосфер, молекулы поляризуются, противодействуя внешним силам и сохраняя равновесие системы. Если внешнее давление резко снять, то внутренние силы начнут разрывать макромолекулы на более мелкие составляющие.

На наш взгляд, полученный результат может быть объяснен тем, что кавитационные эффекты, возникающие при воздействии ультразвука на образец ароматической смолистой нефти, вызывают диспергирование надмолекулярных структур (поляризованных ассоциатов) на более мелкие группы молекул, а наличие депрессорной присадки препятствует их рекомбинации в более крупные структуры. При воздействии ультразвука на системы парафинового основания длинные молекулы трудно поляризуются и плохо диспергируются, что не приводит к значительному депрессорному эффекту.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для достижения депрессорного эффекта целесообразно использовать комплексное воздействие на нефтяную систему, включающее введение депрессорных присадок и действие ультразвука. Выявлено, что предложенный способ уменьшения температуры застывания более эффективен для высокосмолистых нефтяных систем.

Литература

1. Терентьев В. Е., Безгина А. М., Данилов А. М. Депрессорно-реологическая присадка к нефти ДМН-2005. Описание и руководство по применению. Москва, 2009–2010.
2. Багаутдинов Р. И. Исследование влияния ударно-волнового воздействия на реологические свойства высокопарафинистых нефтей. — Уфа, 2004.
3. Жалбасбаев У. К., Саржанов Ж. К. Экспериментальное исследование кавитационной обработки парафинистой нефти. Тезисы докладов Международной конференции «Вычислительные технологии и математические модели в науке, технике и образовании», Алма-Ата, Казахстан, 2002.
4. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. под ред. В. С. Григорьева и Л. Д. Розенберга. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.

Lyu Khoay Fyong, Ye. A. Chernysheva, Yu. V. Kozhevnikova, A. M. Bezgina, and A. L. Cheremiskin

Complex Influence of Ultrasound and Depressor Treatment on Pour Point of Crudes with Various Composition

Different type crudes' pour point change with ultrasound influence and also with complex influence of ultrasound and depressor DMN-2005 is studied. The research shows advisability of complex influence on petroleum for substantial pour point depression. It was drawn out, that the offered complex method is more effective towards high-resinous crudes.

Key words: *pour point, depressor, ultrasound treatment, complex influence, pour point depression, crudes with high pour point.*

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.

Особенности использования кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша в начальный период работы

В. А. Логинов, Д. А. Мирошниченко, Ф. Г. Жагфаров, А. Л. Лapidус
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

В статье описаны опыты с отечественными кобальтовыми катализаторами синтеза Фишера—Тропша, рецептура и способ изготовления которых позволяют организовать их промышленное производство на базе отечественных катализаторных предприятий. Целью исследования было изучение зависимости активности и селективности катализаторов от времени их эксплуатации.

Проделанные эксперименты показали, что период «разработки» для кобальтовых катализаторов существует; при этом характер изменения свойств испытанных катализаторов от времени заметно различается.

Ключевые слова: синтез Фишера—Тропша, синтетические жидкие топлива, стадия разработки.

В настоящее время чрезвычайную актуальность приобретает задача разработки и внедрения современных технологий конверсии углеводородных газов в жидкие продукты топливного и нефтехимического назначения. Углеводородные газы различной природы (природный, попутный, угольный и др.) являются перспективным источником сырья для получения моторных топлив. Переработка природных газов в синтетические жидкие топлива (СЖТ) осуществляется с помощью синтеза Фишера—Тропша. Несмотря на то, что в настоящее время себестоимость производства СЖТ выше традиционного производства топлив из нефтяного сырья, в будущем ситуация может измениться: определенный сегмент мирового рынка займет новый синтетический продукт, а также новые игроки – разработчики и лицензиары технологий СЖТ [1].

Катализаторы, используемые для практической реализации процесса Фишера—Тропша, представляют собой сложные системы, включающие активный компонент (переходный металл VIII группы), один или несколько промоторов и носитель (индивидуальный или смешанный оксид). Эти компоненты могут взаимодействовать между собой в процессе приготовления катализатора, его предварительной обработки (высушивания и/или прокаливания) и восстановления, оказывая влияние на его активность и селективность [2].

Кроме того, в ходе синтеза углеводородов из CO и H₂ катализатор заметно изменяет свои свойства под воздействием реакционной среды. Любой свежевосстановленный катализатор, предназначенный для синтеза углеводородов из CO и H₂, в начальный момент процесса практически неактивен. Его активность нарастает по

мере соприкосновения с реагентами и постепенно стабилизируется, достигая некоторой постоянной величины, характерной именно для этой системы, то есть происходит так называемая «разработка» катализатора под воздействием реакционной среды. В процессе «разработки» не только увеличивается активность катализатора, но и изменяется его селективность. В начальный период эксплуатации катализатор также может проявлять гиперактивность, исчезающую через некоторое время работы. Некоторые исследователи утверждают, что параметры селективности и активности катализатора СФТ подвержены значительным колебаниям в период начальной эксплуатации и стабилизируются через относительно продолжительное время, вплоть до 200 ч.

Проведенные в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН) исследования показали [3], что в процессе «разработки» кобальтового катализатора происходит изменение состояния кобальта: под воздействием реакционной среды часть Co⁰ переходит в Co^{δ+}. Это приводит к изменению характера адсорбции CO: первоначально образующие мультиплетные формы заменяются на единичную линейную форму адсорбированного монооксида углерода.

При «разработке» кобальтового катализатора поверхность его постепенно заполняется адсорбированным CO и продуктами его превращения — CO₂, C и различными углеводородными фрагментами, которые могут десорбироваться в виде индивидуальных легких углеводородов при обработке катализатора водородом. Установлено, что принудительная десорбция этих веществ с каталитической поверхности приводит к удлинению стадии «разработки» катализато-

ра и заметному снижению его каталитической активности.

Явление «разработки» характерно не только для кобальтовых, но и для других каталитических систем, например, железных. В последнем случае изменение активности связано с формированием на поверхности катализатора карбидных форм железа — истинных катализаторов синтеза.

Естественно, что наличие такого явления как «разработка катализатора» затрудняет установление механизма протекания синтеза углеводородов из СО и Н₂ даже на отдельно взятом катализаторе. Дополнительную сложность вносит также неоднородность используемых катализаторов (обычно нанесенных), каждый из которых содержит на поверхности целый ряд активных центров, способных осуществлять те или иные превращения.

Отметим, что опубликованные в России и за рубежом работы по изучению стадии «разработки» катализатора и формированию активности и селективности пока единичны. В то же время известно, что учет эффектов, возникающих при «разработке», осуществляется при проектировании промышленных установок СФТ, а соответствующий порядок работы в этот период включается в регламенты на эксплуатацию. Несомненно, большая часть учитываемых закономерностей найдена эмпирическим путем. В частности, более медленная разработка с плавным подъемом температуры способствует формированию селективного по жидким углеводородам и долгоживущего катализатора.

Наличие стадии «разработки» катализатора может являться причиной появления неожиданных эффектов в ходе синтезе Фишера—Тропша, если изучать поведение свежевосстановленного катализатора. Эффекты, возникающие на стадии «разработки», а также время этой стадии необходимо изучать для каждого конкретного катализатора.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на протяжении последних лет проводит разработку технологии производства СЖТ, которая основывается на применении отечественных технологий, катализаторов и технологических решений по стадиям процесса. Для реализации стадии синтеза Фишера—Тропша совместно с ИОХ РАН был разработан кобальтовый катализатор КСМТ [4] и изготовлена его опытная партия. Кроме того, в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН) по заказу ООО «Газпром ВНИИГАЗ» изготовлен образец катализатора ИК-67-3, также кобальтового типа.

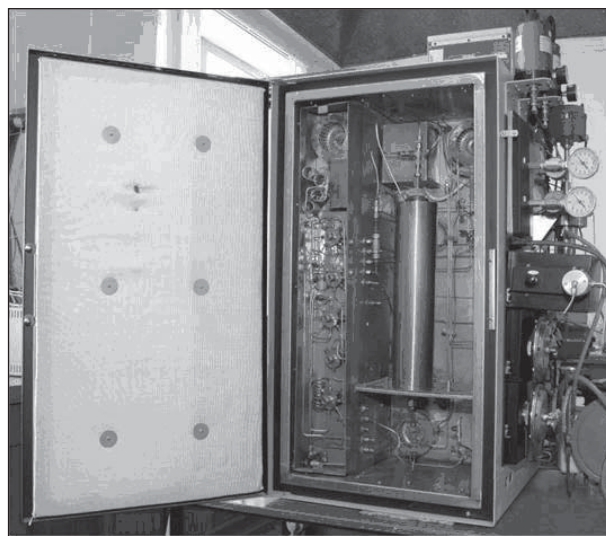


Рис. 1. Лабораторная установка BTRS-900/PC

Первые испытания катализаторов проводились на базе ИОХ РАН. Затем, для продолжения испытаний в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» после модернизации была введена в эксплуатацию лабораторная установка BTRS-900/PC (рис. 1), оснащенная набором трубчатых реакторов объемом до 100 см³. Установка имеет термостатируемую зону расположения реактора. Каждый реактор также имеет 3 независимые зоны нагрева.

BTRS-900/PC позволяет проводить каталитические процессы при давлениях от 0,1 до 10 МПа и объемных скоростях вплоть до 20000 ч⁻¹. Одновременно возможна подача в систему до 5 газовых или жидких компонентов.

Регулирование параметров процесса производится с помощью автоматической системы управления, разработанной специально для данной установки.

Блок-схема проведения синтеза Фишера—Тропша показана на рис. 2.

Синтез-газ, поступающий в блок синтеза Фишера—Тропша из баллона, предварительно анализируется на хроматографе Varian CP-4900. После прохождения реактора синтеза полученная газовая смесь направляется в блок сепарации с регулируемой температурой. После прохождения сепаратора газ сепарации анализируется хроматографом Varian CP-4900 и направляется на сброс. По мере накопления в сепараторе смесь жидких углеводородов отбирается в пробоотборник. После отстаивания жидкие углеводороды отделяются от воды в делительной воронке и анализируются хроматографом Varian CP-3800 по методу ASTM D 2887.

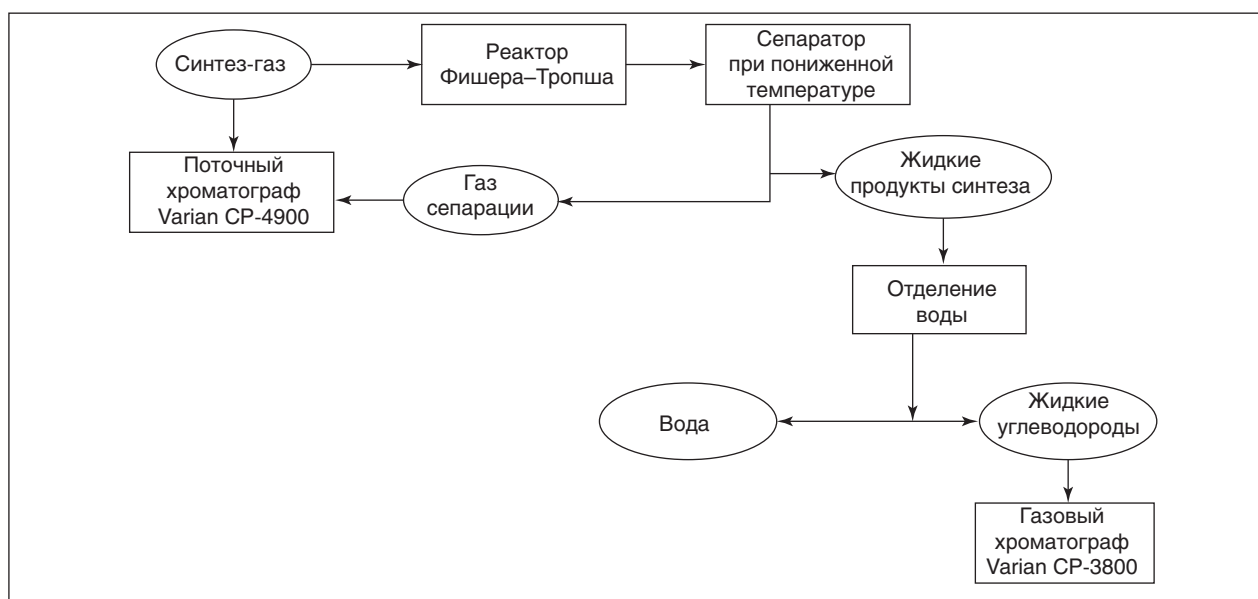


Рис. 2. Блок-схема проведения экспериментов

Газовый хроматограф Varian CP-4900 определяет объемные доли следующих компонентов: водород, моно- и диоксид углерода, аргон, азот и углеводороды C_1 – C_5 . При этом вплоть до бутанов определяются возможные предельные и непредельные углеводороды.

Расчет конверсии CO осуществляется по следующей формуле [5]:

$$X_{CO} = 1 - \frac{C_{CO}^{кон} \cdot C_{Ar}^{исх}}{C_{CO}^{исх} \cdot C_{Ar}^{кон}},$$

где $C_{CO}^{кон}$ и $C_{CO}^{исх}$ — содержание CO в газе сепарации и в исходном газе, соответственно, % об.; $C_{Ar}^{кон}$ и $C_{Ar}^{исх}$ — содержание аргона в газе сепарации и в исходном газе, соответственно, % об.

Расчет выхода жидких и твердых углеводородов осуществляется по следующей формуле (при конверсии CO, отличной от нуля) [5]:

$$C_{5+} = \frac{C_{CO}^{исх} - (C_{CO}^{кон} + C_{CO_2} + \sum n \cdot C_{C_nH_m}) C_{Ar}^{исх} / C_{Ar}^{кон}}{C_{CO}^{исх} - C_{CO}^{кон} \cdot C_{Ar}^{исх} / C_{Ar}^{кон}},$$

где C_{CO_2} — содержание CO_2 в газе сепарации, % об.; $C_{C_nH_m}$ — содержание углеводорода, содержащего n атомов углерода, % об.

Время, необходимое для проведения одного анализа на хроматографе Varian CP-4900, составляет 2 мин. Кроме того, требуется 30 с на отбор пробы и 20–30 с на стабилизацию хроматографа после очередного анализа. Таким образом, каждые 3 мин можно получать информацию о степени конверсии и селективности синтеза Фишера—Тропша и оперативно отслеживать изменение протекания процесса во времени.

Условия проведения экспериментов по «разработке» катализаторов КСМТ и ИК-67–3 были одинаковы.

В реактор загружали кобальтовый катализатор. Разогрев катализатора проводился в токе азотно-водородной смеси. После достижения необходимой температуры катализатора подачу азотно-водородной смеси заменяли на подачу синтез-газа. Установка BTRS-900/PC работала в автоматическом режиме на протяжении всего эксперимента. Кроме того, хроматограф CP-4900 также настраивался для анализа газа сепарации каждые 30 мин в автоматическом режиме. Поэтому работа оператора сводилась к обработке хроматографических данных и отбору жидких проб из сепаратора. Синтез-газ был разбавлен инертном для исключения возможности локальных перегревов катализатора. Отметим, что катализатор ИК-67-3 загружался в реактор в активированном виде, пропитанный тетрадеканом для исключения его окисления кислородом воздуха. При испытании КСМТ проводилась загрузка прокаленного катализатора в неактивированной форме. Активация данного катализатора проводилась непосредственно в реакторе в токе водорода перед началом эксперимента.

Эксперименты показали, что характер изменения активности испытанных катализаторов различен. Для катализатора ИК-67–3 можно наблюдать постепенное возрастание его активности в течение первых часов работы, после чего катализатор продолжал работать без существенных колебаний активности и селективности. При испытании катализатора КСМТ, наоборот, в

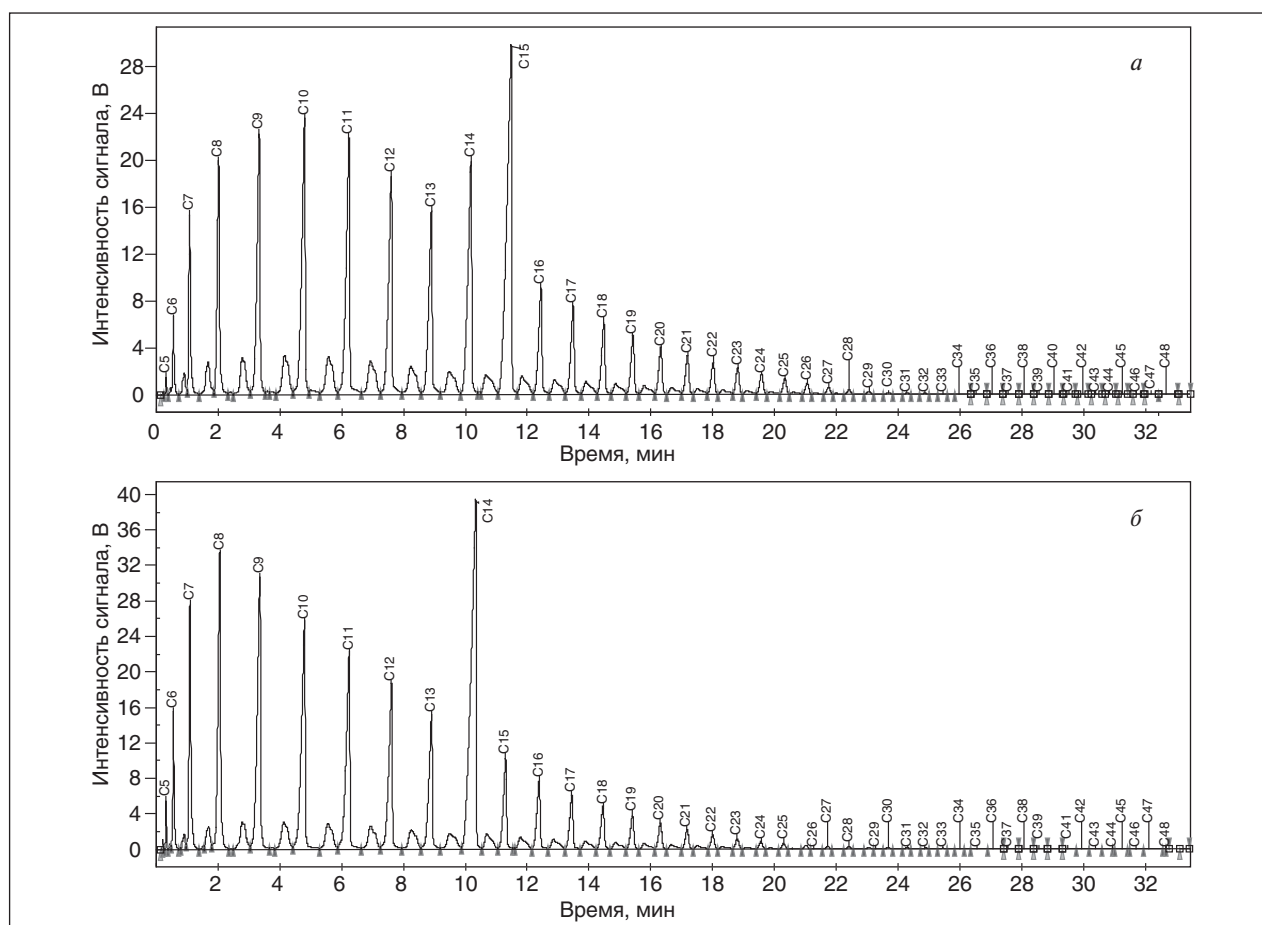


Рис. 3. Хроматограммы жидких углеводородов, полученных на катализаторах КСМТ (а) и ИК-67-3 (б)

начале эксперимента наблюдалась наибольшая активность в отношении конверсии СО. Затем в ходе эксперимента активность катализатора постепенно снижалась, после чего стабилизировалась.

Также в ходе «разработки» КСМТ наблюдались заметные колебания селективности в отношении углеводородов C_{5+} в начальные часы работы. К моменту стабилизации активности катализатора, его селективность также стала практически постоянной величиной.

Кроме различий поведения испытанных катализаторов синтеза Фишера—Тропша на стадии «разработки», наблюдались закономерности работы данных катализаторов при достижении ими равновесных значений активности и селективности. Так, при одних и тех же условиях эксперимента, активность катализатора КСМТ немного выше по сравнению с ИК-67-3, а селективность к углеводородам C_{5+} — ниже.

Изучались зависимости выхода углеводородов C_{5+} от времени проведения эксперимента.

После стадии «разработки» испытанных катализаторов различие в выходе углеводородов C_{5+} , отнесенное ко всему объему монооксида углерода, становится незначительным. На рис. 3 представлены хроматограммы жидких продуктов, образовавшихся в результате разработки катализаторов КСМТ и ИК-67-3. Распределение продуктов на катализаторе КСМТ смещено в сторону более тяжелых углеводородов, несмотря на более высокую для него конверсию оксида углерода. Выход твердых парафинов C_{19+} на катализаторе КСМТ заметно выше. Аномальные выходы компонентов C_{14} и C_{15} на хроматограммах связаны с примесями этих компонентов в сепараторе. Однако они не мешают оценить реальное распределение углеводородов в жидких продуктах.

Проделанные эксперименты показали, что период «разработки» для катализаторов ИК-67-3 и КСМТ существует, при этом характер изменения свойств испытанных катализаторов от времени заметно различается.

Литература

1. Lecker D. // Energy Fuels. — 2009. Vol. — N23. P. 2342–2358.
2. Diehl F., Khodakov A. Y. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. — 2009. — Vol. 64. — N1. — P. 11–24.
3. Зайцев А. В., Козлова Г. В., Боровков В. Ю. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 11. — С. 2640.
4. Патент РФ №2372990.
5. Логинов В. А., Мирошниченко Д. А., Жагфаров Ф. Г. и др. // Газохимия. — 2011. — №2 (18). — С. 27–30.

V. A. Loginov, D. A. Miroshnichenko, F. G. Zhagfarov, and A. L. Lapidus
**Particularities of Fischer–Tropsch Cobalt Catalysts Utilization
 at the Beginning of Operational Life**

The article presents the results of experiments using domestic Fischer–Tropsch cobalt catalysts. The catalysts' composition and production technology allow to produce them at native catalyst enterprises. The main purpose of the present work was to study catalysts' activity and selectivity in relation to operating time. It was shown, that cobalt catalysts are characterized by some period of «make-ready». The behavior versus time for different catalysts is rather differ.

Key words: Fischer–Tropsch synthesis, synthetic liquid fuel, «make-ready» stage.

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.

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов, Т. Ф. Ганиева

**ПРОИЗВОДСТВО ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ:
 УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Пособие содержит данные о свойствах и классификации битумов, теоретических основах производства окисленных битумов. Приведены методические указания к выполнению курсового и дипломного проектирования: выбор принципиальной технологической схемы установки и параметров процесса окисления, исходные данные, технологические расчеты, материальный и тепловой балансы установки и окислительной колонны, механический расчет. Представлены методики расчета геометрических параметров колонны, вспомогательного оборудования, обечайки, нагруженной наружным и внутренним избыточным давлением, и др.

Казань: КГТУ, 2010. — 116 с.

Извлечение пропан-бутановой фракции из углеводородных газовых смесей с помощью процесса образования газовых гидратов

А. П. Семенов, А. С. Викторов, А. Б. Берберов, А. С. Волков, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследовано влияние термобарических условий образования гидратов на количественные параметры извлечения углеводородов C_3 – C_4 . Установлено, что остаточное содержание углеводородов C_3 – C_4 после протекания гидратообразования уменьшается при увеличении движущей силы процесса. При аналогичных термобарических условиях количественные параметры выделения n -бутана принимают значительно более низкие значения, чем для пропана и i -бутана.

Ключевые слова: газовые гидраты, газовая смесь C_1 – C_4 , степень извлечения, коэффициент разделения.

Газовые гидраты являются соединениями включения, которые образуются из низших углеводородов и/или других низкомолекулярных газов в присутствии воды при определенных термобарических условиях. При образовании гидратов из газовых смесей происходит их разделение, и концентрации одних и тех же компонентов в гидратной и газовых фазах становятся различными. В гидратной фазе концентрируются компоненты, которые характеризуются более низкими равновесными давлениями гидратообразования при определенной температуре. Гидратообразование рассматривается как один из возможных методов для разделения различных газовых смесей [1–3].

В работе [4] исследована динамика изменения состава газовой и гидратной фаз при образовании и разрушении гидратов из бинарных газовых смесей 90,01% CH_4 + 9,99% C_2H_6 , и 90,05% CH_4 + 9,95% C_3H_8 . Было найдено, что при протекании кристаллизации гидратов содержание метана в газовой фазе возрастает, а отношение мольных долей CH_4/C_2H_6 и CH_4/C_3H_8 в гидратной фазе уменьшается. Накопление метана в газовой фазе происходило с большей скоростью при меньших значениях движущей силы.

Группой японских исследователей под руководством Т. Учида [5] изучен процесс образования смешанных гидратов из бинарной смеси 92–96% метан + 4–8% пропан методами газовой хроматографии, дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Авторами установлено, что при протекании гидратообразования содержание пропана в газовой фазе уменьшается. Кроме того, показано, что процесс кристаллизации гидратов является двухстадийным. При начальном содер-

жании пропана 4–8% в течение 1 ч наблюдалось быстрое уменьшение давления, вызванное переходом компонентов газовой фазы в гидратную. После некоторой стабилизации авторы отмечали вторую ступень уменьшения давления. ДРЛ и спектроскопия КР образцов гидратов, отобранных из реактора показали, что на первой ступени происходила кристаллизация смешанного гидрата метана-пропана со структурой КС-II, на второй ступени, когда содержание C_3H_8 в газовой фазе падало практически до 0, наблюдалось образование индивидуального гидрата метана со структурой КС-I. Вторая стадия кристаллизации гидрата протекала только в том случае, когда парциальное давление метана превышало его равновесное давление гидратообразования в конце первой ступени.

Этой же группой [6] проведено изучение образования гидратов из тройных (CH_4 – C_2H_6 – C_3H_8) и четверных смесей (CH_4 – C_2H_6 – C_3H_8 – i - C_4H_{10}). Предложена методика оценки степеней заполнения полостей в гидратах гостевыми молекулами, основанная на результатах газовой хроматографии, ДРЛ и спектроскопии КР. Полученные результаты указывают на то, что C_3H_8 и i - C_4H_{10} концентрируются в гидрате, занимая полости $5^{12}6^4$ в структуре КС-II, в то время как молекулы метана в основном занимают малые полости 5^{12} .

В работе [7] изучена структура гидратов и кинетика их образования из смесей CH_4 – C_2H_6 , CH_4 – C_3H_8 и CH_4 – C_2H_6 – C_3H_8 при постоянных давлении и температуре. Во время процесса гидратообразования из газовой фазы производился отбор для хроматографического анализа. С одной стороны было выявлено, что газовая фаза обогащается метаном, с другой стороны наблюдался эффект разделения, в результате

которого гидратная фаза обогащалась пропаном, что подтверждалось данными методов ДРЛ, ЯМР и спектроскопии КР. Эффект разделения осложняет процесс получения гидратов для хранения природного газа в гидратном виде. Авторы подчеркивают, что полученные результаты актуальны для разработки технологий хранения и транспорта природного газа в гидратном виде.

Процесс образования газовых гидратов может использоваться для повышения энергоэффективности утилизации попутных нефтяных газов путем связывания в гидрат наиболее трудно отделяемых компонентов C_3-C_4 . Для разработки такой технологии необходимы данные по количественным параметрам (полнота и селективность) газогидратного извлечения компонентов C_3-C_4 из модельных газовых смесей. Для расчета данных параметров могут быть использованы программные средства, например, CSMHYD 2.0 [8]. Однако расчетные данные будут отличаться невысокой точностью из-за того, что подобного рода программы позволяют вычислить концентрации компонентов в гидратной фазе при равновесии для газовой фазы определенного состава, тогда как при протекании гидратообразования состав газовой фазы непрерывно изменяется в некотором диапазоне, что влечет за собой соответствующее непрерывное изменение состава образующего гидрата.

В данной работе нами проведено экспериментальное определение количественных параметров газогидратного извлечения компонентов C_3-C_4 , а также влияние на них термобарических условий образования гидратов.

Исследования проводились на установке, которая подробно описана в работе [9]. Методически эксперименты проводились следующим образом. Ячейку установки общим объемом 400 см³ наполовину заполняли дистиллированной водой. Воздух из нее удаляли путем трехкратной продувки газовой фазы модельной газовой смесью (производитель ОАО «Линде Газ Рус»), состав которой указан в табл. 1. После завершения продувки ячейка заполнялась модельной смесью C_1-C_4 до создания необходимого начального давления.

После заполнения ячейку охлаждали и термостатировали при заданной температуре. Для увеличения скорости образования гидратов газо-жидкостная среда перемешивалась с помощью устройства, качающего ячейку на угол $\pm 45^\circ$ со скоростью 10 мин⁻¹. За ходом эксперимента следили по показаниям датчиков давления и температуры, а также визуально при помощи видеокамеры, подсоединенной к лейкокапфи-

ровому окну ячейки высокого давления. Процесс образования гидратов сопровождался уменьшением давления в ячейке в изотермических условиях. Нарботка гидрата производилась до полной остановки процесса гидратообразования, которое фиксировали по постоянству давления в ячейке в течение четырех часов. После этого перемешивание отключали и проводили определение состава газовой фазы с помощью газовой хроматографии. Анализы проводили на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с ДТП- и ПИД-детектированием на двух набивных колонках. В одной из колонок в качестве адсорбента использовался цеолит NaX (фракция 60/80 mesh), на выходе из нее был установлен детектор по теплопроводности (ДТП). С помощью данной колонки и ДТП определяли концентрации примесных кислорода и азота, малые количества которых неизбежно попадали из воздуха при введении пробы через петлю-дозатор. В другой колонке, на выходе которой был установлен пламенно-ионизационный детектор (ПИД), неподвижная фаза — HayeSep R (фракция 80/100 mesh) — использовалась для определения концентраций индивидуальных углеводородов C_1-C_4 . Суммарная концентрация примесных кислорода и азота в анализируемых смесях не превышала 0,5% мол., поэтому при проведении дальнейших расчетов эти компоненты не учитывались, и состав C_1-C_4 приводился к 100%.

Параметры работы хроматографа при проведении анализов и калибровке были следующие: температурный режим колонок – выдержка в течение 7 мин при 80°C с дальнейшим повышением температуры до 120°C со скоростью 20°C/мин и последующим термостатированием; температура обоих детекторов — 100°C; температура испарителя — 200°C; расход газа-носителя (He) на колонку с цеолитами NaX — 22 мл/мин; расход газа-носителя (He) на колонку с HayeSep R — 25 мл/мин; расход водорода — 25 мл/мин; расход воздуха — 250 мл/мин. При данных условиях для

Табл. 1. Состав модельной углеводородной газовой смеси

Компонент	Мольная доля компонента, %	Абсолютная погрешность, $\pm \Delta$, % мол.
CH ₄	78,86	—
C ₂ H ₆	12,30	0,25
C ₃ H ₈	7,44	0,22
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,93	0,04
<i>n</i> -CH ₄	0,46	0,03

выхода всех углеводородных компонентов из колонки с Haysеп R требовалось около 15 мин.

На основании результатов хроматографических анализов, а также показаний датчиков давления и температуры в начале и конце каждого эксперимента выполняли расчет коэффициентов разделения и степеней извлечения компонентов C_3 – C_4 . Методика расчета аналогична использованной ранее [10]. Константы уравнения Бенедикта—Уэбба—Рубина для углеводородов C_1 – C_4 взяты из работы [11]. Коэффициент разделения по определенному компоненту – безразмерная величина, характеризующая селективность его концентрирования в обогащенном потоке. При образовании гидратов из смесей C_1 – C_4 пропан и бутаны концентрируются в гидрате, поэтому обогащенным потоком для пропан-бутановой фракции является гидратная фаза. Степень извлечения определенного компонента – величина, соответствующая доле данного, присутствующей в обогащенном потоке. В случае образования гидрата из смеси C_1 – C_4 степень извлечения пропана или бутанов равна отношению количества вещества пропана или бутанов в гидрате к количеству вещества пропана или бутанов в исходной газовой смеси.

Термобарические условия в экспериментах были подобраны таким образом, чтобы обеспечить с одной стороны образование гидратов, а с другой стороны исключить возможность конденсации углеводородной фазы, которая может внести свой вклад в изменение состава газовой смеси. Условия подбирали с помощью расчетов в программе CSMHYD 2.0. Результаты расчетов приведены на рис. 1. Значения давлений и температур в проведенных экспериментах соответствовали точкам, расположенным между двумя графиками зависимостей, показанных на рис. 1.

Всего проведено 6 серий экспериментов, температура термостатирования и начальное давление в ячейке составили:

- 3°C; 10,72 – 32,92 атм. ;
- 5°C; 16,07 – 32,75 атм. ;
- 7°C; 15,77 – 37,22 атм. ;
- 9°C; 20,74 – 37,00 атм. ;
- 11°C; 26,64 – 37,46 атм. ;
- 13°C; 31,04 – 41,84 атм.

Начальное давление в ячейке подбиралось таким образом, чтобы при ее охлаждении до температуры термостатирования давление принимало значения, кратные 5, и находилось в диапазоне 10–30 атм. для первой серии, 15–30 атм. — для второй серии, 15–35 атм. — для третьей серии, 20–35 атм. — для четвертой серии,

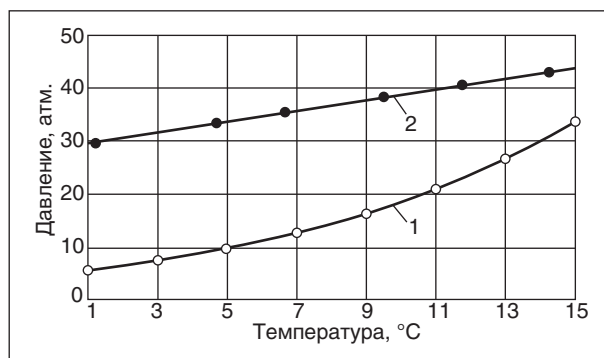


Рис. 1. Термобарические условия трехфазного равновесия газ — жидкость — гидрат (1) и конденсации модельной газовой смеси (2)

25–35 атм. — для пятой серии, 30–40 атм. — для шестой серии.

Погрешность измерения давления определялась типом используемого датчика (преобразователь давления АИР-20/М2) и составила $\pm 0,16$ атм., температура измерялась с помощью термометра сопротивления Pt100 с точностью $\pm 0,1$ °C.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что во всех экспериментальных сериях, остаточное содержание углеводородов C_3 – C_4 коррелирует с количеством образовавшейся гидратной фазы. Чем выше начальное давление, тем большее количество гидрата образуется при определенной температуре, что подтверждается, как данными визуальных наблюдений для всех экспериментов, так и увеличением разницы Δp на графиках $p = p(t)$ в изотермических условиях, соответствующих переходу углеводородов в гидратную фазу. Таким образом, увеличение количества образовавшегося гидрата приводит к уменьшению остаточного содержания компонентов C_3 – C_4 . Наибольшее снижение концентрации пропан-бутановой фракции в газовой смеси имело место в эксперименте №5 первой серии (при 30 атм. и 3°C). В данном случае содержание C_3H_8 уменьшалось в 9,5 раз, $i-C_4H_{10}$ — в 13,3 раза, $n-C_4H_{10}$ — в 1,8 раза. Графики на рис. 2 отражают изменение давления и температуры в ходе данного опыта, выноской отмечен визуально зарегистрированный момент появления видимых кристаллов гидрата.

В нескольких случаях (опыты №1, №10, №15, №22, №23) изменения концентрации извлекаемых компонентов не произошло, что связано с отсутствием гидратообразования по истечении 1200–4000 мин термостатирования. p, T -условия данных экспериментов отвечают термодинамической стабильности смешанного гидрата модельной газовой смеси, так как

Табл. 2. Термобарические условия экспериментов и результаты хроматографического анализа

№	Исходные термобарические условия		Термобарические условия в конце эксперимента		Состав газовой смеси после гидратообразования, % мол.					Средняя концентрация в гидратной фазе, % мол.				
	p, атм.	T, °C	p, атм.	T, °C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
Серия №1														
1*	10,72	20,0	9,73	3,0	79,55	11,84	7,23	0,93	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	16,21	20,4	11,68	3,0	85,13	11,74	2,49	0,22	0,42	59,64	14,04	22,64	3,09	0,59
3	21,58	21,5	13,76	3,0	87,97	10,20	1,36	0,11	0,36	61,16	16,39	19,27	2,52	0,65
4	27,07	19,3	15,63	3,0	89,95	8,77	0,90	0,07	0,31	63,42	17,23	16,56	2,13	0,66
5	32,92	23,6	17,11	3,0	91,35	7,54	0,78	0,07	0,26	64,94	17,55	14,93	1,90	0,67
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (7,8 атм., 3°C)										52,32	2,92	37,29	7,10	0,37
Серия №2														
6	16,07	22,9	12,47	5,0	83,31	12,06	3,79	0,39	0,44	58,75	13,39	23,94	3,37	0,55
7	21,42	21,8	14,86	5,0	85,85	11,38	2,16	0,20	0,41	61,52	14,37	20,72	2,79	0,59
8	27,22	22,7	16,90	5,0	88,26	9,92	1,35	0,12	0,35	62,85	16,23	17,94	2,34	0,65
9	32,75	22,5	19,20	5,0	89,21	9,35	1,02	0,08	0,34	64,00	16,55	16,67	2,15	0,63
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (10,0 атм., 5°C)										54,21	2,91	35,79	6,74	0,35
Серия №3														
10*	15,77	20,9	14,48	7,0	79,03	12,19	7,39	0,93	0,46	0	0	0	0	0
11	21,20	20,1	16,60	7,0	82,99	12,50	3,68	0,38	0,45	61,62	11,47	23,18	3,23	0,50
12	26,73	21,0	19,11	7,0	85,40	11,67	2,28	0,22	0,43	61,38	13,99	21,26	2,83	0,54
13	32,51	25,0	20,97	7,0	87,55	10,36	1,56	0,14	0,39	62,22	16,03	18,71	2,44	0,60
14	37,22	20,0	22,84	7,0	88,85	9,46	1,22	0,11	0,35	63,80	16,58	16,82	2,17	0,63
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (12,7 атм., 7°C)										55,90	2,92	34,44	6,40	0,34
Серия №4														
15*	20,74	22,1	19,08	9,0	79,47	11,88	7,27	0,92	0,45	0	0	0	0	0
16	26,53	22,5	20,58	9,0	83,50	12,21	3,48	0,37	0,44	60,73	12,66	22,95	3,12	0,54
17	31,95	23,3	21,95	9,0	86,15	11,26	1,98	0,19	0,42	62,38	14,66	19,81	2,60	0,54
18	37,00	23,3	24,99	9,0	86,22	11,01	2,14	0,22	0,41	62,54	15,34	19,07	2,49	0,56
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (16,2 атм., 9°C)										57,44	2,94	33,22	6,08	0,33
Серия №5														
19	26,64	24,7	22,76	11,0	81,21	12,19	5,51	0,62	0,46	61,94	12,07	22,24	3,30	0,46
20	31,41	21,3	25,20	11,0	82,78	12,46	3,87	0,43	0,46	62,01	11,62	22,82	3,09	0,46
21	37,46	24,9	27,86	11,0	84,24	11,94	3,04	0,33	0,45	62,94	13,28	20,58	2,71	0,49
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (20,7 атм., 11°C)										58,83	2,98	32,11	5,76	0,32
Серия №6														
22*	31,04	21,1	29,31	13,0	79,30	12,05	7,27	0,93	0,46	0	0	0	0	0
23*	37,06	24,0	34,49	13,0	79,48	11,86	7,28	0,92	0,45	0	0	0	0	0
24	41,84	24,2	31,45	13,0	84,31	11,98	2,90	0,35	0,46	62,72	13,25	20,92	2,66	0,45
Результаты расчета в CSMHYD 2.0 (26,5 атм., 13°C)										60,11	3,05	31,09	5,44	0,30

* Газовый гидрат отсутствует в ячейке по истечении не менее 20 ч при температуре термостатирования.

соответствующие им точки находятся выше равновесной кривой диссоциации. Вероятно, движущая сила процесса гидратообразования слишком мала для того, чтобы процесс протекал в течение указанного промежутка времени. Кроме того, может иметь место некоторая погрешность расчета равновесных условий диссоциации с помощью программы CSMHYD 2.0.

При визуальном наблюдении за процессом гидратообразования было обнаружено, что первоначально образующиеся мелкие кристаллы

гидратов со временем объединяются с образованием агломератов, имеющих сферическую или эллипсоидную форму. Примеры таких гидратных агломератов представлены на рис. 3.

В табл. 2 показаны рассчитанные на основании экспериментальных данных концентрации компонентов C₁–C₄ в гидратной фазе. Дополнительно приведены результаты расчета состава гидратной фазы модельной газовой смеси с помощью CSMHYD 2.0 для равновесных условий при значениях температур проведенных экспе-

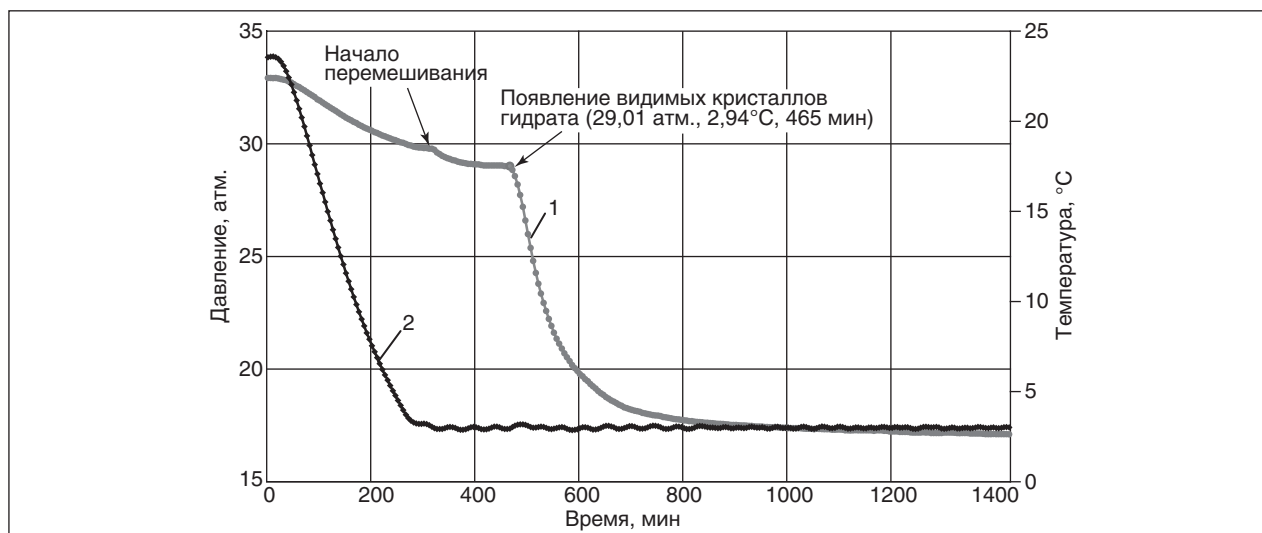


Рис. 2. Изменение давления (1) и температуры (2) в ходе эксперимента № 5 (см. табл. 2)

риментальных серий. Вычисленные количественные параметры газогидратного выделения углеводородов C_3-C_4 — коэффициенты разделения и степени извлечения — представлены в табл. 3 и 4. Для экспериментов, по окончании которых гидратная фаза отсутствовала, количественные параметры газогидратного выделения C_3-C_4 принимались равными 0.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что с ростом давления при постоянной температуре в гидратной фазе наблюдается увеличение концентрации компонентов C_1-C_2 , одновременно со снижением содержания C_3-C_4 . Необходимо отметить значительную разницу между результатами расчетов состава гидратной фазы по данным экспериментальных исследований и программы CSMHYD 2.0, особенно для этана, пропана и бутанов. Расхождение вероятнее всего связано с тем, что программа рассчиты-

вает состав гидратной фазы для равновесных условий диссоциации, которые характеризуются аналогичной температурой и существенно более низким давлением по сравнению с условиями, в которых проводились эксперименты. Расчеты по опытным данным проводились без учета растворения углеводородных газов. По нашим оценкам, низкая растворимость C_1-C_4 в воде оказывает незначительное влияние на результаты расчетов. Максимальное отклонение значений концентраций компонентов в гидратной фазе при учете их растворимости в воде не превышает 7% отн.

На рис. 4 представлены графики зависимости количественных параметров извлечения компонентов C_3-C_4 от давления. На всех графиках линии не проведены через точки, в которых значения функции равны 0. Это связано с тем, что необходимо более точное экспериментальное определение давления, при котором на-

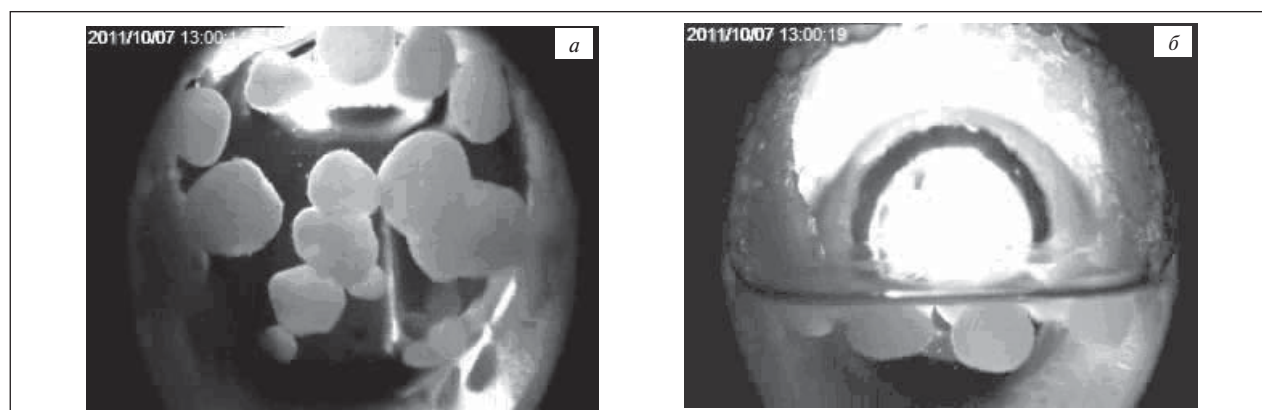


Рис. 3. Фотографии содержимого ячейки в конце эксперимента № 11 (см. табл. 2): а — фотография содержимого ячейки в момент нахождения жидкой фазы над смотровым окном, на поверхности жидкой фазы находятся гидратные агломераты; б — на середине смотрового окна видна поверхность раздела газовой и жидкой фаз

Табл. 3. Результаты расчета количественных параметров извлечения углеводородов C₃–C₄

№	Коэффициент разделения			Степень извлечения		
	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
Серия №1						
1*	0	0	0	0	0	0
2	3,64	3,40	1,28	0,748	0,818	0,315
3	2,97	2,76	1,42	0,879	0,920	0,482
4	2,47	2,32	1,45	0,930	0,956	0,604
5	2,15	2,07	1,48	0,945	0,964	0,705
Серия №2						
6	3,92	3,72	1,20	0,583	0,657	0,217
7	3,29	3,08	1,28	0,791	0,849	0,360
8	2,73	2,55	1,35	0,883	0,918	0,476
9	2,49	2,34	1,37	0,919	0,948	0,559
Серия №3						
10*	0	0	0	0	0	0
11	3,75	3,56	1,09	0,601	0,670	0,211
12	3,36	3,10	1,18	0,777	0,828	0,320
13	2,86	2,66	1,30	0,862	0,898	0,444
14	2,52	2,36	1,36	0,901	0,929	0,543
Серия №4						
15*	0	0	0	0	0	0
16	3,67	3,43	1,13	0,623	0,683	0,230
17	3,07	2,85	1,18	0,746	0,810	0,322
18	2,82	2,63	1,23	0,806	0,840	0,398
Серия №5						
19	3,95	3,72	1,00	0,333	0,397	0,110
20	3,68	3,40	1,00	0,578	0,627	0,188
21	3,28	3,01	1,07	0,692	0,729	0,263
Серия №6						
22*	0	0	0	0	0	0
23*	0	0	0	0	0	0
24	3,29	2,92	0,98	0,708	0,722	0,246

* Газовый гидрат отсутствует в ячейке по истечении не менее 20 ч при температуре термостатирования.

блюдается переход от отсутствия гидрата к его образованию по прошествии определенного временного интервала.

Как видно из зависимостей, показанных на рис. 4, *a*, степень извлечения пропана возрастает с повышением давления при постоянной температуре. Это говорит о большей полноте извлечения пропана при более высоких значениях движущей силы процесса гидратообразования. Также следует отметить, что графики зависимостей на рис. 4, *a* имеют вид кривых насыщения. В ряде экспериментов получены значения данного параметра, превосходящие 90%.

Из данных рис. 4, *a*, следует, что коэффициент разделения по пропану при постоянной температуре возрастает с уменьшением давления. Следовательно, наиболее высокая селективность связывания пропана в гидрат будет наблюдаться при минимальных значениях переохлаждения

системы, то есть когда условия приближены к равновесным. Сравнивая зависимости рис. 4, *a* можно заключить, что зависимости степени извлечения и коэффициента разделения C₃ от давления имеют антибатный характер. Максимальному значению первого количественного параметра отвечает минимальное значение второго.

Анализируя данные рис. 4, *b*, можно отметить, что повышение степени переохлаждения приводит к увеличению степени извлечения *i*-бутана и уменьшению коэффициента разделения по этому компоненту. Максимумы и минимумы значений количественных параметров газогидратного извлечения C₃ и *i*-C₄ имеют место при аналогичных термобарических условиях. Таким образом, зависимости количественных параметров от давления для *i*-бутана и пропана имеют одинаковый качественный вид и

Табл. 4. Количественные параметры извлечения C₃–C₄, расположенные в порядке увеличения степени метастабильности перед началом гидратообразования

Порядковый номер (№ в табл. 2)	Степень метастабильности в системе, $-\Delta G$, Дж/моль	Условия перед началом гидратообразования		Коэффициент разделения			Степень извлечения		
		p , атм	T , °C	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
1* (22)	289,6	30	13	0	0	0	0	0	0
2* (10)	372,1	15	7	0	0	0	0	0	0
3* (15)	440,9	20	9	0	0	0	0	0	0
4 (19)	444,9	25	11	3,95	3,72	1,00	0,333	0,397	0,110
5* (1)	572,7	10	3	0	0	0	0	0	0
6* (23)	672,0	35	13	0	0	0	0	0	0
7 (20)	876,6	30	11	3,68	3,40	1,00	0,578	0,627	0,188
8 (6)	906,6	15	5	3,92	3,72	1,20	0,583	0,657	0,217
9 (24)	953,8	40	13	3,29	2,92	0,98	0,708	0,722	0,246
10 (16)	1008,4	25	9	3,67	3,43	1,13	0,623	0,683	0,230
11 (11)	1065,9	20	7	3,75	3,56	1,09	0,601	0,670	0,211
12 (21)	1236,7	35	11	3,28	3,01	1,07	0,692	0,729	0,263
13 (17)	1440,0	30	9	3,07	2,85	1,18	0,746	0,810	0,322
14 (2)	1515,1	15	3	3,64	3,40	1,28	0,748	0,818	0,315
15 (7)	1582,0	20	5	3,29	3,08	1,28	0,791	0,849	0,360
16 (12)	1586,8	25	7	3,36	3,10	1,18	0,777	0,828	0,320
17 (18)	1766,5	35	9	2,82	2,63	1,23	0,806	0,840	0,398
18 (13)	1990,5	30	7	2,86	2,66	1,30	0,862	0,898	0,444
19 (8)	2116,2	25	5	2,73	2,55	1,35	0,883	0,918	0,476
20 (3)	2150,3	20	3	2,97	2,76	1,42	0,879	0,920	0,482
21 (14)	2354,5	35	7	2,52	2,36	1,36	0,901	0,929	0,543
22 (9)	2548,3	30	5	2,49	2,34	1,37	0,919	0,948	0,559
23 (4)	2688,8	25	3	2,47	2,32	1,45	0,930	0,956	0,604
24 (5)	3074,3	30	3	2,15	2,07	1,48	0,945	0,964	0,705

* Газовый гидрат отсутствует в ячейке по истечении не менее 20 ч при температуре термостатирования.

незначительно отличаются только численными значениями.

Графики на рис. 4, в свидетельствуют, что степень извлечения *n*-бутана, также как и пропана, возрастает с повышением давления при постоянной температуре. Однако по сравнению с пропаном и *i*-бутаном количественные параметры газогидратного извлечения *n*-бутана принимают более низкие значения при аналогичных термобарических условиях. Нормальный бутан способен образовывать только смешанные гидраты с одновременным участием вспомогательных молекул меньшего размера. В нашем случае их роль играют молекулы метана. Пропан и *i*-бутан способны образовывать гидраты без участия вспомогательных молекул. В связи с этим при образовании смешанных гидратов нормальный бутан извлекается из газовой фазы значительно хуже, чем пропан и разветвленный изомер.

Характер зависимостей коэффициента разделения по *n*-бутану от давления является противоположным по сравнению с пропаном и *i*-бутаном. Более высокие значения коэффициента

разделения по *n*-бутану имеют место при большем давлении. Таким образом, влияние движущей силы процесса гидратообразования в данном случае обратное, то есть чем больше степень переохлаждения, тем больше селективность извлечения *n*-бутана. Диапазон изменения коэффициента разделения по *n*-бутану весьма мал и составляет 1–1,5, что значительно меньше коэффициента разделения по пропану и *i*-бутану, достигающих 3,7–9.

В табл. 4 количественные параметры извлечения C₃–C₄ расположены в порядке увеличения степени метастабильности (движущей силы процесса) перед началом гидратообразования. Степень метастабильности характеризовали изменением энергии Гиббса с обратным знаком $-\Delta G$, которое рассчитывали по формуле:

$$-\Delta G = RT \ln \frac{f_{\text{exp}}}{f_0},$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; f_0 — равновесная фугитивность газовой смеси при температуре T ; f_{exp} —

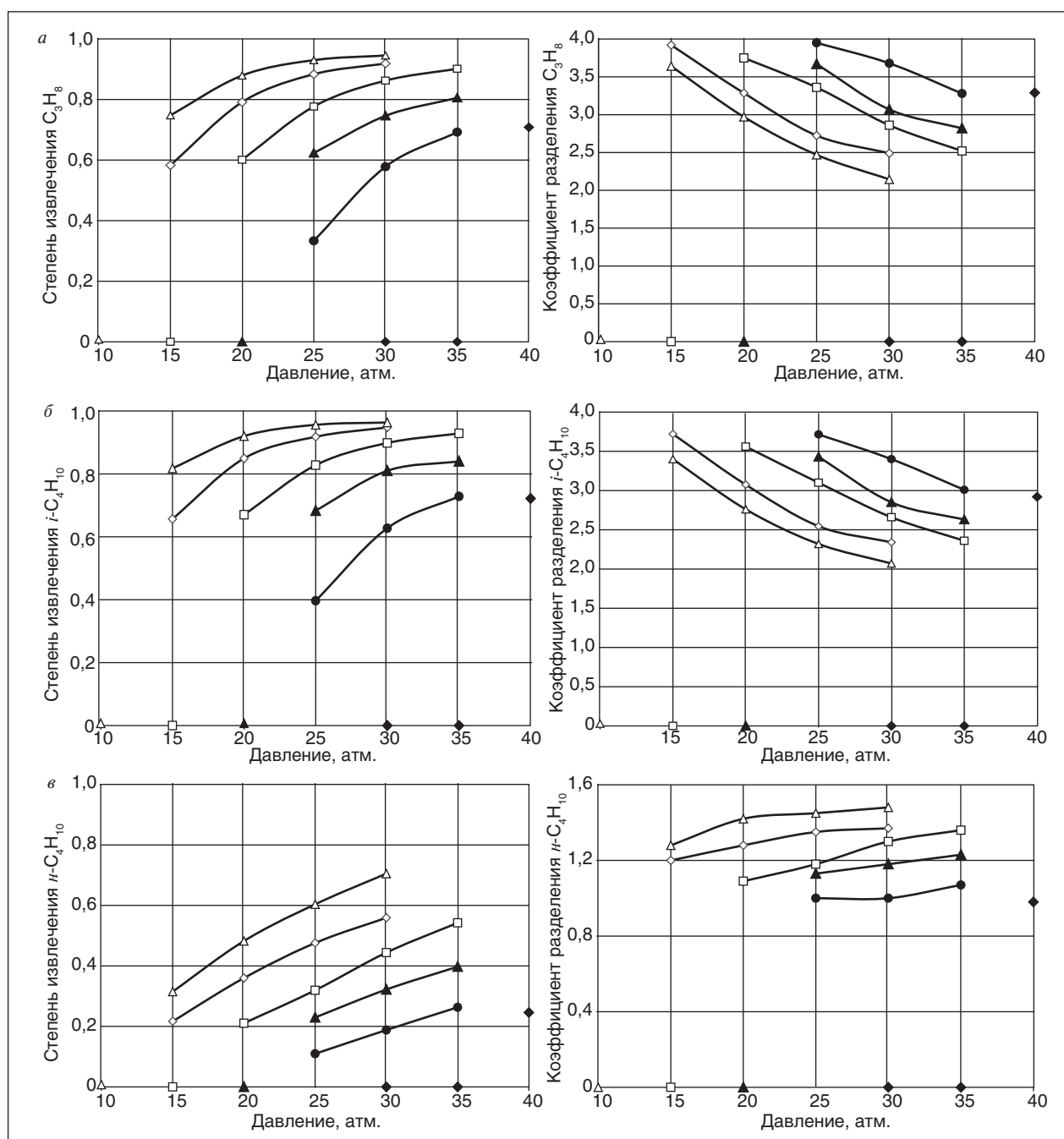


Рис. 4. Зависимости степени извлечения и коэффициента разделения пропана (а), *i*-бутана (б) и *n*-бутана (в) от давления при различных температурах, °С: ◆ — 13; ● — 11; ▲ — 9; □ — 7; ◇ — 5; △ — 3

фактическая фугитивность при температуре T . Анализируя данные табл. 4, можно отметить, что в экспериментах с близкими значениями движущей силы количественные параметры выделения C_3-C_4 отличаются незначительно, а в большинстве случаев практически равны. Уменьшение селективности извлечения компонентов C_3-C_4 с повышением движущей силы гидратообразования качественно согласуется с результатами работ [4, 7].

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Остаточное содержание углеводородов C_3-C_4 после протекания гидратообразования уменьшается при увеличении движущей силы процесса. Наибольшее снижение концентрации пропан-бутановой фракции в газовой смеси имело место в эксперименте при 30 атм. и 3°С. В данном случае содержание C_3H_8 уменьшается

в 9,5 раз, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ — в 13,3 раза, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ — в 1,8 раза.

2. Увеличение селективности извлечения пропана и i -бутана наблюдается при понижении движущей силы процесса.

3. Максимальному значению степени извлечения пропана и i -бутана соответствует минимальное значение коэффициента разделения по данным компонентам.

4. В отличие от пропана и i -бутана для n -бутана максимумы степени извлечения и коэффициента разделения совпадают.

5. При аналогичных термобарических условиях количественные параметры выделения n -бутана принимают значительно более низкие значения, чем для пропана и i -бутана, что связано со способностью n -бутана образовывать

только смешанные гидраты с одновременным участием вспомогательных молекул меньшего размера в отличие от пропана и i -бутана, способных образовывать гидраты без участия вспомогательных молекул.

Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации.

Литература

1. Kang S. P., Lee H., Lee C. S. et al. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran // Fluid Phase Equilib. — 2001. — N 185. — P. 101–109
2. Ballard A. L., Sloan E. D. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002, 19–23 May. — P. 1007–1011.
3. Zhang L. -W., Chen G. -J., Sun C. -Y. et al. The partition coefficients of ethylene between vapor and hydrate phase for methane + ethylene + THF + water systems // Fluid Phase Equilibria. — 2006. — Vol. 245. — Issue 2. — P. 134–139.
4. Jin Woo Lee, Young Seok Kim, Dae Won Park et al. Formation and Decomposition of Gas Hydrates from the Mixtures of Methane-Ethane / Methane-Propane // Journal of Energy & Climate Change. — 2008. — N 3(2). — P. 166–176.
5. Uchida T., Moriwaki M., Takeya S. et al. Two-step formation of methane-propane mixed gas hydrates in a batch-type reactor // AIChE Journal. — 2004. — Vol. 50. — N. 2. — P. 518–523.
6. Uchida T., Takeya S., Kamata Y. et al. Spectroscopic Measurements on Binary, Ternary, and Quaternary Mixed-Gas Molecules in Clathrate Structures // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2007. — N 46. — P. 5080–5087.
7. Kumar R., Linga P., Moudrakovski I. et al. Structure and Kinetics of Gas Hydrates from Methane/Ethane/Propane Mixtures Relevant to the Design of Natural Gas Hydrate Storage and Transport Facilities // AIChE Journal. — 2008. — Vol. 54. — N. 8. — P. 2132 – 2144.
8. Sloan, E. D. Clathrate hydrates of Natural Gas, Second edition, Marcel Dekker, New York 1998.
9. Семенов А. П., Викторов А. С., Волков А. С. и др. Исследование влияния 2-буксоксиэтанола на ингибирующую способность высокомолекулярных соединений N-акрилоилпирролидина и N-виниллактамов в процессе образования газовых гидратов // Башкирский химический журнал. — 2011. — Т. 18. — №4. — С. 18–25.
10. Семенов А. П., Котелев М. С., Винокуров В. А. Исследование газогидратного процесса разделения метан-гелиевых смесей // Башкирский химический журнал. — 2010. — №3. — Т. 17. — С. 159–166.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч. 2. — М.: Мир, 1989. — 360 с.

A. P. Semenov, A. S. Viktorov, A. B. Berberov, A. S. Volkov, and V. A. Vinokurov

A Process of Gas Hydrate Formation for Recovery of C₃–C₄ Cut from Hydrocarbon Gas Mixtures

The article studies influence of pressure and temperature of hydrate formation on quantitative parameters of C₃–C₄ hydrocarbons recovery process. It is shown that after hydrate formation remaining content of C₃–C₄ hydrocarbons reduces with the increase of the driving force of the process. Quantitative parameters of n-butane recovery are lower, than those for propane and i-butane at equal P–T conditions.

Key words: gas hydrates, C₁–C₄ gas mixture, recovery ratio, fractionation factor.

Модифицирование нанесённых оксидно-хромовых катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 введением оксидов марганца, молибдена, вольфрама и ванадия

К. Есмаили, Р. М. Кунусова, Н. А. Гайдай
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Изучено окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO_2 на нанесенных оксидно-хромовых катализаторах с добавками марганца, молибдена, вольфрама и ванадия.

Показано, что при содержаниях 2 % мас. хрома и 1% оксидов этих металлов наибольший выход пропилена наблюдался на катализаторах, содержащих марганец и вольфрам. Найдено оптимальное содержание модифицирующей добавки марганца (1,5% мас.) к оксидно-хромовому катализатору. При таком содержании марганца активность катализатора выше, чем немодифицированного оксидно-хромового катализатора, и она сохраняется при длительных испытаниях и полностью восстанавливается после регенерации.

Ключевые слова: пропан, окислительное дегидрирование, диоксид углерода, оксидные катализаторы.

С каждым годом эффективная переработка природного газа приковывает всё больше и больше внимания исследователей во всём мире благодаря росту потребности в лёгких олефинах и росту цен на нефть, каталитический и термический крекинг которой является основным источником этих ценных полуфабрикатов. Каталитическое дегидрирование лёгких парафинов достаточно давно изучается и применяется как альтернатива крекингу, но не смогло стать его полноценной заменой, поскольку при очевидных достоинствах обладает рядом недостатков и сравнительно сложнее в реализации.

К числу наиболее эффективных катализаторов относятся оксидно-хромовые системы, которые применительно к данному процессу изучаются с середины прошлого века и по которым накоплен громадный исследовательский материал. В частности показано, что эффективность оксидно-хромовых систем в дегидрировании лёгких парафинов сильно зависит от метода, условий приготовления, выбора и подготовки носителя, содержания хрома и промотирующих добавок, условий проведения процесса [1, 2]. Основными проблемами этих катализаторов являются коксоотложение и снижение активности после длительной работы, связанной со стабильностью активной фазы.

Ключом к получению эффективного оксидно-хромового катализатора является получение устойчивой к восстановительным условиям процесса высокодиспергированной активной

поверхности, максимально инертной по отношению к процессам коксоотложения. Одной из возможностей повысить стабильность и дисперсность хрома на поверхности – использование вспомогательного металла, который, как и хром, может создавать оксидно-металлические полиповерхности с близкой координацией. Оксиды таких металлов, как молибден, вольфрам, марганец, часто встречаются в литературе как вспомогательные металлы в катализаторах дегидрирования [3–5]. Кроме того, ванадий обладает самостоятельной высокой активностью в дегидрировании лёгких парафинов [6]. Введение диоксида углерода, как показано ранее, позволяет повысить эффективность процесса за счёт частичного вывода водорода из процесса и снижения коксоотложения.

Настоящая работа посвящена исследованиям металлосидных катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 , приготовленных соосаждением на силикагель (SiO_2) из водных растворов нитрата хрома и солей металлов: аммония молибдата, аммония паравольфрамата, марганца нитрата и аммония метаванадата. Исследования проводились при атмосферном давлении, температуре 600°C и объёмной скорости исходной смеси 200 ч^{-1} . Исходная смесь имела следующий состав (% об.): C_3H_8 : CO_2 : $\text{N}_2 = 15 : 30 : 55$. Базовое содержание хрома в катализаторах было 2% мас., поскольку при таком содержании были получены высокие результаты на катализаторе без модифицирующих добавок.

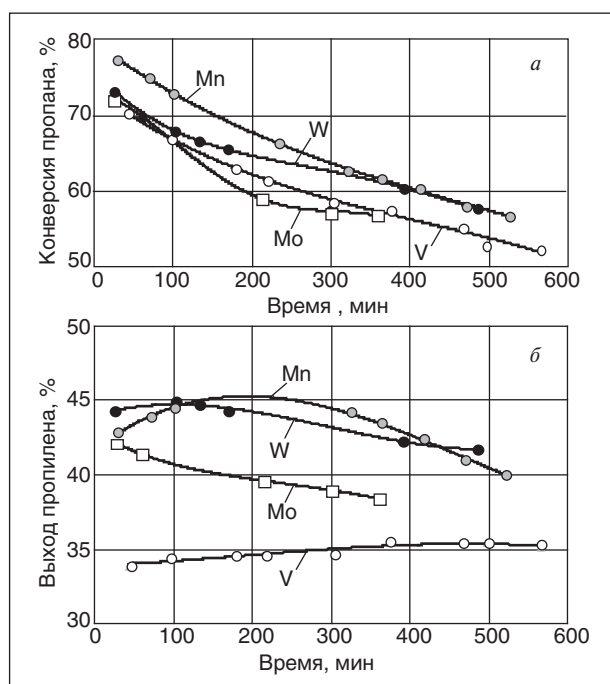


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (а) и выхода пропилена (б) от времени работы катализаторов с добавлением 1% различных металлов (см. надписи на кривых) при дегидрировании пропана

При этом он полностью восстанавливал свою активность после длительной работы и многочисленных реактиваций. В качестве носителя взят промышленный силикагель КСКГ, поскольку, обладая сравнительной пассивностью к коксоотложению, он показал себя наилучшим образом в данном процессе.

На первом этапе были приготовлены катализаторы с содержанием модифицирующего металла — 1% мас. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что активность всех образцов падает в ходе работы, при этом различия в изменении конверсии пропана не столь значительны, как отличия в изменениях выхода пропилена.

Наиболее высокими показателями выходов пропилена характеризуются системы с добавлением марганца и вольфрама. Катализатор с добавлением ванадия отличается сравнительно низкими значениями выхода пропилена, в то же время этот показатель мало меняется в течение всего эксперимента.

На следующем этапе мы снизили содержание модифицирующего металла до 0,5% мас. и исключили из рассмотрения образец с добавлением ванадия, поскольку низкий результат этих образцов сопровождался сравнительно высокой неоднородностью нанесения активной

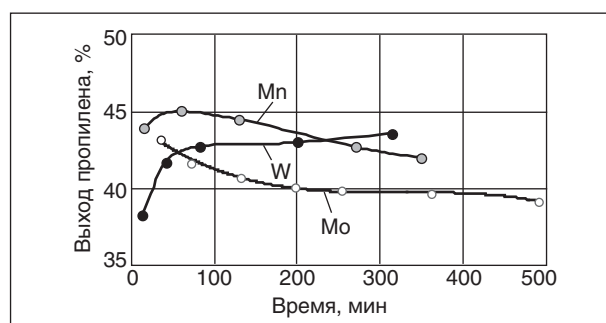


Рис. 2. Зависимость выхода пропилена от времени работы катализаторов с добавлением 0,5% различных металлов (см. надписи на кривых) при дегидрировании пропана

фазы, которую можно легко оценить по различному окрасу гранул катализатора. Зависимость выхода пропилена от времени работы на этих образцах приведена на рис. 2.

Видно, что как и для первой серии образцов, эффективность получения пропилена выше в случае добавления марганца и вольфрама. Именно оксиды этих металлов эффективно комбинируются на поверхности силикагеля с оксидами хрома. Однако в случае добавления вольфрама активнее протекают побочные реакции крекинга, и как результат — концентрация метана, этана и этилена заметно выше (примерно в 1,5 раза). Поэтому для дальнейших исследований была выбрана композиция хром — марганец, и были приготовлены образцы с содержанием хрома 3% мас. и содержанием марганца 1 и 1,5% мас.

Данные, полученные для этих образцов, показывают, что зависимости конверсии пропана от времени работы для них практически повторяют друг друга, при этом показатель падает

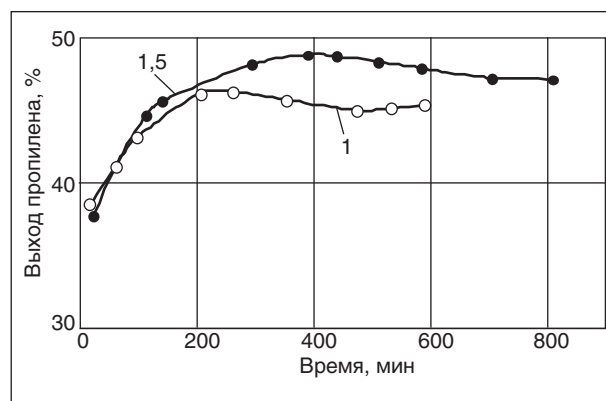


Рис. 3. Зависимость выхода пропилена от времени работы катализаторов с добавлением различного количества марганца (см. цифры на кривых)

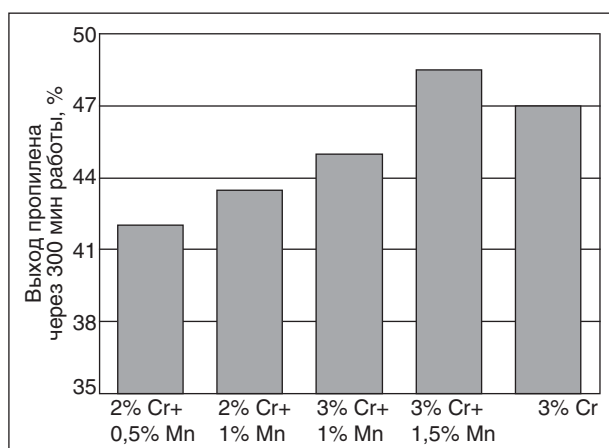


Рис. 4. Диаграмма сравнения выхода пропилена при дегидрировании пропана на оксидных хром-марганцевых катализаторах после 5 ч работы

с 85% в начальный момент до 70% через 10 ч работы. Наиболее интересно различие, которое обнаруживается в ходе зависимостей выхода пропилена от времени работы (рис. 3).

Видно, что с ростом содержания хрома до 3% мас. активность катализаторов дегидрирова-

ния выросла, при этом повышение содержания марганца от 1 до 1,5% мас. только повышает выход пропилена при длительной эксплуатации. Если сопоставить хром-марганцевые образцы с оксидно-хромовым катализатором без добавок (рис. 4), то можно отметить, что введение марганца положительно сказывается на эффективности катализаторов в дегидрировании пропана. При этом существует оптимальное содержание марганца, при котором удаётся улучшить свойства оксидно-хромового образца. Повышение содержания марганца в образце Cr(3% мас.)/КСКГ до 2% мас. приводит к снижению эффективности катализатора.

Таким образом, использование модифицирующих добавок в оксидно-хромовых катализаторах может быть эффективным с точки зрения получения пропилена. Наличие марганца в оксидно-хромовой активной фазе на поверхности силикагеля может повысить стабильность её работы при длительной эксплуатации. При этом выход пропилена сохраняется на уровне более 45% после 10 ч работы и полностью восстанавливается после регенерации.

Литература

1. Agafonov Yu., Gaidai N., Tenchev K. et al. Proc. EuropaCat-X. Glasgo, Scotland, 2011. PTh. 136.
2. Lapidus A., Agafonov Yu., Gaidai N. et al. Proc. DGMK-2011. Germny. Dresden, 2011. — P. 201
3. Nakagava K., Okamura M., Ikenaga N. et al. Chem. Commun. 1998. 1025.
4. Bi Y. L., Zhen K. J., Cortes V. et al. // Catal. Today. — 2000. — N 61. — P. 369.
5. Putra M. D., Al-Zahrani S. M., Abasaeed A. E. Catalysis Communications. 2011.
6. Исагулянд Г. В., Беломестных И. П. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, 2003 г., т. 4. — С. 398.

K. Yesmaili, R. M. Kunusova, and N. A. Gayday

Modification of Supported Chromium Oxide Catalysts of Propane Dehydrogenation in the Presence of CO₂ with Manganese, Molybdenum, Tungsten and Vanadium Oxides

The process of propane oxidative dehydrogenation in the presence of CO₂ on supported chromium oxide catalysts with manganese, molybdenum, tungsten and vanadium additives is studied. It is shown that the maximum propylene yield can be achieved on the catalysts, containing manganese and tungsten (chromium content is 2 wt. % and additional metals oxides content is 1%). The optimal quantity of manganese additive is 1.5 wt. %.

Catalyst with this manganese content shows greater activity, than non-modified chromium oxide catalyst.

Activity of the modified catalyst is turned out to be constant during long term tests and fully recovers after regeneration.

Key words: propane, oxidative dehydrogenation, carbon dioxide, oxide catalysts.

Гидрирование нефтяных тиофенов системой $Zn-CF_3COOH$

Ф. М. Латыпова, Н. К. Ляпина, М. А. Парфенова
Уфимская государственная академия экономики и сервиса,
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

В работе предлагается гидрирование сераорганических соединений нефтяных фракций системой $Zn-CF_3COOH$ и последующее извлечение из них концентрата сульфидов. Данный метод приводит к конверсии тиофенов в сульфиды дистиллятов $190-360^\circ C$ арланской и $360-410^\circ C$ самотлорской нефтей. Выделение концентратов из гидрированных дистиллятов сернокислотной экстракцией позволяет получить концентрат с высоким содержанием сульфидов и повысить выход целевого продукта.

Ключевые слова: сераорганические соединения, тиофены, сульфиды, концентрат, нефть, трифторуксусная кислота, цинк, экстракция, серная кислота.

В настоящее время в мировой нефтеперерабатывающей промышленности довольно определенно обозначились два аспекта проблемы: получение высококачественных нефтепродуктов из сернистых, высокосернистых нефтей и решение экологических проблем путем утилизации отходов сероочистки нефтегазового сырья с получением ценных серосодержащих соединений [1].

Из существующих методов обессеривания нефтяного углеводородного сырья наиболее широко распространен в промышленности метод гидроочистки. В этом процессе происходит расщепление сераорганических соединений в среде водородсодержащего газа в присутствии катализаторов с образованием сероводорода и воды. При последующем окислении сероводорода в промышленности скапливается огромное количество элементарной серы. При годовой производительности 3 млн т стабильной сырой нефти ежедневно вырабатывается около 1000 т серы [2, 3].

Известны методы выделения из нефтяных фракций сераорганических соединений нефти различными способами, наиболее распространенные из которых — экстракционные методы [4]. Полученные концентраты при этом содержат сульфидную и тиофеновую серу, причем относительное количество тиофенов в них может достигать 50%. Увеличение количества сульфидов в концентратах сераорганических соединений позволило бы повысить их эксплуатационные свойства. Для этого необходимо превращение присутствующих в них тиофеновых соединений в сульфиды.

Целью данной работы является гидрирование нефтяных тиофенов и получение концентратов сераорганических соединений с повышенным содержанием сульфидов.

Гидрирование индивидуальных тиофенов системой $Zn-CF_3COOH$ приводит к образованию соответствующих тиофанов с высокими выходами. Механизм реакции заключается в протонировании исходного соединения (тиофена) в кислой среде и последующего переноса к нему двух электронов от металлического цинка [5].

Изучение конверсии нефтяных тиофенов этой системой проводили на примере дизельного дистиллята (Д) $190-360^\circ C$ арланской нефти с содержанием серы общей ($S_{общ}$) — 2,08% мас.; серы сульфидной ($S_{сул}$) — 1,02% мас. О результатах эксперимента судили по разнице общей и сульфидной серы до и после гидрирования. Максимальная конверсия 80% ($S_{сул} = 1,82\%$ мас.) достигается при мольном соотношении 1 : 75 : 30 (табл. 1).

Увеличение относительных количеств CF_3COOH ускоряет процесс гидрирования тиофенов, что, видимо, связано с возрастанием количества карбокатионов и смещением реакции вправо (рис. 1).

Увеличение относительного количества Zn с 20 до 80 моль/моль приводит к снижению

Табл. 1. Гидрирование тиофенов* дистиллята $190-360^\circ C$ арланской нефти системой $Zn-CF_3COOH$ (температура $20^\circ C$, время 3 ч)

Соотношение: Д : CF_3COOH : Zn	$S_{сул}$, % мас.	$S_{сул}$, % отн.	Конверсия тио- фенов, % отн.
1 : 25 : 30	1,26	61	20
1 : 50 : 30	1,28	62	22
1 : 75 : 30	1,82	88	80
1 : 50 : 20	1,22	59	15
1 : 50 : 60	1,12	54	5
1 : 50 : 80	1,11	53	3

* В исходном дистилляте $S_{общ}$ — 2,08% мас.; $S_{сул}$ — 1,02% мас.; Д — дизельный дистиллят.

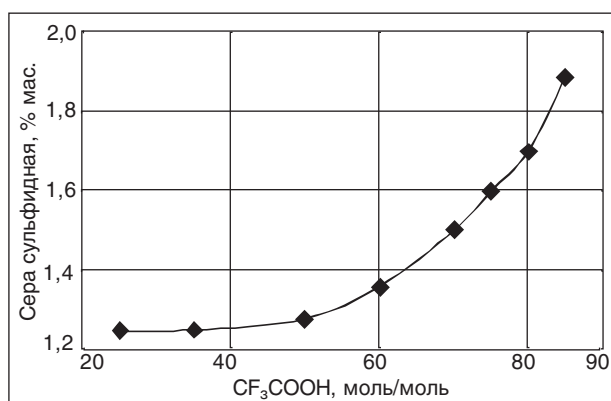


Рис. 1. Зависимость содержания сульфидной серы в дистилляте 190–360°C арланской нефти от количества CF₃COOH. Мольное соотношение Zn к дистилляту 30 : 1, температура 20°C

содержания сульфидной серы, что, видимо, вызвано трудностью перемешивания при избытке цинковой пыли (рис. 2).

Оптимальным соотношением гидрирования тиофенов дистиллята 190–360°C является Д : CF₃COOH : Zn = 1 : 75 : 30. При этом конверсия тиофенов составляет 80%, что соответствует увеличению сульфидов в дистилляте до 88%.

Тиофены высококипящих дистиллятов 360–410°C самотлорской нефти труднее подвергаются гидрированию. Так, незначительное повышение сульфидов (на 6%) наблюдается при соотношении Д : Zn : CF₃COOH = 1 : 25 : 30, что, видимо, объясняется присутствием в них высокомолекулярных тиофеновых соединений [5]. Проведение реакции с большими количествами реагентов приводит к усилению смолообразования и снижению конверсии тиофенов.

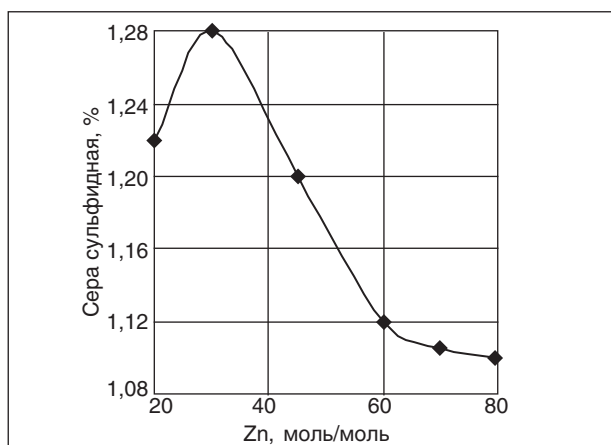


Рис. 2. Зависимость содержания сульфидной серы в дистилляте 190–360°C от относительного количества цинка. Мольное соотношение CF₃COOH к дистилляту — 50 : 1, температура 20°C

Табл. 2. Гидрирование концентрата сероорганических соединений* системой Zn–CF₃COOH (температура 20°C, время 3 ч)

Соотношение мольное К : CF ₃ COOH : Zn	Содержание серы		Конверсия тиофенов, % отн.
	S _{сул} , % мас.	S _{сул} , % отн.	
1 : 25 : 30	11,0	72	9
1 : 50 : 30	14,4	94	70
1 : 75 : 30	12,8	84	43
1 : 50 : 20	13,3	88	52
1 : 50 : 80	12,8	84	43
1 : 50 : 60	11,5	76	19

* В исходном концентрате S_{общ} = 15,9% мас.; S_{сул} = 10,5% мас.; К – концентрат.

Гидрирование концентрата (К) сероорганических соединений (S_{общ} = 15,9% мас.; S_{сул} = 10,6% мас.), выделенного, из дистиллята 190–360°C арланской нефти 86%-ной серной кислотой приводит к увеличению содержания сульфидов (табл. 2).

Оптимальными условиями реакции являются соотношение К : CF₃COOH : Zn = 1 : 50 : 30, температура 20°C и время 3 ч. При этом конверсия тиофенов составляет 70%, содержание сульфидной серы достигает 14,4% мас., что составляет 94% общей серы

Проведение реакции в избыточных количествах кислоты (более 50 моль) и цинка (более 30 моль) по отношению к концентрату приводит к снижению конверсии тиофенов (рис. 3).

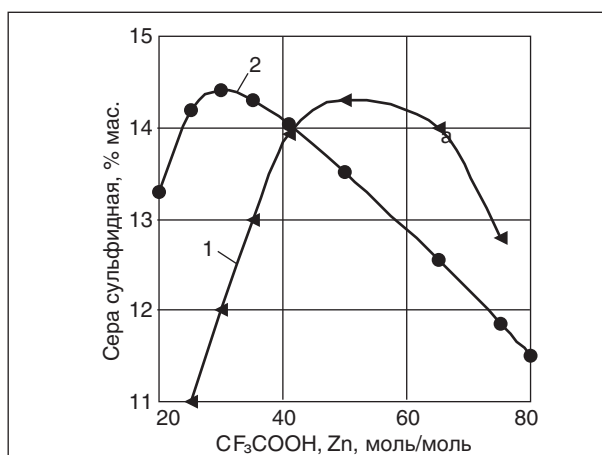


Рис. 3. Зависимость содержания сульфидной серы в концентрате сероорганических соединений от относительных количеств CF₃COOH (кривая 1, соотношение концентрат : Zn = 1 : 30) и Zn (кривая 2, соотношение концентрат : CF₃COOH = 1 : 50). В исходном концентрате S_{общ} = 15,9; S_{сул} = 10,5% мас.

Табл. 3. Характеристика концентратов ОСС, выделенных из исходного и гидрированного дистиллятов 86%-ной H_2SO_4

Пределы кипения, °С	Концентрат, выделенный из исходного дистиллята				Концентрат, выделенный из гидрированного дистиллята			
	$S_{\text{общ}}'$ % мас.	$S_{\text{сул}}'$ % мас.	$S_{\text{тиоф}}'$ % мас.	Выход, % мас.	$S_{\text{общ}}'$ % мас.	$S_{\text{сул}}'$ % мас.	$S_{\text{тиоф}}'$ % мас.	Выход, % мас.
190–360 (арланская нефть)	15,9	10,6	5,33	4,5	15,9	13,4	2,53	9,5
360–410 (сургутская нефть)	8,3	6,7	1,6	10,1	8,3	8,2	0,1	12,5

Выделение концентратов ОСС из исходного и гидрированного дистиллятов 190–360°C арланской и 360–410°C самотлорской нефти проводили 86%-ной H_2SO_4 (табл. 3).

В концентрате ОСС, полученном из гидрированных дистиллятов, наблюдается увеличение содержания сульфидной и снижение тиофеновой серы, что объясняется гидрированием тиофенов до сульфидов, которые при экстракции практически полностью переходят в концентрат,

следовательно, повышается выход концентрата (см. табл. 3).

Таким образом, предварительное ионное гидрирование дизельного дистиллята 190–350°C арланской нефти и высококипящего дистиллята 360–410°C самотлорской нефти позволяет извлечь из них концентраты с содержанием сульфидов 85 и 99% и увеличить выход до 9,5 и 12,5%, соответственно.

Литература

1. Липкин Г. И. // Нефтегазовые технологии. — 2002. — №3. — С. 103–104.
2. Бишимбаева Г. К., Соломин В. А., Джусипбеков У. Ж. и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — Вып. 1. — С. 163–164.
3. Лебедев В. // Эксперт. — №27.
4. Борисенкова С. А., Вильданов А. Ф., Мазгаров А. М. // Российский химический журнал. — 1995. — Т. 51. — №5. — С. 87.
5. Ляховецкий Ю. И., Латыпова Ф. М., Ляпина Н. К. и др. // Журнал органической химии. — 1992, 1275.

F. M. Latypova, N. K. Lyapina, and M. A. Parfenova

Hydrogenation of Petroleum Thiophenes Using $Zn-CF_3COOH$ System

Hydrogenation of sulfur compounds of petroleum fractions using $Zn-CF_3COOH$ system with further recovery of sulphides concentrate is proposed. The process of concentrates recovery from hydrogenated products allows to produce concentrate with high sulphides content and also helps to improve the target product yield.

Key words: sulfur compounds, thiophenes, sulphides, concentrate, oil, trifluoroacetic acid, zinc, extraction, sulfuric acid.

Вниманию специалистов!

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И СПОСОБОВ ЗАЩИТЫ

Монография содержит теоретический материал по основам теории коррозии металлов, особое внимание уделено видам и механизмам коррозионных процессов и разрушений. В соответствии с современной нормативно-технической базой приведены основные правила и требования эксплуатации нефте-, газодобывающего и перерабатывающего оборудования. Подробно рассмотрены научно-практические аспекты применения композиционных материалов для эффективной и долговременной защиты различных поверхностей от агрессивных воздействий окружающей среды при длительной эксплуатации и консервации специализированного нефтехимического оборудования, а также объектов промышленного и гражданского назначения.

Казань: КГТУ, 2008. — 280 с.

Способ приготовления многофункциональных эмульсий на основе нефтяных восков

В. М. Капустин, Д. Ю. Махин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В статье показана возможность приготовления восковых эмульсий при использовании перемешивающего устройства с механической мешалкой, без применения высокого давления или ультразвукового воздействия. Проанализировано влияние технологических параметров и температурных режимов на качественные характеристики полученных эмульсий. Установлено, что наиболее стабильные эмульсии на основе нефтяных восков могут быть получены путем порционного добавления водной фазы определенного количества в заранее приготовленную смесь нефтяных восков и стабилизирующего агента. Показано, что эмульсии с заданным размером частиц дисперсной фазы и вязкостью могут быть получены при регулировании скорости вращения перемешивающего устройства и температурного режима на стадиях эмульгирования и охлаждения.

Ключевые слова: восковые гидрофобизирующие добавки, восковые эмульсии, нефтяные воски.

Выделенные из нефти воски находят широкое применение как в качестве индивидуальных компонентов при приготовлении смазок и полиролей, так и в форме эмульсий. Восковые эмульсии используют в промышленности при покрытии и пропитке различных материалов, таких как бумага, картон, дерево, керамические изделия и др. [1]. Одним из важных преимуществ таких эмульсий является придание поверхностям гладкости и блеска с высокими водоотталкивающими и водонепроницаемыми свойствами.

Хотя нефтяной воск имеет высокие водоотталкивающие свойства, процесс его диспергирования, и особенно эмульгирования, может приводить к снижению этих свойств. Для того чтобы получить стабильную эмульсию, должно быть добавлено достаточное количество эмульгатора, которое иногда превышает 10% мас. от количества используемого воска. При этом водоотталкивающие и водонепроницаемые свойства восковой эмульсии значительно снижаются, поскольку увеличенное количество эмульгатора уменьшает гидрофобизирующие свойства воска.

В поисках оптимального состава и технологии приготовления стабильной восковой эмульсии с использованием минимального количества эмульгатора были проведены многочисленные исследования. Используемые ранее способы приготовления эмульсий, прежде всего процессы эмульгирования восков, можно разделить на высокоэнергетические [2, 3] и низкоэнергетические [4, 5]. Низкоэнергетические методы эмульгирования имеют преимущество за счет низких затрат на приготовление эмульсии и малогабаритное оборудование, часто — лабораторное.

Наибольшее распространение получил метод инверсии фаз, при котором эмульсии обычно получаются самопроизвольно с использованием незначительного принудительного перемешивания. В то же время низкоэнергетические методы имеют существенный недостаток, поскольку их использование направлено в большей степени на теоретическое исследование процессов приготовления эмульсий в небольших количествах.

В промышленности для получения восковых эмульсий используют высокоэнергетические методы, включающие интенсивное диспергирование под давлением, достигающем 200 атм., и при необходимости последующее гомогенизирование. Высокоэнергетические методы позволяют получать эмульсии, стабильные в течение длительного времени и с заданным размером частиц дисперсной фазы, однако требуют значительного расхода электроэнергии и достаточно громоздкого оборудования.

В настоящей работе исследована возможность приготовления восковых эмульсий с использованием смесителя с механическим перемешиванием общей мощностью, не превышающей 2,2 кВт, что позволяет получать до 5 л эмульсии за одну загрузку компонентов. Предлагаемый метод не является высокоэнергетическим и при этом позволяет получать значительно большие количества эмульсий в сравнении с низкоэнергетическими. Указанный метод может быть использован также в промышленности путем включения второго смесителя для непрерывного процесса производства и увеличения масштаба установки. Стабильность полученных нами эмульсий была исследована по степени их расслоения во времени. Размер частиц дисперс-

ной фазы определялся методом лазерной дифракции. При приготовлении восковых эмульсий в смесителе учитывали следующие факторы: последовательность введения компонентов, требуемое количество стабилизирующего агента, температуру проведения процесса эмульгирования, частоту вращения зубчатой мешалки на стадиях эмульгирования и охлаждения.

Для приготовления эмульсии использовали нефтяной воск (гач дистиллятный) с температурой плавления 50,4°C и содержанием масла 7,4% мас. Содержание в воске *n*-алканов было определено методом имитированной дистилляции и составляло 72,1% мас., с содержанием преимущественно от 21 до 33 атомов углерода. В качестве стабилизирующего агента использовали смесь эмульгаторов, состоящую из сорбитан моноолеата (Span 80) и полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеата (Tween 80), основные свойства которых представлены в работе [6].

Эмульсии были приготовлены на смесителе СПЕМП-1/0,003-Л-2,2 путем порционной подачи воды к заранее приготовленной смеси нефтяного воска и стабилизирующего агента. Схема смесителя СПЕМП-1/0,003-Л-2,2 с механической мешалкой зубчатого типа приведена на рис. 1.

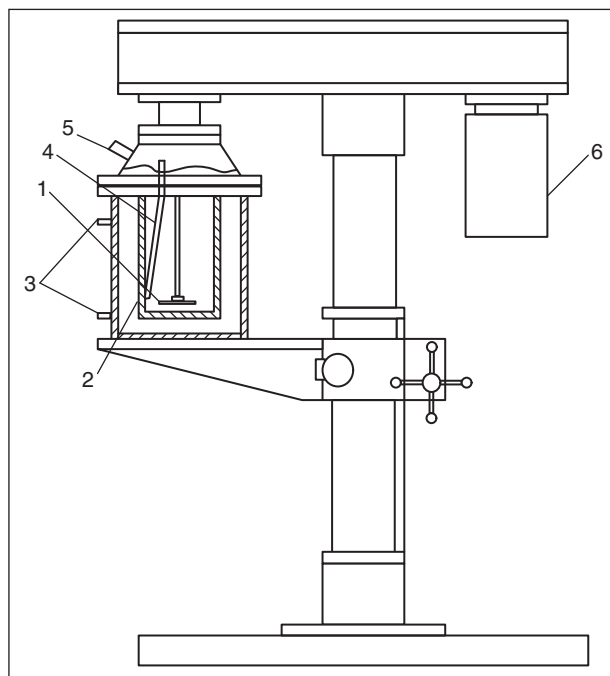


Рис. 1. Схема смесителя СПЕМП-1/0,003-Л-2,2: 1 — зубчатая мешалка; 2 — съемная емкость, 3 — вход (выход) в рубашку водяного охлаждения; 4 — терморпара; 5 — дозирующее устройство; 6 — электродвигатель

Скорость добавления воды поддерживали постоянной на уровне 100 мл/мин. Температуру процесса эмульгирования варьировали в диапазоне 55–85°C при непрерывном перемешивании с частотой вращения мешалки 2000–5000 об./мин. Стадию охлаждения проводили путем подачи холодной воды в рубашку аппарата, при этом частоту вращения мешалки снижали до 1000 об./мин. Концентрация нефтяного воска в эмульсии составляла 50% мас., концентрацию стабилизирующего агента изменяли в пределах 1–6% мас. при постоянном соотношении Span80 : Tween80, равном 0,4 : 0,6.

Приготовленные эмульсии были помещены в градуированные пробирки. Стабильность эмульсий к расслоению была определена через 120 ч путем измерения высоты отслоившейся водной фазы. Стабильность эмульсий определяли по формуле:

$$k = \frac{H_{em}}{H_i} 100\%,$$

где k — коэффициент, показывающий отношение высоты нерасслоившейся эмульсии H_{em} за определенный промежуток времени, к первоначальной высоте эмульсии H_i в пробирке.

Измерение размеров частиц нефтяных восков в эмульсиях проводили на приборе Mastersizer 2000 методом лазерной дифракции (He-Ne лазер с длиной волны 0,63 мкм). Определение размеров частиц основывается на том, что регистрируются не сами частицы, а рассеянный свет от этих частиц (или дифракционная картинка), при этом угол рассеяния света пропорционален размеру частиц. Рассеянное частицами излучение регистрируется под разными углами с помощью высокочувствительного многоэлементного кремниевого детектора. Излучение He-Ne лазера с помощью линзы фокусируется в плоскость детектора, проходя при этом через измерительную кювету, в которой находится исследуемый образец эмульсии. Результаты измерения определялись прибором автоматически и представлялись в виде кривой распределения частиц по размерам в зависимости от их содержания в эмульсии.

В результате исследований было установлено, что наиболее стабильные эмульсии получают при введении водной части порциями через определенный интервал времени в заранее приготовленную смесь нефтяного воска и стабилизирующего агента. При введении восковой фазы в воду наблюдали расслоение эмульсии в течение нескольких часов после приготовления. Следует отметить, что стабильность эмульсий

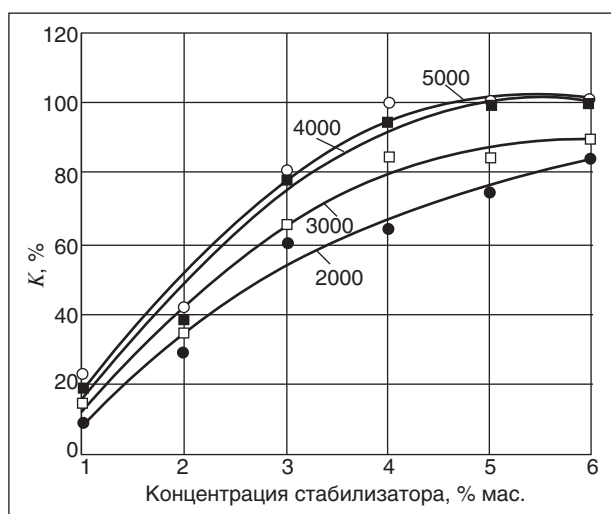


Рис. 2. Влияние концентрации стабилизирующего агента на склонность эмульсий к расслоению при различной скорости вращения мешалки (об./мин, см. значения на кривых)

снижалась при добавлении целого количества водной части в воск в сравнении с порционной подачей.

Было установлено, что увеличение стабильности восковых эмульсий происходит при увеличении концентрации стабилизирующего агента, причем наибольшая стабильность достигается при введении 4–5% мас. Дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора не оказывает влияния на стабильность. Влияние концентрации стабилизирующего агента на склонность эмульсий к расслоению показана на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что для получения стабильной эмульсии оптимальной частотой вращения зубчатой мешалки можно считать 4000 об./мин. Снижение частоты вращения перемешивающего устройства ниже указанного значения приводит к недостаточному диспергированию компонентов. В результате получают эмульсии не только с большим размером частиц дисперсной фазы, но и неоднородные по составу. Влияние частоты вращения мешалки на размер частиц дисперсной фазы эмульсии, приготовленной при 80°C, приведено на рис. 3.

Как показано на рис. 3 при снижении частоты вращения мешалки до 2000 об./мин наблюдается не только увеличение размеров частиц от 1 до 5 мкм, но и образование второго пика распределения со средним размером частиц около 40 мкм. Такие эмульсии обычно более склонны к расслоению и не используются в промышленности в виду образования на покрываемой поверхности неоднородной пленки либо из-за неудовлетворительной пропитки пористых материалов.

Нефтяной воск, используемый в приготовлении восковых эмульсий в данной работе, является твердым при комнатной температуре. Поэтому в процессе эмульгирования температуру поддерживали выше температуры плавления воска. В то же время температура приготовления может оказывать влияние на стабильность и вязкостные свойства полученных эмульсий. Влияние температуры эмульгирования на стабильность эмульсий, полученных при различных частотах вращения мешалки, приведены на рис. 4.

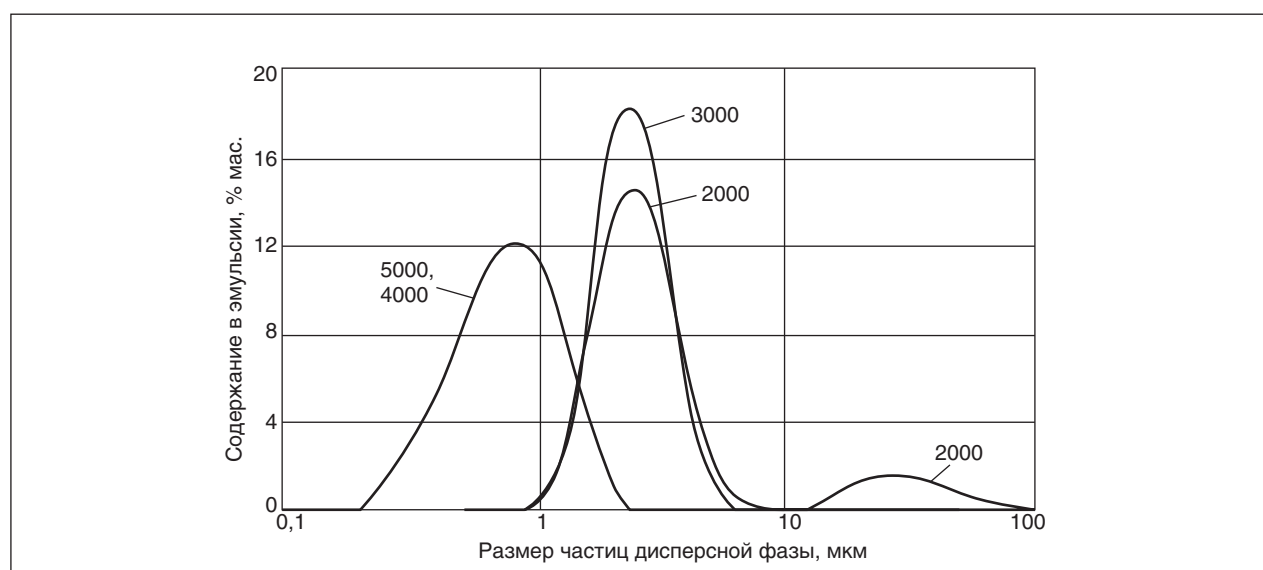


Рис. 3. Влияние частоты вращения мешалки на размер частиц дисперсной фазы эмульсии при различной скорости вращения мешалки (об./мин, см. значения на кривых)

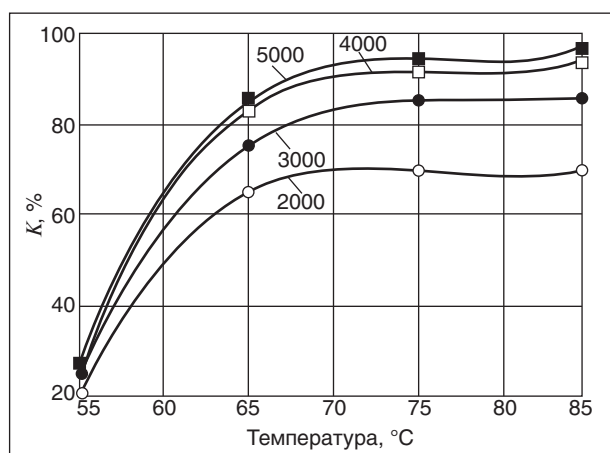


Рис. 4. Влияние температуры эмульгирования на стабильность эмульсий, полученных при различной скорости вращения мешалки (об./мин, см. значения на кривых)

Полученные результаты показывают, что оптимальная температура приготовления эмульсии лежит в диапазоне 75–85 °C, что согласуется с выбором оптимальной частоты вращения мешалки 4000 об./мин. В то же время снижение температуры процесса эмульгирования воска приводило к увеличению вязкости эмульсии, что, с одной стороны, свидетельствует об изменении структуры эмульсии, образовании агрегатов и, следовательно, большей склонности к расслоению, а с другой стороны, повышенная вязкость

ухудшает прокачиваемость эмульсии насосами и распыление форсунками при применении.

Необходимо отметить, что режимы кристаллизации нефтяных восков также могут оказывать влияние на свойства эмульсии [6]. Поэтому нами было исследовано влияние изменения скорости охлаждения на процесс кристаллизации и установлено, что при замене холодной оборотной воды на баню со льдом на стадии охлаждения и снижении частоты вращения мешалки до 1000 об./мин полученные эмульсии содержат дисперсную фазу со значительно меньшим размером частиц (около 0,65 мкм). Это можно объяснить тем, что при сокращении времени охлаждения и интенсивности перемешивания снижается вероятность коалесценции образовавшихся частиц, которые в этот момент представляют собой капли воска, склонные к слиянию и образованию агломератов.

Таким образом, при использовании указанного метода путем изменения технологических параметров приготовления и температурных режимов можно получить эмульсии с заданными свойствами, что делает этот способ универсальным для производства эмульсии различного применения. Универсальность метода заключается также в том, что можно производить эмульсии на основе любого типа нефтяного воска в зависимости от дальнейшего использования эмульсии.

Литература

1. Leal-Calderon F., Schmit V., Bibette J. Emulsion Science Basic Principles, second ed. — New York: Springer, 2007.
2. Meleson K., Graves S., Mason T. G. Formation of concentrated nanoemulsions by extreme shear, *Soft Mater.* 2, 2004, P. 109–123.
3. Landfester K., Eisenblatter J., Rothe R. Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication, *JCT Res.* 1, 2004, P. 65–68.
4. Forgiarini A., Esquena J., Gonzalez C. et al. Formation and stability of nanoemulsions in mixed nonionic surfactant systems, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 118, 2001, P. 184–189.
5. Shinoda K., Saito H. The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersion of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant, *J. Colloid Interf. Sci.* 26, 1968, P. 70–74.
6. Rousseau D. Fat crystals and emulsion stability a review, *Food Res. Int.* 33, 2000, P. 3–14

V. M. Kapustin and D. Yu. Makhin

Method of Preparation of Multifunctional Emulsions Based on Petroleum Wax

The possibility of wax emulsions preparation using a mixer with mechanical stirring is shown. The influence of technological parameters and temperature conditions on the quality of the emulsions is analyzed. It was found that the most stable petroleum waxes-based emulsions can be obtained by adding the aqueous phase by portions into the mixture consisted of a wax and a stabilizing agent. It is shown that emulsions with a given particle size and viscosity can be obtained by controlling the rotational speed of the mixer and the temperature at the stage of emulsification and cooling.

Key words: hydrophobic additives, wax emulsions, petroleum waxes.

Влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти

Г. П. Каюкова, И. М. Абдрафикова, И. Р. Сахибгареев,
И. П. Косачев, Г. В. Романов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

Выявлены особенности изменений в компонентном, структурно-групповом и углеводородном составе тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в результате комплексного воздействия гидротермальных факторов в присутствии твердых пористых сорбентов: кремнезема и двух видов глинистых минералов — бентонита и каолина — в условиях лабораторных экспериментов. Опыты проведены в закрытой системе при температуре 360°C в восстановительной среде в присутствии водной фазы. Показано влияние воды на каталитическую способность сорбентов изменять качественные характеристики тяжелой нефти в восстановительной среде — по сравнению с «сухими» опытами.

Ключевые слова: тяжелая нефть, гидротермальный, деструкция, групповой состав, силикагель, бентонит, каолин.

Волго-Уральский регион с крупными и крупнейшими нефтяными месторождениями, находящимися на поздней стадии разработки, представляет значительный резерв для приращения запасов и поддержания на современном уровне добычи нефти [1–2]. В зависимости от геолого-физических условий залежей извлекается от 14 до 60% нефти. Это свидетельствует о невысокой эффективности усилий по повышению нефтеизвлечения. Для увеличения нефтеотдачи продуктивных пластов с высоковязкой нефтью, и битуминозных пород, пропитанных тяжелым вязким битумом, широко используются паротепловые и парогазовые методы [3, 4]. Однако для их успешного применения необходимы более глубокие знания о составе тяжелого углеводородного сырья и характере его преобразования при различных вариантах тепловых воздействий с учетом структуры и генезиса различных литологических ловушек углеводородов и геолого-физических условий нефтяной залежи [5–10].

В плане поиска оптимальных технологий, направленных на повышение эффективности разработки месторождений тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, а также адаптации известных технологий к геолого-геохимическим условиям формирования залежей на конкретных месторождениях изучение особенности изменения высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья в модельных экспериментах представляется важной и актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение комплексного влияния гидротермальных и каталитических процессов на состав и свойства тяжелой пермской нефти в условиях, модели-

рующих паротепловое воздействие на продуктивный пласт, в присутствии породообразующих минералов.

Объектом исследования служила тяжелая пермская нефть Ашальчинского месторождения с плотностью 0,977 г/см³ и содержанием общей серы 4,67%.

В качестве пористых сред исследовали: гидрофобный сорбент — силикагель (SiO₂), представляющий собой двуокись кремния (кремнезем) с высокоразвитой капиллярной структурой геля, и два вида глин: каолин (глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия) и бентонит (коллоидная глина вулканического происхождения, состоящая в основном из минералов монтмориллонита).

Опыты проводились в замкнутой системе (автоклаве емкостью 1 л) при температуре 360°C в течение 5 ч в присутствии воды и начальном давлении водорода 5 МПа. В работе [11] показано, что протекание деструктивных реакций пиролиза тяжелых нефтей связано с образованием свободных радикалов. При этом количество активного водорода, образующегося при водном термоллизе, является недостаточным для ингибирования свободных радикалов. Введение дополнительного донора водорода приводит к увеличению выхода жидких углеводородов и снижению содержания олефинов, способных образовывать продукты полимеризации и коксообразные вещества. В связи с этим эксперименты проводились в атмосфере водорода. Соотношение нефти и породы в опытах составляло 1 : 1. Параллельно с «сухими» опытами (без воды) проводились опыты в присутствии воды, взятой в количестве 30% к весу твердого сорбента. По

окончании экспериментов сорбент, пропитанный продуктами превращения нефти, подвергали экстракции смесью органических растворителей, состоявшей из хлороформа, бензола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1 : 1 : 1, в аппарате Сокслета. Продукты опытов исследовали с применением комплекса физико-химических методов.

Термический анализ пород. Методом термического анализа проведена оценка потенциального содержания нефти (ОВ) на твердом сорбенте до и после ее контакта с парогазовой смесью в реакторе (табл. 1). Из приведенных данных следует, что исходные сорбенты — силикагель и глинистые минералы — содержат в своем составе от 2,1 до 3,2% органического вещества. В зависимости от природы сорбента содержание нефти на исследуемых сорбентах снижается: в «сухих» опытах (без воды) — на 6,7–14,4%, в присутствии водной фазы — почти вдвое больше (на 12,4–26,7%). Вода снижает сорбционные свойства минералов. Наибольшей адсорбционной способностью в данных условиях опытов характеризуется глинистый минерал — бентонит. Бентонит способен проявлять молекулярно-сорбционные и ионообменные свойства, главным образом катионообменные, за счет ионов Na, Ca, Mg и др., а также обладает способностью сильно поглощать воду, увеличиваясь при этом в объеме в 12–15 раз. Кроме того, кристаллическая структура монтмориллонита, который является составной частью бентонита, легко трансформируется при изменении термобарических и гидрохимических условий, в частности в бассейнах породообразования.

В присутствии водной фазы, по сравнению с «сухими» опытами, идет более интенсивная

деструкция высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти на исследуемых сорбентах с новообразованных легких фракций. Об этом свидетельствует рост значений показателя фракционного состава $F (\Delta m_1/\Delta m_2)$ от 1,10 до 2,48 (см. табл. 1), характеризующего потери массы образцов пород с тяжелой нефтью на I и II стадиях термоокислительной деструкции до и после их гидротермальной обработки. Процессы деструкции тяжелой нефти наиболее интенсивно протекают на силикагеле с образованием углеводородов и бентоните с образованием продуктов конденсации — асфальтенов.

Компонентный и углеводородный состав жидких продуктов. В продуктах гидротермально-каталитических превращений тяжелой нефти снижается содержание смол — спирто-бензольных и бензольных — при заметном увеличении содержания асфальтенов на глинистом минерале — бентоните (табл. 2). По сравнению с исходной нефтью содержание серы во всех экспериментах снижается. В присутствии воды снижается и плотность экстрагируемой с сорбента нефти, но в «сухих» опытах плотность нефти увеличивается. Следует отметить заметное снижение плотности нефти при ее контакте с силикагелем, независимо от присутствия водной фазы. На силикагеле, по сравнению с глинистыми минералами, в продуктах опыта и более высокое содержание углеводородов. В данном эксперименте, по-видимому, проявляются в большей степени каталитические, а не адсорбционные свойства силикагеля, способствующие разрыву слабых сложно-эфирных связей смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием более легких углеводородов, которые не удерживаются этой породой.

Табл. 1. Характеристики продуктов гидротермально-каталитических превращений состава ашальчинской нефти на твердых сорбентах методом термического анализа

Объект, $P_{\text{нак}}/P_{\text{оп}}$ (условия опытов: $T = 360^\circ\text{C}$, время — 5 ч)	Содержание, % мас.		Потери массы по стадиям деструкции, % мас.		$F = \Delta m_1/\Delta m_2$
	H ₂ O	Сумма ОВ	170–400°C, Δm_1	400–550°C, Δm_2	
Твердые сорбенты					
Силикагель	2,8	2,1	1,1	1,0	1,10
Каолин	0,8	2,0	0,9	1,1	0,82
Бентонит	5,2	3,2	1,7	1,5	1,13
Опыты в водородной среде					
Нефть + силикагель, 5,7 МПа / 12,7 МПа	8,4	35,6	18,8	16,8	1,12
Нефть + каолин, 5,8 МПа / 11,9 МПа	8,1	36,6	21,8	14,8	1,47
Нефть + бентонит, 5,7 МПа / 12,5 МПа	5,5	43,3	22,4	20,9	1,10
Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы					
Нефть + силикагель, 5,6 МПа / 19,5 МПа	33,9	23,3	16,6	6,7	2,48
Нефть + каолин, 5,6 МПа / 20,5 МПа	6,9	37,6	25,3	13,8	1,83
Нефть + бентонит, 5,9 МПа / 21,7 МПа	19,2	36,4	25,8	10,6	2,43

Табл. 2. Изменение свойств и компонентного состава ашальчинской нефти в процессе ее гидротермально-каталитических превращений

Объект, $P_{нач}/P_{оп}$ (условия опытов: $T = 360^\circ\text{C}$, время — 5 ч)	Плотность при 20°C , г/см ³	Содержание серы $S_{общ}$, % мас.	Компонентный состав, % мас.				Асфальтены
			Углево- дороды (масла)	Смолы		Сумма смог	
				бензольные	спирто- бензольные		
Исходная нефть							
Нефть	0,9770	4,67	57,3	23,6	13,3	36,9	5,8
Опыты в водородной среде							
Нефть + силикагель, 5,5 МПа / 12,0 МПа	0,9393	2,80	77,0	12,0	4,5	16,5	6,5
Нефть + каолин, 5,8 МПа / 12,7 МПа	0,9814	4,15	66,6	17,3	9,4	26,7	6,7
Нефть + бентонит, 6,0; 5,7 МПа / 12,7 МПа	0,9832	3,20	64,9	18,35	6,4	24,7	10,4
Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы							
Нефть + силикагель, 5,6 МПа / 19,5 МПа	0,9447	4,1	71,5	17,0	4,5	21,5	5,0
Нефть + каолин, 5,6 МПа / 20,3 МПа	0,9511	4,2	75,7	12,9	5,9	18,8	5,5
Нефть + бентонит, 5,9 МПа / 21,7 МПа	0,9474	3,5	67,5	12,5	8,5	21,0	11,5

Об этом свидетельствуют более низкие, по сравнению с другими сорбентами, значения термического показателя $F (\Delta m_1/\Delta m_2)$ при одновременном улучшении качества извлекаемой из породы нефти, в составе которой почти в два раза снижается содержание смол и увеличивает содержание углеводородов с 57,3 до 77,0%.

Термокаталитические превращения нефти на твердых сорбентах состоят из сложных процессов преобразования углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, связанных с реакциями перераспределения водорода. В результате образуются более легкие углеводороды, в том числе газы и *n*-алканы, а также продукты уплотнения, главным образом смол и асфальтенов. В проведенных опытах новообразование смол не наблюдалось.

Состав *n*-алканов. В продуктах опытов присутствуют новообразованные *n*-алканы состава C_{10} – C_{30} , которые в исходной нефти практически отсутствовали. Максимальные концентрации *n*-алканов приходятся на C_{12} , C_{20} и C_{21} (рис. 1). В безводной среде (рис. 1, а) наибольшая концентрация легких *n*-алканов во фракции C_9 – C_{15} в продуктах термально-каталитических превращений тяжелой нефти на силикагеле, на бентоните данная фракция содержится в небольших концентрациях.

В присутствии водной фазы (рис. 1, б) характер молекулярно-массового распределения новообразованных *n*-алканов более однотипный. Максимальные концентрации их во всех опытах

практически совпадают, что свидетельствует об одном и том же механизме преобразования высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти на различных сорбентах.

В присутствии водной фазы в продуктах опытов сохраняется достаточно высокая концентрация изопреноидных углеводородов состава C_{19} (пристан) и C_{20} (фитан) относительно новообразованных *n*-алканов состава C_{17} и C_{18} , о чем свидетельствуют значения показателя пристан/*n*- C_{17} около 1 и значения показателя фитан/*n*- C_{18} больше 1. Это говорит о том, что реакции гомолитического разрыва C–C-углеродных связей в водной среде не имеют широкого развития (табл. 3)

Величина генетического показателя пристан/фитан сохраняется на уровне значений исходной нефти (0,67–0,72). В ранее опубликованной работе нами было показано [4], что в аналогичных гидротермальных условиях, но в отсутствие твердых сорбентов процессы преобразования ашальчинской нефти не сопровождаются заметным образованием *n*-алканов. Хотя при этом происходило снижение содержания спирто-бензольных смол и увеличение содержания углеводородных фракций. Следовательно, можно полагать, что новообразование *n*-алканов в присутствии твердых сорбентов связано с их каталитическим эффектом.

Структурно-групповой состав по данным молекулярной спектроскопии. По данным молекулярной ИК Фурье-спектроскопии

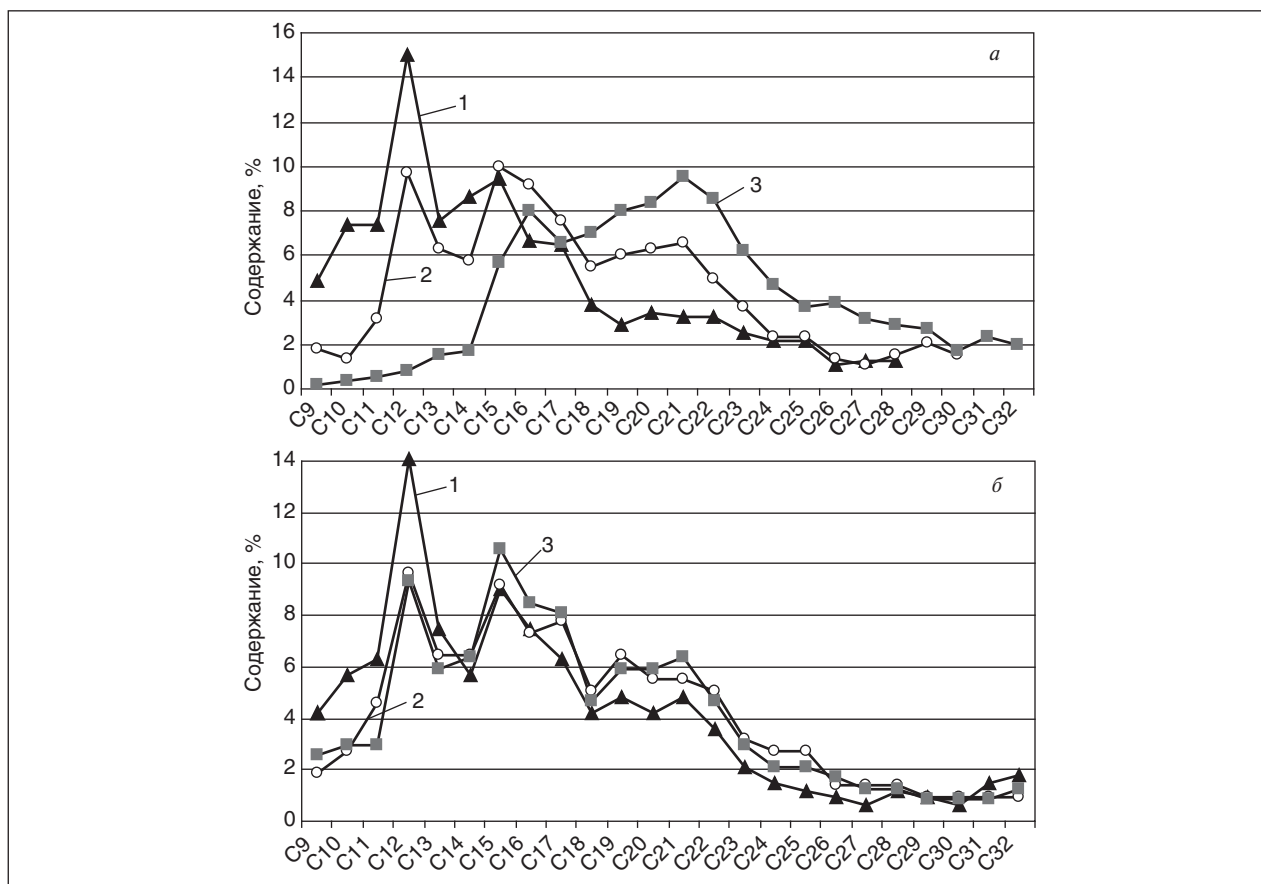


Рис. 1. Содержание *n*-алканов в продуктах гидротермально-каталитических превращений ашальчинской нефти в водородной среде в отсутствие (а) и в присутствии воды (б): 1 — на силикагеле; 2 — на каолине; 3 — на бентоните

(табл. 4), под воздействием гидротермально-каталитических процессов в структурно-групповом составе нефти увеличивается относительное содержание ароматических структур, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах интенсивной полосы поглощения при 1600 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями C—C связей ароматических колец, по сравнению с интенсивностью полосы поглощения при

720 см^{-1} , характеризующей число метиленовых (CH_2) групп в парафинах, что находит свое отражение в увеличении значений показателя ароматичности (C_1). Наиболее интенсивное образование ароматических соединений имеет место в «сухих» опытах (водородная среда) на силикагеле, а в присутствии водорода и воды — на бентоните. Судя по некоторому увеличению значений спектральных показателей окисленности (C_2) и осерненности (C_3), происходит увеличение содержания кислородсодержащих карбонильных (CO) и сульфоксидных (SO) групп, что может быть связано с образованием более низкомолекулярных гетероатомных соединений в результате деструктивного распада высокомолекулярных S, N, O-содержащих смолисто-асфальтеновых компонентов.

Состав образующихся углеводородных газов. Процесс газообразования сопутствовал всем экспериментам по гидротермально-каталитическому преобразованию тяжелой нефти на твердых сорбентах (рис. 2). Газообразование происходило с различной интенсивностью

Табл. 3. Изменения хроматографических показателей в продуктах опытов

Твердый сорбент	Показатели	
	пристан/ <i>n</i> -C ₁₇	фитан/ <i>n</i> -C ₁₈
В водородной среде		
Силикагель	0,44	0,90
Каолин	0,79	1,14
Бентонит	1,21	1,19
В водородной среде в присутствии воды		
Силикагель	0,76	1,00
Каолин	0,82	1,09
Бентонит	0,74	1,27

Табл. 4. Гидротермально-каталитические превращения состава ашальчинской нефти по данным ИК Фурье-спектроскопии

Объект, $P_{\text{нач}}/P_{\text{оп}}$ (условия опытов: $T = 360^\circ\text{C}$, время-5 ч)	Оптические плотности D в максимуме полос поглощения при частоте, см^{-1}							Спектральные коэффициенты*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Исходная нефть												
Нефть	0,001	0,005	0,030	0,353	0,152	0,016	0,031	0,97	0,01	0,43	6,12	0,05
Опыты в водородной среде												
Нефть+силикагель, 5,7 МПа/12,7 МПа	0,020	0,030	0,224	1,837	0,898	0,112	0,117	1,91	0,02	0,49	4,53	0,07
Нефть+каолин, 5,7 МПа/11,9 МПа	0,025	0,046	0,188	1,868	0,914	0,142	0,173	1,09	0,02	0,49	5,78	0,08
Нефть+бентонит, 5,7 МПа/6,5 МПа	0,041	0,056	0,162	1,523	0,787	0,142	0,137	1,18	0,04	0,52	5,70	0,09
Опыты в водородной среде в присутствии водной фазы												
Нефть +силикагель, 5,6 МПа/ 19,5 МПа	0,020	0,051	0,198	1,645	0,807	0,178	0,162	1,22	0,03	0,49	4,89	0,11
Нефть+ каолин, 5,6 МПа/20,3 МПа	0,025	0,051	0,193	1,868	0,929	0,117	0,201	0,96	0,03	0,50	5,85	0,06
Нефть+бентонит, 5,6 МПа/16,1 МПа	0,041	0,096	0,218	1,843	0,953	0,188	0,173	1,26	0,05	0,52	5,17	0,10
Нефть + бентонит, 5,6 МПа/21,7 МПа	0,041	0,091	0,228	1,812	0,919	0,223	0,157	1,45	0,05	0,51	4,72	0,12

* Спектральные показатели: $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ – ароматичности; $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ – окисленности; $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ – разветвленности; $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ – алифатичности; $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ – осерненности.

в зависимости от условий опытов и природы сорбента.

Поскольку опыты проведены в среде водорода, то в суммарном объеме газа превалировало его содержание, поэтому содержание газов состава C_1 – C_5 , образованных в процессе опытов, рассчитывали от общего объема. Новообразование газообразных продуктов, которые в исходной нефти отсутствовали, подтверждает протекание деструктивных процессов с отрывом коротких алифатических цепей с последующей их гидрогенизацией.

В «сухих» опытах (рис. 2, а) в составе газов в наибольших количествах содержится пропан и этан, за исключением силикагеля. На силикагеле наблюдается интенсивное образование метана, несколько меньшая концентрация этана и пропана. Более интенсивное газообразование происходило в присутствии водной фазы, о чем свидетельствует увеличение доли этана и бутана (рис. 2, б) и значительное газообразование, достигающее в опытах с бентонитом до 72,9%.

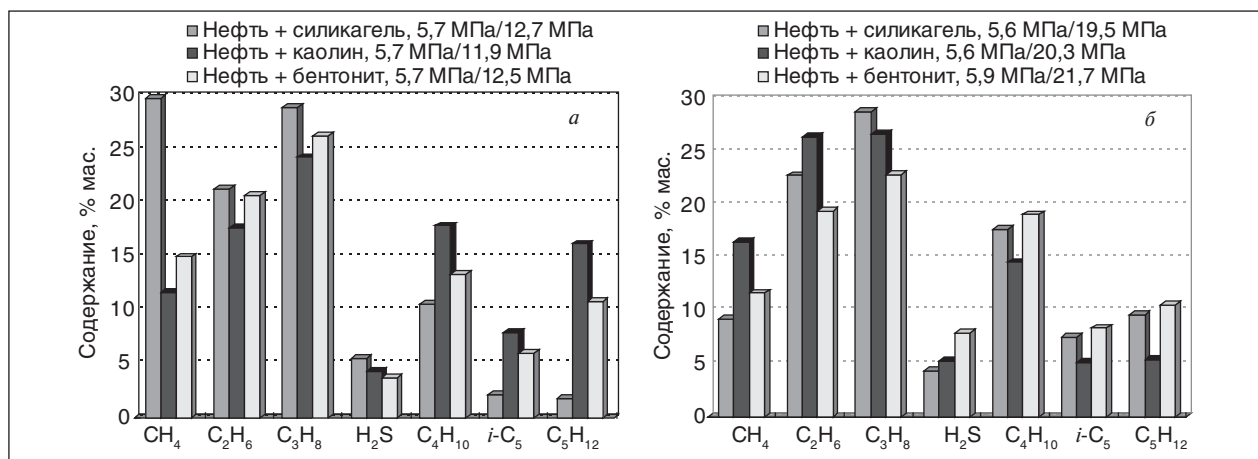


Рис. 2. Диаграмма состава газов, образованных в опытах с ашальчинской нефтью в водородной среде в отсутствие (а) и в присутствии воды (б)

При термокаталитических процессах [7], согласно теоретическим предпосылкам, из адсорбированного на твердой фазе слоя молекул нефтяного флюида выделяется водород, который присоединяется к образующимся при расщеплении углеводородов радикалам и вследствие этого задерживает возникновение цепных реакций и дальнейший распад радикалов. Проведение опытов в водородной среде в присутствии водной фазы приводит к ингибированию деструктивных процессов, связанных с гомолитическим разрывом C—C связей n-алканов и длинных алкильных заместителей в конденсированных структурах. Преимущественное образование низкомолекулярных углеводородов связано с предпочтительным отрывом алифатических фрагментов в результате деструкции слабых гетероатомных связей. Отсутствие изобутана в газовых смесях говорит о том, что не наблюдаются процессы изомеризации парафинов. Отсутствие в составе газов непредельных углеводородов связано, по-видимому, с достаточно высоким давлением

в системе, которое резко увеличивается за счет водной фазы в процессе опытов, а также с ингибирующим эффектом водородной среды.

Таким образом, результаты проведенных исследований по изучению комплексного влияния гидротермальных и сорбционно-каталитических факторов на состав свойств тяжелой нефти показали направленность возможных процессов ее превращения в коллекторах с различным минеральным составом при применении тепловых методов и флюидных технологий. В условиях модельных экспериментов активно вовлекаются в процесс деструкции смолисто-асфальтеновые компоненты, составляющие в балансе тяжелой нефти до 40%, с новообразованием легких углеводородных фракций и газообразных продуктов. Сорбционный и каталитический эффект минералов, восстановительная среда и наличие водной фазы способствуют протеканию процессов деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и, следовательно, увеличению нефтеотдачи продуктивных пластов.

Литература

1. Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Тарасова Т. И. Проблемы геологоразведочных работ и подсчета запасов месторождений сверхвязких нефтей // Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов: Материалы Междунар. научно-практич. конф. — Казань: Фэн, 2007. — С. 631–635.
2. Муслимов Р. Х. Проблема добычи тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана // Газ. Нефть. Бизнес Татарстана. — 2007. — № 2. — С. 7–12.
3. Данилова Е. Тяжелые нефти России // The Chemical Journal. 2008, декабрь. — С. 34–37.
4. Абдулхаиров Р. М., Ахунев Р. М., Гареев Р. З. и др. Современные технологии и технические средства добычи природных битумов в Татарстане // Нефтяное хозяйство. — 2006. — № 11. — С. 85–87.
5. Николин И. В. Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. — 2007. — № 2. — С. 54–67.
6. Каюкова Г. П., Романов Г. В., Муслимов Р. Х. и др. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. — М.: Наука, 1999. — 304 с.
7. Антипенко В. Р., Голубина О. А., Певнева Г. С. и др. Превращение смолисто-асфальтеновых веществ в условиях, моделирующих тепловые методы повышения нефтеотдачи // Нефтехимия. — 2006. — Т. 46. — № 6. — С. 419–427.
8. Hongfu Fan, Yi Zhang, Yujuan Lin. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils // Fuel. — 2004. — V. 83. — P. 2035–2039.
9. Каюкова Г. П., Аглямиев А. Р., Киямова А. М. и др. Состав пород и остаточных углеводородов в промытых зонах пластов Ромашкинского месторождения // Нефтяное хозяйство. — 2010. — № 5. — С. 100–103.
10. Багдасарова М. В. Роль гидротермальных процессов при формировании коллекторов нефти и газа // Геология нефти и газа. — 1997. — № 9. — С. 28–33.
11. Yongjian Liu, Fan Hongfu. The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation // Energy & Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 842–846.

G. P. Kayukova, I. M. Abdrafikova, I. R. Sakhigbareyev, I. P. Kosachev, and G. V. Romanov

The Catalytic Effect of Minerals on Hydrothermal Transformations of Heavy Oil

The article demonstrates some features of component, structural-group and hydrocarbon composition changes of Ashalcha heavy oil during complex influence of hydrothermal factors at laboratory experiments in the presence of solid porous adsorbents: silicon earth and two types of clay minerals — bentonite and kaolin. The experiments were conducted in close system at 360°C in reducing atmosphere in the presence of water phase. The influence of water on catalytic ability of adsorbents to modify characteristics of heavy oil in reducing atmosphere is compared with «dry» experiments.

Key words: heavy oil, hydrothermal, destruction, SARA composition, silica gel, bentonite, kaolin.

Математическое моделирование процесса изменения микротвердости нефтегазового оборудования по показаниям датчиков деформаций интегрального типа

Т. Р. Змызгова
Курганский государственный университет

Рассматривается проблема диагностики работоспособности трубопроводного оборудования нефтегазовой отрасли по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. Изложена методика, позволяющая исследовать процесс накопления пластических деформаций в датчиках деформации интегрального типа при циклическом нагружении, основанная на измерении их микротвердости. Представлен алгоритм восстановления одномерных зависимостей в классе полиномов Чебышева по выборкам ограниченного объема.

Ключевые слова: датчик деформации интегрального типа, циклическое нагружение, ресурс, металлоконструкция, микротвердость, аппроксимация, полином.

Опыт эксплуатации подъемно-транспортного и нефтегазового оборудования свидетельствует, что к моменту окончания нормативного срока службы его остаточный ресурс не исчерпан. Современная промышленность, в том числе и нефтегазовая, нуждается в своевременном выявлении металлоконструкций с недопустимо низкой или достаточно высокой для возможного последующего использования долговечностью. При оценке долговечности или расчете запаса прочности необходимо с заданной степенью надежности гарантировать отсутствие отказов, связанных с разрушением или с недопустимыми деформациями конструкции.

Современное оборудование нефтегазовой отрасли комплектуется трубопроводным оборудованием, срок службы которого, в соответствии с последними требованиями ОАО «Газпром», должен составлять не менее 30 лет [1]. Отсутствие отказов должно обеспечиваться в течение всего срока эксплуатации, в процессе которого трубопроводная арматура неизбежно изнашивается и изменяется ее конструктивно-силовая схема. Одной из главных проблем является техническое состояние трубопроводов, построенных в 60–70-е годы XX века. Так, например, нефтепровод Шаим — Тюмень эксплуатируется с 1965 г., а газопровод Медвежье — Надым — с 1972 г. Если не заменить трубы вовремя, можно столкнуться с техногенными экологическими кризисами.

Известно, что разрушение магистральных трубопроводов в подавляющем большинстве случаев происходит либо в результате коррозии, либо вследствие малоциклового усталости. Немаловажным показателем служит давление, под

которым газ или нефть транспортируется по трубопроводу. Например, в начале эксплуатации месторождений газ в толще земной коры находится под давлением более 20 атм. Это минимальный показатель, при котором возможна его транспортировка по трубам. На более же поздних этапах разработки давление газа уменьшается.

Для предотвращения аварийных ситуаций к настоящему времени разработан достаточно широкий арсенал экспериментальных методов расчета прочности. Все эти методики гарантируют сопротивляемость развитию пластических деформаций в стенке трубы лишь в первом приближении. Это объясняется тем, что с ростом рабочих параметров трубопроводов, их размеров, существенной вариации температур при эксплуатации, наличие сварных швов вызывает появление различного рода дефектов и, как следствие, значительно увеличивается вероятность разрушения [2, 3].

Диагностика накопленных усталостных повреждений и прогнозирование остаточного ресурса по усталости нефтегазового оборудования в процессе его эксплуатации является задачей, решение которой требует наличия экспериментальных данных по режиму нагружения. Информацию о накоплении усталостных повреждений в материале трубопровода можно получить, используя средства косвенного диагностирования усталости, к которым относятся датчики деформаций интегрального типа (ДДИТ) [4, 5]. Применение ДДИТ для оценки остаточной прочности и прогнозирования ресурса безотказной работы к настоящему времени имеет наибольший опыт, как по объектам исследования, так и по количеству решенных задач.

ДДИТ представляют собой безбазовые датчики, изготовляемые из металлической фольги, получаемой по специальной технологии, которая гарантирует метрологические свойства датчиков и обеспечивает их более высокую чувствительность к амплитуде циклических деформаций. Конфигурация датчиков определяется формой исследуемой поверхности детали и условиями их размещения. В настоящее время ДДИТ используются или непосредственно для оценки накопленного усталостного повреждения и выработанного ресурса или для оценки и измерения истории нагружения.

Датчики деформаций интегрального типа устанавливаются в области наибольшей концентрации напряжений таким образом, чтобы процесс деформирования материала детали в этой зоне был примерно одинаков с процессом деформирования датчика. Нагружение, под которым понимается процесс изменения деформаций или перемещений в исследуемой области, в большинстве случаев доступно для измерения. Процесс накопления повреждений в материале датчика также является измеримым и обычно ассоциируется с каким-либо физическим явлением, происходящим в датчике. Процесс же накопления повреждений в элементе конструкции практически не наблюдается, за исключением развития магистральных трещин. Именно ненаблюдаемость этого процесса и обусловила необходимость разработки более точных методов косвенной оценки усталостного повреждения элементов конструкций.

Одним из способов, позволяющих исследовать процесс накопления пластических деформаций в датчиках деформации интегрального типа, является метод, основанный на измерении их микротвердости H_{μ} , который широко используется при изучении процессов усталости металлов [5]. Графическое представление одной из полученных в работе [4] зависимостей вида $H_{\mu} = H_{\mu}(N)$ при постоянной амплитуде циклических деформаций $\gamma_{\alpha} = \text{const}$ в зависимости от числа нагружения N представлено на рис. 1.

Анализ данной зависимости показывает, что практически с первых циклов деформирования ДДИТ происходит увеличение микротвердости его материала, которое свидетельствует о наличии в нем неупругих процессов. В начальный период циклического нагружения происходит генерирование дислокаций и последующее их движение. Дислокации внутри благоприятно ориентированных зерен скользят до ближайших барьеров и тормозятся, образуя скопления. Эти скопления приводят к упрочнению в локальных

объемах материала датчика. По мере увеличения числа циклов нагружения или уровня циклических деформаций эти процессы распространяются на соседние зерна структуры датчика. В результате этого микротвердость датчика возрастает (участок $a-b$, см. рис. 1). Отметим, что датчики, закрепленные на поверхности тарировочного образца, испытывают такие же суммарные циклические деформации, что и поверхностные слои самого образца, то есть имеет место процесс совместного деформирования системы «датчик — образец».

После достижения максимальной величины микротвердости $H_{\mu\text{max}}$ при продолжении циклического нагружения $N > N_1$ наблюдается обратный процесс разупрочнения материала ДДИТ (участок $b-v$, см. рис. 1). На этом этапе процесс движения дислокаций заканчивается выходом их на поверхность датчика. В результате этого в зернах с наиболее развитой дислокационной структурой появляются линии скольжения. По мере увеличения числа циклов нагружения деформации количество линий скольжения растет, образуются полосы скольжения, приводящие к разрушению поверхностного слоя ДДИТ и снижению его микротвердости. Этот процесс наблюдается до тех пор, пока поверхность датчика не будет полностью покрыта полосами скольжения («темными пятнами»). Таким образом, анализ процесса изменения микротвердости ДДИТ позволяет осуществить исследование накопления пластических деформаций при циклическом деформировании.

До настоящего времени вследствие особой геометрической формы рассматриваемой кривой ее аппроксимация осуществлялась преимущественно графическими методами, что, в свою очередь, требует от исследователя не только навыков и знаний, но и определенного искусства

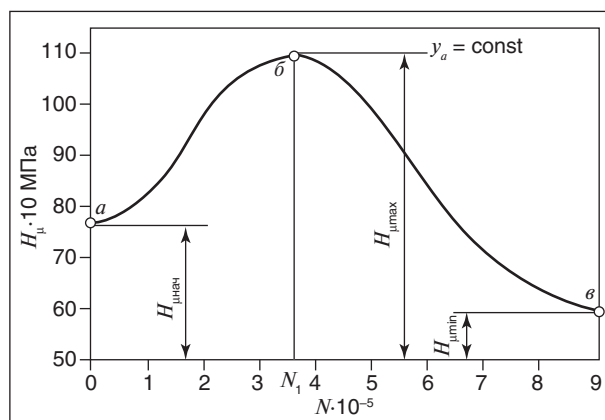


Рис. 1. Изменение микротвердости ДДИТ в зависимости от числа циклов нагружения

в построении алгоритмов решения подобных задач. Первое строгое математическое описание зависимости $H_\mu = H_\mu(N)$ изложено в работе [5]. Полученная функция представляет собой непрерывную достаточно сложную унимодальную зависимость, заданную двумя различными выражениями относительно точки экстремума. Использование алгоритма полиномиальной регрессии для определения искомого функциональной связи позволяет восстановить аналитическое описание зависимости, изображенной на рис. 1, без каких-либо временных или трудоемких вычислительных затрат [6].

Алгоритмическое построение приближения функции регрессии заключается в поиске функции, минимизирующей ее среднее квадратичное отклонение от экспериментально наблюдаемых значений исследуемой зависимости, то есть эмпирический риск

$$I_\sigma(H_\mu) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{((H_\mu)_i - H_\mu(N_i))^2}{\sigma_i^2},$$

где $N, (H_\mu)_i$ — независимые пары значений функции H_μ и ее аргумента N ; σ_i^2 — дисперсии замеров $(H_\mu)_i, i = 1, \dots, n$.

Таким образом, согласно методу минимизации эмпирического риска, для решения одномерных задач восстановления зависимостей нужно минимизировать эмпирический функционал, построенный по случайной независимой выборке. Теоретическое обоснование этого критерия, которое приведено в работе [6], позволяет утверждать, что задача восстановления искомого функционала может быть сведена к математической процедуре выбора размерности пространства сглаживающих функций. Оптимальной размерностью будет считаться та, при которой достигается минимум функционала эмпирического риска по эмпирическим данным, который в свою очередь соответствует минимуму среднее квадратичной ошибки сглаживания.

В качестве искомого регрессионной функции рассмотрим алгебраический полином степени k , который имеет вид:

$$H_\mu(N) = \sum_{j=0}^k \alpha_j Q_j(N),$$

где $Q_j(N) = \cos(j \cdot \arccos(N))$ — полином Чебышева степени j .

Чтобы отказаться от использования тригонометрических соотношений для нахождения полиномов Чебышева любого порядка, можно использовать известное рекуррентное соотношение:

$$Q_{j+1}(x) = 2xQ_j(x) - Q_{j-1}(x).$$

Выражение алгебраического полинома через полиномы Чебышева эффективнее с точки зрения вычислительных процедур. Действительно, если аппроксимирующую нелинейную зависимость искать в виде обычного полинома:

$$H_\mu(N) = \sum_{j=0}^k \alpha_j N^j = \alpha_0 + \alpha_1 N + \dots + \alpha_k N^k,$$

то при каждом повышении степени придется не только вычислять новый коэффициент, но и пересчитывать все остальные коэффициенты. Если же использовать метод Чебышева последовательного повышения степени, то добавление новых слагаемых в аппроксимирующий многочлен не изменяет ранее вычисленных коэффициентов. При этом, добавляя каждый раз новый многочлен, можно наблюдать, как убывает остаточная дисперсия, в результате чего облегчается процесс выбора оптимальной степени построенной зависимости.

Учитывая, что выражение искомого регрессионной функции берется в виде разложения по полиномам Чебышева, функционал эмпирического риска можно записать следующим образом:

$$I_\sigma(\alpha) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left((H_\mu)_i - \sum_{j=0}^k \alpha_j Q_j(N_j) \right)^2}{\sigma_i^2}.$$

Очевидно, что этот функционал соответствует минимуму среднеквадратической ошибки построения приближающей зависимости и фактически представляет собой меру адекватности построенного приближения измеренным значениям $(N_i, (H_\mu)_i), i = 1, \dots, n$. Тогда задача восстановления искомого функционала сводится к следующему: взять в качестве пространства аппроксимирующих функций множество многочленов Чебышева различных степеней, ортонормированных по системе равноотстоящих экспериментальных значений, и определить коэффициенты искомого функционала в базисе этого пространства из условия минимума среднеквадратического критерия близости построенного приближения к заданным значениям.

При фиксированной степени k минимум функционала находится путем решения нормальной системы линейных уравнений с симметрической матрицей коэффициентов, полученных методом наименьших квадратов, относительно параметра α , при котором достигается минимум функционала эмпирического риска

$$B^T \cdot B \alpha = B \cdot B^T H_\mu.$$

Здесь $a = (a_0, \dots, a_k)^T$ — искомый вектор коэффициентов разложения функции регрес-



Рис. 2. Алгоритм восстановления регрессионной зависимости в классе полиномов Чебышева

сии по полиномам Чебышева; $H_\mu = ((H_\mu)_1, \dots, (H_\mu)_n)^T$ — вектор экспериментальных значений исследуемой зависимости; $B = \{Q_j(N_i)/\sigma_i^2\}$ — матрица размера $n \times (k+1)$ значений полиномов Чебышева в экспериментальных точках N_i .

Разрешая эту систему уравнений в матричном виде относительно параметра α , находим

$$\alpha^* = (B^T B)^{-1} B^T H_\mu.$$

Тогда достигнутая величина функционала эмпирического риска будет равна

$$I_3(\alpha^*) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left((H_\mu)_i - \sum_{j=0}^k \alpha_j^* Q_j(N_j) \right)^2}{\sigma_i^2}.$$

Именно это значение характеризует соответствие построенного приближения искомой зависимости. Оценка качества осуществляется по той же выборке, для которой это приближение строилось. На основании теорем, изложенных в работе [6], можно утверждать, что качество построенной зависимости можно определить выражением

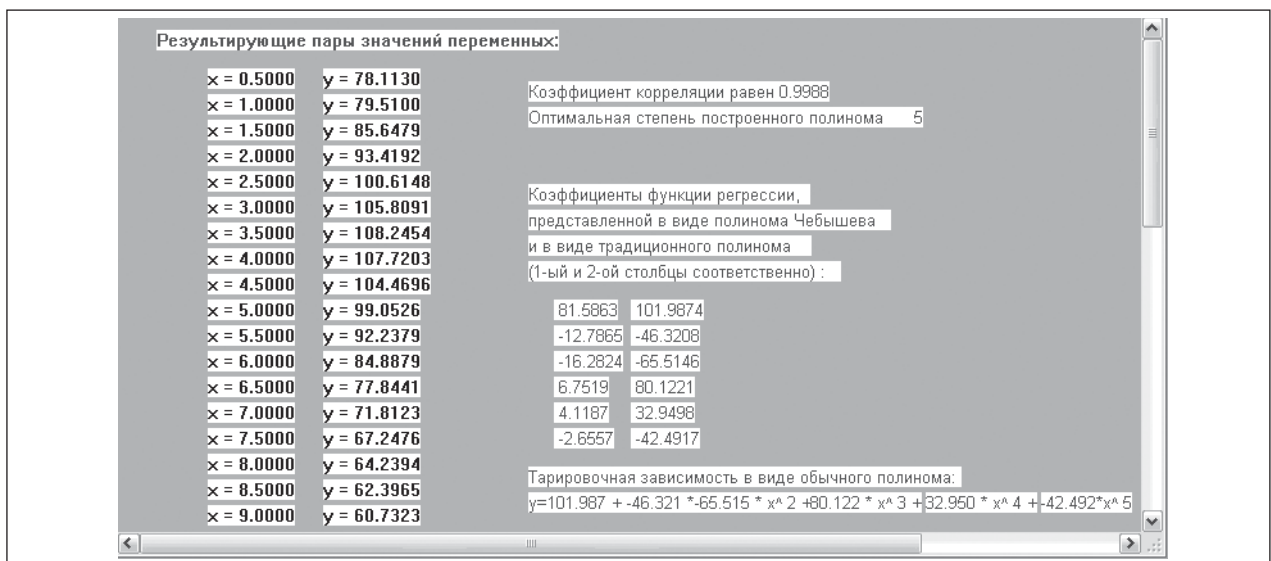


Рис. 3. Численная реализация алгоритма

$$J(k) = \frac{I_3(a^*)}{1 - \sqrt{\frac{(k+1) \left(\ln \frac{n}{k+1} + 1 \right) - \ln \eta}{n}}}$$

Здесь $1 - \eta$ — вероятность, с которой она справедлива.

Следует отметить, что величина критерия $J(k)$ зависит от степени полинома k . Степень, при которой значение критерия будет наименьшим, и является оптимальной степенью построенной полиномиальной зависимости. При этом сама функция регрессии аппроксимируется полиномом такого же порядка.

На рис. 2 приведена общая схема алгоритма восстановления искомой полиномиальной зависимости.

На рис. 3 представлены результаты компьютерной реализации этого алгоритма. На основании полученных данных искомую функцию можно записать в виде разложения по полиномам Чебышева:

$$H_{\mu} = 81,5863 - 12,37865x - 65,5146x^2 + 80,121x^3 + 32,9498x^4 - 42,4917x^5$$

или в виде обычного алгебраического полинома 5-го порядка:

$$H_{\mu} = 101,987 + 446,3208x - 65,5146x^2 + 80,121x^3 + 32,9498x^4 - 42,4917x^5$$

Данные для аппроксимации представлены в масштабе $y = H_{\mu} \cdot 10$ МПа, $x = N \cdot 10^5$. Очевидно, что данная методика демонстрирует хорошее приближение экспериментальных данных построенной зависимостью. Специфика реализации алгоритма полностью освобождает пользователя от необходимости выбирать подходящие математические модели на основе имеющегося эмпирического материала и выполнять сложные вычислительные работы. Кроме того, использование данного метода позволяет добиться наилучших результатов аппроксимации искомой зависимости в условиях малого объема экспериментальных значений. В зависимости от объема данных алгоритм сам выбирает для каждой задачи оптимальную сложность модели [7].

Графическая иллюстрация построенной аппроксимирующей зависимости представлена на рис. 4.

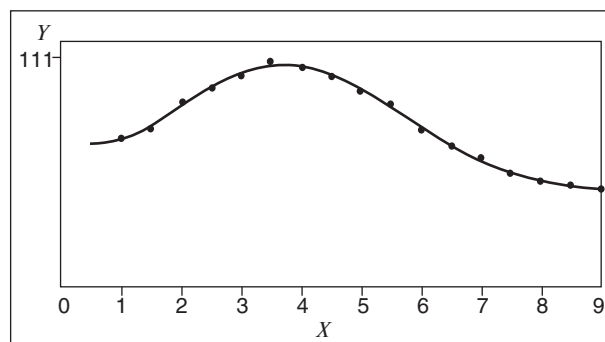


Рис. 4. Графическое представление аппроксимирующей зависимости (на график нанесены точки экспериментальной выборки)

Выражение соотношений, связывающих микроструктуру материала с его физическими и механическими свойствами, в количественной форме позволяет получить простой и легко воспроизводимый метод контроля работоспособности деталей и различных металлоконструкций, причем наиболее простой способ определения этих соотношений заключается в оценке реакции ДДИТ, закрепленных на образцах, которые подвергаются действию циклически изменяющейся нагрузки в условиях известного напряженно-деформированного состояния.

Изложенный алгоритм восстановления одномерных полиномиальных зависимостей на основе ограниченного объема экспериментальных данных позволяет решить проблему построения самых различных математических моделей, описывающих процессы, происходящие в материале датчиков при циклическом деформировании, дает возможность адекватно интерпретировать экспериментальные данные.

Данное обстоятельство определяет уникальные возможности, которые могут реализовать ДДИТ при исследовании работоспособности трубопроводного оборудования нефтегазовой отрасли по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. В частности, строить эффективные методики прогнозирования ресурса различных деталей и металлоконструкций на ранних стадиях их циклического нагружения. Принимая во внимание число циклов нагружения образцов до реакции ДДИТ (до 10 тыс. циклов) и прогнозируемый до поломки число циклов (сотни тысяч — десятки миллионов циклов), глубина прогноза может превышать интервал наблюдения на два-три порядка и более.

Литература

1. Карелин И. Н. Модернизация запорной трубопроводной арматуры для оборудования систем очистки природного газа // Прочность и надежность нефтегазового оборудования: Сборник докладов 20-го межотраслевого семинара (19–22 сентября 2001 г.). М.: ГУП НИКИЭТ, 2001. — С. 161–178.
2. Коллакот Р. Диагностика повреждений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 512с.
3. Махутов Н. А., Пашков Ю. И. Применение механики разрушения для оценки трещиностойкости трубопроводов // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 1991. — №1. — С. 43–52.
4. Сызранцев В. Н., Голофаст С. Л. Измерение циклических деформаций и прогнозирование долговечности деталей по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. — Новосибирск: Наука, 2004. — 206 с.
5. Сызранцев В. Н., Голофаст С. Л., Сызранцева К. В. Диагностика нагруженности и ресурса деталей трансмиссий и несущих систем машин по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. — Новосибирск: Наука, 2004. — 188 с.
6. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей / Под ред. Вапника В. Н. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1984. — 816 с.
7. Змызгова Т. Р. Математическое описание экспериментальных данных тарировочных испытаний ДДИТ. Альманах современной науки и образования. — Тамбов: Грамота, 2010. — №5. — С. 53–56.

T. R. Zmyzgova

Mathematical Modelling of Microhardness Changes of the Oil and Gas Equipment According to the Integral Strain Gauges' Indications

The problem of performance ability diagnostics of pipeline equipment in oil and gas industry using the integral strain gauges' indications is considered. The method, which helps to explore the process of strain accumulations in the gauges under cyclic loading, which is based on measuring their microhardness, is stated. The reconstruction algorithm of one-dimensional functions in the class of Chebyshev polynomials of the limited amount of samples is revealed.

Key words: *integral strain gauges, cyclic loading, resource, metal framework, microhardness, approximation, polynomial.*

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

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

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

Технологии водоизоляционных работ, проводимых на месторождениях ООО «Газпром добыча Ноябрьск»

В. В. Дмитрук, А. А. Сингуров, А. В. Кононов
ООО «Газпром подземремонт Уренгой»,
ООО «Газпром добыча Ноябрьск»

Разработана комплексная технология изоляции пластовых вод путем отсечения продуктивного горизонта хвостовиком (потайной колонной). Результаты выполненных работ показали высокую эффективность применения комплексной технологии ремонтно-изоляционных работ и необходимость ее дальнейшего внедрения при ремонте скважин.

Ключевые слова: водоизоляционные составы, обводнение, капитальный ремонт скважин, ремонтно-изоляционные работы, жидкое стекло, цементные растворы, потайная колонна.

Ухудшающиеся геологические и гидродинамические условия работы «сеноманских» залежей, техническое состояние скважин и подземного оборудования, а также несовершенство газосборных систем приводит к тому, что скважины по своим эксплуатационным характеристикам всё чаще не могут работать в газосборный коллектор (ГСК) в номинальном режиме. Работа скважин в критических режимах приводит к образованию гидратных пробок или самоглушению скважин поступающей в них пластовой водой, которая не может быть поднята на дневную поверхность вследствие недостаточной скорости восходящего потока газа. Кроме этого естественный подъем ГВК приводит как к прогнозируемому, так и преждевременному обводнению нижней части продуктивного пласта — за счет локального подъема подошвенных вод вследствие нарушения режимов отбора продукции скважин. Эти и многие другие причины вызывают необходимость привлечения специализированных организаций по ремонту для восстановления работоспособности скважин. Для успешного ремонта особенно важно определить наиболее эффективный в сложившихся условиях комплекс работ и подобрать оптимальные технологии. Именно на этом этапе сильнее всего проявляется квалификация специалистов и накопленный опыт работы на месторождении, от этого в конечном итоге зависит успешность проведения геолого-технических мероприятий, их продолжительность и финансовые затраты на ремонт скважины. Поскольку решение вопроса об изоляции пластовых вод стоит особо остро, компанией ООО «Газпром подземремонт Уренгой» особое внимание уделяется именно совершенствованию методов проведения ремонтно-изоляционных работ (РИР).

Каждый тип проблем, связанных с обводнением скважин, имеет различные решения, от простых и относительно недорогих, основанных

на применении механических и химических методов, до более сложных и дорогих. Часто, однако, встречаются комплексные проблемы обводнения, для решения которых требуется одновременное применение нескольких методов [1].

Как показывает практика, на «сеноманских» скважинах наиболее распространено конусное обводнение. Для проведения водоизоляционных работ получила широкое распространение комплексная технология изоляции пластовых вод по двухрастворной системе, то есть первым раствором (жидкое стекло, гипан, нефтены, АКОР-МГ и др.) проводится изоляция пластовой воды, а вторым раствором (цементный раствор с добавками или без них) — докрепление и упрочнение водонепроницаемого экрана [2].

К водоизолирующим материалам с различными физико-химическими свойствами и механизмом действия (образование водонепроницаемого экрана) предъявляется требование надежного перекрытия путей притока воды в скважину. Осуществимость этого требования определяется соотношением между напряжениями в материале, возникающими при освоении и эксплуатации скважин, и его прочностными характеристиками. Решение задачи упругого равновесия водоизоляционного экрана показывает, что напряжения и их знак зависят не только от депрессии на пласт, но и от соотношения между модулями упругости тампонажного материала и скелета пласта, толщины газоизолированной части пласта и кривизны экрана. Наиболее часто в качестве изоляционного материала применяют цементные суспензии. Образующийся тампонажный цементный камень имеет значения модуля Юнга $(1,5-4) \cdot 10^{10}$ н/м². Модуль Юнга песчаников изменяется в пределах $(5-6,4) \cdot 10^{10}$ н/м². При таком соотношении модулей упругости возможны условия, при которых в материале экрана возникнут растягивающие напряжения, превышающие его прочность. Это приведет

к нарушению сплошности экрана и снижению эффективности изоляционных работ. Поэтому при создании водоизоляционных экранов целесообразно применять более эластичные, хотя и менее прочные, чем цементный камень, материалы. В материалах, модуль Юнга которых на один-два порядка меньше, чем у цементного камня, возникают лишь сжимающие напряжения, не превышающие действующий перепад давления. Такие материалы обладают хорошей фильтруемостью, равномерно заполняют поровое пространство вскрытой перфорацией толщины коллектора, а нагрузка будет восприниматься скелетом породы-коллектора. Находящийся в поровом пространстве материал испытывает преимущественно напряжения сдвига, регулируемые толщиной экрана.

В Ноябрьском УИРС ООО «Газпром подземремонт Уренгой» в качестве тампонирующих применяются растворы, основанные на использовании неорганических водоизолирующих реагентов, в частности жидкого стекла. Особенностью силикатов щелочных металлов является их способность взаимодействовать с ионами поливалентных металлов и другими коагулирующими агентами и образовывать гелеобразные системы или твердый тампонирующий материал. Составы на основе жидкого стекла можно применять в коллекторах любой проницаемости, поскольку последние закачиваются в пласт в виде маловязких растворов, а образование тампонирующего материала происходит непосредственно в пласте.

В условиях высоких температур для проведения водоизоляционных работ целесообразно использовать жидкое стекло, как наиболее легко фильтрующийся материал. При давлениях 0,1–3 МПа оно в течение длительного времени сохраняет свои свойства при температурах до 200°C. При таких условиях жидкое стекло практически не вступает в химическое взаимодействие с породами пласта, однако обладает хорошей адгезией к ним.

При проведении водоизоляционных работ на месторождениях ООО «Газпром добыча Ноябрьск» используется два вида композиций, основой которых является жидкое стекло:

1. Состав, включающий в себя раствор жидкого стекла и водный раствор хлорида кальция. Технология применения данной композиции сводится к закачке в зону перфорации нескольких пачек CaCl_2 , буферной жидкости и жидкого стекла. Далее в скважину закачивается цементный раствор и проводится продавка в пласт жидкостью глушения.

2. Композиция с использованием раствора жидкого стекла и лимонной кислоты. При приготовлении данного состава в раствор лимонной

кислоты плотностью 1,09 г/см³ вводится раствор жидкого стекла плотностью 1,134 г/см³. В ходе производства ВИР тампонирующие материалы закачиваются в скважину в следующей последовательности: гелеобразующий состав — буферная жидкость — цементный раствор. Продавка осуществляется жидкостью глушения.

Наиболее хорошо зарекомендовала себя композиция №2, как наиболее фильтрующаяся в пласт, обладающая низкой токсичностью, несложная в приготовлении и менее затратная. К тому же лимонная кислота в составе гелеобразующего композита способствует выравниванию контура приемистости коллектора.

Как было указано выше, при проведении ВИР в Ноябрьском УИРС используются также и цементные растворы. Чаще всего это раствор на основе тампонажного портландцемента с комплексной структурирующей добавкой. Данная добавка позволяет снизить водопотребность тампонажного раствора, одновременно уменьшить водоотдачу изоляционного цементного раствора и увеличить его прочностные характеристики.

При креплении хвостовиков и установке отсекающих мостов используются дисперсно-армированный тампонажный раствор (ДТР), который является эффективным средством при проведении цементировочных работ в условиях поглощений и позволяет обеспечить высокие технико-экономические показатели при капитальном ремонте скважин за счет ликвидации данного вида осложнений. Применение ДТР при капитальном ремонте скважин позволяет вести работы в сильно дренированных интервалах, что повышает качество ремонтно-изоляционных работ, позволяет экономить время и затраты на их проведение, при креплении скважин дополнительной обсадной колонной обеспечивает подъем цементного раствора на проектную высоту и создание в кольцевом пространстве прочного армированного цементного камня.

Технология изоляции проводится таким образом, чтобы изоляционный экран соединился с глинистым пропластком, так как для увеличения критического дебита конусообразования вдвое, обычно необходим эффективный радиус закачки геля не меньше 15 м. Как показывает практика, закачка раствора на такую глубину в пласт экономически трудно осуществима. Закачка же меньших объемов раствора обычно приводит к быстрому повторному прорыву воды, за исключением тех случаев, когда водоизоляционный экран соединяется с глинистым пропластком.

Таким образом, по данной технологии возможно недостижение результата на скважинах с отсутствием глинистых перемычек или там, где

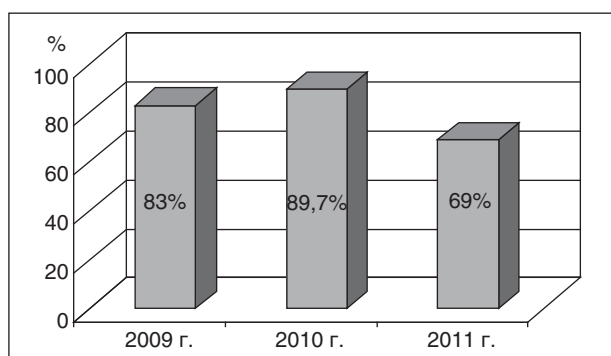


Рис. 1. Эффективность водоизоляционных работ за 2009–2011 гг.

мощность газонасыщенной толщи составляет менее 10 м.

При анализе эффективности водоизоляционных работ, выполненных Ноябрьским УИРС в 2009–2011 гг., в расчет принимались водоизоляционные работы на месторождениях ООО «Газпром добыча Ноябрьск» и ЗАО «Пургаз», проведенные бригадами КРС Ноябрьского УИРС ООО «Газпром подземремонт Уренгой» в 2009, 2010 годах и в течение 9 месяцев 2011 года (рис. 1).

Следует отметить, что значительное снижение эффективности водоизоляционных работ в последнее время связано с ремонтами скважин Вынгапуровского и Комсомольского газовых промыслов, по которым недостижение поставленной цели произошло в основном по геологическим причинам.

Так, например, по результатам анализа неэффективные ремонты на скважинах 1362, 1391, 1442 КГМ и 1133 ЗТГМ связаны с рядом причин:

Геологические причины. Отсутствие запаса газонасыщенной толщи и глинистых перемычек в продуктивном пласте. Межпластовый переток между изолируемыми интервалами по эксплуатационной колонне (наличие пустот каверн между цементным камнем и продуктивным пластом).

Технологические причины. Низкие конечные давления в конце продавки изоляционного состава (незаполнение каверны в полном объеме). Устанавливаемые отсекающие мосты с целью перекрытия необводненной части пласта и восстановления цементного камня за эксплуатационной колонной не дают желаемого эффекта.

С целью повышения эффективности ВИР были разработаны мероприятия по изменению и корректировке технологий и проведены работы на скважинах 1122, 1352, 1261, 1492, 1083 КГМ и 1133 ЗТГП:

1. Отсечение продуктивного пласта за счет установки потайной колонны с докреплением дисперсноармированным тампонажным раствором до получения герметичности интервала равной давлению опрессовки эксплуатационной колонны.

2. Применение комплексных изоляций в несколько этапов:

а) Установка потайной колонны.

б) Перфорация мощностью 2–3 м на границе ГВК или в интервале поступления пластовой воды (депресссионной воронке). Проведение объемных ВИР под давлением (с пакером) с закачкой водоизоляционного состава и цементного раствора. После ОЗЦ перфорация мощностью 2–3 м над границей ГВК или на 2–5 м выше первой изоляции. Проведение объемных ВИР под давлением (с пакером) с закачкой водоизоляционного состава и цементного раствора. Данная операция проводится с целью создания объемного экрана в глубине пласта и недопущения «размазывания» водоизоляционного состава по пласту при более мощных отсекаемых интервалах перфорации (10–15 м), а также исключается возможность поступления водоизоляционного экрана только в одну часть пласта, то есть самую проницаемую.

3. Закачка водоизоляционных составов в один прием, то есть последовательно: водоизоляционный состав + буферная жидкость + цементный раствор (рис. 2). Объем закачиваемых растворов не менее 15 м³. Приобретенный нами опыт позволяет с уверенностью говорить, что метод последовательной закачки тампонирующей композиции и цементного раствора за одну скважино-операцию является наиболее эффективным. Такой подход обеспечивает образование практически монолитного водоизоляционного экрана. Еще одно преимущество — это то, что данный экран не будет испытывать значительных репрессий при ремонте скважины в дальнейшем, что гарантирует его целостность.

По результатам выполненных работ доказана эффективность разработанных мероприятий — и скважины запущены в шлейф.

Однако остается не решенным вопрос выбора технологии ремонта при обводнении продуктивного пласта, когда запас газонасыщенной толщи остается меньше 8–10 м. Для решения данного вопроса могут быть использованы текущие гели. Для обработки пористого скелета породы в прискважинной зоне могут применяться «умные» или селективные жидкости, представляющие собой смеси полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Обработка этими веществами, называемыми также «модификаторами относительных фазовых проницаемостей» (МОП), создаёт устойчивый гелеобразный материал,

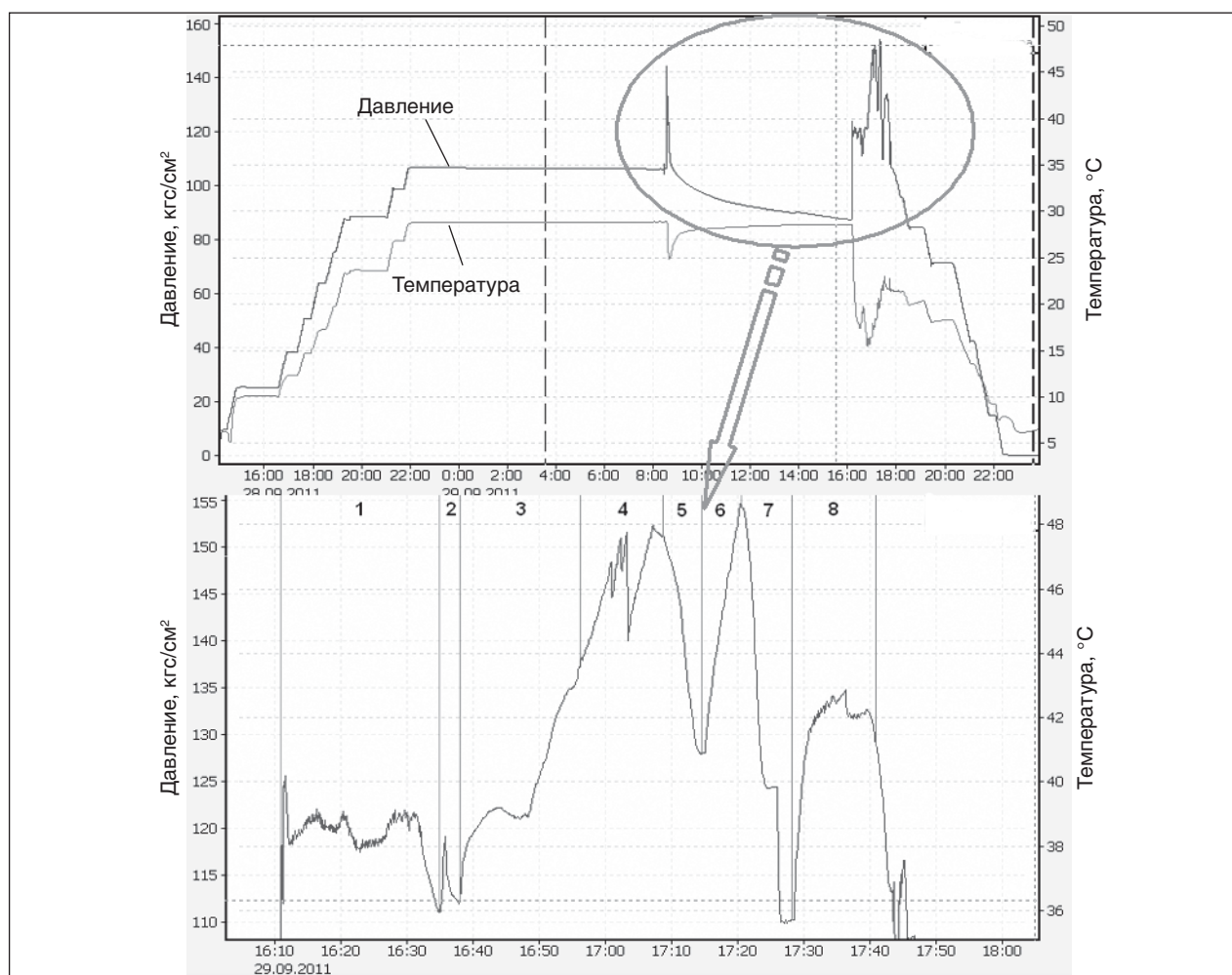


Рис. 2. Показания глубинного манометра-термометра при проведении водоизоляционных работ на скважине 1442 ЗТГМ: 1 — закачка гелеобразующего состава; 2 — закачка буферной жидкости; 3 — закачка цементного раствора; 4 — продавка в пласт; 5 — стравливание давления в трубном пространстве; 6 — допродавка; 7 — стравливание давления в трубном пространстве, подъем на 4 м; 8 — вымыв излишков цементного раствора

останавливающий движение воды в обводнённых пропластках, но не мешающих движению нефти и газа (углеводородов) [3]. В некоторых

случаях эти реагенты позволяют осуществить дешёвую селективную обработку посредством обычного продавливания их в пласт.

Литература

1. Бейлн Б., Крабтри М., Тайри Д. и др. Диагностика и ограничение водопритокков // Нефтегазовое обозрение. — 2001, весна. — С. 44–67.
2. Кононов А. В., Крекнин С. Г., Дубровский В. Н. и др. Особенности капитального ремонта скважин на Вынгапуровском газовом месторождении // Нефтесервис. -2008. — № 3 (40). — С. 56–59.
3. Дмитрук В. В., Рахимов Н. В., Сингуров А. А. и др. Ограничение водопритока на сеноманских газовых залежах // OIL&GAS JOURNAL. — 2010. — №6(40) — С. 78–83.

V. V. Dmitruk, A. A. Singurov, and A. V. Kononov

Technologies of Waterproofing Works at the Deposits of «Gazprom добыча Noyabrsk» LLC

A comprehensive technology of produced water isolation by separation of the productive horizon with a liner (a countersunk column) has been developed. The results of investigation have shown high efficiency of the proposed complex technology of repair and insulation works and the necessity to continue its further application at repair of wells.

Key words: waterproofing compounds, watering, major repairs of wells, repair and insulation work, fluid glass, cement mortals, countersunk column.

Прогнозирование текущих дебитов, накопленной добычи и извлекаемых запасов месторождений

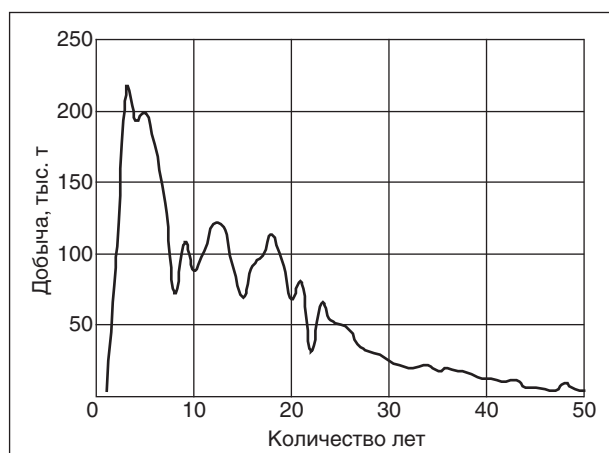
И. О. Орлова, Е. Н. Даценко, Г. Т. Вартумян, С. С. Мельник
Кубанский государственный технологический университет,
Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение гимназия № 92

Предложена эмпирическая модель расчета текущего дебита скважин на месторождении по годам. На основании этой модели получено уравнение для расчета накопленной добычи. Проведено сравнение предложенной модели с известными моделями и фактическими данными по истории разработки. Полученные модели текущих дебитов, накопленной добычи и извлекаемых запасов наиболее точно описывают фактические результаты и имеют высокую корреляцию по сравнению с другими моделями.

Ключевые слова: дебит, накопленная добыча, месторождение, модели, извлекаемые запасы, корреляция.

На протяжении более чем 50 лет отечественными и зарубежными исследователями рассматривается проблема создания моделей расчета общего дебита по месторождению, накопленной добычи и извлекаемых запасов. Однако теоретического (физического) обоснования тех или иных моделей до настоящего времени нет. В основном это полумпирические модели, которые строятся на основе статистических данных, а затем делается попытка их теоретического осмысления. Систематизация и анализ более 35 моделей кривых обводнения и падения дебита выполнены в одной из последних работ В. В. Черныха [1].

На рисунке приведена кривая изменения текущей добычи (за 50 лет) для месторождения Сураханы (ПО «Азнефть»), приведенные в работе [2].



Кривая изменения текущей добычи

Для описания таких кривых текущего дебита по годам нами предложена эмпирическая модель вида

$$q = a \cdot t \cdot e^{-bt}, \quad (1)$$

где a и b — эмпирические коэффициенты, которые определяются методом наименьших квадратов (МНК).

Для линеаризации данной модели достаточно разделить обе части уравнения (1) на t и прологарифмировать. Затем для уравнения $\ln(q/t) = \ln A - bt$ использовать МНК.

Преимущество данной модели (1) заключается в том, что при малых значениях t величина $q \approx at$, а при t , стремящихся к большим значениям «работает» экспонента. Далее, если взять производную (1) по t и приравнять ее к нулю, получаем

$$\frac{dq}{dt} = q \left(\frac{1}{t} - b \right) = 0.$$

Откуда следует, что при $t^* = 1/b$ функция (1) достигает максимума: $q_{\max} = 0,368ab$.

Интегрируя выражение (1) в пределах от 0 до t , получаем накопленную добычу:

$$Q = \frac{a}{b^2} (1 - e^{-bt}) - \frac{a}{b} t e^{-bt}. \quad (2)$$

Очевидно, что при $t = 0$ $Q = 0$, а при $t \rightarrow \infty$ $Q = ab^2$. Это и есть извлекаемые запасы.

Обработка вышеупомянутых данных, приведенных в работах Г. С. Камбарова [2], на рисунке дала значения $a = 51,2$ и $b = 0,129$. Таким образом, полученные нами модели текущих дебитов и накопленной добычи имеют вид:

$$q = 51,2 t e^{-0,129t}, \quad (3)$$

Табл. 1. Модели накопленной и годовой добычи нефти

Автор	Вид модели	
	накопленной добычи	годовой добычи
Сипачев — Посевич	$t/Q_n = a + bt$	$q_n = \frac{a}{(a + bt)^2}$
Пирвердян [3]	$Q_n = a - b \cdot \sqrt{t}$	$q_n = \frac{b}{2} t^{-3/2}$
Камбаров [2]	$Q_n = a - bt^{-1}$	$q_n = bt^{-2}$
Сазонов	$Q_n = a + b \cdot \ln t$	$q_n = b/t$
Метод постоянного дебита нефти	$Q_n = a + bt$	$q_n = \text{const}$
Арпс	$Q_n = 1/b \ln(1 + b e^a t)$	—

Здесь Q_n — накопленная добыча нефти, q_n — текущий годовой отбор, a и b — эмпирические коэффициенты.

$$Q = 3076,7(1 - e^{-0,129t}) - 396,9 t e^{-0,129t}. \quad (4)$$

Следовательно, извлекаемые запасы прогнозируются в пределах $Q_{\text{и}} = 3076,7$ тыс. т., а максимум добычи будет при $t^* = 1/b = 7,5$ лет. При этом $q_{\text{макс}} = 145,9$ тыс. т. Начальные извлекаемые запасы, определенные по модели (3), составляют $Q_{\text{и}} = 3079,12$ тыс. т. Разность в значениях запасов по модели (4) и работы [2] составляет всего 0,08%.

С целью сравнения модели (3) с первыми четырьмя моделями, приведенными в табл. 1, нами определены коэффициенты моделей a и b , даны оценки коэффициентов корреляции между наблюдаемыми дебитами и рассчитанными по

моделям. Для наглядности в табл. 2 приведены некоторые расчетные значения дебитов и данные по истории разработки.

Видно, что предложенная нами модель (3) дает наилучшее описание текущих дебитов по месторождению. Нами рассчитаны накопленная добыча по модели (4) для сроков эксплуатации t_1 от 45 до 50 лет. Рассчитанные Q^p и фактические $Q^ф$ приведены в табл. 3.

Дать оценку моделей работы [4], основанной на вероятностных представлениях нам не удалось, так как распространение исходных предположений на все месторождение связано с преобразованием законов распределения текущих дебитов скважин.

Табл. 2. Сравнение текущих дебитов месторождения

Количество лет разработки	Модели					Исходные данные
	1	2	3	4	(3)	
2	267	1366,2	754,8	543,05	19,1	90
5	164,4	345,6	120,8	217,2	134,3	199
7	125,7	262,9	61,6	155,2	145,3	136
10	88	122,2	30,2	108,6	140,9	88
20	95	43,2	7,5	57,2	77,6	68
25	27	30,9	4,8	43,2	50,9	50
30	25	23,5	3,4	36,2	32,0	25
40	13,7	15,3	2	27,1	11,7	13
45	11	12,8	1,5	24,1	6,9	5,9
50	4,6	10,93	1,2	21,7	4,1	4,6
Коэффициент корреляции	0,714	0,387	0,277	0,508	0,884	—
Среднеквадратичное отклонение	73,2	301,6	167,3	122,5	54,3	—

Табл. 3. Сравнение накопленных дебитов

Рассчитанные дебиты	Количество лет					
	45	46	47	48	49	50
По истории разработки	2974,4	2974,4	2974,4	2974,4	2974,4	2974,4
По модели (4)	2967,9	2967,9	2967,9	2967,9	2967,9	2967,9

Коэффициент корреляции – 0,99; среднеквадратичное отклонение – 24,22.

В заключении отметим, что полученные нами модели текущих дебитов (3), накопленной добычи (4) и извлекаемых запасов ($Q = a/b^2$) до-

статочно точно описывают фактические результаты и имеют высокую корреляцию по сравнению с остальными моделями.

Литература

1. Черных В. В. Геолого-математические модели нефтегазодобычи М.: Нефть и газ, 2008. — 453 с.
2. Камбаров Г. С., Алмамедова Д. Г., Махмудова Т. Ю. К определению начального извлекаемого запаса нефтяного месторождения // Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1974. — №3. — С. 22–24.
3. Пирвердян А. М., Никитин Л. И., Листенгартен Л. Б. и др. Методика проектирования разработки нефтяных месторождений. — М.: Недра, 1975.
4. Медведский Р. И., Севастьянов А. А. Оценка извлекаемых запасов нефти и прогноз уровней добычи по промысловым данным. — СПб.: Недра, 2004. — 192 с.

I. O. Orlova, Ye. N. Datsenko, G. T. Vartumyan, and S. S. Melnik

Prediction of Current Production Rate, Cumulative Production and Recoverable Reserves

An empirical model for calculation of a current production rate of wells by years is proposed. Based on this model the equation for calculation of cumulative production is obtained. The offered model is compared with the known models and the fact data on actual production history. The obtained model describes the actual results with the highest accuracy and has high correlation in comparison with other models.

Key words: *current production rate, cumulative production, deposit, model, recoverable reserves, correlation.*

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.

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

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

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

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

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

Использование устьевого диспергатора для улучшения свойств жидкости, закачиваемой в нагнетательную скважину

Р. В. Чернов
Альметьевский государственный нефтяной институт

В статье описывается опыт внедрения специального устьевого диспергатора, устанавливаемого на устье нагнетательной скважины. Промысловые испытания показали технологическую надежность устройства, а лабораторные анализы — изменение размера частиц после диспергатора.

Ключевые слова: поддержание пластового давления, очистка сточной воды, диспергатор.

При использовании в качестве рабочего агента пластовой (попутной, подтоварной, сточной) воды, отделенной от добываемой нефти и закачиваемой через нагнетательные скважины в продуктивные пласты, наблюдается снижение приемистости нагнетательных скважин из-за отложений в призабойной зоне твердых взвешенных частиц, грязи, продуктов коррозии трубопроводов и т. п.

На данный момент не существует простых в использовании и исполнении эффективных устьевых фильтров, работающих в условиях высокого давления и расходов жидкости, способных очищать рабочий агент. Очистка в цехах подготовки нефти не обеспечивает отсутствия твердых взвешенных частиц и нефтепродуктов, по существующим стандартам вода для поддержания пластового давления может содержать определенное количество твердых взвешенных и нефтяных частиц [1].

При закачке такой воды коллекторские свойства многих скважин могут ухудшиться, что приведёт к необходимости проведения дорогостоящих ремонтных работ по восстановлению приёмистости нагнетательных скважин.

Конструкция устьевого арматуры нагнетательной скважины не предусматривает дополнительных устройств для очистки закачиваемого агента.

В данной работе описывается опыт внедрения специального устройства «Диспергатор устьевой», которое устанавливается на обвязке устьевого арматуры нагнетательной скважины [2]. Данное устройство позволяет производить измельчение укрупнённых частиц, используя высокое давление нагнетания.

Устройство устанавливается между стандартными фланцами, для чего обе стороны имеют форму стандартных уплотнительных колец.

Устройство имеет два входных отверстия, одно выходное. Эти отверстия соединяются проходящим сквозь них штуцерирующим отверстием диаметром 4–6 мм. При изготовлении диспергатора, после того, как штуцерирующее отверстие будет проделано, оно глушится.

На рис. 1 показано внутреннее устройство диспергатора. Поток воды от трубопровода разделяется в устройстве на два потока 1, затем эти два потока с использованием штуцерирующих каналов 2 направляются навстречу друг другу, затем соединяются снова в один поток 3 и направляются в скважину. За счёт уменьшения проходного сечения при прохождении через штуцерирующие каналы 2 скорость частиц увеличивается. При столкновении потоков происходит измельчение ТВЧ.

Испытания устройства, проведённые на скважине 22д, показали эффективность его ра-

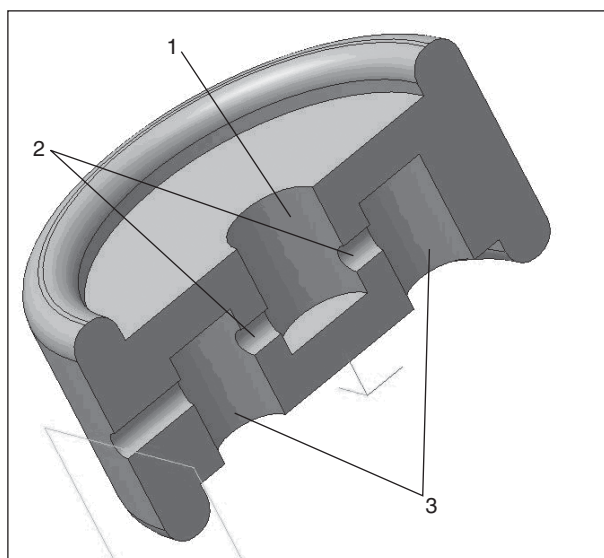


Рис. 1. Диспергатор в разрезе

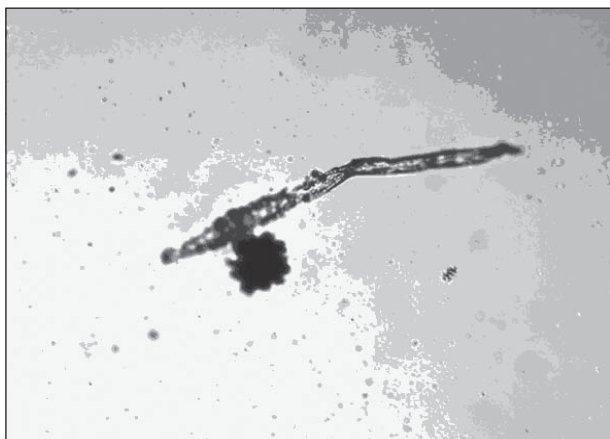


Рис. 2. Крупная частица в пробе воды до прохождения через диспергатор

боты. В пробе до диспергатора присутствовали частицы размером до 120 мкм (рис. 2), в пробе после диспергатора самой большой была частица размером 48 мкм.

После нескольких месяцев работы диспергатор был снят, после чего был произведен осмотр его состояния. Несмотря на то, что в устройстве не были использованы анти-абразивные материалы, керамические вставки и др., устройство не было изношено, сохранились все внутренние размеры сечений, отверстий. Это, по-видимому, объясняется тем, что встречные потоки «гасят» друг друга и абразивное действие направлено только на крупные частицы закачиваемой воды.

В 2010–2011 гг. устьевые диспергаторы были внедрены на шести скважинах.

Наиболее объективной является оценка работы устройства, проведенная на основании анализов проб воды с помощью анализатора размера частиц. Такая оценка была проведена

автором совместно со специалистами лаборатории института ТатНИПИнефть. Исследования показали, что за счет перераспределения частиц размером от 10 до 60 мкм суммарное количество частиц до 10 мкм увеличилось на 9,2%. До прохождения через диспергатор частицы размером до 56,3 мкм составляют 90% (по объемной концентрации). После прохождения через диспергатор 90% объемной концентрации составляют частицы размером до 14,7 мкм.

Пробы с другой скважины показали, что за счет перераспределения частиц размером от 40 до 60 мкм суммарное количество частиц до 40 мкм увеличилось на 49,7%. До прохождения через диспергатор частицы размером до 47,4 мкм составляют 90% (по объемной концентрации). После прохождения через диспергатор 90% объемной концентрации составляют частицы размером до 13,9 мкм.

На графике проб третьей скважины (рис. 3) видно, что уменьшилось количество частиц в диапазоне 3–6 мкм, но увеличилось количество частиц размером до 2 мкм, что можно объяснить разрушением более крупных частиц на более мелкие.

Диспергаторы были внедрены на скважинах, работающих в разных условиях.

Результаты анализов показывают положительный эффект работы устройства. Количество крупных частиц, колюматизирующих пласт, при внедрении данного устройства сокращается.

Предложенное в работе устройство для улучшения свойств закачиваемой жидкости (диспергатор) имеет следующие преимущества по сравнению с аналогами:

1. Использование в качестве энергии, необходимой для измельчения частиц, давления на

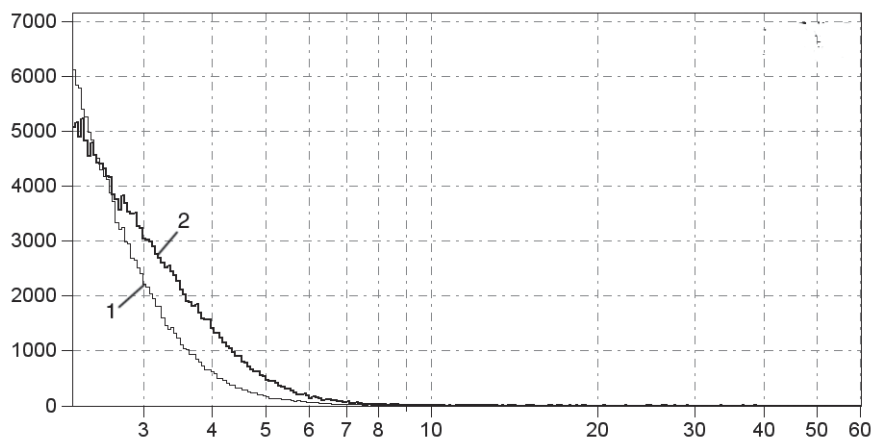


Рис. 3. Графики проб до (1) и после (2) прохождения через диспергатор

устье скважины, уже существующего и создаваемого работой КНС (кустовой насосной станции), которая нагнетает сточную или пресную воду на несколько (3–50) скважин.

2. Способность функционирования без использования электроэнергии.

3. Простота конструкции и изготовления (стоит из одного корпуса).

4. Возможность использования на устьевой арматуре скважины.

Внедрение диспергатора позволит сократить количество ремонтов нагнетательных скважин по причинам снижения приёмистости из-за кольматации интервала перфорации, засорения забоя скважины и перекрытия интервала перфорации.

Литература

1. СТО ТН 028–2008 Закачка технологической жидкости для поддержания пластового давления на месторождениях ОАО «Татнефть».
2. Патент РФ № 2381353.

R. V. Chernov

Wellhead Disperser for Improvement the Injected Liquid Properties

The article deals with the experience of setting up a special disperser on a re-injection wellhead. Field tests have shown technological reliability of this device, and laboratory analyses have demonstrated a change of particles size after the disperser.

Key words: *pressure maintenance, sewage water treatment, disperser.*

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 контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

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

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

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

Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов

БИТУМНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Рассмотрены основные принципы проведения испытаний технологических свойств битумных лакокрасочных материалов. Детально рассмотрены дисперсность, укрывистость, жизнеспособность, растекаемость, способность лакокрасочных материалов к нанесению, толщина покрытий и отверждаемость.

Казань: КГТУ, 2008. — 112 с.