

Химия и технология топлив и масел

3(553) '2009

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

Учредители

Министерство энергетики
Российской Федерации

Российский государственный
университет нефти и газа
им. И. М. Губкина

Ассоциация
нефтепереработчиков
и нефтехимиков

Всероссийский
научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия

И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин
И. Г. Фукс

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

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- Б. П. Туманян.* 4
Об оценке эффективности функционирования
нефтеперерабатывающих предприятий

ТЕХНОЛОГИЯ

- С. П. Яковлев, В. А. Болдинов.* 7
Депарафинизация и обезмасливание с применением
кристаллизатора пульсационного смешения
- Ф. М. Султанов.* 14
Совершенствование технологии
пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации
нефтяных остатков
- В. Георгиев, Д. Стратиев, К. Кирилов, К. Петков, Д. Минков.* 19
Выявление причины низкого выхода
тяжелого вакуумного газойля
при вакуумной дистилляции мазута

ХИММОТОЛОГИЯ

- В. С. Азев, А. В. Серeda.* 23
Влияние соединений серы на противоишносные свойства
дизельных топлив
- А. М. Мирошников, Д. В. Цыганков.* 28
О механизме действия оксигенатов

ЭКОНОМИКА

- А. А. Яковлев, А. С. Иванова.* 32
Экономическая эффективность производства малосернистого
судового топлива на мини-НПЗ

ИССЛЕДОВАНИЯ

- М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт.* 36
Изотопия углерода и серы — геохимический показатель
генезиса нефтей
- Ф. И. Самедова, Р. З. Гасанова, В. М. Алиева,
Н. З. Кадымалиева, С. Ф. Ахмедбекова,* 39
Получение высокоиндексного масла на основе
органической части нефтенасыщенных песков Азербайджана
- Шен Хань, Шут Ма, Фон Тю, Тьенхуи Джен.* 42
Улучшение термической стабильности гидрированного
нафтеносного базового масла
- А. А. Мухин, В. Ю. Кащицкая, С. А. Потапова.* 45
О целесообразности применения
в минеральных маслах смеси
фенольных и аминных антиокислителей
- С. А. Кузнецов, Н. А. Беляева, Н. И. Кольцов,* 48
Получение антикоррозионных присадок
на основе самоземлюлирующих эфиров
- Ю. В. Поконова.* 50
Смолисто-асфальтеновые вещества нефти как сырье
для получения теплозащитного материала
- Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Р. Н. Гимаев, Н. С. Макеева.* 52
Ингибирование отложений смол, асфальтенов и парафинов
на нефтепроводах химическими реагентами

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- А. Я. Левин, Г. Л. Трофимова, Г. А. Будановская,
О. В. Иванова, В. П. Евстафьев.* 54
Определение склонности моторных масел
к образованию низкотемпературных отложений

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

3(553)'2009

Свидетельство о регистрации
№ 01441.

Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

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

Редактор

С. Е. Шанурина

Компьютерный набор,
графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

CURRENT PROBLEMS

- B. P. Tumanyan.* 4
Estimation of the Refinery Functioning Efficiency
-

TECHNOLOGY

- S. P. Yakovlev and V. A. Boldinov.* 7
Dewaxing and Deoiling with the Pulsating Blending Crystallizer
- F. M. Sultanov.* 14
Technology Perfection of the Propane and Propane-Butane
Deasphalting of Naphtha Resids
- V. Georgiev, D. Stratiev, K. Kirilov, K. Petkov, and D. Minkov.* 19
Cause Isolation of a Low Yield of Heavy Vacuum Gasoil
at the Black Oil Vacuum Distillation
-

CHEMMOTOLOGY

- V. S. Azev and A. V. Sereda.* 23
Effect of Sulphur Compounds for Antiwear Properties
of Diesel Fuel
- A. M. Miroshnikov and D. V. Tsygankov.* 28
Mechanism of the Oxygenate Actions
-

ECONOMY

- A. A. Yakovlev and A. S. Ivanova.* 32
Economic Efficiency of the Low Sulphur Black
Oil Fuel Manufacture at the Mini-Refineries
-

RESEARCH

- M. A. Lur'e and F. K. Schmidt.* 36
Carbon and Sulphur Isotopy as a Geochemical Indicator
of the Crude Oil Genesis
- F. I. Samedova, R. Z. Gasanova, V. M. Aliev,
N. Z. Kadyralieva, and S. F. Akhmedbekova.* 39
Manufacture of High Index Oil Based on an Organic Part
of the Azerbaijan Oilsaturated Sand
- Sheng Han, Shujie Ma, Feng Qiu, and Tianhui Ren.* 42
Improvement in the Thermal Stability
of Hydrogenated Naphthene Base Oil
- A. A. Mukhin, V. Yu. Kashchitskaja, and S. A. Potapov.* 45
Advisability of a Mixture of Phenolic and Amine Compounds
as Mineral Oil Antioxidants
- S. A. Kuznetsov, N. A. Belyaeva, and N. I. Koltsov.* 48
Manufacture of Anticorrosive Additives Based
on Self-Emulsifying Ethers
- Yu. V. Pokonova.* 50
Gum-Asphaltene Compounds of Crude Oil as a Feedstock
for Manufacture of a Heat-Protection Material
- R. N. Shiryayeva, F. H. Kudasheva, R. N. Gimaev,
and N. S. Makeeva.* 52
Chemical Inhibition of Resin, Asphaltene,
and Wax Accumulation in Oil Pipelines
-

METHODS OF ANALYSIS

- A. Ya. Levin, G. L. Trofimova, G. A. Budanovskaya,
O. V. Ivanov, and V. P. Evstaf'ev.* 54
Determination of the Motor Oil Bent
for Low Temperature Sludge Formation

Альберта Ильича Владимирова — с 70-летием

А. И. Владимиров — профессор, известный ученый в области процессов и аппаратов нефтегазопереработки, крупный организатор высшего нефтегазового образования, президент Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина родился 3 июля 1939 года в городе Вологде.

После окончания с отличием в 1963 году Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина и защиты в 1971 году кандидатской диссертации на тему «Гидравлическое сопротивление распределительных решеток потоку газовзвеси» преподавал и вел научно-общественную деятельность в этом институте.

До 1992 г. работал в высших государственных и партийных органах по управлению системой отечественного образования, не прерывая учебной и исследовательской работы на кафедре «Нефтезаводское оборудование» родного вуза (ныне — кафедра «Оборудование нефтегазопереработки», которую он возглавлял с 1992 по 2007 год).

С 1993 по ноябрь 2008 года А. И. Владимиров — ректор РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Он внес значительный вклад в развитие университета, во многом определив его современный облик. Укрепились связи вуза с отраслью, создана вузовская система менеджмента качества на основе стандарта ISO 9001–2001, сертифицированная TUV NORD CERT в 2007 году, внедрена многоуровневая подготовка специалистов.

Значительно укрепились международные связи университета. Вуз сотрудничает с бо-



лее чем с 50 зарубежными университетами и нефтегазовыми компаниями. По поручению правительства РФ в 2007–2008 годах созданы филиалы университета в Ташкенте (Узбекистан) и Ашхабаде (Туркменистан).

По проблемам высшего нефтегазового образования А. И. Владимиров выступал с докладами на XVI Мировом газовом конгрессе (Дания), на XV Мировом нефтяном конгрессе (Китай) и на конференциях в Норвегии, Китае, Судане, Вьетнаме. Им опубликовано более 90 работ по проблемам высшего образования.

А. И. Владимиров внес большой научный вклад в развитие теории гидродинамики двухфазных систем газ — твердые частицы и разработку двухфазной теории неоднородного псевдодвижения. Он — автор более 200 научных работ, в том числе 9 монографий, 8 учебников и учебных пособий, 14 патентов и авторских свидетельств. Под его руководством подготовлено 6 кандидатов наук.

Альберт Ильич много времени уделяет общественной работе. Он — член президиума Российской академии естественных наук, действительный член Российской инженерной академии и Российской академии технологических наук, член Совета по присуждению премий Правительства РФ в области науки и техники, главный редактор журнала «Химия и технология топлив и масел», член редколлегии ряда научно-технических журналов России, председатель совета Учебно-методического объединения нефтегазового образования вузов России, член правления Российского союза ректоров вузов, член коллегии Рособнадзора, заместитель председателя Российского национального комитета по мировым нефтегазовым конгрессам.

А. И. Владимиров — лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, лауреат премии Правительства РФ в области образования, лауреат премии Российской академии естественных наук. Награжден орденами «Знак почета», «За заслуги перед Отечеством» IV степени и рядом медалей. Ему присвоены почетные звания: заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан, Республики Татарстан и Республики Саха-Якутия. Его труд отмечен рядом отраслевых премий и почетных званий.

А. И. Владимиров продолжает вести активную научно-педагогическую и организационную деятельность по совершенствованию подготовки специалистов для нефтегазового комплекса России.

*Сердечно поздравляем Альберта Ильича с юбилеем!
От души желаем крепкого здоровья на много-много лет, удачи, счастья, благополучия,
дальнейших творческих успехов!*

Ректорат РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
Редакционная коллегия журнала

Об оценке эффективности функционирования нефтеперерабатывающих предприятий

Рассмотрена система оценки результатов деятельности нефтеперерабатывающих предприятий по глубине переработки нефти.

Предложено дополнить эту систему показателем, учитывающим качество сырья и получаемой продукции.

Изложены возможные принципы определения данного показателя.

Современный этап развития мировой экономики характеризуется повышенными требованиями к качеству продукции нефтеперерабатывающих предприятий, необходимости снижения воздействия на окружающую природную среду, сокращения расходов материальных и энергетических ресурсов. Внимание уделяется в большей степени не объемам потребляемых ресурсов, а эффективности их потребления. Важнейшими задачами при этом являются разработка и внедрение безотходных технологий и экологически чистых технологических процессов.

Требования рыночной экономики к качеству продукции обусловлены наличием конкурентной среды, в которой происходит ценовая конкуренция, или вытеснение конкурентов путем снижения цен на продукцию, либо неценовая, при которой за существующую цену предлагается товар более высокого качества. Конкурентная борьба и широкое распространение в этой связи программ повышения качества обусловили необходимость выработки объективных показателей для оценки возможности предприятий производить продукцию с необходимыми физико-химическими и функциональными свойствами. Последние в

конечном счете подтверждаются сертификатом соответствия на продукцию, который должен служить основанием для заключения контракта на ее поставку.

Ввод новых мощностей и перестройка предприятия приводят к росту капитальных и эксплуатационных затрат в абсолютной величине и на тонну перерабатываемого нефтяного сырья. Однако при этом сокращаются затраты в стоимостном выражении, снижается потребность в сырье на выработку единицы конечной продукции и соответственно повышается экономическая эффективность производства. С учетом затрат на разведочные работы, дополнительную добычу и транспортировку нефти экономические показатели нефтяных компаний, эксплуатирующих предприятия с более глубокой переработкой нефти, намного улучшаются. Очевидно, что любые изменения на нефтеперерабатывающем предприятии, связанные с качеством сырья, введением новых или совершенствованием существующих производственных мощностей, повышением качества конечной продукции, приводят, как правило, к росту удельных затрат на сырье или не изменяют их, но при этом в целом способствуют повышению эффективности производства.

Приоритетным направлением нефтепереработки в подобных условиях считается повышение эффективности использования нефтяного сырья, что означает снижение его удельного расхода для получения требуемого ассортимента товарной продукции без изменения количественных и качественных показателей производства. Достижение указанных целей может осуществляться, например:

- вовлечением в переработку тяжелых остатков переработки нефти, в частности мазутов и гудронов, а также остатков вторичной переработки нефтяных фракций;
- повышением отбора целевых продуктов на действующих технологических установках;
- увеличением нефтехимической составляющей при переработке нефти за счет создания дополнительных видов сырья для нефтехимического синтеза и производства продуктов нефтехимии;
- внедрением процессов разделения и переработки углеводородных газов различного происхождения;
- сокращением потерь производств и расхода сырьевых углеводородных ресурсов в качестве топлива на собственные нужды.

При оценке эффективности функционирования нефтеперера-

батывающих предприятий широко применяют такие показатели, как глубина переработки нефти и отбор целевых продуктов. Однако во многих случаях эти показатели толкуют по-разному, что может оказывать существенное влияние на корректность их применения. Необходимо различать понятия «**глубокая переработка нефти**» и «**глубина переработки нефти**».

Понятие «**глубокая переработка нефти**» следует, очевидно, связывать с совершенством поточной схемы нефтеперерабатывающего предприятия, касающимся в большей степени наличия в составе предприятия вторичных процессов переработки газов, тяжелых нефтяных фракций и остатков, а также облагораживающих процессов, позволяющих получать товарную продукцию высшего качества в соответствии с действующими стандартами.

Понятие «**глубина переработки нефти**» отражает суммарное количество светлых дистиллятов, выработанных из сырья, поступающего на предприятие. В общем случае, этот показатель косвенно отражает эффективность использования сырья и оценивается выходом светлых нефтепродуктов, долей отдельных групп нефтепродуктов, например масел, битума, кокса, нефтехимических продуктов, в суммарном балансе предприятия, уровнем безвозвратных потерь и расходом топлива на собственные нужды.

В среднем по отечественным нефтеперерабатывающим предприятиям глубина переработки нефти в 2008 г. составила 71,9% при колебаниях на разных предприятиях от 51,3 до 87,4%. Низкая глубина переработки нефти наблюдается, как правило, на предприятиях с высоким объемом производства топочного мазута, направляемого на экспорт, и вакуумного газойля. Увеличение глубины переработки нефти мо-

жет быть достигнуто прежде всего вводом в действие новых технологических установок, например каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования, повышением в балансе предприятия доли нефтехимической продукции.

Однако углубление переработки нефти путем усложнения технологической схемы предприятия включением процессов переработки остаточного сырья не приводит к повышению эффективности его функционирования до тех пор, пока не выстроится вся цепочка процессов, в том числе облагораживающих, для получения товарной продукции требуемого качества из заданного вида сырья.

Например, на предприятиях, перерабатывающих относительно легкое нефтяное сырье или газовые конденсаты, достаточно высокий выход светлых дистиллятов может быть достигнут и без вторичных деструктивных процессов, однако качество дистиллятов и количество полученной продукции требуемого качества при этом может быть ограничено.

Рассмотрим другой пример: функционирование двух нефтеперерабатывающих предприятий с глубиной переработки 65 и 85%. На этих предприятиях для получения, например, 1 млн. т светлых нефтепродуктов требуется соответственно 1,538 и 1,180 млн. т нефти. Следовательно, на предприятии с более глубокой переработкой нефти из единицы нефтяного сырья будет произведено большее количество светлых нефтепродуктов и экономия сырья составит 358 тыс. т.

Следует различать три вида нефтеперерабатывающих предприятий. Одни направляют свою деятельность на максимальное получение продукции с высшими показателями качества согласно требованиям технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному

бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Другие вырабатывают продукцию удовлетворительного качества, однако в рамках самых низких требований этого регламента. Третьи, не имея возможности осуществлять квалифицированную переработку нефти на современном уровне, производят продукцию согласно многочисленным техническим условиям, разработанным во многих случаях самостоятельно и действующим часто в формате нормативного документа лишь одного предприятия. В подобных условиях сравнение деятельности предприятий становится крайне затруднительным, а в большинстве случаев практически невозможным из-за отсутствия или «размытости» критериев сравнения.

В этой связи большая часть нефтяных компаний с целью оценки собственной деятельности вводит специальные показатели, устанавливая в качестве ключевых, например, объем переработки сырья, затраты на 1 т перерабатываемой нефти, цену процессинга и др. Нередко при этом расчеты удельных затрат на исходное сырье предприятия или выручки по ценам процессинга проводятся без учета стоимости нефти. Многие предприятия для сравнения эффективности деятельности применяют широко распространенный в зарубежной практике **индекс комплексности предприятия** (индекс Нельсона), также в основном отражающий экономическую составляющую его функционирования. Все указанные методики и рассматриваемые показатели имеют в основном чисто экономическую направленность и увязываются с затратами на производство ассортимента продукции требуемого качества.

Эффективным дополнением к системе оценки результатов функционирования нефтепере-

рабатывающих предприятий и резуль- тативным инструментом для их сравнения может стать новый показатель — **индекс сырья**, или **коэффициент эффективности использования сырья**. Предлагаемый показатель связывается с конкретными показателями качества исходного сырья и получаемой продукции. В современных условиях его введение становится возможным и необходимым в связи с вступлением в силу вышеназванного технического регламента. Определение индекса сырья четко регламентируется нормативными документами: ГОСТ Р 51858, устанавливающим требования к качеству сырья, и вышеназванным техническим регламентом.

Таким образом, индекс сырья определяет в целом уровень совершенства предприятия и возможность производства на нем

продуктов с физико-химическими и функциональными характеристиками, установленными государственными стандартами.

С учетом понятия индекса сырья углубление переработки нефти будет заключаться в таком изменении или совершенствовании поточной схемы предприятия, которое позволит сократить расход сырья заданного качества на выработку ассортимента конечной продукции, соответствующего требованиям технического регламента на нефтепродукты.

Методика определения индекса сырья требует всестороннего рассмотрения для выработки исходных критериев производства, закладываемых в расчетные зависимости для определения коэффициентов, учитывающих качество продукции и ее ценность для даль-

нейшего использования или дальнейшей переработки.

В перспективе индекс сырья можно использовать как комплексный показатель функционирования нефтеперерабатывающего предприятия. В методику его определения, вероятно, можно включить и экономические составляющие, используя, например, в полном объеме методики калькулирования продукции и принципы распределения по «весовому» методу затрат побочных продуктов на полный ассортимент получаемой продукции. Очевидна необходимость учета и нормы прибыли, устанавливаемой каждым предприятием.

Комплексный индекс сырья (КИС) может явиться критерием при оценке возможности материального поощрения предприятия или предоставления ему определенных льготных условий.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.



Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

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

Депарафинизация и обезмасливание с применением кристаллизатора пульсационного смещения

Рассмотрены преимущества внедренных и намеченных к внедрению технологий депарафинизации, обезмасливания и комбинированных процессов депарафинизации-обезмасливания с применением пульсационного кристаллизатора. Отмечены преимущества комбинирования этих процессов с гидрокаталитическим процессом депарафинизации или изомеризации.

Принцип действия кристаллизатора пульсационного смещения (далее — пульсационного кристаллизатора) [1] основан на многопорционном смещении парафинсодержащего сырья с хладагентом, в качестве которого используется охлажденный растворитель, фильтраты или их смеси. Смещение осуществляется под пульсационным воздействием сжатого инертного газа.

Аппарат работает при атмосферном давлении, в нем отсутству-

ют движущиеся части и приспособления для их уплотнения, что в значительной мере упрощает его конструкцию и повышает надежность в эксплуатации. Аналогов таким аппаратному оформлению и способу осуществления процесса кристаллизации нет.

Разработан ряд технологий депарафинизации и обезмасливания, осуществляемых с применением пульсационного кристаллизатора [1–10]. Ниже приведены результаты промышленной экс-

плуатации пульсационных кристаллизаторов в этих процессах.

В ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» пульсационные кристаллизаторы внедрены на установках депарафинизации соответственно 39/8 и 39/4 [7]. Установки работают в режиме трехступенчатой депарафинизации. Принципиальная технологическая схема процесса после включения пульсационного кристаллизатора приведена на **рис. 1**.

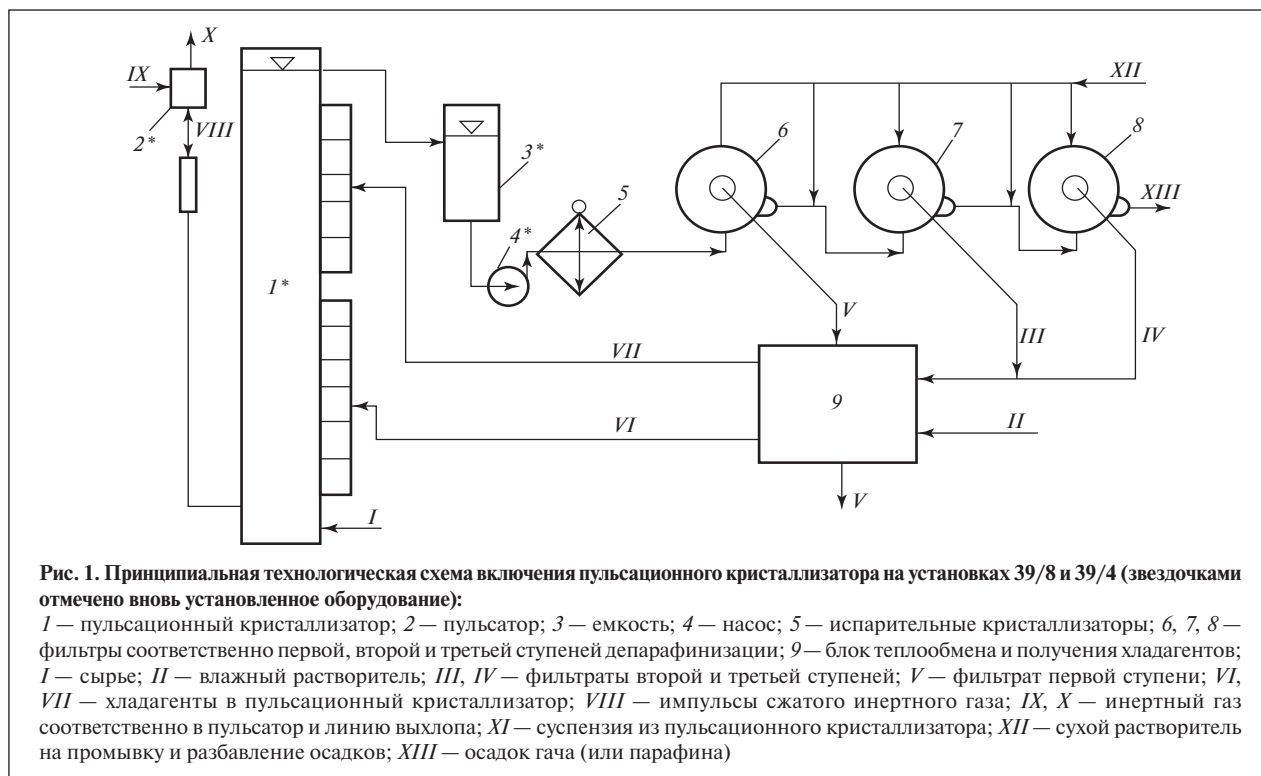


Таблица 1

Показатели	Депарафинированное масло	Парафин (гач)
<i>При применении пульсационного кристаллизатора</i>		
Температура застывания, °С	Минус 15 — минус 18	—
Содержание масла, % мас.	—	1,5–2,5
Температура плавления, °С	—	50–51
Выход, % мас.	83–84	—
<i>регенеративных скребковых кристаллизаторов</i>		
Температура застывания, °С	Минус 15	—
Содержание масла, % мас.	—	12–15
Температура плавления, °С	—	46,5–50
Выход, % мас.	79–80	—

Примечание. Переработке подвергался рафинат фракции 340–430°С.

Усовершенствованная организация системы теплообмена в блоке получения хладагентов для пульсационного кристаллизатора позволяет обойтись без осушки влажного растворителя. В этом блоке использовано имеющееся на установках теплообменное оборудование.

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты внедрения пульсационного кристаллизатора на установке 39/8. Как видно, отбор депарафинированного масла

увеличился на 3–5% мас. при одновременном снижении содержания масла в осадке третьей ступени более чем в 6 раз. Благодаря улучшению фильтрационных характеристик получаемой суспензии понизился температурный эффект депарафинизации (снизилась разность между температурами фильтрования на первой ступени и застывания депарафинированного масла), что позволило повысить температуру охлаждения в аммиачных кри-

сталлизаторах с минус 25– минус 27 до минус 20 — минус 22°С. В результате один из аммиачных скребковых кристаллизаторов был отключен.

Аналогичные результаты были получены на установке 39/4.

В ОАО «СЛАВНЕФТЬ—Ярославнефтеоргсинтез» пульсационный кристаллизатор включен в процесс переработки рафината фракции 420–490°С смеси западносибирских и ухтинских нефтей на производстве КМ-2 масел и парафинов. Процесс осуществляется по комбинированной схеме: двухступенчатая депарафинизация рафината — одноступенчатое обезмасливание получаемого гача. Принципиальная технологическая схема процесса после включения промышленного кристаллизатора пульсационного смешения показана на рис. 2.

Основные результаты внедрения пульсационного кристаллизатора приведены в табл. 2. Как видно, отбор депарафинированного масла увеличился на 2–3% мас., парафин, полученный на

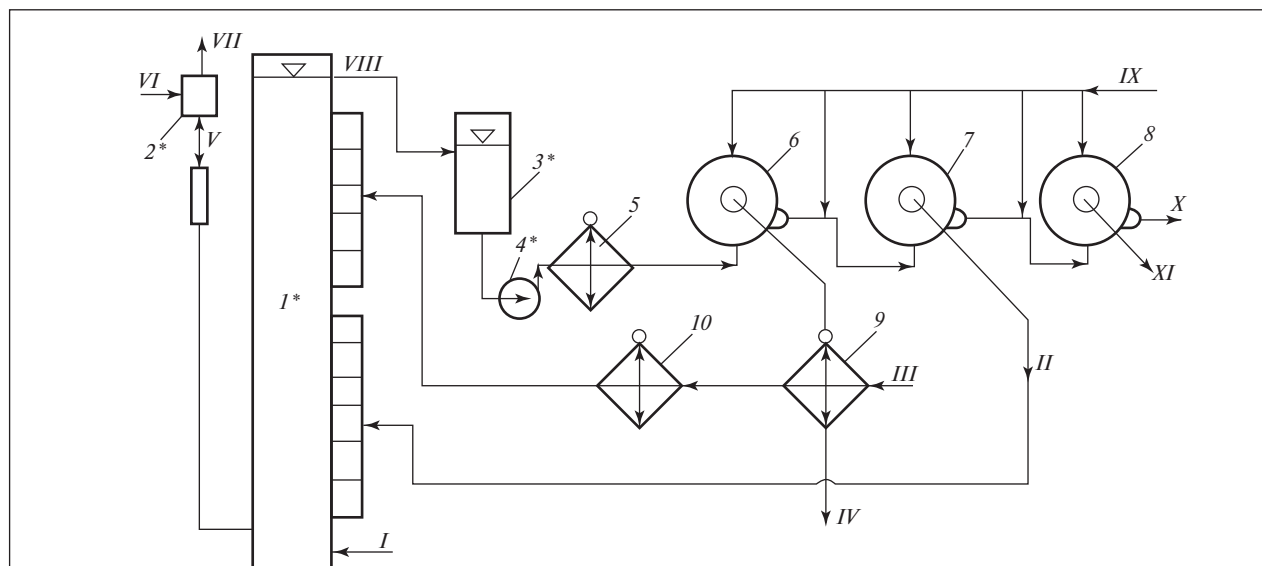


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема включения пульсационного кристаллизатора на производстве КМ-2 (звездочками отмечено вновь установленное оборудование):

I — пульсационный кристаллизатор; *2* — пульсатор; *3* — емкость; *4* — насос; *5* — пропановые кристаллизаторы; *6, 7, 8* — фильтры соответственно первой, второй и третьей ступеней; *9* — теплообменники; *10* — пропановый холодильник; *I* — сырье; *II* — фильтрат второй ступени; *III* — сухой растворитель; *IV* — фильтрат первой ступени; *V* — импульс сжатого инертного газа; *VI, VII* — инертный газ соответственно в пульсатор и линию выхлопа; *VIII* — суспензия из пульсационного кристаллизатора; *IX* — растворитель на промывку и разбавление осадков; *X* — осадок парафина; *XI* — фильтрат третьей ступени (обезмасливания)

Таблица 2

Показатели	Депарафинированное масло	Гач второй ступени депарафинизации	Парафин (гач) ступени обезмасливания
<i>При применении пульсационного кристаллизатора</i>			
Температура застывания, °С	Минус 15—минус 17	—	—
Содержание масла, % мас.	—	4–5,1	1,3–2
Температура плавления, °С	—	—	60–62
Выход, % мас. на сырье	76–77	—	—
<i>регенеративных скребковых кристаллизаторов</i>			
Температура застывания, °С	Минус 15—минус 17	—	—
Содержание масла, % мас.	—	16–18	7–8,2
Температура плавления, °С	—	—	59–60
Выход, % мас., на сырье	73–74	—	—

стадии обезмасливания вместо ранее вырабатываемого гача с содержанием масла >7% мас., соответствует по содержанию масла парафину марки Т-2.

Пульсационный кристаллизатор внедрен также на комбинированной установке Г-39-40 депарафинизации-обезмасливания АО «Укртатнафта» (г. Кременчуг, Украина), где он функционально заменил восемь регенеративных скребковых кристаллизаторов. Его производительность при работе в режимах депарафинизации и депарафинизации-обезмасливания достигает соответственно 45 и 25 м³/ч [11].

Описанные выше технологии не позволяют полностью исключить применение скребковых кристаллизаторов, характеризующихся малой эффективностью теплопередачи, низкой надежностью в эксплуатации и требующих высоких затрат на ремонт и обслуживание. Кроме того, выделяющиеся из раствора сырья при более низких температурах кристаллы низкомолекулярных «мягких» парафинов в сочетании с выделяющимися при более высоких температурах кристаллами «твердых» парафинов образуют полидисперсную твердую фазу, что отрицательно сказывается на фильтрационных характеристиках получаемой суспензии.

В комбинированном процессе депарафинизации-обезмасливания повышение температуры на последующих стадиях фильтрования (при обезмасливании гача) связано с непродуктивными потерями холода суспензии, полученной на стадии депарафинизации.

Новые направления внедрения пульсационных кристаллизаторов предусматривают полный отказ от применения скребковых кристаллизаторов — регенеративных и испарительных (аммиачных или пропановых).

В результате теоретических и экспериментальных исследований разработана технология, позволяющая повысить скорость фильтрования получаемой суспензии, увеличить выход масла с требуемой температурой застывания при улучшении его качества, снизить содержание масла в парафине при полном отказе от использования скребковых кристаллизаторов — регенеративных и испарительных [8, 10]. Получаемая в пульсационном кристаллизаторе парафиновая суспензия без последующего охлаждения подвергается фильтрованию в две или более ступеней с получением парафина (рис. 3).

В сырье с низким содержанием твердых парафинов перед подачей его в пульсационный кристаллизатор добавляют пара-

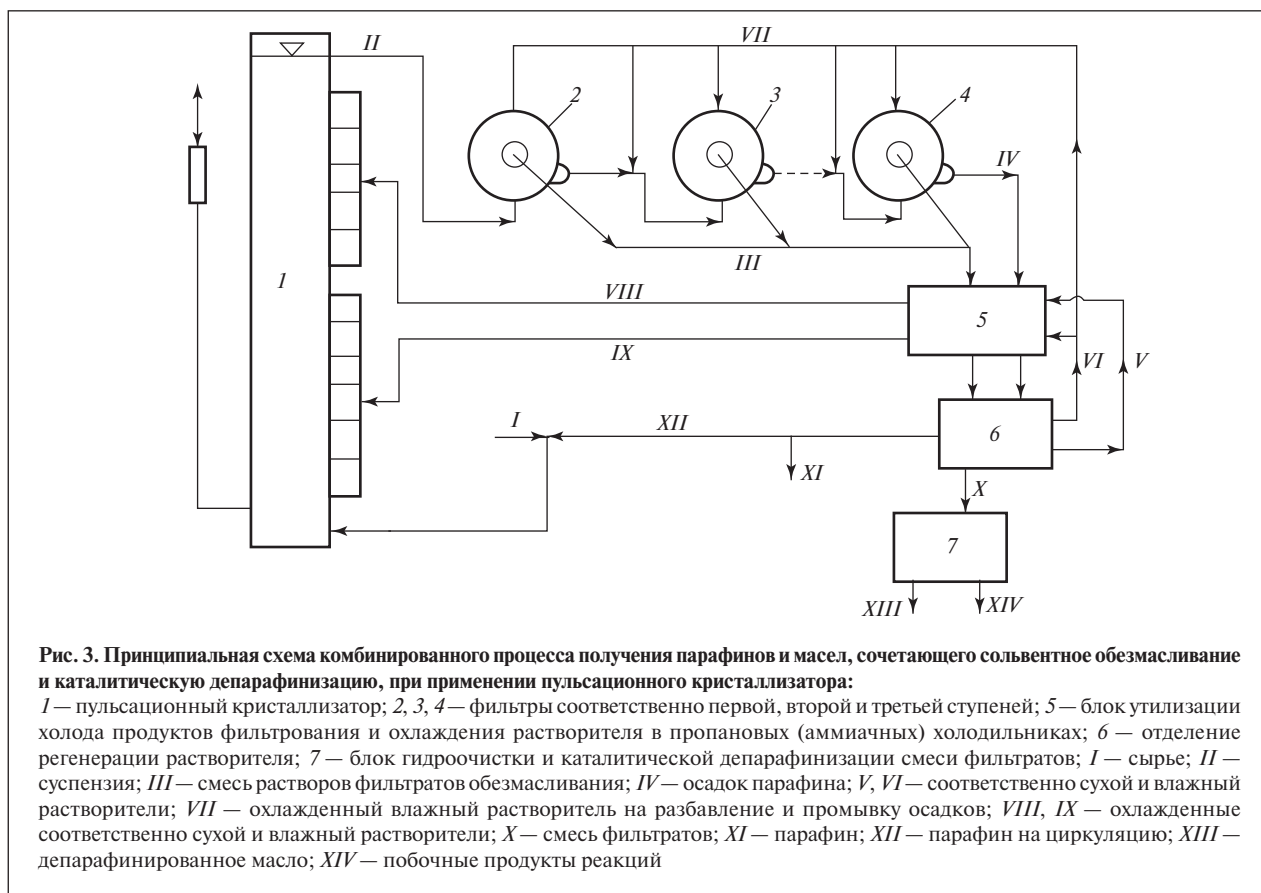
фин, полученный на последней ступени фильтрования после отделения от него растворителя, в количестве, обеспечивающем содержание твердых парафинов в образующейся сырьевой смеси на уровне 22–25% мас. Таким образом, часть парафина подается на разбавление сырья, образуя циркулирующий в системе поток. Балансовое количество парафина отбирается в виде готовой продукции. В случае необходимости этот парафин может далее подвергаться контактной очистке или гидроочистке.

Увеличение в случае необходимости концентрации твердых парафинов в сырьевой смеси способствует получению в пульсационном кристаллизаторе суспензии, фильтрование которой при относительно высокой температуре, соответствующей температуре обезмасливания гачей, обеспечивает высокую эффективность разделения: снижение содержания масла в парафине при повышении выхода смеси фильтратов.

Смесь из фильтратов двух или более ступеней фильтрования после регенерации из нее растворителя подвергается каталитической депарафинизации с получением депарафинированного масла заданной температуры застывания. При этом обеспечивается повышение выхода масла наряду с увеличением индекса его вязкости.

Возможно последовательное проведение двух процессов: гидроочистки смеси фильтратов и их каталитической депарафинизации.

Преимущества предлагаемой технологии проиллюстрируем результатами экспериментальных исследований с использованием в качестве сырья рафината фракции 420–490 °С смеси западно-сибирских и ухтинских нефтей. Смесь фильтратов подвергали депарафинизации на цеолитсодержащем алюмоникельмолибде-



новом катализаторе селективного крекинга при объемной скорости подачи сырья $0,5 \text{ ч}^{-1}$, температуре 370°C , кратности подачи водородсодержащего газа $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (в нормальных условиях) и давлении $4,5 \text{ МПа}$.

Основные и обобщенные показатели разработанного процесса и внедренного ранее комбинированного процесса депарафинизации-обезмасливания с применением пульсационного кристаллизатора (см. рис. 2) сопоставлены соответственно в табл. 3 и 4.

Предлагаемая технология позволяет повысить выход депарафинированного масла с заданной температурой застывания на 4% мас. (в расчете на сырье — рафинат). Содержание масла в парафине снижается с 2 до $0,8\%$, что дает возможность получать вместо технического парафина марки Т-2 (ГОСТ 23683—89) пищевой парафин марки П-2 (после гидроочистки или контактной

очистки). При этом выход парафина не снижается, несмотря на наличие потерь в виде легких нефтепродуктов — побочных продуктов реакций, протекающих на стадии каталитической депара-

финизации. Это объясняется тем, что в процессе, взятом за основу, количество образующегося побочного продукта — фильтрата обезмасливания в $1,5$ раза больше. Причем с этим продуктом теряют-

Таблица 3

Показатели	Депарафинированное масло	Парафин	Фильтрат обезмасливания
<i>По ранее внедренной технологии</i>			
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	Не выше -15	—	12
Индекс вязкости	95	—	—
Содержание масла, % мас.	—	Не более 2	—
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	—	62	—
Выход, % мас. на сырье	76	12	12
<i>По предлагаемой технологии</i>			
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	Не выше -15	—	—
Индекс вязкости	98	—	—
Содержание масла, % мас.	—	До $0,8$	—
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	—	63	—
Выход, % мас. на сырье	88/80	12	—
Примечание. В числителе — до каталитической депарафинизации смеси фильтратов обезмасливания, в знаменателе — после; в последнем случае 8% мас. составляет выход побочных продуктов реакции.			

Таблица 4

Показатели	Технология	
	ранее внедренная	предлагаемая
Число ступеней фильтрования на стадии депарафинизации	2	—
обезмасливания	1	3
Применение скребковых кристаллизаторов		
регенеративных	Не применяются	Не применяются
испарительных	Применяются	Не применяются
Скорость фильтрования суспензии, %		
по сырью (рафинату)	100	—
по смеси сырья (рафината) с циркулирующим парафином	—	164
Требуемая поверхность фильтрования при одинаковой загрузке по сырью (рафинату), %	100	70
Возможность включения дополнительной ступени фильтрования (в случае необходимости повышения качества парафина и выхода депарафинированного масла) без увеличения числа фильтров	Отс.	Есть
Производительность установки по сырью без увеличения общего числа фильтров, %	100	125–130
Нагрузка на холодильное отделение, %	100	Менее 40
Эксплуатационные затраты на ремонт и обслуживание испарительных скребковых кристаллизаторов	В полном объеме	Полностью исключаются
Наличие в схеме емкости для суспензии, поступающей из пульсационного кристаллизатора, и насоса для подачи суспензии в испарительные скребковые кристаллизаторы	Есть	Отс.
Возможность применения низконапорного насосного оборудования для подачи сырья и растворителя в пульсационный кристаллизатор и блок охлаждения растворителей продуктами разделения суспензии	Отс.	Есть
Возможность сокращения потребляемой мощности электрооборудования за счет отключения приводов валов испарительных кристаллизаторов и исключения насоса подачи суспензии в испарительные кристаллизаторы	Отс.	»

ся масляные и парафиновые компоненты сырья. Побочные продукты реакции каталитической депарафинизации направляются в топливную систему завода, куда, как правило, поступает фильтрат обезмасливания.

При проведении предлагаемого процесса скорость фильтрования суспензии повышается более чем в 1,5 раза, что позволяет повысить производительность установки на 25–30% или включить дополнительные ступени фильтрования.

Следует отметить, что введение в сырьевой поток в указанном количестве твердых парафинов возможно только при применении объемного кристаллизатора, каковым является пульсационный. Использование такого приема в скребковых кристаллизаторах приведет к быстрой забивке трубного пространства парафиновыми отложениями,

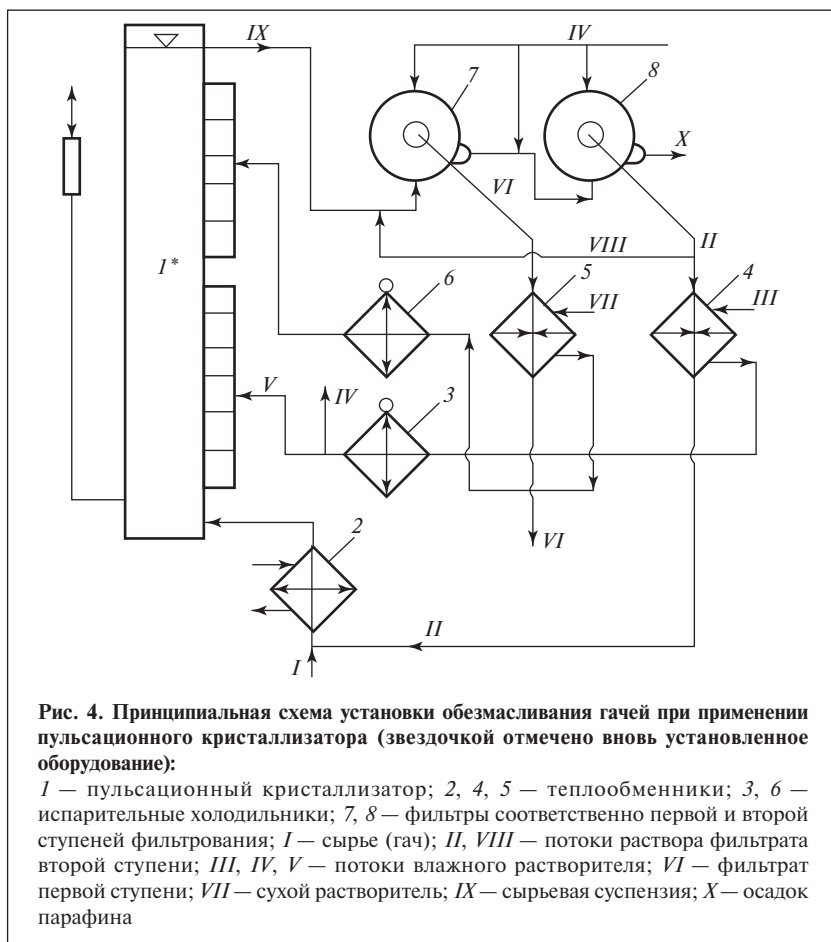
нарушению нормальной работы аппаратов и технологического процесса в целом.

Повышение индекса вязкости масла объясняется тем, что каталитической депарафинизации подвергается смесь фильтратов, из которых удалена основная масса твердых высокомолекулярных *n*-алканов. Такая смесь, обогащенная изоалканами и в незначительном количестве низкомолекулярным «мягким» парафином, не требует жестких условий проведения реакции. Кроме того, в смеси фильтратов, четко отделенных при фильтровании от твердой фазы, остаются высокоиндексные компоненты, часть из которых теряется с фильтратом обезмасливания при переработке согласно известной технологии.

При полном отказе от применения скребковых кристаллизаторов (регенеративных и ис-

парительных) упрощается аппаратное оформление установки, сокращаются эксплуатационные затраты на ремонт и обслуживание ее оборудования. В связи с отсутствием необходимости в охлаждении суспензии до низких температур более чем в 2 раза снижается нагрузка на холодильное отделение.

В результате исключения скребковых кристаллизаторов становится возможным применение низконапорных насосов для подачи сырьевой смеси в работающий без избыточного давления пульсационный кристаллизатор, из схемы исключаются насос для подачи суспензии из промежуточной емкости пульсационного кристаллизатора в испарительные скребковые кристаллизаторы, что также приводит к сокращению энергопотребления, и сама промежуточная емкость (см. рис. 2).



Имеющиеся на отечественных НПЗ маслоблоки в основном включают установки депарафинизации рафинатов и гораздо реже — комбинированные установки депарафинизации-обезмасливания и обезмасливания гачей.

Рост цен на парафино-восковую продукцию обуславливает актуальность организации ее производства на предприятиях, не имеющих специализированных мощностей. Одним из путей решения этой проблемы является перевод одной из установок депарафинизации в режим обезмасливания гачей, получаемых на других установках депарафинизации. При наличии на производстве установки обезмасливания гачей задача упрощается.

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации или обезмасливания

с внедрением пульсационного кристаллизатора при работе в режиме получения парафинов приведена на рис. 4.

Основные параметры технологического режима и показатели процесса при работе установок депарафинизации в режиме обезмасливания гачей с получением глубокообезмасленных парафинов приведены в табл. 5.

Перевод установки депарафинизации в режим обезмасливания гачей при применении пульсационного кристаллизатора обеспечит получение глубокообезмасленных парафинов из гачей, вырабатываемых на других установках депарафинизации. Для включения пульсационного кристаллизатора потребуется минимальное изменение технологической схемы.

При внедрении данной технологии на установке обезмасливания задача упрощается.

Преимущества полного отказа от скребковых кристаллизаторов приведены выше.

Данная технология прошла промышленную апробацию на производстве КМ-2 масел и парафинов ОАО «СЛАВНЕФТЬ—Ярославнефтеоргсинтез» [9]. В пульсационном кристаллизаторе подвергали перекристаллизации гач второй ступени депарафинизации рафината фракции 420—490 °С смеси западносибирских и ухтинских нефтей с последующим фильтрованием полученной суспензии в одну ступень обезмасливания.

При содержании в гаче второй ступени депарафинизации 5,5% мас. масла в одну ступень обезмасливания получали парафин с содержанием до 0,8% мас. масла. Общая объемная кратность разбавления охлажденными растворителями (влажным и сухим) в пульсационном кристаллизаторе и промывки осадка не превышала 8:1 в расчете на гач. Т.е. в данном случае при включении в схему второй ступени обезмасливания можно получать парафин с содержанием до 0,5% мас. масла при общей объемной кратности растворителя к гачу 11:1.

Анализ результатов промышленного внедрения пульсационных кристаллизаторов и перспективы использования этого оборудования показали следующие преимущества:

- увеличение отбора депарафинированного масла при снижении содержания масла в гаче или парафине;
- в случае замены одним пульсационным кристаллизатором всех регенеративных скребковых кристаллизаторов — повышение надежности кристаллизационного оборудования в результате упрощения его конструкции и технологии получения парафиновых суспензий, снижение энергопотребления блоком кристаллизации;

Таблица 5

Показатели	Обезмасливание гачей из рафинатов	
	средневязких	вязких
Производительность* по сырью (гачу), тыс. т/год	30–50	
Число ² * ступеней фильтрования	1–2	
Температура растворителя, подаваемого в кристаллизатор смешения, °С	влажного	0–минус 2
	сухого	Минус 18–минус 22
Общая кратность растворителя (на разбавление сырья, промывку и разбавление осадков) к сырью, об. доли на сырье (гач).	(8–10):1	(9–12):1
Температура на ступени фильтрования, °С	первой	4–6
	второй	5–10
Содержание масла в парафине, % мас.	До 0,5	До 0,8
Выход ² * парафина, % мас. на сырье	55–60	45–50

* Зависит от производительности установки депарафинизации, переводимой в режим обезмасливания гачей; указанные реальные пределы могут быть расширены.

²* Зависит от содержания масла в гаче и требуемого содержания масла в парафине.

• снижение эксплуатационных затрат на ремонт и обслуживание скребковых кристаллизаторов вследствие сокращения их общего числа — в работе остаются только испарительные скребковые кристаллизаторы для охлаждения суспензии до температуры фильтрования;

• сокращение потерь избыточных растворителей, поскольку герметичность пульсационного кристаллизатора более высокая, чем регенеративных скребковых кристаллизаторов (отсутствуют уплотнения валов скребковых механизмов), и, следовательно, повышение эко-

логической безопасности производства;

• в случае внедрения в комбинированный процесс обезмасливание—каталитическая депарафинизация или в процесс обезмасливание гачей — полное исключение скребковых кристаллизаторов, что позволит применять низконапорные насосы для подачи сырьевой смеси в работающий без избыточного давления пульсационный кристаллизатор, исключить из схемы насос для подачи суспензии из промежуточной емкости пульсационного кристаллизатора в испарительные скребковые кристаллизаторы, вследствие чего сократится энергопотребление, а также исключить указанную промежуточную емкость;

• отсутствие необходимости в горячей промывке пульсационного кристаллизатора.

Пульсационный кристаллизатор, пульсатор, система получения и подачи хладагента показали требуемую надежность в эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Хвостенко Н. Н. и др. — Наука и технология углеводородов. — 1999. — № 2. — С. 41–45.
2. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — ХТТМ. — 2000. — № 4. — С. 12–15.
3. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — Там же. — 2002. — № 2. — С. 16–17.
4. Яковлев С. П., Школьников В. М. — Мир нефтепродуктов. — 2003. — № 3. — С. 20–24.
5. Яковлев С. П. — ХТТМ. — 2005. — № 4. — С. 12–15.
6. Пат. 2272069 (РФ).
7. Поляков А. Н., Тарасов А. В., Суздальцев Н. И. и др. — ХТТМ. — 2007. — № 1. — С. 17–19.
8. Пат. 2325431 (РФ).
9. Яковлев С. П., Захаров В. А., Болдинов В. А. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 13–15.
10. Яковлев С. П., Болдинов В. А. — Там же. — 2007. — № 4. — С. 10–13.
11. Яковлев С. П., Лекомцев В. П., Денисюк А. Н. — Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 5. — С. 14–15.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков

Всего на НПЗ России насчитывается 23 установки деасфальтизации гудрона пропаном, из них 18 — действующие, остальные находятся в стадии консервации. Целевым продуктом процесса является деасфальтизат, используемый для производства моторных масел. Выход побочного продукта — асфальта достигает 64–85% на сырье. Большую часть асфальта используют крайне неэффективно.

Отечественные установки пропановой деасфальтизации гудрона значительно уступают зарубежным аналогам по удельным энергозатратам. Поэтому сегодня актуальны исследования в области совершенствования технологии этого процесса, направленные на снижение расхода энергоресурсов, расширение ассортимента продуктов процесса и разработку новых направлений их квалифицированного применения.

Возможности углубления переработки нефти и выпуска новой продукции на основе процесса пропан-бутановой деасфальтизации

В ГУП «ИНХП РБ» исследования процесса деасфальтизации нефтяных остатков различными растворителями проводят давно. Еще в 1960-х годах в БашНИИ НП был разработан процесс деасфальтизации нефтяных остатков легким бензином (процесс Добен). Однако получаемый в этом процессе бензиновый асфальт (асфальтит) характеризуется очень высокой температурой

размягчения (120°C и выше), что усложняет его утилизацию.

В связи с этим в начале 1990-х годов в ГУП «ИНХП РБ» была начата разработка технологии процесса деасфальтизации нефтяных остатков с использованием более легких, чем бензин, растворителей, в частности пропан-бутанового [1, 2]. Было показано [1], что пропан-бутановый асфальт может быть использован в многотоннажном производстве дорожного битума или в качестве связующего для брикетирования углей, поэтому проблемы его утилизации в данном варианте деасфальтизации на существующих установках не возникает.

С другой стороны, пропан-бутановый деасфальтизат значительно отличается от бензинового меньшей коксуемостью и содержанием тяжелых смолистых ком-

понентов, что позволяет использовать его не только в качестве сырья каталитического крекинга, но и в качестве сырья масляного производства для получения высоковязких базовых масел путем их переработки на установках селективной очистки [2].

В таблице приведены результаты деасфальтизации гудрона западносибирской нефти пропан-бутановой смесью при различных режимах процесса, позволяющие оценить качество продуктов. Как видно, варьируя температуру и состав растворителя, можно получать деасфальтизаты высокой степени очистки коксуемостью 3,6–3,8% при выходе их на гудрон 40–45%. При этом содержание в них тяжелых металлов сохраняется на минимальном уровне (10–12 млн⁻¹).

ГУП «ИНХП РБ» предлагает вести строительство новых уста-

Показатели	Деасфальтизация при отношении растворитель:гудрон = 3:1 и составе растворителя					
	38% C ₃ H ₈ +62% C ₄ H ₁₀ при температуре, °C			46% C ₃ H ₈ +54% C ₄ H ₁₀ при температуре, °C		
	120	105	85	110	105	90
Давление, МПа	3,3	3,3	3,6	3,3	3,3	3,6
<i>Деасфальтизат</i>						
Выход, % мас.	41,2	45,1	52,4	39,2	40,7	48,8
Плотность при 20°C, кг/м ³	945	949	956	942	944	953
Коксуемость, %	3,6	3,8	5,1	3,0	3,6	4,6
Содержание серы, %	1,8	1,8	1,9	1,8	1,8	1,9
ванадия и никеля, млн ⁻¹	11,0	12,6	17,6	10,0	12,3	16,5
<i>Асфальт</i>						
Выход, % мас.	58,8	54,9	47,6	60,8	59,3	51,2
Плотность при 20°C, кг/м ³	1031	1042	1047	1034	1038	1043
Коксуемость, %	23,8	25,7	26,1	22,7	23,7	24,8
Температура размягчения, °C	52	60	63	49	51	59

новок пропан-бутановой деасфальтизации с использованием новых технических решений, позволяющих значительно сократить энергозатраты на проведение процесса. Строительство таких установок было бы особенно эффективно на НПЗ, имеющих современные мощные комплексы каталитического крекинга. Последние в связи с общим снижением объемов переработки нефти испытывают нехватку углеводородного сырья.

Другим, более реальным, вариантом внедрения в производство процесса пропан-бутановой деасфальтизации в складывающейся в отечественной нефтепереработке ситуации является перепрофилирование существующих, но незагруженных установок пропановой деасфальтизации гудрона. Техническая возможность и экономическая целесообразность такого перепрофилирования впервые была показана в ходе опытного пробега на одной из установок типа 36-1 ОАО «Уфанефтехим» в 1993 г. [1, 3].

Отработка технологии пропан-бутановой деасфальтизации на типовых установках пропановой деасфальтизации и проверка ее экономической эффективности была продолжена в ОАО «НОВОЙЛ» в 1998 г. [2, 3]. В ходе пробегов были также отработаны режимы селективной очистки пропан-бутановых деасфальтизатов на установках 37/1 и 39/2 с получением высоковязких базовых масел ПС-28 и П-40 и компаундирования пропан-бутановых асфальтов с гудроном с получением неокисленных дорожных битумов, удовлетворяющих требованиям ТУ на марки БНН 50/80 и БНН 80/120.

По нашим рекомендациям, на работу в режиме пропан-бутановой деасфальтизации переведены две установки деасфальтизации типа 36-1 и одна установка типа 36-3 в ОАО «Уфанефтехим»,

а также одна установка деасфальтизации типа 36-1 в ОАО «НОВОЙЛ».

Новые разработки по энергосбережению процессов деасфальтизации гудрона

Процесс деасфальтизации нефтяных остатков легкими углеводородными растворителями является энергоемким. На всех существующих установках деасфальтизации гудрона, эксплуатируемых на российских НПЗ, регенерацию растворителя из деасфальтизатного раствора осуществляют в испарителях путем многократного нагревания и понижения давления с последующим охлаждением и конденсацией паров растворителя. Этот способ требует высоких энергозатрат (водяного пара и оборотной воды) и громоздок по технологическому оформлению [4].

В 1972 г. норвежской фирмой «Kerr-Mc-Gee» была предложена технология процесса деасфальтизации нефтяных остатков с осуществлением регенерации растворителя в сверхкритических условиях. Этот процесс получил название «ROSE». По расчетам разработчиков, при такой регенерации стоимость энергетических затрат снижается на 20–40%, расход водяного пара — в 20 раз, расход электроэнергии сохраняется, а расход топлива увеличивается в 1,5 раза.

Начиная с 1989 г. ГУП «ИНХП РБ» ведет разработку технологии регенерации растворителя из деасфальтизатного раствора в сверхкритических условиях с использованием инжекторной системы компримирования [4–9], которая позволяет снизить общие затраты энергоресурсов на процесс на 35–40%. Предлагаемая технология оригинальна и отличается от технологии известного за рубежом процесса «ROSE» режимными параметрами разделения фаз в сепараторе (темпе-

ратурой, давлением, градиентом температуры), технологической схемой и новым аппаратным оформлением стадии регенерации растворителя. Это позволяет полезно использовать не только излишки тепловой энергии сверхкритического потока растворителя, но и его высокую механическую энергию.

В зависимости от конкретных условий, сложившихся на различных НПЗ, нами предложено несколько вариантов реконструкции узла регенерации растворителя установок пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации гудронов.

Перевод узла регенерации растворителя высокого давления на сверхкритический режим работы [4, 6]. В этом базовом варианте реконструкции подвергаются только системе регенерации пропана высокого давления из деасфальтизатного раствора. Система регенерации низкого давления и система регенерации пропана из асфальтового раствора остаются неизменными.

Согласно этой технологии, деасфальтизатный раствор, выводимый из экстракционной колонны с помощью бустерного насоса, дожимают до сверхкритического давления, затем нагревают до сверхкритической температуры в теплообменниках, после чего подают в сепаратор. В сверхкритических условиях растворимость деасфальтизата уменьшается практически до нуля, поэтому в сепараторе происходит гравитационное разделение растворителя и деасфальтизата. Поток растворителя выводится сверху сепаратора. Излишки его тепла используются для нагревания деасфальтизатного раствора перед подачей в сепаратор и асфальтового раствора перед подачей в печь. Снизу сепаратора выводится поток деасфальтизата, который направляется в отпарные колонны для отделения остатков растворителя.

Таким образом, регенерация растворителя в сверхкритических условиях осуществляется без его фазовых переходов, вследствие чего исключаются энергоемкие процессы испарения и конденсации растворителя и в результате существенно снижаются энергозатраты.

Регенерация пропана из асфальтового раствора осуществляется обычным способом испарения и отпаривания.

Схема блока очистки и компримирования в рассматриваемом варианте реконструкции не отличается от типовой схемы блока регенерации пропана низкого давления. Она включает конденсатор смешения для конденсации и отделения паров воды от пропана, колонну для щелочной очистки пропана, дебутанизатор и двухступенчатый поршневой компрессор.

Применение инжекторной системы для сжатия потоков газообразного растворителя на установках деасфальтизации гудрона. Этот вариант реконструкции узла регенерации растворителя открывает широкие возможности для совершенствования процесса деасфальтизации нефтяных остатков [5, 7]. Такая комплексная реконструкция охватывает систему регенерации растворителя как высокого, так и низкого давления, что приводит к более значительному сокращению потребления энергоресурсов, уменьшению числа основных аппаратов, упрощению процесса и квалифицированному решению проблемы снижения скорости коррозии оборудования путем включения в состав установки дополнительного узла аминной очистки циркулирующего растворителя.

На пилотных установках ГУП «ИНХП РБ» были проведены экспериментальные исследования инжекторов [8], в ходе которых определен ряд характерных геометрических соотношений

проточного тракта моделей и подтверждена возможность обеспечения необходимых коэффициентов эжекции при заданном давлении на выходе из аппаратов. Разработана программа расчета на ЭВМ характеристик газоструйных компрессоров, в основу которой положена известная методика расчета Е. Я. Соколова и Н. М. Зингера, с учетом особенностей работы струйного аппарата в системе регенерации растворителя установок деасфальтизации гудрона [5].

Расчетами показано, что наиболее оптимальным вариантом применения струйных аппаратов является двухступенчатая схема инжектирования газов растворителя системы низкого давления. В этом варианте в качестве рабочего тела на первой ступени сжатия используется поток паров растворителя среднего давления из испарителей деасфальтизатного и асфальтового растворов, а на второй ступени — поток растворителя высокого давления, поступающего из сверхкритического сепаратора.

В данной схеме полезно используется не только тепловая энергия потока растворителя из сверхкритического разделителя, работающего в безыспарительном режиме, но и его потенциальная энергия сжатия в струйном компрессоре для компримирования низконапорного потока растворителя, выводимого из отпарных колонн. При этом из схемы регенерации по сравнению с традиционной высвобождаются три испарителя растворителя, поршневой компрессор с сопутствующим оборудованием и конденсатор смешения.

Струйный компрессор первой ступени представляет собой газо-газовый эжектор, в котором фазовые переходы не происходят. Для таких струйных аппаратов разработаны методики расчета основных геометрических характеристик по заданным параметрам

потоков, поэтому их конструирование трудностей не вызывает.

Рабочая жидкость, подаваемая на вторую ступень компримирования, имеет сверхкритические параметры. При ее прохождении через проточные каналы и смешении с инжектируемой средой происходят фазовые переходы. Как известно, при наличии фазовых переходов в проточной части эжекторов строгие расчеты характеристик струйных аппаратов пока не проводятся. Поэтому геометрические размеры сопла и камеры смешения, а также их конфигурация были подобраны экспериментальным путем на опытных базах ГУП «ИНХП РБ» и ФГУП «НПП «Мотор».

Реализация предложенных способов требует коренной реконструкции узла регенерации растворителя на существующих типовых установках пропановой деасфальтизации с включением в схему аппаратов повышенного давления (4,5–5 МПа). Поэтому предложен упрощенный вариант рассмотренного выше способа, в котором компримирование газообразного растворителя низкого давления также осуществляется струйным компрессором. Однако в упрощенном варианте инжекторной системы компримирования такого растворителя в качестве рабочего тела струйного компрессора используется либо часть потока жидкого растворителя [10], подаваемого из емкости жидкого растворителя в экстракционную колонну, либо вода [11]. В последнем случае в схему вводят дополнительный насос для циркуляции воды через струйный насос и емкость для отделения жидкого пропана от воды. При этом регенерация растворителя из деасфальтизатного раствора осуществляется путем обычного испарения в трех последовательно установленных испарителях. Таким образом, для реализации данного предложения потребу-

ется реконструкция только узла компремирования газообразного растворителя с небольшими капитальными затратами.

Рассмотрены варианты осуществления предлагаемого способа с использованием разных растворителей.

Перераспределение энергообеспечения в процессе деасфальтизации гудрона

Отличительной особенностью процесса деасфальтизации является потребление значительного количества водяного пара на испарение пропана из деасфальтизатного раствора. Например, на установке деасфальтизации гудрона ОАО «НОВОЙЛ» годовой расход водяного пара составляет 261,9 ТДж, что связано с необходимостью выпаривания из деасфальтизатного раствора большого количества растворителя.

Учитывая высокую стоимость водяного пара и относительно низкую стоимость технологического топлива, предприятиям, эксплуатирующим процесс деасфальтизации гудрона, в нынешних рыночных условиях выгодно изменить структуру потребления энергоносителей с переносом акцента с потребления водяного пара на использование топлива. В этой связи предлагается водяной пар заменить высокотемпературным органическим теплоносителем — ароматизированным маслом типа АМТ-300 [12], а для этого — включить в схему установки деасфальтизации гудрона систему циркуляции теплоносителя, состоящую из емкости, трубчатой печи и насоса. Возможность нагревания теплоносителя, циркулирующего в системе, до 250–280°C обеспечивает существенный рост эффективности теплоподвода по обогреваемому змеевику экстракционной колонны и обогреваемыми пучками испарителей деасфальтизатного раствора.

Технико-экономические расчеты эффективности такой ре-

конструкции установок пропановой деасфальтизации в ОАО «НОВОЙЛ» показывают, что в результате замены водяного пара циркулирующим органическим теплоносителем (в расчете на 1 м³ гудрона) затраты на энергоресурсы (топливо, электроэнергию, воду, водяной пар для пароспутников и горячих насосов) снизятся более чем в 3 раза [12].

Предотвращение коррозии оборудования на установках деасфальтизации гудрона

На многих действующих установках деасфальтизации большую актуальность приобретают проблемы, связанные с коррозией оборудования. Это обусловлено, с одной стороны, постепенным утяжелением нефтей и, с другой стороны, рядом проведенных на установках АВТ с целью увеличения отбора светлых нефтепродуктов мероприятий, приведших к значительному утяжелению сырья установок деасфальтизации. Так, если в 1990-х годах условная вязкость при 80°C гудрона, поступающего на установки деасфальтизации, регламентировалась 20–40 с, то в настоящее время на установке деасфальтизации поступают гудроны вязкостью 100 с и более. Например, на установках деасфальтизации ОАО «Уфанефтехим» и ОАО «НОВОЙЛ», перерабатывающих смеси высокосернистых башкирских и татарских нефтей, условная вязкость гудронов достигает 600–800 с, а содержание в них серы — 4%. Это привело к значительному росту скорости разложения асфальтов деасфальтизации при нагревании в печах с образованием сероводорода.

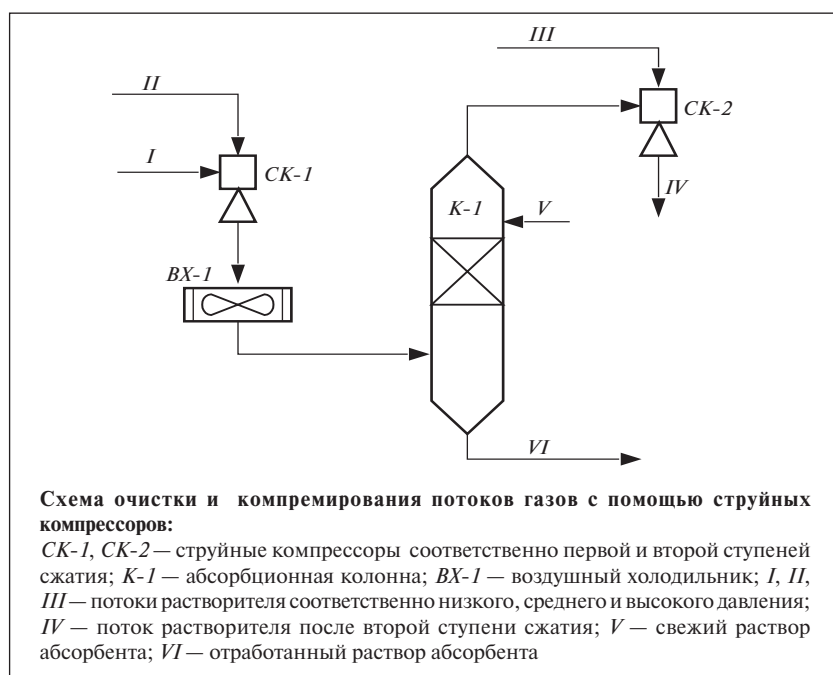
Традиционная щелочная очистка растворителя, заложенная на всех типовых установках деасфальтизации, не обеспечивает полного удаления из растворителя значительного возросшего в нем количества сероводорода. Последний постепенно накапливается в циркулирующем раство-

рителе (его содержание может достигать 2–2,5%), что вызывает повышение скорости коррозии оборудования. Предлагаемая нами технология регенерации растворителя из деасфальтизатного раствора с применением двухступенчатой инжекторной системы компремирования потока газообразного растворителя низкого давления позволяет организовать абсорбционную очистку растворителя от сероводорода [13].

На рисунке приведена двухступенчатая схема компремирования потоков газов с помощью струйных компрессоров и колонны аминной очистки растворителя от сероводорода. Поток *I* газообразного растворителя низкого давления, содержащий до 0,5% сероводорода, сжимается струйным компрессором *СК-1* первой ступени, в котором рабочим телом служит поток *II* газообразного растворителя среднего давления, содержащий до 0,9% сероводорода. После струйного компрессора *СК-1* суммарный поток растворителя, находящийся под давлением 0,55–0,6 МПа, охлаждается воздушным холодильником *ВХ-1* и направляется в абсорбционную колонну *К-1* на очистку. В качестве абсорбента в колонне *К-1* могут использоваться водные растворы моноэтаноламина или метилдиэтанолламина. Сверху колонны *К-1* очищенный газ подается в приемную камеру струйного компрессора *СК-2* второй ступени сжатия, где в качестве рабочего тела используется поток *III* растворителя высокого давления.

После струйного компрессора *СК-2* суммарный поток очищенного растворителя при давлении 1,7–1,9 МПа охлаждается, конденсируется и направляется на экстракцию для повторного использования.

Содержание сероводорода в потоке растворителя после *СК-2* не превышает допустимого уровня — 0,001%.



Промышленное освоение технологии регенерации растворителя из деасфальтизатного раствора в сверхкритических условиях

В 2006–2007 гг. по исходным данным ГУП «ИНХП РБ» были спроектированы и реконструированы установки деасфальтизации гудрона типа 36-1 в ОАО «Уфанефтехим». При реконструкции заказчиком были реализованы следующие мероприятия [9]:

- в экстракционной колонне применены регулярные насадки «ИМПА»;

- в качестве растворителя использована пропан-бутановая смесь;

- внедрена регенерация растворителя из деасфальтизатного раствора в сверхкритических условиях;

- поршневые компрессоры для сжатия растворителя заменены на струйные аппараты, разработанные ФГУП «НПП «Мотор», для сжижения растворителя, выводимого из системы низкого давления;

- в схему установки включен дополнительный узел нагрева и циркуляции органического

теплоносителя АМТ-300 взамен водяного пара;

- в схему включен дополнительный узел аминной очистки растворителя от сероводорода.

Окончательный пуск установки после завершения пусконаладочных мероприятий был осуществлен в сентябре 2007 г. Установка работает при повышенной производительности — 41 м³/ч (проектная — 38 м³/ч).

В результате реконструкции установки потребление водяного пара сократилось в 5,7 раза, оборотной воды — в 1,4 раза, расход электроэнергии увеличился в 1,9 раза, топлива — в 3,2 раза. Экономия энергоресурсов составила 39,4%, или 28,7 млн. руб. в год.

Таким образом, отмечая достижения последних лет, можно выделить следующие основные тенденции развития процесса деасфальтизации:

- энергосбережение и упрощение технологического оформления;

- расширение ассортимента выпускаемой продукции на основе деасфальтизата и асфальта (благодаря замене растворителя);

- производство высококачественной битумной продукции без использования процесса окисления;

- безотходную переработку гудронов, т. е. углубление переработки нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мингараев С. С., Хайрудинов И. Р., Султанов Ф. М. и др. — Башкирский химический журнал. — 1996. — Т. 3. — № 3. — С. 33–35.
2. Хайрудинов И. Р., Сайфуллин Н. Р., Нигматуллин Р. Г. и др. — ХТТМ. — 1999. — № 3. — С. 14–15.
3. Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р. — В кн.: Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия—2002». — Уфа: ГУП «ИНХП РБ», 2002. — С. 75–82.
4. Хайрудинов И. Р., Мингараев С. С., Султанов Ф. М. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1994. — № 10. — С. 14–17.
5. Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р., Кушнерук Е. В. — В кн.: Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы», Уфа, 23 мая 2001 г. — Уфа: ГУП «ИПНХП АН РБ», 2001. — С. 313–319.
6. Пат. 2136720 (РФ).
7. Пат. 2232792 (РФ).
8. Кузнецов В. Ю., Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р. и др. — В кн.: Международная научно-практическая конференция «Нефтепереработка и нефтехимия—2005». — Уфа: ГУП «ИНХП РБ», 2005. — С. 64–67.
9. Султанов Ф. М., Хайрудинов И. Р., Теляшев Э. Г. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008 — № 6. — С. 25–28.
10. Пат. 2176659 (РФ).
11. Пат. 2167344 (РФ).
12. Ганцев В. А., Нигматуллин Р. Г., Султанов Ф. М. и др. — В кн.: Материалы Второй научно-практической республиканской конференции «Энергоресурсосбережение в Республике Башкортостан». Ч. II. — Уфа: УГАТУ, 1999. — С. 51–55.
13. Пат. 2279465 (РФ).

В. Георгиев, Д. Стратиев, К. Кирилов, К. Петков, Д. Минков

«ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас» АД,
Бургасский университет (Болгария)

Выявление причины низкого выхода тяжелого вакуумного газойля при вакуумной дистилляции мазута

Проведен расчет теплового баланса вакуумной колонны К-101 установки ВДМ-2 «ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас» АД, позволивший выявить причину снижения выхода тяжелого вакуумного газойля при повышении нагрузки установки и отбросить гипотезу о том, что этой причиной является пробитая тарелка, с которой отводится газойль.

Установлено, что наличие гидравлического сопротивления по линии нижнего циркуляционного орошения не позволяет увеличить расход этого орошения и снять теплоту, необходимую для конденсации тяжелого вакуумного газойля, содержащегося в мазуте.

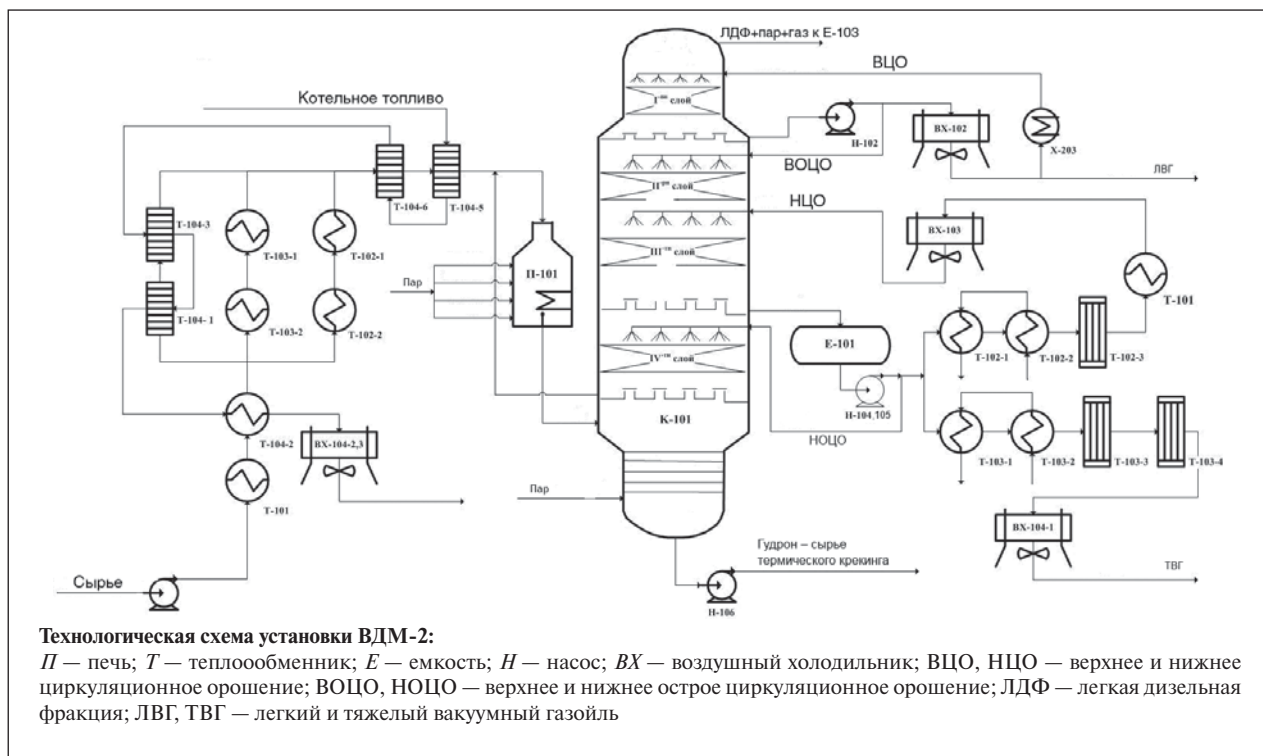
Увеличение выхода тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) благоприятствует экономике процесса вакуумной дистилляции мазута [1]. Вот почему в мировой практике реализовано множество проектов реконструкции вакуумных колонн для этого процесса с целью увеличения температуры конца кипения и в результате выхода ТВГ [2, 3].

В «ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас» АД (Болгария) в схеме переработки нефти находятся две вакуумные колонны, типичным сырьем которых является мазут уральской нефти, который имеет следующие физико-химические характеристики: плотность при 20°C — 934 кг/м³; фракционный состав (по ИТК), %: <380°C — 10,3, 380–400°C — 4,75, 400–430°C — 8,83, 430–470°C — 14,59, 470–490°C —

6,36, 490–510°C — 4,47, 510–540°C — 6,48, >540°C — 42,73.

В 2006 г. было отмечено снижение на установке ВДМ-2 вакуумной дистилляции мазута выхода ТВГ с увеличением нагрузки. Принципиальная технологическая схема этой установки приведена на рисунке.

Вакуумная колонна имеет четыре пакета структурированной насадки Зульцер и четыре цир-



куляционных орошения: нижнее (НЦО), нижнее острое (НОЦО), верхнее (ВЦО) и верхнее острое (ВОЦО). В колонне происходит разделение мазута на легкий вакуумный газойль (ЛВГ), ТВГ и гудрон. Сверху колонны в минимальных количествах отбирается легкая дизельная фракция (ЛДФ). Для отгона из гудрона увлеченных более легких углеводородов на дно колонны подается перегретый водяной пар (ВП).

Для выявления причины снижения выхода ТВГ с увеличением нагрузки на установку в апреле 2006 г. были проведены замеры технологических параметров (табл. 1), определены физико-химические характеристики (табл. 2) продуктов, материальный и тепловой балансы вакуумной колонны К-101 при различной нагрузке.

Как следует из табл. 2, 13.04 плотность гудрона — 950 кг/м³, что ниже типичного ее значения для этого продукта — около 1000 кг/м³. Низкая плотность гудрона предполагает повышенное содержание в нем ТВГ, а следовательно, низкий выход последнего. При снижении нагрузки с 289 до 274 т/ч (см. табл. 1) выход ТВГ повышается, что соответствует более высокой плотности гудрона, отобранного при сниженной нагрузке.

Очевидно, что нагрузка колонны оказывает влияние на степень извлечения ТВГ из мазута. Одной из первоначальных гипотез причины низкого отбора ТВГ была пробойна коллекторной тарелки этого продукта. Для проверки этой гипотезы были проведены расчеты материального и теплового балансов секций, в которых отделяются ЛВГ и ТВГ.

Расчеты материального и теплового балансов секций отбора ЛВГ

Материальный баланс первого пакета насадки

Количество паров на входе в первый пакет:

Таблица 1

Технологические параметры вакуумной колонны	Дата замера		
	13.04	14.04	17.04
Нагрузка, т/ч	289	274	282
Температура, °С			
на входе в колонну	386	386	382
под пакетом насадки			
первым	203	196	194
вторым	270	268	257
третьим	359	355	338
четвертым	366	368	364
на дне	367	366	364
вверху	84	90	90
ВЦО	73	73	73
ВОЦО	173	173	173
НЦО	94	94	94
НОЦО	285	285	285
Расход, м ³ /ч			
ВЦО	111	114	113
ВОЦО	68	70	70
НЦО	102	104	102
НОЦО	13	13	12
Расход, т/ч			
ЛВГ	15	—	—
ТВГ	135,5 (167)	135,5 (167)	135,5 (167)
ЛДФ	1,5	1,5	1,5
затемненного продукта	—	—	6 (7)
Выход ТВГ, % на мазут	46,9	49,4	48,1
Расход пара на отпарку, кг/ч	960	960	960
Остаточное давление, кПа*			
вверху	8,086	6,251	—
в зоне питания	9,097	6,983	—
на дне	13,14	19,684	—

Примечания: 1. В скобках — в м³/ч. 2. Остаточное давление измерено абсолютным манометром с точностью 0,07 кПа.

$$V_{\text{вх}} = \text{ЛВГ} + \text{ВОЦО} + \text{ВП} + \text{ЛДФ} = 15 + 54 + 0,96 + 1,5 = 71,5 \text{ т/ч.}$$

Количество паров на выходе из первого пакета:

$$V_{\text{вых}} = \text{ВП} + \text{ЛДФ} = 0,96 + 1,5 \text{ т/ч.}$$

Количество жидкости, выходящей из первого пакета:

$$L_{\text{вых}} = \text{ВОЦО.}$$

Тепловой баланс первого пакета насадки

Энтальпия*, ккал/кг: паров ЛВГ — 106, перегретого ВП — 675,

* Значения энтальпии и удельной теплоемкости вычислены с помощью пакета прикладных программ ChemCad и модели Lee-Kesler, подходящей для углеводородных систем [4].

ЛДФ — 91, жидкого ЛВГ — 16,74. Удельная теплоемкость* ЛВГ — 0,5 ккал/(кг·град).

Количество теплоты на входе:

$$Q_{\text{вх}} = 15\,000 \cdot 106 + 54\,000 \cdot 106 + 960 \cdot 675 + 1500 \cdot 91 = 8\,098\,300 \text{ ккал/ч.}$$

Количество теплоты, уходящей из первого пакета с парами:

$$Q_{\text{п.вых}} = 1500 \cdot 91 + 960 \cdot 675 = 784\,300 \text{ ккал/ч.}$$

Количество теплоты, выносимой ВОЦО, ЛВГ и ВЦО:

$$Q_{\text{ж.вых}} = 54\,000 \cdot 16,74 + 15\,000 \cdot 16,74 + 95\,000 \cdot 0,5(203 - 73) = 7\,329\,825 \text{ ккал/ч.}$$

Таблица 2

Показатели	ЛДФ	ЛВГ	ТВГ	Гудрон
Плотность (кг/м ³) при 20°С по данным замера				
13.04	—	882	913,6	950,2
14.04	856	882	909,6	998,4
Фракционный состав (по данным замера 13.04), °С				
н.к.	147	279	254	—
5%	184	291	362	—
10%	196	298	380	—
20%	219	306	394	—
30%	234	315	407	—
40%	248	323	417	—
50%	261	332	432	—
60%	275	340	444	—
70%	291	349	459	—
80%	308	361	474	—
90%	345	—	497	—
95%	354	—	518	—
98%	363	—	—	—

Примечание. Фракционный состав ЛДФ и ЛВГ определен по ASTM D-86, ТВГ — по ASTM D-1160.

В соответствии с тепловым балансом

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{п.вых}} + Q_{\text{ж.вых}} = 784\,300 + 7\,329\,825 = 8\,114\,125 \text{ ккал/ч.}$$

Разница между суммой $Q_{\text{п.вых}}$ + $Q_{\text{ж.вых}}$ и $Q_{\text{вх}}$ составляет 15 825 ккал/ч, т. е. 0,19% от $Q_{\text{вх}}$. Следовательно, в коллекторной тарелке, с которой отводится ЛВГ, пробойны нет.

Расчеты материального и теплового балансов секций отбора ТВГ и ЛВГ

Материальный баланс третьего пакета насадки

Количество паров на входе в третий пакет:

$$V_{\text{вх}} = \text{ТВГ} + \text{НОЦО} + \text{ЛВГ} + \text{ВП} + \text{ЛДФ} = 135,5 + 9,8 + 15 + 0,96 + 1,5 = 216,7 = 162,7 \text{ т/ч.} \quad (1)$$

Количество паров, вычисленное с помощью пакета программ ChemCad при питании колонны мазутом 289 т/ч, составило 165 т/ч. Константы фазового равновесия были рассчитаны по модели Chao-Seader [5]. Соответствие

между количеством паров, определенным по уравнению (1), и количеством, рассчитаным с помощью ChemCad, очень хорошее.

Тепловой баланс третьего пакета насадки

Удельная теплоемкость* ЛВГ — 0,433 ккал/(кг·град).

Количество теплоты, поступающей на вход третьего пакета: $Q_{\text{вх}} = 32,64 \cdot 10^6$ ккал/ч (вычислена с помощью ChemCad).

Количество теплоты, отводимой НЦО:

$$Q_{\text{НЦО}} = 86\,400 \cdot 0,433 (359 - 94) = 9\,913\,968 \text{ ккал/ч.}$$

Количество теплоты, отводимой ВЦО:

$$Q_{\text{ВЦО}} = 95\,000 \cdot 0,5 (203 - 73) = 6\,175\,000 \text{ ккал/ч.}$$

Количество теплоты, отводимой с ЛВГ: $Q_{\text{ЛВГ}} = 251\,049$ ккал/ч.

Количество теплоты, отводимой с ТВГ: $Q_{\text{ТВГ}} = 17 \cdot 10^6$ ккал/ч.

*Значения удельной теплоемкости вычислены с помощью пакета прикладных программ ChemCad и модели Lee-Kesler [3].

Общее количество отводимой теплоты:

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{ТВГ}} + Q_{\text{ЛВГ}} + Q_{\text{ВЦО}} + Q_{\text{НЦО}} = 17 \cdot 10^6 + 251\,049 + 6\,175\,000 + 9\,913\,968 = 33,3 \cdot 10^6 \text{ ккал/ч.}$$

Разница между $Q_{\text{вх}}$ и $Q_{\text{вых}}$ составляет $0,66 \cdot 10^6$ ккал/ч, что составляет 2% и считается незначительной. Следовательно, тарелка, с которой выводится ТВГ, не пробита, и ее нельзя считать причиной низкого отбора ТВГ.

Расчеты материального и теплового балансов показали полное соответствие вычисленных расходов ВОЦО и НОЦО замеренным. Это означает, что гипотеза о пробойне в коллекторных тарелках ЛВГ и ТВГ неверна. Следовательно, причина низкого выхода ТВГ и низкого (79—80%) содержания фракции <360°С в ЛВГ кроется в другом.

Следующий эксперимент (14.04) состоял в снижении расхода НОЦО с 13 до 0 м³/ч при увеличении расхода НЦО со 102 до 104 м³/ч, т. е. суммарный расход НЦО+НОЦО снизился со 115 до 104 м³/ч. При этом давление в нагнетательной линии насоса Н-105 увеличилось с 0,9 до 0,95 МПа. Это означало, что в линии НЦО есть сопротивление, которое препятствует увеличению расхода НЦО.

Третий эксперимент (17.04) состоял в увеличении расхода НОЦО с 12 до 21 м³/ч при снижении расхода НЦО со 102 до 100 м³/ч, т. е. суммарный расход НЦО+НОЦО возрос со 114 до 121 м³/ч. Это еще раз показывает, что невозможность увеличения расхода НЦО связана не с возможностями насоса Н-105, а с сопротивлением на линии этого орошения. По этой причине ограничен ресурс НЦО для снятия теплоты и конденсации больших количеств ТВГ, вследствие чего с увеличением нагрузки колонны К-101 отбор ТВГ снижается из-за

невозможности поддержания высокой степени испарения сырья.

При повышении температуры на входе с 382 до 386 °С температуры пакетов увеличились на ~10°, отбор ТВГ не увеличился, но увеличился отбор ЛВГ и снизился отбор гудрона. Увеличение отбора ЛВГ связано с увеличением в этом газойле содержания труднокипящих компонентов. Фракцию <360 °С при ее выходе порядка 80% нельзя использовать как сырье для производства дизельного топлива с содержанием серы 50 млн⁻¹.

Во время исследований было установлено, что из всех среднедистиллятных фракций, получаемых при переработке уральской нефти по существующей в «ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас» АД технологической схеме, ЛВГ является самым трудным для гидрообессеривания продуктом [6]. Вот почему при малейшем ухудшении его качества становится невозможным получение дизельного топлива с содержанием серы 50 млн⁻¹ в случае

присутствия ее в сырье гидрообессеривания.

Из проведенного исследования можно сделать вывод, что неудовлетворительная работа колонны К-101 при высокой нагрузке установки ВДМ-2 вызвана недостаточным ресурсом для отвода теплоты НЦО. Это объясняет, почему отбор ТВГ и качество ЛВГ при низких нагрузках удовлетворительные.

Во время планового ремонта установки ВДМ-2 было обнаружено, что часть форсунок коллектора НЦО в колонне К-101 закупорена. Это и не позволяло увеличить расход НЦО. После устранения проблемы с форсунками увеличение расхода НЦО стало возможным и при параметрах вакуумной колонны, приведенных в табл. 1. При нагрузке колонны 289 т/ч и других одинаковых условиях расход НЦО был увеличен со 102 до 140 м³/ч, в результате чего выход ТВГ увеличился со 135,5 т/ч (46,9%) до 141 т/ч (48,8%).

Таким образом, установлено, что узким местом в работе колонны К-101 на установке ВДМ-2 при высокой нагрузке является ограниченный отвод теплоты НЦО. По этой причине при высоких (выше 260 т/ч) нагрузках теплота, отводимая НЦО, недостаточна для конденсации всего количества фракции 360–540 °С, содержащейся в мазуте. При высоких нагрузках оперативный персонал вынужден поддерживать более низкую степень испарения мазута, так как в противном случае та часть ТВГ, которая не может быть сконденсирована из-за ограниченного отвода теплоты посредством НЦО и выведена как продукт, будет выведена как ЛВГ, а возможно, и как ЛДФ из-за значительного повышения температур по высоте колонны. Это объясняет низкий отбор ТВГ и остаток части этой фракции в гудроне. Устранение гидравлического сопротивления на линии НЦО во время планового ремонта позволило повысить отбор ТВГ на 2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golden S. W., Martin G. R. — Hydrocarbon Processing. — 1991. — November. — P. 69–74.
2. Lieberman N. P., Lieberman E. T. — Oil & Gas Journal. — 1991. — Aug. 26. — P. 57–59.
3. Golden S. W., Sloley A. W. — Ibid. — 1992. — Sept. 14. — P. 74–79.
4. Lee B. I., Kesler M. G. — AIChE J. — 1975. — V. 21. — P. 510.
5. Chao K. C., Seader J. D. — Ibid. — 1961. — V. 7. — N 4.
6. Dobrev D., Stratiev D., Argirov G. et al. — Oxidation Communication. — 2007. — N 3. — P. 668–677.

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.

Влияние соединений серы на противоизносные свойства дизельных топлив

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния индивидуальных соединений серы на противоизносные свойства дизельных топлив.

С ужесточением требований к защите окружающей среды от выбросов автомобильным транспортом токсичных отработавших газов резко возросли требования к допустимому содержанию серы в дизельных топливах (ДТ). По рекомендациям Всемирной топливной хартии, в ДТ, применяемых в районах с наиболее жесткими требованиями к чистоте отработавших газов, оно не должно превышать 10 мг/кг (10 млн^{-1}), в районах с высокими требованиями к чистоте отработавших газов — 50 млн^{-1} , что закреплено EN 590:2004 «Automotive Fuels – Diesel – Requirements and Test Methods».

Специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» (постановление Правительства РФ от 12 октября 2005 г. № 609) определил необходимость перевода нефтеперерабатывающей промышленности России на производство ДТ, отвечающих европейским требованиям Евро-3 и выше. Такие требования предполагают изменение технологии производства и состава ДТ, в первую очередь — значительное снижение содержания серы в ДТ по сравнению с нормами, регламентированными ГОСТ 305.

В России разработаны нормативные документы, регулирующие

качество экологически чистых ДТ: ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» и ТУ 38.401–58–296–2005 «Топливо дизельное автомобильное (EN 590)». В соответствии с этими документами производители ДТ начали их вырабатывать с содержанием серы 500 млн^{-1} и менее. Уже сегодня объем выработки таких топлив достигает 20% от общего объема производства ДТ (рис. 1).

По данным зарубежных источников, при применении малосернистых (менее 500 млн^{-1}) ДТ значительно увеличивается износ прецизионных деталей топливной аппаратуры дизелей, что связано с ухудшением противоизносных свойств у этих топлив по сравнению с топливами, содержащими более 1000 млн^{-1} серы, из-за удаления в процессе гидроочистки поверхностно-активных веществ,

способных образовывать прочную защитную пленку на поверхности металла [1]. Соответствующая статистика отказов топливных насосов высокого давления (ТНВД) отечественной автомобильной техники по причине неудовлетворительных противоизносных свойств экологически чистых ДТ в России отсутствует.

Ухудшение противоизносных свойств ДТ при снижении содержания серы вызвало необходимость разработки методов их оценки и введения соответствующего показателя в нормативную документацию. Так, за рубежом в качестве стандартного используется метод ISO 12156 (метод HFRR), который базируется на дорогостоящей зарубежной аппаратуре с использованием модельных пар трения из стали, не применяемой в отечественных ТНВД, и требует значительного

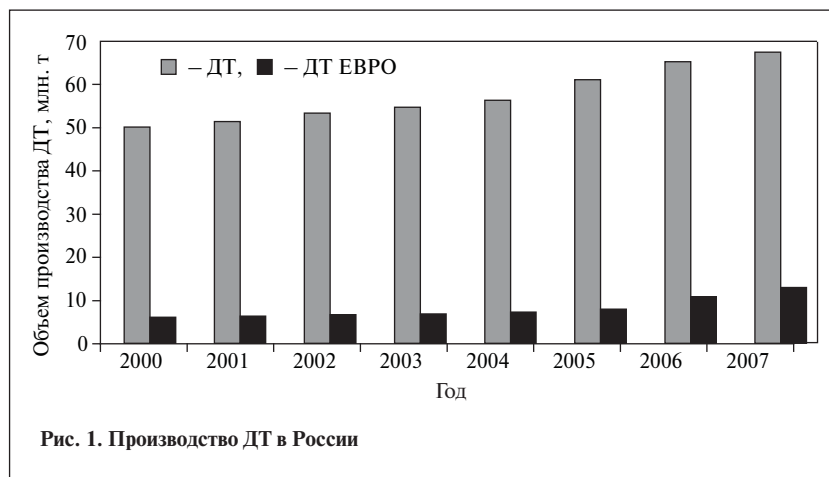
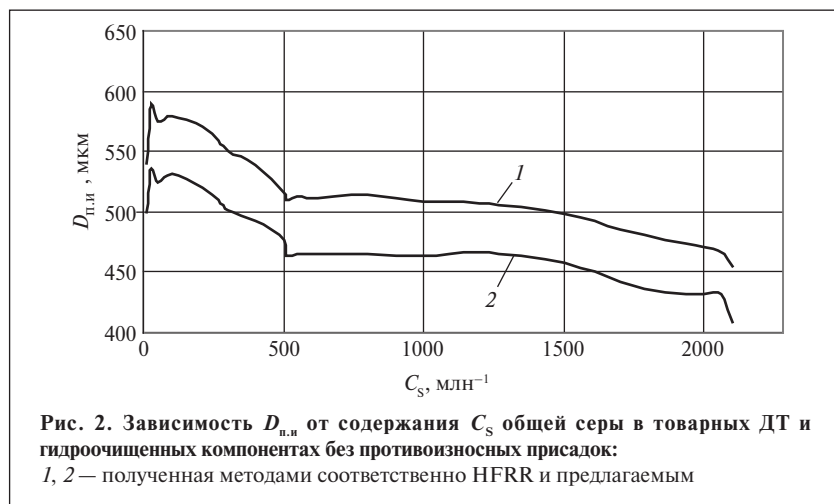


Рис. 1. Производство ДТ в России



времени на подготовку к испытанию и на испытание каждого образца топлива.

В связи с этим нами разработан исследовательский метод, моделирующий износ пары трения плунжер — гильза ТНВД отечественных форсированных двигателей, на базе вибротрибометра SRV [2].

Сущность метода состоит в измерении диаметра $D_{п.и}$ пятна износа, образующегося при трении в среде испытуемого топлива пары шарик—пластина, изготовленной из стали ШХ-15, в результате возвратно-поступательных движений с частотой 50 с^{-1} и амплитудой 1 мм под действием осевой нагрузки 42 Н в течение 20 мин при температуре 60°C .

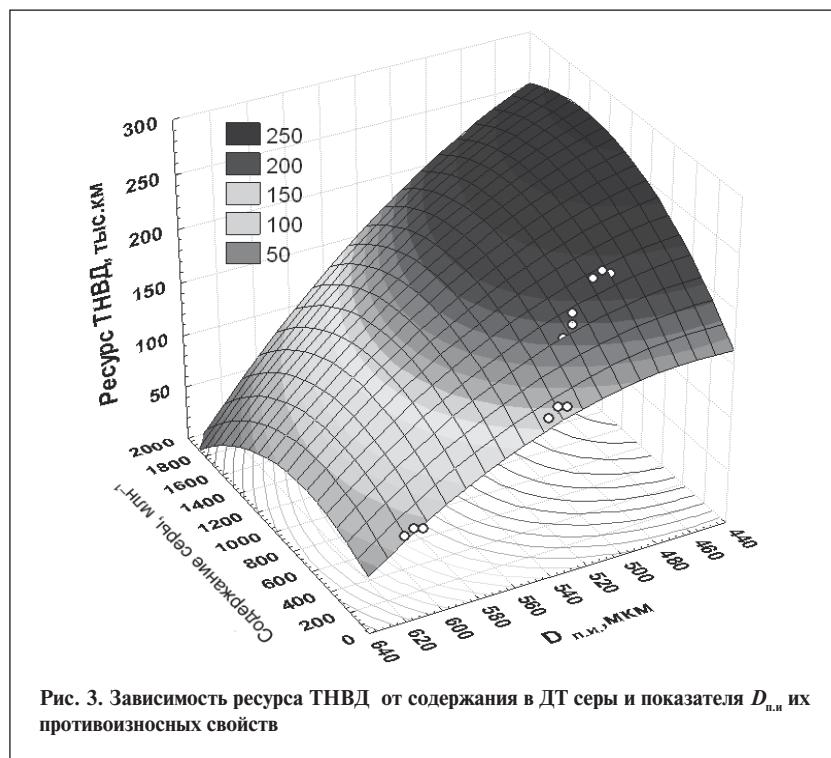
Результаты определения методами HFRR и предлагаемым $D_{п.и}$ для образцов товарных топлив и гидроочищенных компонентов с различным содержанием серы разных НПЗ приведены на рис. 2. Как видно, между величинами $D_{п.и}$ различных образцов топлив, определенными стандартным и разработанным методами, существует линейная корреляция с вероятностью 0,95. Это позволило нам для дальнейших исследований использовать разработанный метод, значительно менее затратный и трудоемкий по сравнению со стандартным методом.

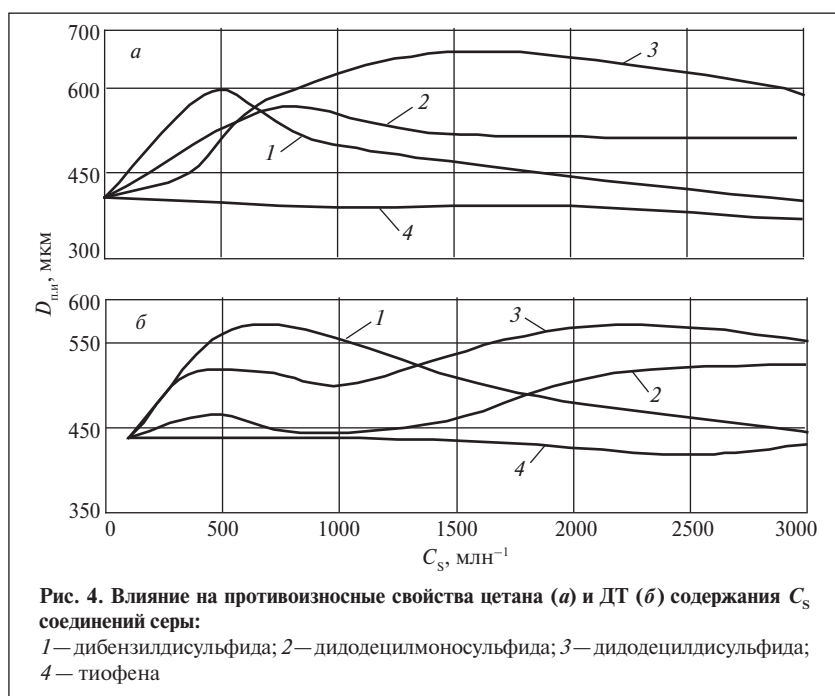
Из рис. 2 следует, что для топлива с содержанием серы 2000 млн^{-1} и выше $D_{п.и}$ (при оценке методом HFRR) равен 460 $\mu\text{м}$ и менее. При уменьшении содержания серы до 500 млн^{-1} противоизносные свойства топлив ухудшаются незначительно: $D_{п.и}$ увеличивается на 50–60 $\mu\text{м}$. Заметное ухудшение противоизносных свойств наблюдается при уменьшении содержания общей серы от 500 до 3 млн^{-1} : $D_{п.и}$ увеличивается до 550–620 $\mu\text{м}$. При этом для

некоторых образцов топлив с содержанием серы 3–50 млн^{-1} $D_{п.и}$ различаются на 100 $\mu\text{м}$ и более. Такое различие противоизносных свойств ДТ с малым содержанием серы может быть обусловлено как различным составом соединений серы, так и наличием в топливе других поверхностно-активных гетероорганических соединений.

Для установления влияния малосернистых ДТ на износ деталей реальной топливной аппаратуры дизелей отечественной техники авторами совместно с ОАО «Ярославский завод дизельной аппаратуры» проведены стендовые испытания ДТ с содержанием серы от 10 до 2000 млн^{-1} для определения зависимости ресурса ТНВД от содержания серы в ДТ и диаметра пятна износа. В результате испытаний установлены увеличение износа пары плунжер — гильза при уменьшении содержания серы в ДТ с 2000 до 10 млн^{-1} на 45–50% и снижение ресурса ТНВД с 250 до 80 тыс. км (рис. 3).

Для исследования влияния на противоизносные свойства





топлив состава соединений серы были использованы химически чистые соединения различных групп: додецилмеркаптан $C_{12}H_{25}SH$, дидодецилмоносульфид ($C_{12}H_{25})_2S$, дибензилдисульфид ($C_6H_{12})_2S_2$, дидодецилдисульфид ($C_{12}H_{25})_2S_2$, тиофен (C_4H_4S). Влияние сульфидов и тиофена на противоизносные свойства цетана и гидроочищенного топлива с содержанием серы 100 млн^{-1} оценивали по изменению $D_{п.и}$.

Исследуемый диапазон концентраций этих соединений соответствовал их потенциальному содержанию в малосернистых и стандартных (ГОСТ 305) с содержанием серы до 2000 млн^{-1} и более дизельных топливах.

Как следует из рис. 4, все исследованные сульфиды в концентрациях до 500 млн^{-1} заметно ухудшают противоизносные свойства цетана и малосернистого ДТ. Износ металла оказался выше при исследовании цетана, не содержащего серы. Дисульфиды в большей степени, чем сульфид, повлияли на увеличение $D_{п.и}$. Тиофен в исследованных концентрациях не повлиял на противоиз-

носные свойства цетана и малосернистого ДТ.

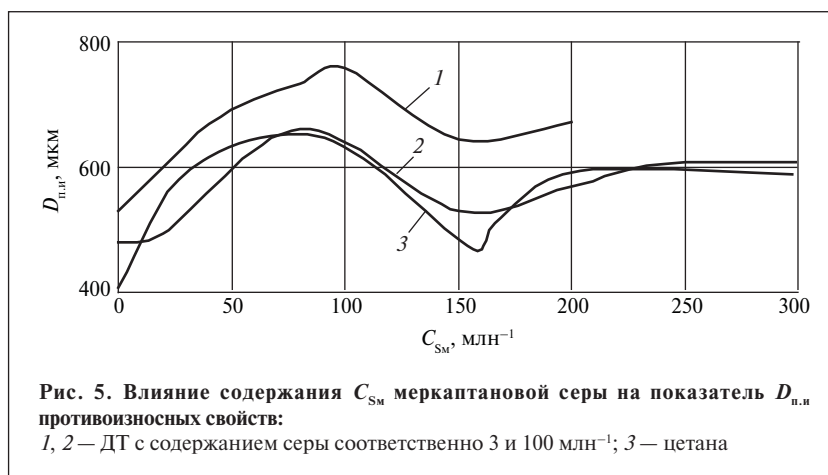
На всех полученных зависимостях в диапазоне концентраций сульфидной серы от 0 до 2500 млн^{-1} имеются максимумы, после которых при дальнейшем увеличении содержания серы наблюдается уменьшение износа.

Влияние меркаптановой серы на противоизносные свойства цетана и двух образцов гидроочищенных ДТ — с содержанием остаточной серы 3 и 100 млн^{-1} исследовали при увеличении ее концентрации от 0 до 250 млн^{-1} , учитывая, что допустимое со-

держание этой серы в топливе (ГОСТ 305) должно составлять не более $0,01\%$ (100 млн^{-1}). На полученных зависимостях (рис. 5) для всех опытных ДТ имеются максимумы $D_{п.и}$ при содержании меркаптановой серы $\sim 100 \text{ млн}^{-1}$ и минимумы при ее содержании до 150 млн^{-1} . При этом уменьшение $D_{п.и}$ составляет $140\text{--}180 \text{ мкм}$, что значительно превышает допустимую погрешность разработанного исследовательского метода.

Увеличение износа и коррозии плунжерных пар топливных насосов при относительно малом содержании в топливе меркаптанов было установлено в работах [3, 4]. По результатам этих работ допустимое содержание меркаптановой серы было ограничено 100 млн^{-1} .

Полученные нами зависимости противоизносных свойств цетана и малосернистых ДТ от содержания индивидуальных сульфида и дисульфидов (см. рис. 4) противоречат зависимостям противоизносных свойств товарных ДТ от содержания общей серы (см. рис. 2). Причина этого противоречия состоит в использовании в наших исследованиях цетана и опытных гидроочищенных малосернистых базовых топлив, содержащих только остаточную (тиофеновую) серу, не влияющую на противоизносные свойства, а также химически чистых индиви-



дуальных соединений серы. В исследованных же нами и другими авторами товарных ДТ по ГОСТ 305 наряду с соединениями серы всегда присутствовали кислородсодержащие соединения, например силикагеливые смолы. Эти смолы, выделенные из среднестиллятных прямогонных топлив, полученных из сернистых и малосернистых нефтей, содержали соответственно 16–40 и менее 20% сернистых и 40–60 и около 80% кислородных соединений [5].

Как известно, кислородсодержащие соединения, особенно жирные и нафтеновые кислоты, обладают исключительно высокими противоизносными свойствами и используются в концентрации 50–100 млн⁻¹ в качестве эффективных противоизносных присадок к топливам [6]. Обязательное присутствие кислородсодержащих соединений в прямогонных и компаундированных ДТ, даже при относительно малом (0,1% и менее) содержании серы, обеспечивает их достаточно высокие противоизносные свойства.

Из всех исследованных нами индивидуальных соединений серы меркаптан наиболее значительно увеличивает износ металла. Ранее [7] было показано, что повышенный износ в присутствии меркаптанов связан с образованием в результате их химического взаимодействия с металлом малостабильных легкоотслаивающихся структур на поверхностях трения.

Существенное ухудшение противоизносных свойств топлив в присутствии сульфидной серы, но в более высокой концентрации, чем меркаптановой, можно объяснить разложением при высокой температуре в зоне контакта пар трения сульфидов с разрывом связи С–S и образованием сложной смеси, состоящей из углеводородов, сероводорода, меркаптанов и других соединений. Вероятно,

последующее взаимодействие образовавшихся меркаптанов с металлом и вызывает основной износ в присутствии сульфидной серы. Естественно, предложенный многостадийный процесс влияния сульфидов на противоизносные свойства топлива должен быть эффективным при их концентрациях в топливе, значительно больших, чем концентрации меркаптанов.

Учитывая наличие на всех полученных зависимостях (см. рис. 4 и 5) максимумов и минимумов $D_{\text{пл}}$ при определенных практических одинаковых концентрациях исследованных соединений серы, не зависящих от состава базовых контрольных топлив, можно предположить, что это обусловлено существенными принципиальными изменениями состава трибослоев, связанными с изменениями концентраций в топливе исследованных соединений серы.

Для определения этих изменений с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совместно с Институтом нефтехимического

синтеза РАН и Институтом элементарноорганических соединений им. А. Н. Несмеянова были исследованы трибослои, образовавшиеся на поверхностях пар трения после испытания образцов малосернистого ДТ с содержанием меркаптановой серы 150 млн⁻¹ (обр. 1.) и 80 млн⁻¹ (обр. 2), соответствующим минимальному и максимальному износу металла (рис. 6).

Относительное содержание углерода, кислорода, железа и серы в исследованных трибослоях приведено в **таблице**. Как видно, при практически одинаковом содержании в исследованных образцах углерода, кислорода и серы отношение Fe:S в обр. 1 существенно меньше, чем в обр. 2.

Фотоэлектронной спектроскопией трибослоев было установлено, что их поверхность модифицирована сульфатом и сульфидом железа. Из сравнения фотоэлектронных спектров трибослоев с выделением сульфатного и сульфидного состояний (см. рис. 6) следует, что отношение сульфат:сульфид в обр. 1 и 2

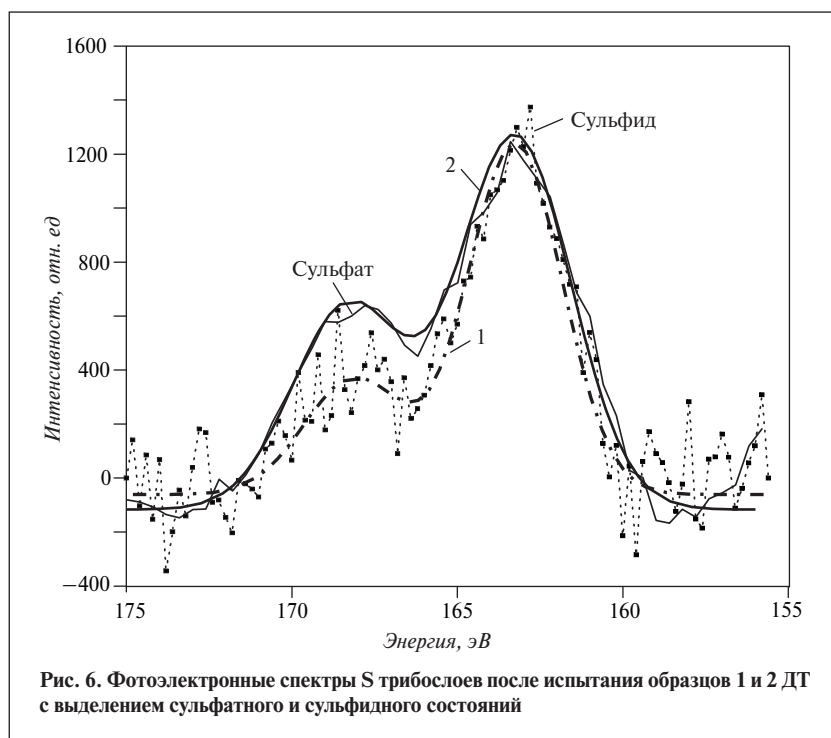


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры S трибослоев после испытания образцов 1 и 2 ДТ с выделением сульфатного и сульфидного состояний

Элемент	Концентрация, %	
	в обр. 1	в обр. 2
C	68,48	67,31
O	28,03	29,25
Fe	2,37	3,33
S	0,12	0,11

равно соответственно 1:3,5 и 1:1,9 и согласуется с отношением Fe:S в этих образцах (см. таблицу), которое в сульфидах значительно меньше, чем в сульфатах.

Таким образом, увеличение содержания в трибослоях твердых сульфидов (обр. 1) приводит к уменьшению износа, а сульфатов (обр. 2) — к его увеличению. Установлено также, что толщина сульфатного покрытия на обр. 2 существенно больше, чем на обр. 1.

Очевидно, что такие же изменения в морфологии трибослоев, вызывающие ухудшение и последующее улучшение противозносных свойств опытных образцов топлив, лишенных значительной части природных кислородсодержащих соединений, происходят и при увеличении содержания сульфидной серы (см. рис. 4) с участием в этом процессе меркаптанов, образующихся при разложении сульфидов на трущихся металлических поверхностях.

Таким образом, установлено, что все основные соединения двухвалентной серы, содержащиеся в ДТ, за исключением тиофенов, ухудшают их противозносные свойства вследствие образования сульфатов, снижающих прочность трибослоев между парами трения. Наблюдаемое заметное улучшение противозносных свойств товарных прямогонных и компаундированных (содержащих гидроочищенный компонент) ДТ при увеличении содержания в них общей серы связано с обязательным присутствием наряду с соединениями серы кислородсодержащих соединений, образующих на трущихся поверхностях прочные граничные пленки, снижающие износ металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green J. B., Stirling K. Q., Ripley D. L. — In: Proc. Int. Conf. Stab. Handl. Liq. Fuels, 1997, 6th, 2. — P. 629–648.
2. Пат. 2327139(РФ).
3. Нефтепродукты (справочник) / Под ред. Б. В. Лосикова. — М.: Химия, 1966. — 776 с.
4. Чершуков Е. С., Рубенштейн И. А., Рожков И. В. — В кн.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 6. — М.: Химия, 1964. — С. 433.
5. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. — М.: Химия, 1971. — С. 281.
6. Саблина З. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам. — М.: Химия, 1977. — 258 с.
7. Аксенов А. Ф. и др. Эксплуатационные свойства авиационных топлив. Вып. 7. — Киев: КИИГА, 1970. — С. 42–45.

Вниманию специалистов!

А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский

N – МЕТИЛПИРРОЛИДОН. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

В монографии систематизированы литературные данные о методах получения N-метилпирролидона, его физико-химических свойствах, термодинамике фазовых равновесий и бинарных и многокомпонентных системах, технологии процессов разделения смесей веществ с использованием этого селективного растворителя.

Предназначена для специалистов химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в том числе преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических и нефтяных вузов.

**ОАО «Издательство «Химиздат», 2005. — 704 с.
191023, г. Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4.**

А. М. Мирошников, Д. В. Цыганков

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
Кузбасский государственный технический университет

О механизме действия оксигенатов

Рассмотрен механизм действия оксигенатов с позиции реакций окисления-восстановления. Установлено, что действие оксигенатов на процесс горения углеводородов связано со ступенчатым окислением последних. Увеличение октанового числа при добавке оксигенатов может быть объяснено различной скоростью преодоления конформационных различий в условиях, близких к критической температуре углеводорода на стадии предпламенного горения.

Рассмотрено влияние оксида пропилена на эксплуатационные свойства бензина.

Развитие химмотологии предполагает изучение механизма действия различных добавок и присадок к углеводородному топливу на этапах его производства, хранения и использования. В первую очередь это относится к оксигенатным добавкам, объем использования которых составляет миллионы тонн. Экспериментально установлено, что эти добавки повышают октановые числа бензинов, но механизм их действия до конца не ясен.

В качестве оксигенатов для бензинов используют главным образом одноатомные спирты, кетоны и простые эфиры. Содержание этих оксигенатов в пересчете на кислород не превышает 3%. Дальнейшее увеличение их содержания становится неэффективным.

Наиболее доступны из указанных соединений этанол и метанол. Этанол как добавка к бензину известен с конца XIX века. Этот спирт относили к «альтернативным» топливам, обращая особое внимание на его крепость (содержание воды) и способность образовывать гомогенные растворы с бензином при низких температурах. Широко использовали топливные смеси с абсолютизированным этанолом концентрацией до 99,9% мас. С переходом на метанол стабилизация смесей усложнилась.

Высокое содержание спиртов затрудняет воспламеняемость топлива, поэтому спирты стали заменять эфирами, имеющими большую летучесть и низкую температуру воспламенения. Среди эфиров наиболее распространен в нашей стране и за рубежом метил-трет-бутиловый эфир. Его производство и потребление в мире в 2001 г. составило 26,5 млн. т [1].

Рост октанового числа спиртов в ряду $C_8-C_4-C_1$ можно связать с увеличением относительной доли кислорода в их молекуле. Это хорошо согласуется со снижением детонации под действием воды, в молекуле которой относительная доля кислорода максимальная. Как известно, спирты и спирто-бензиновые смеси мало восприимчивы к добавке тетраэтилсвинца, что может означать различные механизмы действия указанных добавок [2].

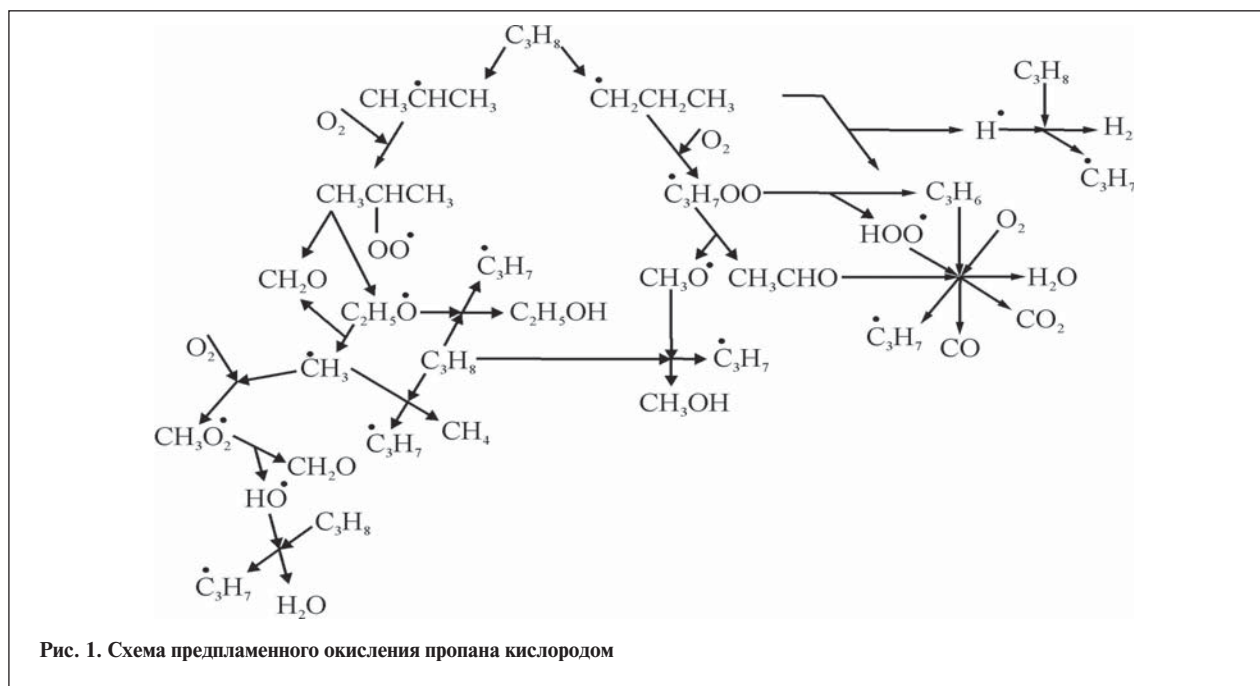
Считается, что метанол и другие кислородсодержащие соединения способствуют образованию промежуточных радикалов, которые активизируют реакцию окисления [1, 3]. Схема предпламенного окисления углеводорода на примере пропана (рис. 1), в которую включены метанол и этанол, наиболее полно представлена Г. Ф. Большаковым [4]. В ней отмечены свободные радикалы молекул углеводородов и пероксидов по мере уменьшения в них числа атомов углерода, альдегиды,

метанол, этанол и пропилен, но не указаны спирты с тремя атомами углерода — пропанол и изопропанол.

Горение включает две стадии: предпламенную и пламенную. Наибольшее число химических реакций происходит на стадии предпламенного горения при температуре до 500–800°C. Прежде всего, идут радикальные реакции крекинга предельных углеводородов с расщеплением длинных углеводородных цепей до фрагментов с двумя-тремя атомами углерода. Если реакция начинается с пропана, как предложено Г. Ф. Большаковым, то по всем маршрутам сначала происходит дегидрирование с образованием первичного и вторичного радикалов пропана, которые под действием молекулярного кислорода превращаются в пероксидные радикалы, а затем образуются пропилен, этанол или метанол, уксусный и муравьиный альдегиды.

Нами схема предпламенного окисления пропана, приведенная на рис. 1, дополнена цепью, в которой образуются эпоксиды (рис. 2) [5].

При введении в бензин оксидов и спиртов или осуществлении рецикла продуктов горения по аналогии с возвратом воды в голову процесса изменяются концентрации этих соединений в процессе горения и маршруты



окисления топливно-воздушной смеси, разрывается детонационный фронт пламени, который образуется при горении индивидуального углеводорода.

Предпламенное окисление углеводородов, ответственное за формирование детонационного фронта, оценено нами с позиции механизма реакции окисления-восстановления, принятого в органической химии [6]. Окисление определяется как реакция введения в молекулу атома кислорода и (или) потери атома водорода. Восстановление является обратным процессом. Окисление органических соединений оценивается как переход функциональных групп по категориям окисления в соответствии со степенью окисления атома углерода. В табл. 1 дана интерпретация этого процесса для метана и этана в соответствии с категорией окисления-восстановления.

Схема основных превращений на примере этана представлена в табл. 2. В нее нами внесены простой (диэтиловый) и циклический (оксид этилена) эфиры, категории окисления которых различаются. Первый располага-

ется между категориями +4 и +2, а второй — между +2 и 0. Такое описание сделано на основании известных реакций (показаны стрелками).

Оксид этилена характеризуется меньшей степенью окисления,

чем изомерный ему уксусный альдегид, на что указывает его более высокая теплота сгорания. Для оксида этилена она равна 1309,4 кДж/моль [7], для уксусного альдегида — только 1181,1 кДж/моль. Аналогично ведут себя оксид про-

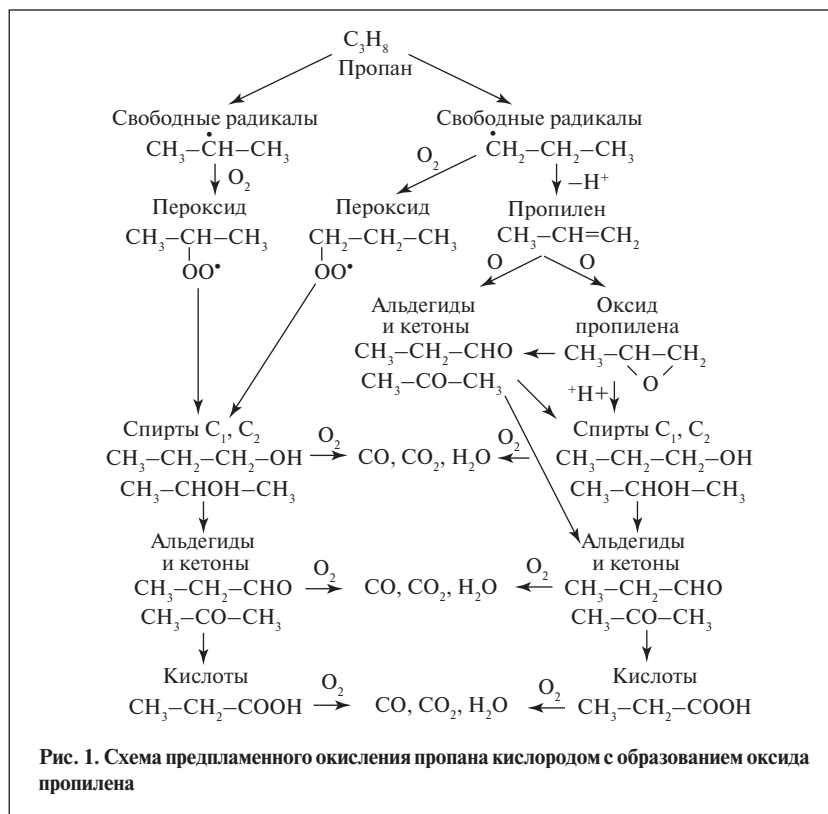


Таблица 1

Категории окисления-восстановления				
-4	-2	0	+2	+4
CH ₄ Метан	CH ₃ -OH Метанол	H-C(=O) H Альдегид	CO Оксид углерода H-C(=O) OH Карбоновая кислота	CO ₂ Диоксид углерода H ₂ O Вода
CH ₃ -CH ₃ Этан	CH ₂ =CH ₂ Алкен CH ₃ -CH ₂ -OH Спирт	CH≡CH Алкин CH ₃ -C(=O) H Альдегид CH ₂ -CH ₂ OH OH Двухатомный спирт	CO Оксид углерода CH ₃ -C(=O) H Карбоновая кислота	CO ₂ Диоксид углерода H ₂ O Вода

Таблица 2

Категории окисления-восстановления				
+4	+2	0	-2	-4
$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{O}}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{-\text{H}_2}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{O}}$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{O}}$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{O}, +\text{H}_2\text{O}}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \xrightarrow{+\text{H}_2}$ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \xrightarrow{+\text{O}}$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \xrightarrow{+\text{O}}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

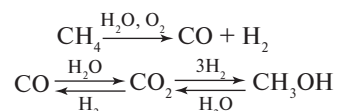
пилена и пропионовый альдегид: их теплота сгорания соответственно 2038,4 и 1846,5 кДж/моль.

Оксиды олефинов образуются при прямом окислении последних. Выход оксида пропилена намного меньше выхода оксида этилена вследствие появления дополнительных маршрутов (цепей) окисления [8]. Окислением циклогексена в барьерном разряде можно получить до 62% мас. эпоксида [9]. Оксид бутилена получают из бутана или смесей бутана и бутилена [10].

Оксиды этилена и пропилена по скорости распространения пламени в воздухе — соответственно 89,5 и 67,2 м/с превосходят этан и пропан — соответственно 40,1 и 39 м/с. Минимальная энергия зажигания для оксида пропилена при 25°C составляет 2,4 МДж,

а для пропана — 5,5 МДж [4]. Оксиды характеризуются низкой температурой воспламенения и самовоспламенения, т.е. могут служить модификаторами воспламенения. В таком качестве вместо метилнитрата предлагается оксид этилена [11].

Рассмотрим сочетание стадий окисления-восстановления в процессе синтеза метанола из метана. Обычно этот процесс подразделяется на конверсию метана в синтез-газ (CO и H₂) и конверсию синтез-газа в метанол. Синтез метанола имеет окислительно-восстановительный характер и является циклическим процессом [12]:



Суммарный процесс конверсии метана при окислении можно представить в виде спирали окисления-восстановления (рис. 3), на которой наиболее четко выражены категории окисления -4, +2, +4 и -2.

Процессы горения углеводородов рассматривают как автокаталитические, включая колебательные циклы типа реакции Белоусова—Жаботинского, с позиции неравновесной термодинамики [13]. Воздействие на такие системы достигается изменением концентрации промежуточных продуктов или температуры. Характерная особенность низкотемпературного окисления углеводородов состоит в холодном свечении, которое волнообразно распространяется по всей газовой реакционной смеси. За время ре-

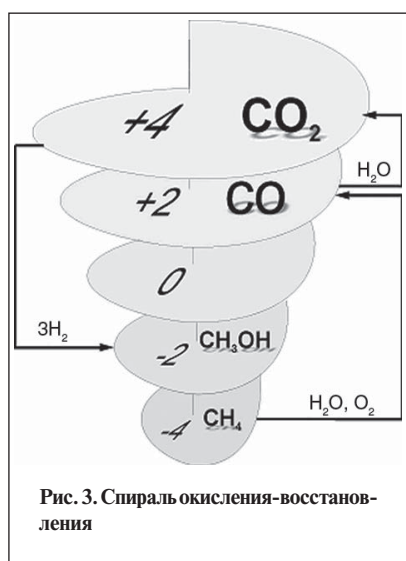


Рис. 3. Спираль окисления-восстановления

акции наблюдается не менее пяти вспышек и затуханий холодного свечения с образованием спиртов, альдегидов и оксидов углерода [10].

Рецикл продуктов реакции как мощное средство воздействия на систему рассматривают и другие исследователи. Добавку воды в топливо с целью улучшения его эксплуатационных свойств также

можно отнести к рециклу продуктов окисления.

Нами определены действительные октановые числа бензина после ввода в него оксида пропилена, принятого за промежуточный продукт окисления, а также полнота сгорания углеводородов и уровень содержания оксида углерода в отработавших газах. Как отдельная добавка или в композиции со спиртами оксид пропилена обеспечивает улучшение всех трех названных показателей [14, 15]. Кроме того, он, являясь органическим основанием, обеспечивает замедление процессов окисления и смолообразования [16]. Химическая активность оксида этилена при пиролизе углеводородов при температурах, соответствующих предпламенному горению, давно установлена [17].

Таким образом, действие оксигенатов на процесс горения углеводородов связано со ступенчатым окислением последних, включающим этапы образования

эфиров, алкенов, спиртов, оксидов олефинов, альдегидов, кислот, оксида и диоксида углерода, воды. Указанные соединения, добавленные в голову процесса, способствуют увеличению полноты сгорания и октанового числа.

Октановое число, как известно, зависит от полноты сгорания углеводородов. На современном этапе эта зависимость может быть объяснена различной скоростью преодоления конформационных различий в условиях, близких к критической температуре углеводорода на стадии предпламенного горения. Наиболее склонны к детонации нормальные углеводороды. Чем раньше, т.е. при меньшей температуре, начнется деструкция топливной смеси и чем больше будет маршрутов окисления, тем меньшее развитие получит фронт детонации. Оксигенаты вследствие малой энергии зажигания и высокой скорости распространения пламени разрывают образующийся фронт детонации и способствуют ее затуханию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. — М.: Мир, 2005. — 288 с.
2. Чулков П. В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители. Справочник. — М.: Политехника, 1998. — 416 с.
3. Терентьев Г. А., Тюков В. М., Смаль Ф. В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. — М.: Химия, 1989. — 272 с.
4. Большаков Г. Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. Теоретические основы химмотологии. — Новосибирск: Наука, 1987. — 208 с.
5. Цыганков Д. В., Васянина С. А., Мирошников А. М. — В кн.: Сборник научных работ Кемеровского технологического института пищевой промышленности «Продукты питания и рациональное использование сырьевых ресурсов». — 2007. — Вып. 12. — С. 135–136.
6. Марч Дж. Органическая химия. Реакция, механизмы и структура. Т. 4. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 468 с.
7. Маликовский М. С. Окиси олефинов и их производство. — М.: Госхимиздат, 1961. — 554 с.
8. Окись этилена / Под ред. П. В. Зимакова, О. Н. Дымента. — М.: Химия, 1967. — 320 с.
9. Кудряшов С. В., Щеглов Г. С., Сироткина Е. Е. и др. — В кн.: Материалы IV международной конференции «Химия нефти и газа». Т. 2. — Томск, 2002. — С. 272–275.
10. Ситтинг М. Процессы окисления углеводородного сырья. Пер. с англ. — М.: Химия, 1970. — 300 с.
11. Пат. 3106582 (США).
12. Тимофеев В. С., Серафимов Л. А. Принципы технологии органического и нефтехимического синтеза. — 2-е изд., перераб. — М.: Высшая школа, 2003. — 536 с.
13. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. — М.: Мир, 1990. — 344 с.
14. Цыганков Д. В. Канд. дис. Кемерово, Кузбасский государственный технический университет, 2006.
15. А. с. 44137А (Болгария).
16. Цыганков Д. В., Мирошников А. М., Гришаева А. М. — В кн.: Сборник научных работ Кемеровского технологического института пищевой промышленности «Продукты питания и рациональное использование сырьевых ресурсов». — 2004. — Вып. 8. — С. 79.
17. Степухович А. Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. — Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1965. — 302 с.

Экономическая эффективность производства малосернистого судового топлива на мини-НПЗ

Экономическая ситуация, складывающаяся в России, в значительной степени стимулирует строительство мини-НПЗ. Независимые нефтедобывающие компании стремятся получать прибыль не столько от продажи сырой нефти, сколько от реализации товарных нефтепродуктов. Это связано с тем, что на рынке России цены на нефть и нефтепродукты различаются практически в 2 раза: при стоимости нефти 11–13 тыс. руб. оптовая цена на товарные нефтепродукты составляет 20–27 тыс. руб.

Объем переработки нефти на малых предприятиях с 2000 по 2007 г. вырос практически в 3 раза (табл. 1).

При строительстве мини-НПЗ возникают проблемы с определением мощности производства, выбором технологической схемы, номенклатуры товарной продукции и возможностью ее даль-

нейшей реализации. Мощность предприятия зачастую ограничена ресурсами нефтяного сырья. Набор установок определяется финансовыми возможностями инвесторов и требованиями к качеству товарных нефтепродуктов. Малая мощность предприятия делает нецелесообразным большой набор вторичных процессов, так как в этом случае величина капитальных и эксплуатационных затрат будет несоразмерно велика по сравнению с прибылью от реализации товарной продукции.

Опыт показывает, что в рамках малых НПЗ наиболее экономически выгодно строительство только установок первичной переработки нефти. Прибыль, получаемая в этом случае, максимальна при минимальных капитальных вложениях. Однако, планируя строительство такого НПЗ, следует принимать во

внимание ужесточающиеся требования к качеству товарной продукции.

При прямой перегонке сернистой нефти, например URALS с содержанием серы 1,3% мас., в качестве товарных продуктов получают бензин; дизельное топливо с содержанием серы 0,65% мас. и мазут с содержанием серы 2,1% мас. Дизельное топливо с таким содержанием серы не удовлетворяет даже действующим требованиям ТУ. На рынке нефтепродуктов оно из-за повышенного содержания серы может быть реализовано только как печное. Однако высокие цены и стабильный спрос на продукты первичной переработки нефти обеспечивают приемлемый уровень рентабельности малых НПЗ и их успешное развитие.

К недостаткам малых НПЗ следует отнести высокий выход мазута. Но, по данным ИЦ

Таблица 1

Малое предприятие	Объем* (тыс. т) переработки нефти в год							
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Урайнефтегаз	42,1	36,9	40,9	41,0	43,1	42,8	39,5	38,8
Когалымнефтегаз	158,7	163,7	157,0	173,6	180,5	170,4	176,6	154,1
Томскнефть	124,3	–	–	–	–	36,9	29,8	28,5
Варьеганнефть	13,5	17,0	10,6	13,7	16,7	14,3	22,8	22,3
Кубаньгазпром	20,8	–	24,6	26,8	25,9	26,7	27,0	19,6
Нягань	78,2	130,9	141,1	142,9	139,6	141,2	144,3	145,1
Марийский НПЗ	–	354,4	395,2	615,9	538,7	635,3	820,8	1377,6
Нижневартовское НПО	–	1181,2	1264,1	1288,1	1298,3	1367,2	1375,9	1359,1
Антипенский НПЗ	–	–	–	–	–	–	–	624,0
Прочие	2039,1	–	279,4	1422,0	1951,5	2296,6	2237,9	2516,0
Всего	2476,7	2844,6	2312,9	3724,0	4194,3	4731,4	4874,6	6285,1

* По данным ежемесячного бюллетеня «ИнфоТЭК».

Таблица 2

Федеральный округ	Цена на топочный мазут М-100, руб. т		
	в июле 2007 г.	в январе 2008 г.	в июле 2008 г.
Северо-Западный	6815	8640	12 408
Центральный	6008	7174	11 371
Приволжский	5530	6307	10 481
Южный	6118	8110	11 170
Сибирский	5600	8337	10 415
Дальневосточный	7845	10 150	12 921
Средняя по России	5931	7402	11 025

Таблица 3

Регион	Спрос* на бункерное топливо, млн. т	
	в 2004 г.	в 2010 г.
Северная Америка	26,07	30,21
Карибское море/Южная Америка	15,29	18,66
Западная Европа	40,63	49,83
Средиземное море	22,99	28,07
Африка	5,14	6,27
Персидский залив	18,80	22,93
Азия	54,33	67,58
Итого	183,25	223,53

* По данным Vostokl Capital

«Кортес», в России с 1 июля 2007 г. по 1 июля 2008 г. оптовая цена 1 т наиболее востребованного топочного мазута М-100 в среднем выросла на 86% (табл. 2) [1]. Такой рост цен, во-первых, связан с повышением стоимости углеводородного сырья на мировом и внутреннем рынках, во-вторых, — с повышением спроса на мазут со стороны энергетиков, так как из-за недостаточной газификации в отдельных регионах России мазут остается основным энергоносителем. В то же время ресурсы свободного мазута на заводах снижаются в связи с увеличением глубины переработки нефти.

Если рассматривать топочный мазут как экспортный продукт, то в мире довольно отчетливо наметилась тенденция к снижению его потребления. Наибольшая доля мирового рынка мазута приходится на бункеровщиков, поскольку мазут является основной частью судового топлива. Благодаря развитию судоходства спрос на мазут в этом секторе

возрастает (табл. 3). Такая тенденция, по данным консалтинговой компании «CHANNOil», прогнозируется до 2015 г. [2]. Вместе с тем возрастают и цены на этот мазут. Однако рост объема продаж и стоимости характерен лишь для малосернистого мазута [2].

Одновременно повышаются требования к качеству судового топлива. В частности, в соответствии с Приложением VI к Конвенции МАРПОЛ 73/78 запрещается использовать в акватории Балтийского моря топливо с содержанием серы более 1,5% мас. [3]. В общем объеме добычи нефти доля малосернистых нефтей постоянно сокращается. Поэтому большая часть российских НПЗ вырабатывает сернистый мазут. Применение технологии гидрооблагораживания мазутов на мини-НПЗ неэффективно. Однако получение на таких заводах малосернистого флотского мазута возможно при применении физических процессов разделения мазута.

С ростом потребления бункерного топлива отмечается повышение требований к его качеству и стоимости. Однако ресурсы сырья для получения этого топлива на крупных НПЗ сокращаются вследствие увеличения глубины переработки нефти. В связи с этим в производстве бункерного топлива возрастает роль мини-НПЗ.

В 2007 г. на российских НПЗ было получено 952 тыс. т флотского мазута [4], в том числе: на Комсомольском НПЗ — 15,1, в ПО «Пермнефтеоргсинтез» — 57,5, в «Ухтанефтепереработка» — 667,7, на Хабаровском НПЗ — 59,4, на Марийском НПЗ — 24,6, на мини-НПЗ — 127,7. Как видно, на долю мини-НПЗ пришлось порядка 13%.

В последние годы основной объем бункерного топлива производят на нефтебазах путем смешения различных компонентов. Типичная рецептура флотского мазута: дизельное топливо Л — 26,7%; атмосферный газойль — 11,5%; прямогонный мазут — 59,2%; прочие компоненты — 2,6%.

В табл. 4 приведены требования к качеству бункерного топлива.

На рисунке рассмотрены варианты переработки нефти URALS на мини-НПЗ производительностью по сырью 500 тыс. т/год с различным набором технологических установок. Расчет технико-экономических показателей (табл. 5) работы НПЗ для этих вариантов проведен при следующих ценах (без НДС и акцизов) на нефть и нефтепродукты, руб./т: нефть с 1,3% мас. S — 9830,5; прямогонный бензин — 14292,15; прямогонное дизельное топливо с 0,65% мас. S (печное топливо) — 21186,44; судовое топливо с 1,5% мас. S — 11900,85; прямогонный мазут с 2,1% мас. S — 9550,85; битум дорожный — 9700.

Таблица 4

Показатели	Судовой газойль		Судовое дизельное топливо		Судовой мазут	
	DMX	DMA	DMB	DMC	E/F 25	G/H 35
Сорт	Дистиллят		Дистиллят+мазут	Мазут+дистиллят	Мазут	
Применение	На шлюпках	В двигателях	На рыболовном флоте		На крупных морских судах	
Плотность при 15°C, кг/м ³	—	890	900	920	991	991
Вязкость, мм ² /с						
при 40°C	1,4–5,5	1,5–6,0	Не более 11	Не более 14	—	—
при 100°C,	—	—	—	—	25	25
Содержание серы, % мас.	0,2 (0,1)	0,2 (0,1)	0,2 (0,1)	0,2 (0,1)	5,0 (4,5/1,5)	5,0 (4,5/1,5)

Примечание. В скобках — требования к содержанию серы с 1 января 2008 г.

Как следует из приведенных в табл. 5 данных, при заданных ценах на нефть и нефтепродукты более экономически выгоден вариант 1. Это связано с меньшими капитальными вложениями в строительство НПЗ по сравнению с вариантами 2 и 3.

Вариант 1 отличается также максимальным выходом светлых нефтепродуктов, так как в вариантах 2 и 3 часть прямогонного дизельного топлива вовлекается в товарное малосернистое судовое топливо. Однако варианты 2 и 3 позволяют получать малосернистое судовое топливо, стоимость которого при ужесточении требований к качеству этого топлива будет неуклонно расти. Спрос же на топливный мазут, получаемый в варианте 1, будет снижаться по мере увеличения уровня газификации регионов.

Из вариантов 2 и 3 более предпочтителен вариант 2, характеризующийся меньшими капитальными и эксплуатационными затратами, большей величиной чистого дисконтированного дохода и меньшим сроком окупаемости: три года без учета срока строительства.

В случае изменения стоимостного соотношения между малосернистым судовым топливом и прямогонным мазутом несколько изменятся и интегральные технико-экономические показатели проекта. В табл. 6 приведены эти показатели при ценах на

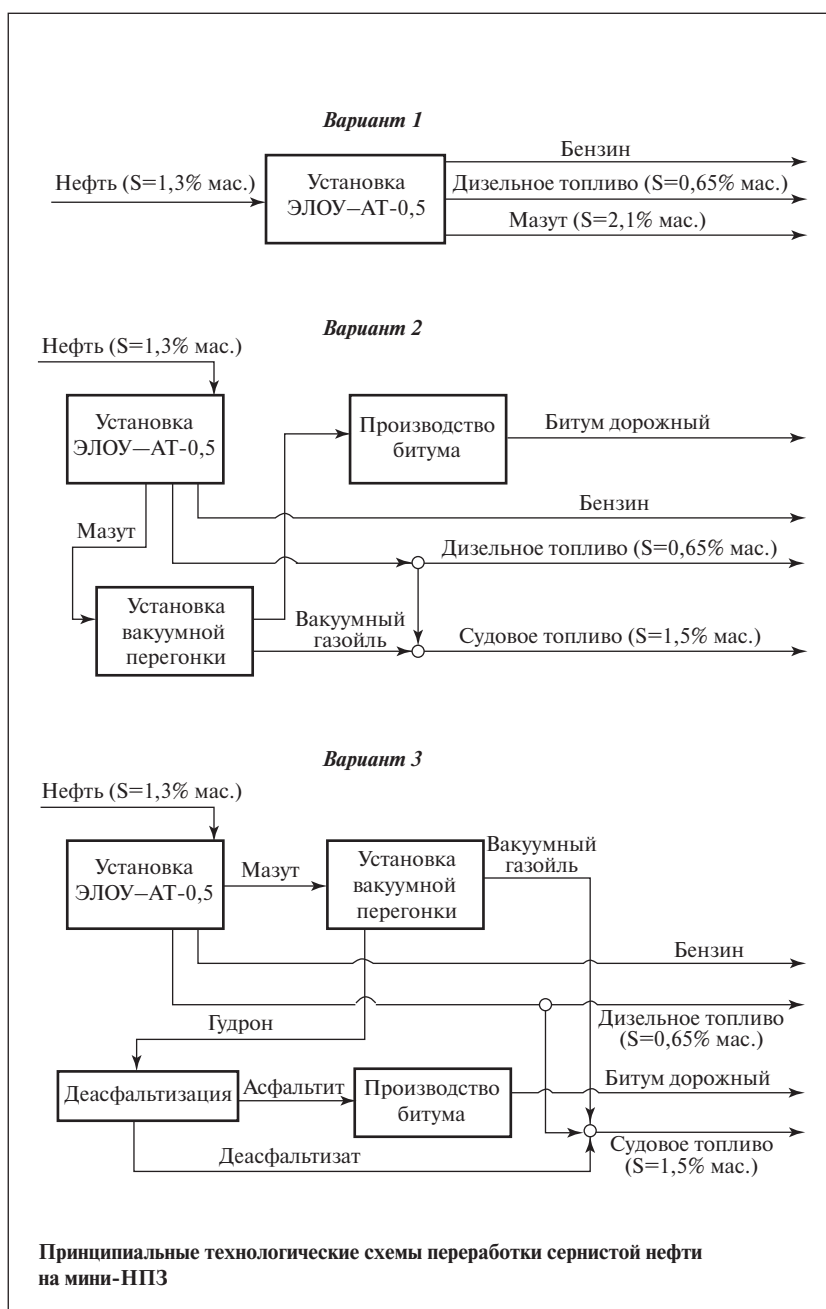


Таблица 5

Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
<i>Годовые технико-экономические показатели</i>			
Объем, тыс. т			
перерабатываемой нефти	501	501	501
выработки товарных нефтепродуктов	493	488,57	490,39
прямогонного бензина	106,95	106,95	106,95
прямогонного дизельного топлива с 0,65% мас. S (печное топливо)	120,5	105,5	80,5
судового топлива с 1,5% мас. S	—	130,91	230,33
прямогонного мазута с 2,1% мас. S	265,55	—	—
дорожного битума	—	145,21	72,6
Выход светлых нефтепродуктов, %	46,14	43,48	38,22
Себестоимость производства продукции, млн. руб.	5 116,48	5 383,67	6 120,39
Эксплуатационные затраты, млн. руб.	70,90	136,29	165,90
То же на 1 т нефти, руб.	141,51	272,03	331,13
Амортизационные отчисления (А), млн. руб.	78,52	209,54	287,15
Стоимость товарной продукции, млн. руб.	6 617,74	6 730,21	6 679,48
То же на 1 т нефти, руб.	13 209,06	13 433,56	13 332,29
Прибыль, млн. руб.			
балансовая	1 501,26	1 346,55	559,08
чистая (ЧП)	1 140,96	1 023,37	424,90
Капиталовложения (К), млн. руб.	923,76	2 465,12	3 378,25
Простой срок окупаемости: К/(ЧП+А), лет	0,76	2,00	4,74
<i>Интегральные технико-экономические показатели</i>			
Чистый дисконтированный доход, млн. руб.	5 241,97	3 893,62	487,23
Внутренняя норма доходности (IRR), %	78,71	36,84	14,77
Доходность инвестиций (NPVR), %	546,79	171,93	16,03
Дисконтированный срок окупаемости, лет			
с учетом срока строительства	3,2	5	12
без учета срока строительства и проектирования	1,2	3	10

Таблица 6

Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Чистый дисконтированный доход, млн. руб.	5 241,97	5 262,66	2 895,99
Внутренняя норма доходности (IRR), %	78,71	44,08	26,65
Доходность инвестиций (NPVR), %	546,79	231,57	94,83
Дисконтированный срок окупаемости, лет			
с учетом срока строительства	3,2	4,4	6,6
без учета срока строительства и проектирования	1,2	2,4	4,6

малосернистое судовое топливо и прямогонный мазут соответственно 14 600 и 9550 руб./т.

Как видно, показатель чистого дисконтированного дохода для вариантов 1 и 2 имеет равные значения — 5,2 млрд. руб. Это означает,

что при указанной разнице цен малосернистого судового топлива и прямогонного мазута, а также при существующей тенденции увеличения спроса на мировом рынке на судовое топливо с низким содержанием серы более экономиче-

ски оправдано строительство НПЗ по варианту 2. Усложнение технологической схемы мини-НПЗ путем включения дополнительных процессов вторичной переработки (установки деасфальтизации в варианте 3) нецелесообразно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ведомости. — 2008. — 22 июля. — С.4.
2. *Азарова С.* — Нефтегазовая вертикаль. — 2005. — № 14. — С.
3. *Бедай А.* Международное регулирование содержания серы в морском топливе. Тенденции изменения качества малосернистого топлива в районах контроля выбросов SO_x / Всероссийский форум «Современное состояние и перспективы российского рынка бункеровки судов». Санкт-Петербург, 2008.
4. Ежемесячный бюллетень «ИнфоТЭК: Аналитика, документы, факты». — 2008. — №1.

М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете

Изотопия углерода и серы — геохимический показатель генезиса нефтей

Изотопные соотношения углерода и серы в нефтях, их компонентах и других природных системах указывают на возможность абиогенного образования нефтяных структур. Обогащение нефтей изотопом ^{34}S при уменьшении их серосодержания служит косвенным свидетельством увеличения вклада биоматериала в нефтегенез при уменьшении размера нефтяных залежей.

Ранее [1–4] в рамках представлений о возможности совместной реализации био- и абиогенных процессов в нефтеобразовании было сделано предположение, что пусковой реакцией в процессе образования абиогенной составляющей нефти является взаимодействие эндогенных метана (и его ближайших гомологов) и серы с последующим образованием всех типов компонентов нефтей, а также приведены данные, согласующиеся с этой гипотезой.

Одним из главных аспектов развития представлений о формировании нефтяных месторождений в результате взаимодействия био- и абиогенных вещественно-энергетических потоков является выявление качественных признаков наличия абиогенной составляющей с оценкой ее количественного вклада. Определяющее влияние концентрации серы в нефтяных системах на целый ряд их показателей и, прежде всего, на степень конденсированности (плотность), а также возрастание масштабов нефтяных комплексов с увеличением серосодержания [3, 4] могут служить свидетельством значительной роли абиогенной составляющей.

Этот вывод хорошо согласуется с оценкой соотношения био- и абиогенного нефтегенезов на основе сопоставления скоростей

процессов, мощностей потоков углерода и материального баланса последнего [5]. Соотношение потоков био- и абиогенного источников составляет 1:800 для средней температуры 300°C , в случае более высокой температуры вклад абиогенного процесса возрастает. По данным [6], вклад органических осадков в нефтегазовые системы за счет фоссилизации также незначителен (~10%). Применительно, в частности, к нефтеносным бассейнам Саудовской Аравии, для которых характерно высокое серосодержание [3, 4], с помощью геохимической абиогенной модели можно объяснить происхождение лишь 5–7% запасов нефти [7]. Вместе с тем вклад абиогенной нефти при меньших объемах залежей и, следовательно, меньшем количестве абиогенной составляющей, видимо, может возрастать.

Для подтверждения возможности абиогенного синтеза нефти в глубинах Земли следует использовать изотопные соотношения углерода в различных углеродсодержащих системах. Известна общая тенденция обогащения изотопом ^{13}C по мере окисления углерода: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CO}_{1-3} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ [8]. Концентрация тяжелого изотопа ($\delta^{13}\text{C}$) для метана (биогенного и геотермального) составляет от –30 до –70, атмосферного диоксида углерода –7,

мрамора +3‰ [9]. Из приведенной закономерности изменения изотопного состава углерода по мере изменения степени окисленности (восстановленности) следует, что в случаях многокомпонентных углеродсодержащих систем, в которых варьируется количественное соотношение компонентов с различной степенью окисленности (восстановленности) углерода, диапазон изменения $\delta^{13}\text{C}$ может достигать больших значений.

Так, для белков, углеводов, целлюлозы, лигнина и липидов [8] он составляет –17...–28‰, а для растений, органического вещества (ОВ) современных осадков и нефти — соответственно –6...–34, –10...–32, –18...–34‰ [9]. В керогене метаморфизованных пород под влиянием окисления, восстановления и других процессов разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ находится в пределах от –33 до –13; в различных компонентах ОВ — от –36 до –16,5, в битумах — от –36 до –15,5‰ [10]. Поэтому при исследовании генезиса нефти использовать показатели изотопного состава углерода сложных углеводородных систем «напрямую» недостаточно продуктивно. Целесообразнее использовать изотопные соотношения для более узких фракций углеводородных систем и индивидуальных углеводородов (УВ).

По данным [11], для метана разных месторождений диапазон $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-36\text{...}-46\text{‰}$. Для жидких алканов нефти происходит его смещение до $-31\text{...}-38\text{‰}$, для ароматической фракции — до $-27\text{...}-30\text{‰}$ [12]. Согласно [5], обогащение изотопом ^{13}C наблюдается в ряду: CH_4 ($-38\text{...}-46$) < жидкие УВ нефти ($-27\text{...}-38$) < нефтяные битумы, асфальтиты ($-18\text{...}-24$) < мантийный CO_2 ($-7,2$) < тяжелые алмазы ($-2\text{...}-7,2\text{‰}$). В целом в природном газе углерод обеднен изотопом ^{13}C сильнее, чем ассоциирующаяся с ним нефть [9].

Из работы [13] известно, что асфальтены нефтей по сравнению с другими нефтяными компонентами имеют самый тяжелый изотопный состав углерода. С ростом содержания асфальтенов в нефтях Западной Сибири увеличивается обогащение изотопом ^{13}C и тех и других [14]. К фактам, подтверждающим утяжеление изотопного состава углерода при последовательном увеличении степени конденсированности, относятся также показатели битумов, являющихся примесями в минералах, образовавшихся в гидротермальных процессах [15]. Для жидких нефтеподобных битумов $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-23\text{...}-33$, мальт -24 , асфальтенов -23 , керитов -19‰ .

Аналогичная закономерность наблюдается и в рядах индивидуальных УВ. Обогащение тяжелым изотопом газовых систем $\text{C}_1\text{—C}_4$ прослеживается с увеличением их молекулярной массы [9]. В частности, в случае гигантских месторождений Китая $\delta^{13}\text{C}$ для CH_4 , C_2 , C_3 и C_4 составляет соответственно -34 , -26 , -25 и -23‰ [16]. По данным [17], в гидротермальном поле хребта Хуан-де-Фука $\delta^{13}\text{C}$ для CH_4 находится в диапазоне $-51\text{...}-54\text{‰}$, для УВ $\text{C}_2\text{—C}_7$ (в основном, алканов) обогащение изотопом ^{13}C достигает $-20\text{...}-25$, а для толуола -20‰ .

В качестве модели изотопного фракционирования в ходе преобразований УВ предложено [5] рассмотреть процесс абиогенной поликонденсации метана. При каталитическом его уплотнении обогащение изотопом ^{13}C наблюдается в ряду: $\text{CH}_4 \rightarrow$ летучие продукты уплотнения \rightarrow нелетучие (от -40 до $-33,5\text{‰}$) [18]. Изменения изотопных соотношений, наблюдаемые для компонентов реальных нефтей и нафтидов (см. выше), подобны закономерностям, проявившимся в указанной модели. Поэтому вывод о том, что изотопный состав углерода в нефтяных системах определяется изотопным фракционированием в конденсационных абиогенных процессах и свидетельствует о глубинном происхождении основных масс нефти, правомерен.

Изотопный состав дейтерия в нефтях и метане нефтегазовых залежей также свидетельствует в пользу глубинного происхождения этих углеводородных систем [5, 8]. Следует напомнить, что из 450 открытых месторождений нефти только 54 связаны с осадочными породами [19], а, по данным [20], из 600 осадочных бассейнов в мире только 1/3 нефтеносна.

Важнейшим аргументом в пользу того или иного мнения об источнике серы в нефтях может быть результат сопоставления изотопных составов серы мантийного происхождения, морской (океанической), осадочной, биосистем и собственно нефтей. Значение $\delta^{34}\text{S}$ в нефтях колеблется от -8 до $+32\text{‰}$, но для значительного числа месторождений (морского происхождения, мелового, третичного и позднеэоценового возрастов, Западной Сибири) диапазон ее изменения значительно меньше (от -7 до $+5\text{‰}$) [9, 14].

Одной из причин таких колебаний могут быть различные вклады в серосодержание нефтей мантийной и сульфатной серы, а также серы биосистем. Существенное

различие изотопных составов мантийной и метеоритной серы маловероятно. В связи с этим следует обратить внимание на близость $\delta^{34}\text{S}$ самородной формы серы ($+2,5\text{...}+4,0\text{‰}$) соляных куполов, содержащих нефть (Мексика), и мантийной [9]. Даже в случае только мантийного происхождения серы нефтей, очевидно, возможны некоторые колебания ее изотопного состава из-за варьирования изотопного состава мантийной серы. Последний может в определенной мере зависеть от температуры, состава магмы, фугитивности серы. Так, для сульфидных магматических минералов отклонения $\delta^{34}\text{S}$ находятся в пределах $-11\text{...}+9\text{‰}$ [9].

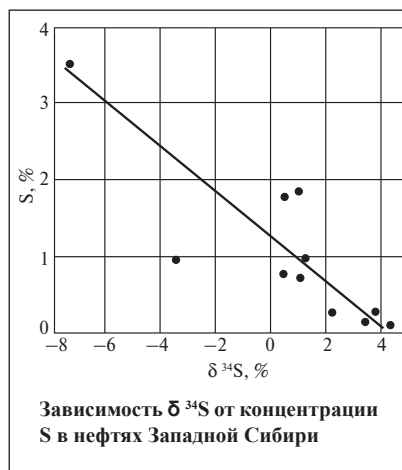
Рассматривая возможность вхождения сульфатной серы в нефть необходимо иметь в виду, что выделяющийся при редукции сероводород обладает по сравнению с элементной S^0 более слабой способностью «осернять» углеводородные структуры, особенно на стадии диагенеза (при низких температурах). Бактериальная сульфатредукция приводит к сильному обогащению серы восстановленных форм легким изотопом. Так, $\delta^{34}\text{S}$ в сероводороде достигает $-11\text{...}-50\text{‰}$, а в сульфидной фазе в зоне диагенеза находится в диапазоне $-10\text{...}-40\text{‰}$ [9, 21], что сильно отличается от изотопного состава серы в нефтях.

Более вероятен вклад сульфатной серы в серосодержание нефтей в условиях терморедукции. При высокой температуре скорости сульфатредукции и процесса «осернения» углеводородных структур должны возрасти. Поэтому, учитывая затухание эффекта фракционирования с ростом температуры, терморедукция может способствовать обогащению серы нефтей тяжелым изотопом, так как $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатной сере гидросферы и сульфатах осадочных пород на-

ходится в пределах +20...+30‰. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сероводороде газов крупных углеводородных провинций находятся в пределах +10...+15‰. В некоторых случаях сероводород и исходные сульфаты в условиях высокотемпературной сульфатредукции по изотопному составу серы неразличимы [21].

Определенное обогащение серы нефтей тяжелым изотопом может происходить и из-за вхождения в нее биоструктур, в которых, как известно [9], $\delta^{34}\text{S}$ составляет +15...+20‰. В связи с этим особый интерес для выявления источников серы в нефтях представляет изотопный состав серы в нефтях Западной Сибири, в пластовых водах которых отсутствуют сульфаты. Значение $\delta^{34}\text{S}$ для этих нефтей находится в пределах -7,4...+4,3‰ [14].

Если допустить, что отсутствие сульфатов обусловлено полным их восстановлением с «включением»



серы в состав нефти, то следует ожидать высокого обогащения нефти тяжелым изотопом серы (до +20...+30‰). Отсюда можно заключить, что не сульфатредукция, а сера биосистем и мантийная должна являться источником серы для данной группы нефтей. Биосистемы не могут обеспечить из-за низкого содержания в них серы наблюдаемого в большей

части нефтей серосодержания. Предположительно вклад этого источника серы может увеличиться с уменьшением доли абиогенной составляющей и, следовательно, с уменьшением объемов нефтяных залежей. Последнее сопровождается уменьшением серосодержания [3]. Поэтому следует ожидать некоторого обогащения серы тяжелым изотопом по мере уменьшения ее концентрации в нефтях. Это действительно наблюдается [14] для нефтей данного региона (см. рисунок) и других нефтей и конденсатов.

Предполагаемое авторами взаимодействие эндогенных метана (его ближайших гомологов) и серы с последующим образованием нефтяных компонентов не противоречит комплексу данных о закономерностях изотопного фракционирования углерода и серы, происходящего в процессах эволюции природных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье М. А., Курец И. З., Шмидт Ф. К. — ХТТМ. — 2003. — № 1–2. — С. 3–5.
2. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. — Российский химический журнал. — 2004. — Т. 48. — № 6. — С. 135–147.
3. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. — ХТТМ. — 2007. — 4. — С. 3–6.
4. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. — Отечественная геология. — 2008. — № 1. — С. 10–18.
5. Руденко А. П., Кулакова И. И. — В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. — М.: ГЕОС, 2006. — С. 68–83.
6. Баренбаум А. А. — ДАН. — 2004. — Т. 399. — № 6. — С. 802–805.
7. Barker C., Dickey P. — Am. As. Petr. Geol. Bul. (AAPG Bul). — 1984. — V. 68. — N 1. — P. 108–109.
8. Пирогов С. Ю., Акулов Л. А., Ведерников М. В. и др. Природный газ. Метан. — СПб.: Профессинал, 2006. — 848 с.
9. Фор Г. Основы изотопной геологии. — М.: Мир, 1989. — 590 с.
10. Сынгаевский Е. Д., Щегольков Ю. В., Витожнец Г. Ч. и др. — Литология и полезные ископаемые. — 2007. — № 5. — С. 468–485.
11. Куклинский А. Я. — В кн.: Материалы IX Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. Т. 1. — М.: Изд-во АН СССР, 1982. — С. 256–257.
12. Богачева М. П., Кодина Л. А. — Там же. — С. 66–69.
13. Галимов Э. М. Исследования органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. — М.: Наука, 1973. — 284 с.
14. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. — М.: Недра, 1987. — 180 с.
15. Шумянский В. А., Ленский С. Д. — В кн.: Материалы IX Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. Т. 1. — М.: Изд-во АН СССР, 1982. — С. 62–64.
16. Dai J., Li J., Ding W. et al. — Journ. of Petr. Geology. — 2007. — V. 30 (3). — P. 275–288.
17. Cruse A. M., Seewald J. S. — Geochim et Cosmochim Acta. — 2006. — V. 70. — P. 2073–2092.
18. Бобров В. Н., Дигонский С. В., Кривомазова И. Г. — В кн.: Материалы II Всесоюзного совещания «Дегазация Земли и геотектоника». — М.: Наука, 1985. — С. 88–89.
19. Краюшкин В. А. — В кн.: Материалы международной конференции «Прогноз алмазоносности фундамента молодых и древних платформ». — Казань: Изд-во КГУ. — 2001. — С. 120–123.
20. Трофимов В. А., Корчагин В. И. — Геология нефти и газа. — 2005. — № 2. — С. 51–54.
21. Виноградов В. И. — Литология и полезные ископаемые. — 2007. — № 1. — С. 3–17.

Ф. И. Самедова, Р. З. Гасанова, В. М. Алиева,
Н. З. Кадымалиева, С. Ф. Ахмедбекова

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Получение высокоиндексного масла на основе органической части нефтенасыщенных песков Азербайджана

Приведены результаты исследования альтернативного гидрокрекингу варианта переработки органической части битуминозных песков месторождений Азербайджана. Предложенный способ состоит в каталитической обработке ее α -олефинами (октеном-1). Показана возможность получения этим способом высоковязких базовых масел, которые можно использовать для приготовления полусинтетических масел широкого ассортимента.

Битуминозные пески — альтернативный источник углеводородов для получения топливных и масляных дистиллятов. Факторами ускоренного развития добычи и переработки битуминозных песков являются высокие цены на нефть, растущее мировое потребление энергии, инновации в технологии.

Из стран СНГ залежи битуминозных песков обнаружены в РФ (Республика Татарстан) и Азербайджане. В Азербайджане впервые разработан промышленный способ извлечения нефти из битуминозных песков их паровой обработкой [1, 2].

В Канаде действуют два комплекса двухстадийной экстракции битуминозных песков для получения нефти с применением в качестве теплоносителя горячей воды. Наиболее экономична переработка битуминозных песков непосредственно на месте залегания с получением жидких углеводородов, накапливаемых в скважине. При этом песок с высоким содержанием битума поступает в систему экстракции для отделения битума от глины, песка и воды. Отработанный битум подвергают облагораживанию для получения так называемой «синтетической сырьевой нефти».

Высоковязкие нефти, выделенные из битуминозных песков, подвергают гидрокрекингу в псевдоожигенном слое на Al—Co—Mo-катализаторе при температуре 450°C, давлении водорода 10 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,9–1 ч⁻¹ и массовом отношении катализатор:сырье, равном 3:100. Глубина превращения достигает 62,2% мас. [4].

При гидрокрекинге суспензии с последующей двухступенчатой гидроочисткой получают нефть и тяжелый газойль — сырье для каталитического риформинга и каталитического крекинга в псевдоожигенном слое.

Открытая добыча является самым эффективным способом извлечения крупных залежей битуминозных песков. Для получаемого битума характерны плотность 1010–1020 кг/м³ при 20°C и следующий фракционный состав, %: C₅–177°C — <1, 177–343°C — 15–20, 343–524°C — 20–30, >524°C — 50–55.

Для выделения из битуминозных песков органической части применяют различные способы:

- нагнетание водяного пара (In-Situ);
- бурение двух горизонтальных скважин (SAGD): пар нагнетают через верхнюю скважину, жидкий битум стекает в нижнюю

скважину, откуда его откачивают насосами;

- подача в скважину горячего (300°C) пара (CSS) в течение нескольких недель;

- нагнетание углеводородного растворителя (VAPEX);

- низкотемпературный (CHOPS): в вертикальную скважину нагнетают воздух, при котором битум воспламеняется, образуя вертикальную стену огня, движущуюся по горизонтальной скважине; при этом компоненты тяжелой нефти сгорают, а легкие поступают в эксплуатационную скважину; наряду с этим способом применяют способ, обеспечивающий низкотемпературную текучесть в скважине с помощью специальных винтовых насосов [3].

Гидрокрекинг сырья, полученного при переработке битуминозного песка, проводят в присутствии железосодержащего катализатора (лимонита α -FeOОН). Продукты реакции направляют на ступень разделения фаз [4].

Для переработки полученной из битуминозного песка органической части применяют процесс коксования. Жидкие продукты этого процесса подвергают дистилляции, каталитической конверсии и гидроочистке. Конечным продуктом является

«синтетическая нефть» (SCO), которую перерабатывают в реактивное топливо, бензин и другие продукты.

В данной статье рассмотрена проблема рациональной переработки органической части битуминозных песков Азербайджана.

Ранее [5, 6] было показано, что для органической части, выделенной из битуминозного песка экстракцией растворителем, характерны следующие свойства: плотность при 20°C — 1143 кг/м³; вязкость при 100°C — 9,5 мм²/с; температура застывания — 16°C; содержание, % мас: парафина — 0,9, смол — 16,8, асфальтенов — 8,1, песка — 6,1.

Методом экстракции растворителями (бензином, гептаном) на аппарате Сокслетта из битуминозного песка была выделена органическая часть, а экстракцией спирто-толуолом — смолистая часть. Выход органической части составил 10,3–10,5%, смол — 1,56–1,94%, песка — 80–82%.

Органическая часть характеризуется следующими свойствами: вязкость при 100°C — 9,97 мм²/с; плотность при 20°C — 928 кг/м³; молекулярная масса — 475; температура начала кипения — 266°C; содержание фракций до 350°C — 28,8%. ИК-спектроскопией было установлено, что в ней присутствуют преимущественно ароматические углеводороды (бензол и конденсированная ароматика — полосы поглощения соответственно 1610 и 3040 см⁻¹), а также изопарафиновые структуры (720, 1475, 1380 и 2800–3000 см⁻¹). Оптическая плотность указанных углеводородов: $D_{1610} = 0,3695$, $D_{3040} = 0,5730$, $D_{2950} = 1,6812$, $D_{1720} = 0,5351$, $D_{720} = 0,2114$, $D_{1475} = 0,7519$, $D_{1380} = 0,9823$; степень их ароматичности $f_a = 0,34$.

С целью облагораживания органическую часть подвергли каталитической обработке α -олефинами (октен-1) в при-

сутствии 6% AlCl₃ (на олефины) при следующих условиях: температура — 60°C, отношение нефть:октен — 1:2, продолжительность контактирования — 3 ч. В результате было получено высокоиндексное масло.

Ниже приведен общий материальный баланс получения базового масла:

Каталитическая обработка	
Взято, %	
Органическая часть	32
Октен-1	64,2
AlCl ₃	3,8
Всего.....	100

Получено, %	
Алкилат	63,5
Кислый гудрон	33,5
Потери	3,0
Всего	100

Фракционирование алкилата	
Взято, %	
Алкилат	100
Получено, %	
Фракция, °C	
до 350	7,2
350–508	27,7
>508	65,0
Потери	0,1
Всего	100

Показатели качества продуктов каталитической обработки органической части октен-1 приведены в **таблице**. Как видно, фракционированием алкилата можно выделить топливную (до 350°C) и масляные 350–508 и >508°C фракции. Масляные фракции обладают хорошими вязкостно-температурными свойствами. Их ИВ составляет 94–115.

Следует отметить, что при каталитической обработке нефтей и их масляных фракций

получить масла с ИВ на таком уровне не представляется возможным. По-видимому, наночастицы смолисто-асфальтеновых веществ, содержащихся в органической части битуминозного песка, повышают эффективность катализатора и обеспечивают получение масел с более высоким ИВ.

ИК-спектроскопией продуктов каталитической обработки органической части октен-1 установлено, что для всех фракций (155–350, 350–508, >508°C) интенсивность полосы поглощения ароматических углеводородов (1610–1625 см⁻¹) снизилась. Для фракции 350–508°C оптическая плотность связи С=C бензольного кольца $D_{1625} = 0,0994$. Во фракциях 155–350 и >508°C обнаружены следы ароматических углеводородов.

Следы ароматических углеводородов обнаружены также в широкой масляной фракции продукта реакции. Наряду с этим отмечено повышение оптической плотности изопарафиновых углеводородов (–СН₃): $D_{720} = 0,3909$, $D_{1480} = 0,8553$, $D_{1380} = 0,5921$.

Полученное высоковязкое масло (ИВ = 115,3) было использовано в смеси с минеральными маслами (ИВ = 75–80) для приготовления полусинтетических масел М-8, М-10, М-12, М-14, М-16, М-18 с ИВ ≥ 90. Содержание высокоиндексного компонента в полусинтетических маслах составляло 5–40%.

Легкие (до 350°C) фракции продукта каталитической обработки могут быть использованы как компонент дизельного топлива, а фракция 350–508°C —

Фракция алкилата, °C	Выход, % мас.	Вязкость, мм ² /с		Индекс вязкости (ИВ)	Температура застывания, °C
		при 100°C	при 40°C		
До 350	7,2	0,8	4,53	–	<–30
350–508	27,7	7,96	61,5	94	<–30
>508	65,0	57,7	800,6	115,3	–15

как базовое моторное масло М-8.

Таким образом, разработан альтернативный гидрокрекингу вариант переработки органиче-

ской части битуминозных песков месторождений Азербайджана, заключающийся в каталитической обработке ее α -олефинами (октеном-1), с получением вы-

соковязких базовых масел, которые можно использовать вместо остаточного компонента для приготовления полусинтетических масел широкого ассортимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев В. С., Рустамов М. И., Индюков Н. М. и др. — ХТТМ. — 1984. — № 8. — С. 6–7.
2. Самедова Ф.И. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2004. — № 6. — С. 32–35.
3. Пател С. — Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 6. — С. 86–87.
4. Окуи Т., Ясумуро М., Тамура М. и др. — Там же. — 2006. — № 5. — С. 75–80.
5. Самедова Ф.И., Наджафова Г.Н., Алиева В.М. и др. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1995. — № 5–6. — С. 60–64.
6. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Алиева В.М. и др. — В кн.: Тезисы докладов VI Международной конференции по химии нефти, г. Томск, сентябрь 2006. — С. 466–467.

К 100-летию со дня рождения

Александр Ионович Скобло (1909–2000)

Александр Ионович Скобло — доктор технических наук, профессор, один из талантливейших организаторов отечественной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, крупный ученый в области процессов и аппаратов нефтегазопереработки родился 27 июня 1909 г. в городе Ростове-на-Дону.

Закончив в 1931 г. Грозненский нефтяной институт по специальности «Технология нефти и масел», Александр Ионович до 1934 г. работал инженером в ГрозНИИ. В последующие годы он — инженер треста «Азнефтепроект», Бакинского нефтеперерабатывающего завода, заместитель начальника производственно-технического отдела Наркомнефти СССР, научный сотрудник Центрального института авиационных топлив и масел.

Много сил и энергии Александр Ионович отдавал научно-общественной деятельности, являясь членом научно-технических советов Министерства нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, Министерства химического и нефтяного машиностроения, членом экспертных комиссий по проектам новых нефтеперерабатывающих заводов (Ачинский, Лисичанский) и установок (АВТ-6, каталитического крекинга).

В 1942 г. Александру Ионовичу присуждается Государственная премия за разработку и внедрение в промышленность метода увеличения выработки авиационного бензина на действующих установках, в 1946 г. — Государственная премия за разработку нового метода получения важных химических продуктов из нефтяных фракций.

С первых шагов своего славного творческого пути Александр Ионович плодотворно совмещал работу в промышленности с педагогической деятельностью в Грозненском нефтяном институте, Промышленной академии им. С. М. Кирова в Баку, а с 1943 по 2000 г. — в Московском нефтяном институте имени И. М. Губкина.

Придя в институт имени И. М. Губкина, Александр Ионович заведовал кафедрой нефтезаводского оборудования до 1971 г., а затем продолжал успешно трудиться на родной кафедре в качестве профессора-консультанта.

Александр Ионович был блестящим лектором. Он обладал удивительной способностью кратко, просто и в доступной форме объяснять труднопонимаемые явления. Его учебник «Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии», выдержавший три издания, является настольной книгой нескольких поколений инженеров нефтегазопереработки. Последнее издание учебника удостоено премии имени академика И. М. Губкина.

Под руководством Александра Ионовича подготовлено 30 кандидатов и 3 доктора наук, в том числе для Египта, Индии, Китая и других стран. В течение многих лет Александр Ионович был членом редколлегии журнала «Химия и технология топлив и масел». Он автор многих научных статей, в его активе более 140 публикаций.

Плодотворная научная и педагогическая деятельность Александра Ионовича отмечена рядом правительственных наград, в том числе орденом «Знак Почета» и семью медалями.

Улучшение термической стабильности гидрированного нефтяного базового масла

Гидрированное нефтяное базовое масло имеет существенный недостаток — оно обесцвечивается при высоких температурах и на солнечном свете [1–7]. Названный недостаток делает невозможным удовлетворение стандартам белых масел, вследствие чего снижается их коммерческая ценность.

Данная работа направлена на поиск решения этой проблемы двумя путями: первый состоит в изменении технологических схем и параметров получения таких масел, второй — в добавлении антиоксидантов.

Стандартное гидрированное нефтяное базовое масло KN4010 получают по предложенной Академией нефтяных наук КНР технологии. Схема гидрообработки нефтяной фракции по этой технологии приведена на **рис. 1**.

Предварительные исследования показали, что на термическую стабильность масла может влиять диметилдисульфид — типичный природный антиоксидант. Эффективно проявили себя в ее улучшении и методы очистки глиной и фурфуролом. С учетом этого нами для улучшения термической стабильности масла были выбраны три технологические схемы его получения (**рис. 2**).

По выбранным схемам с изменением параметров процесса гидрирования при высоком давлении — температуры и скорости подачи сырья были получены продукты (**табл. 1**) для сравнения с маслом KN4010.

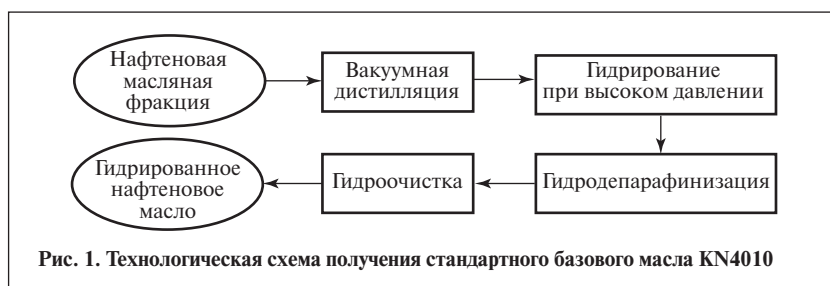


Рис. 1. Технологическая схема получения стандартного базового масла KN4010

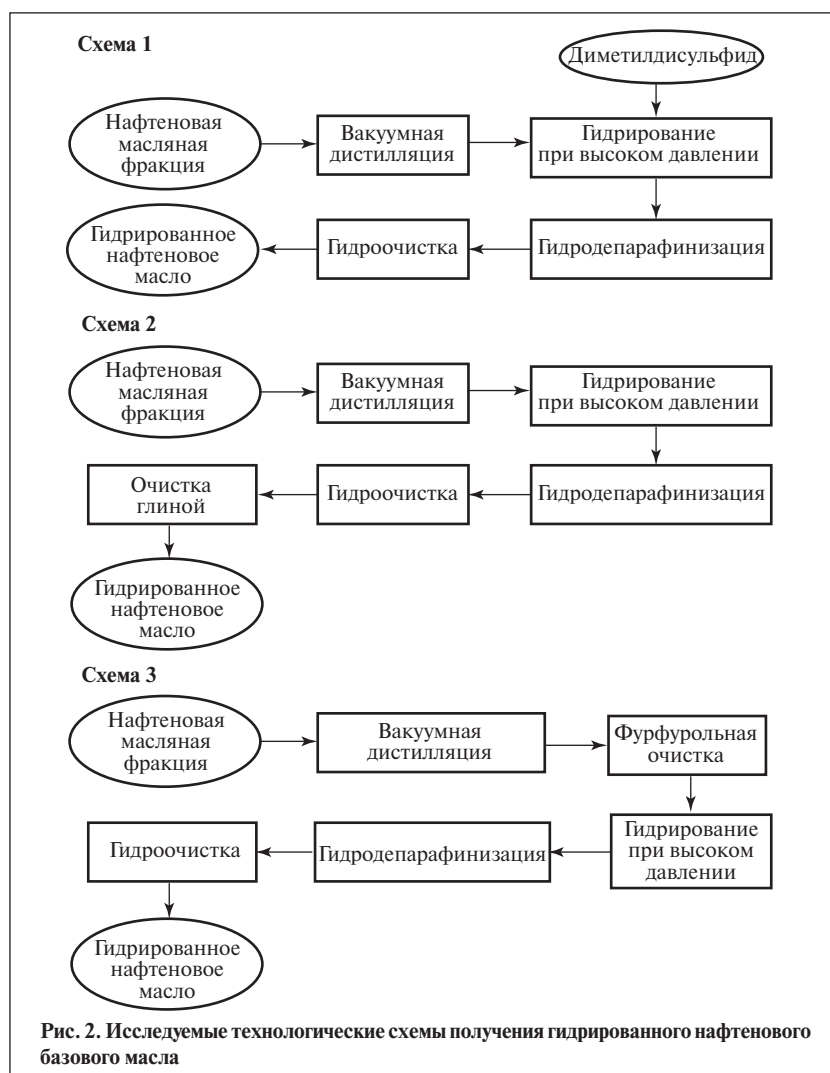


Рис. 2. Исследуемые технологические схемы получения гидрированного нефтяного базового масла

Исследования

Таблица 1

Продукт гидроирования	Схема получения (см. рис. 2)	Параметры гидроирования при высоком давлении	
		температура, °С	скорость подачи сырья, ч ⁻¹
Базовое масло KN4010			
A			
B	1	355	0,5
C	1	360	0,5
D	1	365	0,5
E	3	360	0,5
F	3	360	0,3
G	3	320	0,3
H	2	365	0,5
I	2	360	0,5
J	2	350	0,5
K	2	345	0,5
L*	2	347	0,3

* При повышении температуры в блоке конденсации до 290°С.

Таблица 2

Образец масла	Цвет (по шкале Сейболта) после 4 ч воздействия высокой температуры	Образец масла	Цвет (по шкале Сейболта) после 4 ч воздействия высокой температуры
A	+10	G	+11
B	+11	H	+16
C	+9	I	+13
D	+6	J	+14
E	+7	K	+12
F	+11	L	+15

Примечание. Цвет всех масел до температурного воздействия соответствовал +30.

Масло KN4010 и полученные продукты тестировали на термическую стабильность. Для этого их образцы (по 100 мл) помещали в химические стаканы емкостью

250 мл и выдерживали в течение 4 ч при температуре 160±1°С в термостате с воздушной вентиляцией. Результаты тестирования приведены в табл. 2.

Таблица 3

Показатели	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Плотность при 20°С, кг/м ³	901	903	901,1	900,4	899,6	887,3	903,1	903,7	904,5	907,2	909,5	905,4
Температура, °С												
вспышки (в открытом тигле)	208	214	218	213	213	214	224	205	210	210	210	210
застывания	-27	-27	-20	-18	-27	-30	-18	-21	-23	-22	-20	-21
Анилиновая точка, °С	110,6	101,8	101,5	103,2	106,0	106,5	104,0	102,0	101,1	99,8	98,3	99
Вязкость, мм ² /с												
при 40°С	160,6	165,4	159,3	176,5	143,2	112,6	233,9	170,1	158,8	175,4	177,6	159,6
при 100°С	10,29	10,41	10,43	11,25	10,27	9,339	12,88	10,78	10,08	10,52	10,68	10,16
Содержание серы, мг/мл	4,48	2,48	3,46	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ультрафиолетовое поглощение при 260 нм	0,128	0,104	0,1162	0,135	0,174	0,132	0,141	0,169	0,242	0,232	0,285	0,264
Показатель преломления при 20°С	1,4910	1,4915	1,4904	1,4896	1,4867	1,4845	1,4912	1,4910	1,4916	1,4934	1,4945	1,4926
Вязкостно-весовая константа	0,8363	0,8362	0,8361	0,8333	0,8347	0,8221	0,8331	0,8385	0,8412	0,8435	0,8459	0,8421
Структурно-групповой состав, %												
C _a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0,5	0,1
C _n	50	48,8	48,8	48,4	47,5	42,1	47,9	50,7	51,4	51,4	52,0	50,8
C _n	50	51,2	51,2	51,6	52,5	57,9	52,1	49,3	48,4	48,4	47,5	49,1

Примечание. Визуально все масла светлые, их цвет <0,5 ед. ЦНТ и +30 по шкале Сейболта.

Как видно, цвет образцов масел изменяется в ряду:

$$H > L > J > I > K > F = G = B > A > C > E > D.$$

Он заметно улучшается при уменьшении скорости подачи сырья в процессе гидроирования при высоком давлении и при включении в схему трехступенчатой гидрообработки процесса очистки глиной. Наилучший цвет достигается при получении масла трехступенчатой гидрообработкой масляной фракции с обработкой глиной: после 4 ч пребывания такого масла при высокой температуре его цвет соответствует +16.

Физико-химические свойства полученных по разным схемам масел приведены в табл. 3. Они соответствуют свойствам стандартного масла. Добавление диметилсульфида при гидроировании и очистка глиной перед гидроочисткой не изменили свойств продуктов. В частности, после повышения температуры в процессе гидроирования при постоянной температуре в блоке конденсации температура застывания масла увеличилась на 7–9°, а показатель преломления уменьшился на 0,005. Уменьшение температуры

Таблица 4

Масло KN4010	Цвет (по шкале Сейболта)	
	до воздействия высокой темпе- ратуры	после 4 ч воздей- ствия высокой температуры
Без антиоксиданта	+30	+6
С антиоксидантом		
0,01% L135	+30	+8
0,01% T531	+30	+3
0,01% L57	+30	+4
0,01% T202	+29	+16
0,01% ZDTC	+30	+10
0,01% KA	+30	+5
0,01% KB	+30	+5
0,01% KC	+30	+16
0,01% KD	+30	+1
KNX-1		
0,01%	+30	+10
0,02%	+30	+12
0,03%	+29	+15

в блоке гидрирования способствовало повышению температуры застывания на 4–7°. В результате анилиновая точка уменьшилась на 10–11°, ультрафиолетовое поглощение при 260 нм увеличилось на 0,12–0,14, число атомов углерода в ароматических (C_a) и нафтеновых (C_n) структурах немного увеличилось и почти не изменилось в парафиновых (C_p) структурах.

На основе приведенных данных можно заключить, что при небольшом изменении схемы и параметров процесса свойства масла улучшаются, но не настолько, чтобы соответствовать требованиям. Следовательно, для обеспечения требуемого улучшения свойств необходимы другие методы.

Крайне эффективным методом улучшения термической стабильности базового масла является добавление в него антиоксидантов.

Таблица 5

Показатели	Масло KN4010	
	без антиоксиданта	с 0,03% KNX-1
Цвет		
ед. ЦНТ	<0,5	<0,5
по шкале Сейболта	+26	+30
Вязкость, мм²/с		
при 40°C	Не нормируется	165,3
при 100°C	9–11	10,38
Плотность при 20°C, кг/м³	Не нормируется	902,3
Температура, °C		
вспышки (в открытом тигле)	>200	211
застывания	≤–15	–23
Анилиновая точка, °C	Не нормируется	>100
Ультрафиолетовое поглощение при 260 нм	≥0,3	0,191
Показатель преломления при 20°C	Не нормируется	1,4910
Вязкостно-весовая константа	То же	0,8366
Структурно-групповой состав, %		
C_a	≤1	0
C_n	>40	49,2
C_p	Не нормируется	50,8

Для исследования было выбрано десять антиоксидантов: T202, ZDTC, T531, KNX-1 (Petrochina Lubricating Oil Company), L135, L57 (Ciba Company) и KA, KB, KC, KD (TianJin LaBo Chemical Company).

В табл. 4 обобщены результаты сравнения этих антиоксидантов по эффективности в базовом масле KN4010. Как видно, заметно улучшить термическую стабильность масла может антиоксидант KNX-1. Поэтому был проведен подбор его оптимальной концентрации. По мере увеличения концентрации этого антиоксиданта стабильность масла повышается. При добавлении 0,03% KNX-1 цвет может достигать +15 после 4 ч воздействия высокой температуры.

Этот антиоксидант и был выбран для дальнейших исследований, а его концентрация 0,03% была принята за оптимальную.

Физико-химические свойства базового масла KN4010 после добавления 0,03% KNX-1 приведены в табл. 5. Как видно, добавка не оказала негативного влияния на них.

Добавление антиоксиданта KNX-1 в концентрации 0,03% в масло, полученное гидрированием при высоком давлении с последующей очисткой глиной, показало превосходный результат. Показатель цвета масла после 4 ч воздействия высокой температуры практически не изменился: составил +29 при исходном +30.

Таким образом, термическая стабильность гидрированного нафтенового базового масла была улучшена изменением технологической схемы и параметров процесса его получения с последующим добавлением в него антиоксиданта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng et al. — Petroleum Science and Technology. — 2006. — 24. — P. 859–860.
2. WeiMin H. et al. — Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2000. — 16. — P. 31–37.
3. Kartmark R. and Gilbert J. B. — Hydrocarbon Processing. — 1967. — 46. — 143–148.
4. Ushio M et al. — ACS Div Pet Chem. Inc Preprints. — 1992. — 37. — P. 1293–1302.
5. Galiano-Roth N. and Page M. — Lubrication Engineering. — 1994. — 50. — P. 659–664.
6. Zakarian J. A., Robson R. J. and Farrell T. R. — Energy Prog. — 1987. — 7. — P. 1–6.
7. Sheng et al. — Petroleum Science and Technology. — 2007. — 25. — P. 343–352.

О целесообразности применения в минеральных маслах смеси фенольных и аминных антиокислителей

Исследована эффективность аминного и фенольного ингибиторов, а также их смесей в минеральном масле МС-8 в условиях высокотемпературного каталитического окисления. Установлено, что в минеральных маслах, содержащих одновременно аминный и фенольный ингибиторы, скорость окисления определяется только содержанием аминного ингибитора, фенольный ингибитор частично определяет вторичные окислительно-деструкционные процессы.

Принято считать, что совместное использование аминных (А) и фенольных (Ф) антиокислителей благодаря синергизму их свойств в большей степени способствует снижению окисляемости масел, чем раздельное использование. Ввиду этого в состав многих смазочных масел одновременно вводят антиокислители обоих типов, например в минеральное авиационное масло МС-8п и полусинтетическое масло Петрим для газотурбинных двигателей (ГТД). Многие фирмы, специализирующиеся на выпуске присадок к смазочным маслам, например швейцарская фирма «Ciba», предлагают готовые пакеты присадок, содержащие смесь аминных и фенольных антиокислителей (Ирганокс L64, Ирганокс L150 и др.).

В работе [1] рассмотрены вопросы оценки эффективности различных ингибиторов в условиях высокотемпературного каталитического окисления (ВКО) углеводородных масел. В этом плане определенный интерес представляет взаимное влияние аминных и фенольных антиокислителей на скорость окисления минерального масла, например МС-8п, в условиях ВКО, так как эти условия в наибольшей степени соответствуют реальным режимам эксплуатации масел в системах смазки ГТД.

За скорость окисления принимали постоянную величину, которая при проведении испытания в присутствии катализатора и при высокой температуре практически равна количеству $C_{>C=O}$ продуктов окисления, образующихся за фиксированный промежуток времени.

Окисление образцов смазочных масел проводили, как описано в [2]. Содержание продуктов окисления определяли методом ИК-спектроскопии по интегральной площади поглощения в области длин волн $1645-1825\text{ см}^{-1}$ на дифференциальном спектре, полученном вычитанием ИК-спектра неокисленного масла из ИК-спектра окисленного масла. Эффективность

ингибиторов окисления оценивали по изменению количества образующихся в масле продуктов окисления после введения в масло ингибитора в разной концентрации. Количественно коэффициент $K_{\text{эф}}$ эффективности может быть определен для каждой концентрации ингибитора по формуле

$$K_{\text{эф}} = \frac{C'_{>C=O} - C''_{>C=O}}{C'_{>C=O}},$$

где $C'_{>C=O}$, $C''_{>C=O}$ — количество продуктов окисления, образовавшихся в масле соответственно без ингибитора и с ингибитором, отн.ед.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные о снижении

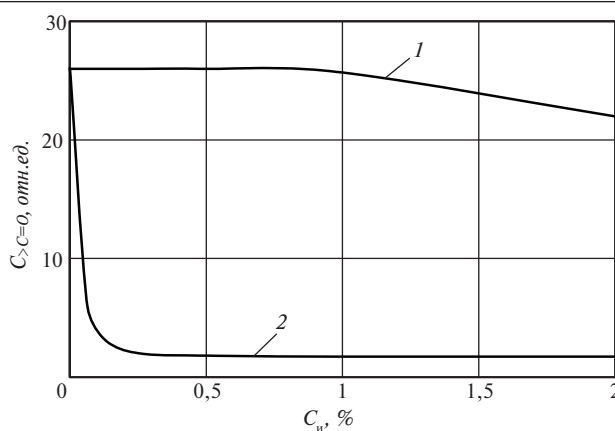
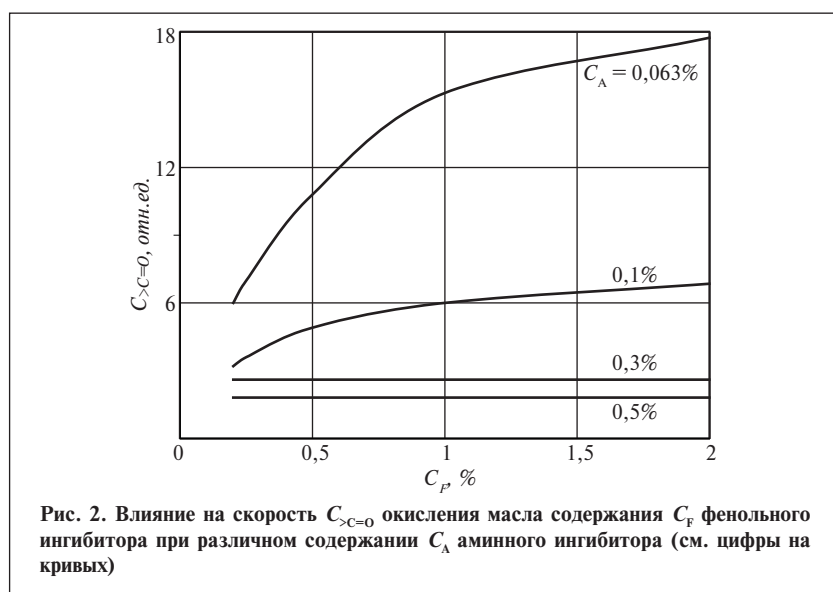


Рис. 1. Влияние на скорость $C_{>C=O}$ окисления базового масла МС-8 содержания $C_{ин}$ ингибитора:
1 — замещенного фенола; 2 — амина



скорости окисления (содержания продуктов окисления $C_{>C=O}$) в базовом масле МС-8 при введении в него фенольного (F) и аминного (A) ингибиторов окисления в различной концентрации. В качестве объектов исследования использовали реальные ингибиторы окисления, применяемые в рецептуре авиационного масла МС-8п.

Как следует из рис. 1, ингибитор А эффективно снижает скорость окисления масла МС-8, даже в малых концентрациях. Так, при его концентрации $C_A = 0,25\%$ мас. скорость окисления снижается в 13 раз, при этом $K_{\phi}^A = 0,92$. Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора А не приводит к снижению скорости окисления масла.

Напротив, ингибитор F в концентрации до 1% мас. не замедляет скорость окисления масла МС-8 и только при дальнейшем увеличении его концентрации скорость окисления незначительно замедляется, при этом $K_{\phi}^F = 0,15$ при $C_F = 2\%$ мас.

Для определения степени и характера совместного воздействия ингибиторов F и А на скорость окисления масла МС-8 были приготовлены модельные масла с содержанием 0,063; 0,1; 0,3 и 0,5% мас. ингибитора А. В эти

масла добавляли 0,2–2% мас. ингибитора F.

Экспериментальные данные об окислении модельных масел приведены на рис. 2. Как видно, скорость окисления масла с содержанием 0,5 и 0,3% мас. ингибитора А не зависит от содержания дополнительно введенного в него ингибитора F и определяется исключительно содержанием ингибитора А (см. рис. 1). Скорость окисления модельных масел с содержанием 0,1 и 0,063% мас. ингибитора А при введении дополнительно ингибитора F увеличивается с повышением его концентрации. Качественно аналогичные данные

получены при окислении средневязкого минерального базового компонента, который используется для приготовления турбинного масла Тп-22с.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в условиях ВКО скорость окисления минерального масла МС-8 определяется содержанием аминного ингибитора и при достаточном содержании последнего не зависит от наличия фенольного ингибитора. Это не позволяет говорить о синергизме свойств аминных и фенольных ингибиторов при их одновременном использовании в минеральных базовых маслах.

В соответствии с нормативной документацией (НД) термоокислительную стабильность масла МС-8п определяют по ГОСТ 23797–79, согласно которому окисление проводят воздухом в объеме масла. Параметрами оценки стабильности служат кислотное число, массовая доля осадка после окисления, кинематическая вязкость при 50 и -40°C , а также коррозия на пластинах из стали, меди и алюминия.

В данном случае скорость окисления масла может быть косвенно оценена по величине кислотного числа и количеству образовавшегося после окисления осадка. Для определения, в

Показатели (после окисления масла)	Масло МС-8п*		
	требования НД	приготовленное по рецептуре	
		стандартной	опытной, без содержания фенольного ингибитора
Вязкость, мм²/с			
при 50°С	Не более 10	8,2	8,35
при -40°С	Не более 5000	3382	3470
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 0,4	0,102	0,019
Доля осадка, %	Не более 0,1	0,027	0,084
Коррозия (мг/см²) на пластинах			
стали	Отс.	Отс.	Отс.
меди	Не более ±0,2	»	0,033
алюминия	Отс.	»	Отс.

* Оба образца получены на основе базового масла МС-8.

какой степени результаты, полученные при ВКО, согласуются с данными других методов испытания, в частности ГОСТ 23797–79, были приготовлены два образца масла: один — по стандартной рецептуре МС-8п, второй — без введения фенольного ингибитора. Образцы испытывали на термоокислительную стабильность по ГОСТ 23797–79 в соответствии с НД на масло МС-8п. Полученные данные приведены в **таблице**.

Как видно, в отсутствие в составе масла МС-8п фенольного ингибитора кислотное число после окисления уменьшается в 5,4 раза, но при этом количество осадка возрастает в 3,1 раза, оставаясь в пределах нормы, установленной НД. Отмечается также некоторое увеличение на медной пластине коррозии, которая также не выходит за пределы, установленные НД.

Таким образом, окисление по ГОСТ 23797–79 не подтверждает

наличия синергизма при одновременном использовании фенольных и аминных ингибиторов в минеральном масле. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость окисления масла МС-8п определяется наличием аминного ингибитора, присутствие же в составе масла фенольного ингибитора не влияет на нее, а лишь частично изменяет направление вторичных окислительно-деструкционных процессов в сторону уменьшения образования осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А. — ХТТМ. — 2008. — № 5. — С. 29–31.
2. Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А. — Там же. — 2008. — № 3. — С. 55–57.

Вниманию специалистов!

А. А. Гайле, В. Е. Сомов, Г. Д. Залищевский

СЕЛЕКТИВНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В монографии систематизированы данные о селективности растворителей при выделении ароматических и непредельных углеводородов, межмолекулярных взаимодействиях и фазовых равновесиях в системах растворитель – углеводород, а также о технологии разделения и очистки нефтепродуктов методами экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации.

Предназначена для специалистов химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в том числе преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических и нефтяных вузов.

**ОАО «Издательство «Химиздат», 2008. – 736 с.
191023, г. Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4.**

А. А. Гайле, В. Е. Сомов, Г. Д. Залищевский

МОРФОЛИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В монографии систематизированы литературные данные о методах получения морфолина и его производных (N-формилморфолина, N-ацетилморфолина и других), их физико-химических свойствах, селективности по отношению к различным разделяемым системам, термодинамике фазовых равновесий в бинарных и многокомпонентных системах, технологии процессов разделения и очистки веществ – экстрактивной ректификации, экстракции, абсорбции.

Предназначена для специалистов химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в том числе преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических и нефтяных вузов.

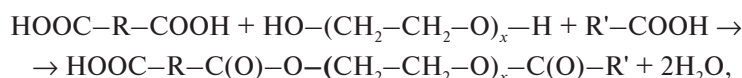
**ОАО «Издательство «Химиздат», 2007. – 336 с.
191023, г. Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4.**

Получение антикоррозионных присадок на основе самоэмульгирующих эфиров

Разработан способ получения самоэмульгирующих эфиров и бициклических имидазолинов на их основе для применения в качестве эффективных присадок к маслам, смазкам и технологическим жидкостям, а также в качестве смазывающих агентов и эмульгаторов, одновременно являющихся антикоррозионными присадками, при обработке изделий из черных металлов.

В одосмешиваемые смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) создают, используя специально подобранные компоненты для обеспечения требуемого качества смазывания, удаления металлической стружки, антикоррозионных и других свойств. СОЖ сложны по составу, их производство требует много средств и времени [1]. Для упрощения рецептур СОЖ с недавних пор за рубежом стали применять самоэмульгирующие эфиры (СЭЭ) — многофункциональные соединения, содержащие в углеводородной цепи сложную эфирную, карбоксильную и этоксильную группы: $\text{HOOC}-(\text{EO})_x-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ [2].

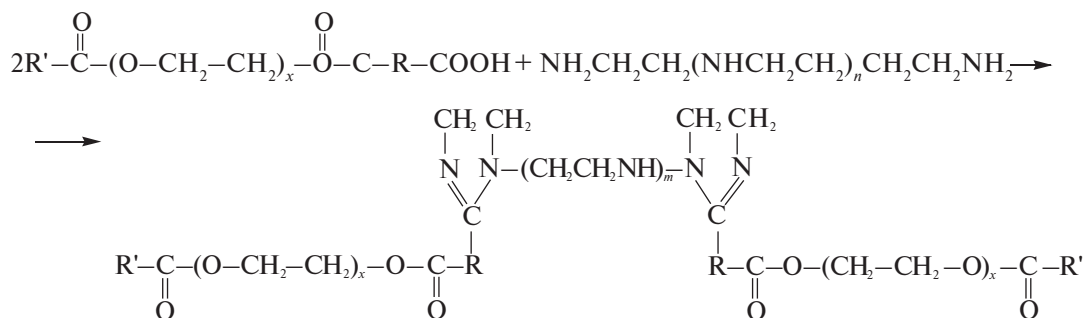
Для синтеза СЭЭ в промышленных масштабах требуются высокотехнологичное оборудование для проведения реакции оксиэтилирования и дорогостоящие жирные спирты, что зачастую делает производство этих эфиров экономически нецелесообразным. Нами разработан более простой способ получения СЭЭ: путем взаимодействия одно- и двухосновных жирных кислот с полигликолями при нормальном давлении с использованием щелочного катализа, а также катионообменных смол или катионитов по следующей схеме:



где R — это CH_2-CH_2 или $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4$; R' — это $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$.

По данному способу синтезирован ряд СЭЭ на основе олеиновой, янтарной, себациновой кислот и полиэтиленгликолей разной молекулярной массы. Их кинематическая вязкость при 50°C в зависимости от длины оксиэтилированной цепи в составе эфира составляет 130–140 $\text{мм}^2/\text{с}$. Полученные СЭЭ отличаются от СЭЭ импортного производства структурой. Однако они, обладая более низкой себестоимостью, не уступают по эмульгирующим (самоэмульгирующим) и другим свойствам зарубежным аналогам.

Синтезированные СЭЭ были использованы для получения анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и СОЖ на их основе, обладающих повышенной стабильностью эмульсии, в том числе в жесткой воде, и способствующих высокому качеству обработки поверхности и долгому сроку службы инструмента. Эти ПАВ представляют собой бициклические замещенные имидазолины, получаемые взаимодействием в определенных условиях СЭЭ с полиэтиленполиаминами (триэтилентетраамином или тетраэтиленпентамином):



В зависимости от радикала R' имидазолины представляют собой водорастворимые (если R' — это H) или маслорастворимые (если R' — это $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$), например в индустриальном масле (ИМ), соединения. В таблице приведены свойства некоторых из полученных бициклических замещенных имидазолинов.

Структура имидазолина	Вязкость при 50°C, мм ² /с	Плотность при 20°C, кг/м ³	Растворимость		Гидрофильно-липофильный баланс [3]
			в воде	в ИМ	
R-(CH ₂ -CH ₂) _n , R'-H, n=2	440	1600	Растворим	Не растворим	13
R-(CH ₂ -CH ₂) _n , R'-C ₁₇ H ₃₃ , n=1	794	1870	Не растворим	Растворим	4,5
R-(CH ₂ -CH ₂) ₄ , R'-H, n=1	625	1810	Растворим	Не растворим	12,5
R-(CH ₂ -CH ₂) ₄ , R'-C ₁₇ H ₃₃ , n=2	900	1940	Не растворим	Растворим	4

Разветвленная структура полученных ПАВ способствует повышению их биостойкости по сравнению с биостойкостью стандартных эмульгаторов и смазывающих добавок, увеличению

срока службы, сокращению или полному устранению биоцидов в рецептуре СОЖ. СЭЭ и анионные ПАВ на их основе легко отделяются и переходят в масляную фазу в процессе разрушения эмуль-

сии. Они обладают не только эмульгирующими и смазочными свойствами, но и высокими антикоррозионными свойствами по отношению к черным металлам, что подтверждено испытаниями, проведенными в течение 48 ч с 1%-ными растворами по методике ГОСТ 6243-75.

Таким образом, разработан способ получения СЭЭ и имидазолинов на их основе, обладающих антикоррозионными, эмульгирующими и смазочными свойствами, что позволяет рекомендовать их в качестве эффективных присадок к маслам, смазкам и смазочно-охлаждающим технологическим средствам, используемым при обработке черных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: Справочник / Под общей ред. С. Г. Энтелеса, Э. М. Берлинера. — М.: Машиностроение, 1995. — 496 с.
2. Eastwood J., Swallow A. V Presentation of Industrial Applications of Surfactants, 16–18 September 2003, preprint of Uniqema.
3. Кузнецов С. А., Кольцов Н. И. — Вестник Чувашского университета. — 2006. — № 2. — С. 30–33.

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, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов

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

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

Смолисто-асфальтеновые вещества нефти как сырье для получения теплозащитного материала

Развитие высокотемпературной и реактивной техники, ее эксплуатация в полях интенсивного радиационного и теплового динамического воздействия требуют использования материалов, способных поглощать, рассеивать и по возможности долго задерживать интенсивные тепловые потоки, т.е. выполнять функции «жертвенного слоя» для основной конструкции. Эти материалы должны обладать малой скоростью абляции при приеме на себя интенсивного теплового потока. Термин абляция, широко применяемый различными специалистами, в основном географами и экологами, характеризует постепенное разрушение поверхности материала, в том числе горных скальных пород, под действием внешних факторов.

К таким материалам могут быть отнесены продукты, отличающиеся большой степенью коксуемости и способные вследствие этого образовывать на защищаемой поверхности в большом количестве коксовый остаток, в котором при тепловом воздействии должна развиваться пористая структура, обеспечивающая возможность прохождения через его поверхность образующимся продуктам деструкции. Сам коксовый остаток должен при этом оставаться какое-то время на защищаемой поверхности и выполнять функции тепловой защиты. Такая защита характеризуется временем, за которое температура обратной стороны защищаемой поверхности повышается до требуемого уровня.

Эффективно рассредоточивать любую энергию возбуждения, не давая разрушиться конструкционному материалу в течение значительного промежутка времени, способны смолисто-асфальтеновые вещества нефти, состоящие из высококонденсированных ароматических и гетероциклических соединений и организованные в надмолекулярные структуры, называемые пачками. Их коксуемость (по Конрадсону) в зависимости от концентрации в нефтяном остатке достигает 45–56%. Многими экспериментами доказано [1–3], что ионообменные материалы, полученные на основе смолисто-асфальтеновых веществ, осуществляют защиту по типу губки (рассеивание энергии) и типу жертвы (получение новых функциональных групп без разрушения первоначальных).

Исследования свойств смолисто-асфальтеновых концентратов показали [1–3], что все полученные на их основе материалы являются намного более радиационностойкими, чем аналогичные промышленные. При этом они обладают высокой термостойкостью.

Высокая реакционная способность смолисто-асфальтеновых веществ обеспечивает возможность получения на их основе разнообразных производных методами поли- или сополиконденсации [1–3]. Автором впервые открыт новый тип скрытой реакционной способности, проявляющийся под воздействием излучений. При таком воздействии смолисто-асфальтеновые

вещества, вступая в реакцию радиационного алкилирования, генерируют свободные относительно долгоживущие радикалы и благодаря этому приобретают свойства инициаторов реакции радикальной привитой сополимеризации. Эта реакция проведена со множеством промышленных мономеров.

В связи с изложенным представляет интерес использование смолисто-асфальтеновых веществ для получения теплозащитных материалов, ассортимент которых невелик.

С этой целью совмещали две реакции, проводимые под воздействием γ -облучения: поликонденсацию 72%-ного концентрата смолисто-асфальтеновых веществ (асфальтита), полученного в результате бензиновой деасфальтизации арланского гудрона, в молекулах которого 25% алкильных заместителей, с фурфуролом и радикальную привитую сополимеризацию полученного продукта поликонденсации (фураноформалита) с дивинилбензолами. Реакция каталитической поликонденсации начинает развиваться до воздействия γ -облучения и продолжается под его воздействием. Образующиеся при облучении свободные радикалы на смолисто-асфальтеновых фрагментах способствуют трехмерной структурированной радикальной полимеризации дивинилбензолов с исходными смолисто-асфальтеновыми веществами и продуктами их взаимодействия с фурфуролом.

Для проведения реакций использовали:

Номер образца теплозащитного материала	Состав реакционной смеси, % мас.		Условия получения			Условия испытания		Результаты испытания	
	фурано-формалит	смесь дивинил-бензолов	доза облучения реакционной смеси, 10^6 Гр	температура термической обработки после облучения, °С	время термической обработки, ч	тепловой поток на холодную стенку толщиной 3 см, кВт/м ²	время экспозиции, с	средняя скорость абляции, мм/с	время достижения температуры 200°С на обратной стороне защищаемой поверхности, с
1	70	30	2,5	180	5	680	60	0,039	31
2	50	50	3,0	190	4	720	50	0,084	29
3	40	60	3,0	180	5	680	50	0,982	22

смолисто-асфальтовый концентрат (асфальтит) со следующими физико-химическими характеристиками: плотность при 20°С — 1114 кг/м³, коксумость (по Конрадсону) — 45,6%, температура размягчения (по КиШ) — 179°С; компонентный состав, % мас: асфальтены — 72,2, смолы — 11,3, масла — 16,5;

технический фурфурол температурой кипения 161—163°С;

промышленную смесь дивинилбензолов температурой кипения 84—88°С (при давлении 2,128 кПа) и плотностью при 20°С 910—930 кг/м³.

Эксперимент проводили следующим образом: навеску асфальтита помещали в эмалированный реактор и при интенсивном перемешивании добавляли фурфурол с введенным в него катализатором — одной каплей, т. е. 0,03 мл серной кислоты. Реактор размещали на установке МРХ — γ -20 с источником облучения ⁶⁰Со. Температура облучения — 28—32°С, доза облучения — (2,5—3,1)10⁶ Гр. Реакция поликонденсации начиналась сразу. Спустя 5—6 мин в реакционную смесь при интенсивном перемешивании вводили смесь дивинилбензолов.

Полученный монолит доставали из реактора, распиливали на требуемые для испытания образцы — шайбы размером 20×5 мм. Образцы прикрепляли к защища-

емой металлической поверхности эпоксидной смолой с наполнителем — 12% асфальтита.

Результаты испытаний* (см. таблицу) показали, что скорость абляции и время прогревания обратной стороны металлической поверхности зависят от состава реакционной смеси. Скорость абляции ниже при большом количестве в смеси поликонденсата (фураноформалита) и повышается с увеличением количества дивинилбензола. Материалы, полученные при различном соотношении дивинилбензола и фураноформалита, имеют коэффициент теплопроводности от 0,501 до 1,170 кВт/(м²·град). Образец 1 при дозе 1·10⁸ Гр свой коэффициент теплопроводности не изменил.

Для сравнения можно привести данные о сополимере стирола с дивинилбензолом [4]: скорость абляции составила 0,645 мм/с при скорости теплового потока на холодную стенку 794 кВт/м², а время достижения температуры 200°С на обратной стороне защищаемой поверхности — 8,4 с. Для всех полиолефинов и их производных характерны большая скорость абляции (0,5—0,78 мм/с) и низкий уровень теплозащитных свойств; время прогрева металлической стенки составляет 5—10 с.

Газообразные продукты пиролиза, как показал масс-

* Испытания проведены А. Гитис на установке АГС-411.

спектрометрический анализ, имеют небольшую (120—130) молекулярную массу, что является преимуществом при охлаждении металлической поверхности испарением.

Образующийся на металлической поверхности обуглероженный остаток служит дополнительным огнеупорным барьером и обеспечивает теплозащитный эффект. После проведения эксперимента он легко удаляется с поверхности. Выход обуглероженного остатка при 900°С в атмосфере азота составляет 47—53% мас.

К преимуществам полученных теплозащитных материалов следует отнести инертность по отношению к металлической поверхности, малую плотность, что облегчает массу конструкции, и легкость получения — в одну стадию. В качестве смолисто-асфальтовых веществ можно использовать асфальтит бензиновой деасфальтизации или продукты окислительно-восстановительного взаимодействия прямогонного и кислого гудронов, содержание в которых смолисто-асфальтовых веществ достигает 80%.

Таким образом, показана возможность получения теплозащитного материала с хорошими свойствами и еще раз продемонстрирована практическая значимость смолисто-асфальтовых веществ нефти в самых различных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В., Спейт Дж. Использование нефтяных остатков. — СПб., ИК «Синтез», 1992. — 291 с.
2. Поконова Ю. В. Нефть и нефтепродукты. — СПб.: ИК «Синтез», 2003. — 902 с.
3. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб.: Изд-во «Рикон», 2008. — 220 с.
4. Конструкционные материалы. Пер. с англ. / Под ред. Э. Бэра. — М.: Мир, 1967. — 258 с.

Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Р. Н. Гимаев, Н. С. Макеева
Башкирский государственный университет

Ингибирование отложений смол, асфальтенов и парафинов на нефтепроводах химическими реагентами

Исследованы реологические свойства нефтей Южно-Сухокумского и Мешалкинского месторождений при температуре 20–60 °С в присутствии поверхностно-активных веществ, определены оптимальные концентрации последних.

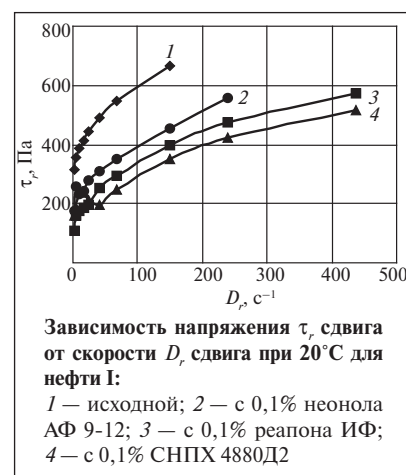
По результатам исследования методом ИК-спектроскопии установлен механизма действия добавок: с n-алканами взаимодействуют не функциональные полярные группы, а алкильные фрагменты добавок.

При добыче нефти одной из проблем является накопление на внутренней поверхности труб асфальто-смолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности системы, уменьшению эффективности работы насосных установок. Для борьбы с отложениями используют различные методы воздействия: депрессорные присадки, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и магнитное поле [1–5].

Для исследования были взяты нефти Южно-Сухокумского (I) и Мешалкинского (II) месторождений. Их физико-химические характеристики приведены в

табл. 1. Как видно, нефть I содержит больше парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ, чем нефть II.

Реологические свойства нефтей изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скорости сдвига 3–1312 с⁻¹ и температуре 20–60 °С. Для модифицирования нефтей использовали ПАВ неонол АФ 9-12, репон ИФ, СНПХ 4880Д2, ЭТН-7р-14, ИПГ-12 и высокочастотное электромагнитное поле (ВЧЭМ). Обработку ВЧЭМ-полем проводили на ВЧ-установке на основе генератора ВЧД 2.5/13 СД-Л-010 мощностью 2,5 кВт с частотой 13,56 МГц в течение 10 мин.



На рисунке приведены зависимости скорости D_r сдвига от напряжения τ , сдвига для нефти I и ее композиций с различными добавками в концентрации 0,1% мас. при 20 °С. Как видно, течение нефти и ее композиций псевдопластическое. Аналогичные закономерности наблюдаются и при других концентрациях добавок. Нефть II является дилатантной жидкостью.

Результаты исследования вязкости нефти I под действием различных ПАВ и ВЧЭМ-поля при 20 °С приведены в табл. 2. Как видно, при малых скоростях сдвига вязкость нефти остается высокой, даже под влиянием ПАВ. Это обусловлено тем, что межмолекулярные связи, рывающиеся в процессе течения,

Таблица 1

Показатели	Нефть	
	I	II
Плотность при 20 °С, кг/м ³	824,5	934,1
Молярная масса, г/моль	210	231
Содержание, % мас		
смол	13,3	7,5
асфальтенов	5,2	7,4
парафинов	25,5	1,9
серы	0,2	4,6
Температура застывания, °С	23	24
Коксуемость, % мас.	1,4	6,7
Выход фракций, % (об.)		
до 200 °С	24,2	11,0
до 350 °С	53,0	34,2
остаток + потери	47,0	65,8

Таблица 2

Нефть	Вязкость (мПа·с) при скорости сдвига, с ⁻¹			
	9	48,6	81	145,8
Без реагента	4275	974	636	40
С реагентом				
неонолом				
0,05%	1841	280	204	146
0,1%	1973	499	343	244
0,2%	1512	438	219	158
ИПГ-12				
0,05%	658	207	183	162
0,1%	2565	451	293	219
0,2%	2170	536	373	244
реапоном ИФ				
0,05%	—	97	51	32
0,1%	1776	390	270	195
0,2%	1052	280	212	142
СНПХ 4880Д2				
0,05%	3288	731	453	284
0,1%	2039	439	292	187
0,2%	1973	365	256	450
ЭТН-7р-14				
0,05%	986	244	190	154
0,1%	2236	487	351	219
0,2%	2236	560	445	306
Под воздействием ВЧЭМ-поля	2368	707	460	248

Таблица 2

Добавка	D_{1380}/D_{1600}	D_{1460}/D_{1600}	D_{1250}/D_{1600}	D_{3300}/D_{1600}
Неонол АФ 9-12	1,70	1,74	1,91	1,17
Реапон-ИФ	3,71	3,23	2,94	1,61
СНПХ 4880Д2	2,60	3,16	2,04	3,72
ИПГ-12	1,09	1,45	—	1,23
ЭТН-7р-14	1,28	1,94	—	0,63

успевают восстановиться и сопротивлению движению сохраняется большим. Наилучшими модифицирующими добавками для нефти I являются реапон ИФ, СНПХ 4880Д2 и неонол АФ 9-12. Их оптимальная концентрация составляет 0,1% мас. Видимо, адсорбция ПАВ на по-

верхности дисперсных частиц нефтяной системы приводит к разупрочнению связи в ассоциированных агломератах из кристаллов парафина, смол и асфальтенов, что затрудняет их восстановление.

На нефть II наилучшее модифицирующее действие оказывает

неонол, остальные добавки повышают вязкость нефти.

Чтобы выяснить механизм влияния добавок на вязкость нефтей, на спектрофотометре фирмы «Shimadzu» были сняты ИК-спектры. Образцы исследовали в виде пленок на пластине. Отмечена однотипная последовательность полос поглощения. Спектры различаются относительными интенсивностями максимумов этих полос (табл. 3). Суммарное содержание метиленовых и метильных групп (D_{1460}/D_{1600}) больше в реапоне ИФ и СНПХ 4880Д2, доля концевых метильных групп (D_{1380}/D_{1600}) — в реапоне ИФ, СНПХ 4880Д2, неоноле АФ 9-12, доля гидроксильных групп (D_{3300}/D_{1600}) — в СНПХ 4880Д2 и реапоне ИФ.

Поверхностная активность определяется химической природой боковых групп и частотой их расположения вдоль основной цепи молекулы модификатора. Алкильные группы создают стерические препятствия для роста кристаллов, их сближения и образования пространственного каркаса. С увеличением числа метильных и метиленовых групп в модификаторе эффективность ингибирования парафиноотложений возрастает.

Таким образом, исследования показали, что адсорбцию ПАВ на поверхности дисперсных частиц нефтяной системы обеспечивают их алкильные группы, обращенные к углеводородной среде. Чем больше количество этих групп, тем сильнее проявляется модифицирующее действие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафин С. Г. — Нефтяное хозяйство. — 2004. — № 7. — С. 106–109.
2. Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Унгер Ф. Г. — Известия вузов. Сер. Нефть и газ. — 2006. — № 1. — С. 102–108.
3. Хохлов Н. Г., Вагапов Р. Р., Шагитов З. М. — Нефтяное хозяйство. — 2006. — № 1. — С. 110–111.
4. Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 3. — С. 34–35.
5. Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В. — Нефтехимия. — 2004. — Т. 44. — № 1. — С. 63–67.

А. Я. Левин, Г. Л. Трофимова, Г. А. Будановская,
О. В. Иванова, В. П. Евстафьев

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Определение склонности моторных масел к образованию низкотемпературных отложений

Склонность моторного масла к образованию так называемых низкотемпературных отложений — одна из важнейших его эксплуатационных характеристик. Низкотемпературные отложения, или шлам, образующийся в двигателе при работе автомобиля в условиях частой смены скорости и перепадов температуры, представляют собой дисперсию агрегированных смолистых частиц сложного химического состава [1].

В образовании этих частиц участвуют газы, прорывающиеся из камеры сгорания, продукты неполного сгорания топлива, продукты термодеструкции масла из цилиндропоршневой зоны, продукты окисления масла в картере, вода, образующаяся в картере вследствие конденсации, оксиды азота и серы и образующиеся при их взаимодействии с парами воды кислоты [2, 3].

Проблема ингибирования шламообразования решается главным образом путем использования в современных пакетах присадок высокоэффективных дисперсантов, которые стабилизируют шлам, адсорбируясь на частицах загрязнений, оставаясь при этом растворенными в масле и образуя барьер, препятствующий дальнейшему агрегированию частиц шлама. Кроме того, дисперсанты могут сольubilизировать кислоты, замедляя падение щелочности масла, и частицы предшественников шлама в мицеллярной форме, переводя нерастворимые агрегаты в маслорастворимое состояние [3].

Однако, если дисперсанты в основном предотвращают агрегирование частиц — предшественников шлама, то другие составляющие моторного масла — нейтрализующие детергентные и антиокислительные присадки, а также компоненты базового масла способствуют образованию таких частиц.

Введение ужесточенных норм (Евро-4 и выше) на выбросы токсичных веществ с отработавшими газами должно привести к созданию моторных масел с низкой сульфатной зольностью и малым содержанием фосфора и серы. При производстве таких масел необходимо использовать не содержащие серу базовые масла и ряд принципиально новых присадок, заменяющих дитиофосфаты цинка, а также детергенты с низкой сульфатной зольностью [4].

Изучение влияния этих новых присадок в сочетании с дисперсантами на шламообразование

требует новых исследований, прежде всего лабораторными методами.

Существует множество лабораторных методов, оценивающих диспергирующие, стабилизирующие и сольubilизирующие свойства масел. Большая часть из них основана на использовании модельной дисперсной фазы: сажи, асфальтенов, неполярных красителей (родамин С), кислот или дисперсной системы — отработавшего масла. Эти методы, как правило, оценивают исходную эффективность дисперсантов и могут служить для предварительного их отбора [5].

Известны методы, в разных вариантах которых сделаны попытки моделирования процесса шламообразования в работающем двигателе, например при каталитическом окислении в присутствии предшественников шлама. Катализаторами окисления в разных модификациях методов служат нафтенат железа или меди, медная или железная проволока. Окисление в разных методиках проводят с пропуском воздуха или кислорода, или/ и азота, или диоксида углерода и водяного пара. В качестве предшественников шлама используют нефтяные фракции, отработавшее масло, взятое из картера легкового автомобиля, специально эксплуатируемого в исследовательских целях. Справедливо считается, что с помощью таких методов прогнозирование шламообразования в работающем двигателе становится более надежным. Однако многие из вышеперечисленных методов очень трудоемкие, длительные и дорогостоящие.

Цель настоящей работы — создание относительно кратковременного, менее затратного и информативного лабораторного метода оценки способности дисперсантов, пакетов присадок и готовых масел предотвращать шламообразование.

Для возможно более полного воспроизведения в лабораторных условиях факторов, влияющих на процесс шламообразования в работающем двигателе, и для большего приближения образовавшейся на лабораторной установке дисперсной фазы к реальному шламу методика включает следующие стадии:

- каталитическое окисление испытуемого масла в присутствии раствора серной кислоты и воздуха на лабораторной установке, входящей в комплекс нестандартных лабораторных методов [6, 7];

Модельное масло	Количество шлама, мг/10 г	Эффективность дисперсанта, %
Без дисперсанта	590	—
С дисперсантом		
присадкой С-5А	128	78
алкенилсукцинимидом диэтилен триамина, модифицированным кислородсодержащим органическим соединением	92	84
молибденсодержащим, модифицированным алкенилсукцинимидом диэтилен триамина	50	91,5

- перемешивание окисленного масла с водой;
- отделение полученного шлама, высушивание и определение его количества.

Таким образом в системе создаются условия для образования шлама: присутствуют продукты окисления и термодеструкции масла с присадками, оксиды серы и азота (из воздуха), вода.

В процессе разработки методики были выбраны условия окисления, количества вводимых кислоты и воды, температура перемешивания эмульсии. В результате исследования установлена следующая процедура проведения испытания.

Окисление проводят на лабораторной установке высокотемпературного каталитического окисления в течение 10 ч. Температура процесса — 200°C, катализаторами окисления служат конструкционные материалы установки — стальные стаканы и медные стержни-мешалки. Перед окислением в испытуемое масло вводят 1% мас. 10%-ного раствора серной кислоты и перемешивают при 70°C в течение 0,5 ч. По окончании окисления испытуемое масло выдерживают при комнатной температуре в течение 18–20 ч. Затем добавляют 3% мас. дистиллированной воды и перемешивают при 70°C в течение 0,5 ч.

Порции полученной эмульсии смешивают с *n*-гептаном в соотношении 1:1, помещают в металлические пробирки и центрифугируют при частоте вращения 5000 мин⁻¹ в течение 1 ч. По окончании центрифугирования масло с растворителем отделяют от образовавшегося липкого осадка, который затем сушат в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный осадок взвешивают.

Критерием оценки служит количество образовавшегося шлама в мг/10 г масла. Продолжительность испытания — 4 рабочих дня. Сходимость (повторяемость) результатов метода — 14%.

Исследования показали, что оценку эффективности различных дисперсантов следует проводить в составе композиции, содержащей загущающие, детергентные и антиокислительные присадки, так как при этом в процессе шламообразования участвуют продукты термического разложения не только базового масла, но и присадок. Целесообразность такой оценки обусловлена еще и тем, что в отсутствие моющих и антиокислительных компонентов не только значительно увеличивается количество шлама и соответственно погрешность определения, но и не учитывается влияние нейтрализации и антиокислителей на процесс шламообразования.

Эффективность дисперсантов оценивали в составе модельной композиции масла типа API SG/CD, приготовленной на основе загущенного масла (SAE 10W/40) и содержащей высокощелочные алкилфенолят и сульфонат кальция, диалкилдитиофосфат цинка и беззольный антиокислитель. Эффективность ингибирования рассчитывали по формуле

$$\text{ЭД} = 100 (K_0 - K_1) / K_0$$

где ЭД — эффективность дисперсанта, %; K_0 , K_1 — количество шлама, образующегося соответственно в отсутствие дисперсанта и в его присутствии.

Результаты сравнительной оценки эффективности дисперсантов приведены в **таблице**.

По разработанной методике была оценена склонность к образованию шлама моторных масел различного качества: ЛУКОЙЛ «Стандарт» API SF/CD, Экстрол «Стандарт» типа API SF/CD, Экстрол «Супер» типа API SG/CD и Mobil Super M API SG/CF-4. Количество шлама в них составило соответственно 120, 126, 81,5 и 49 мг/10 г.

Таким образом, результаты оценки показали, что чем выше группа масла, тем меньше образуется в нем шлама:

$$\text{SF/CD} > \text{SG/CD} > \text{SG/CF-4}.$$

Метод может быть использован при разработке композиций моторных масел различных групп с целью предварительной оценки их склонности к низкотемпературному шламообразованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graf R. T., Copan W. G., Kornbrette R. E. et al. — SAE Technical Paper Series. — 1998. — N 881580.
2. Pugh R. J., Fowkes F. V. — Colloids and Surface. — 1998. — N 11. — P. 423–427.
3. Roby S., Kornbrette R. E., Supp J. A. — Lubr. Eng. — 1994. — V. 50. — N 12.
4. Canter Neil. — Tribology. — 2006. — V. 62 (9). — P. 10–19.
5. Hsu S. M. — Lubr. Eng. — 1981. — V. 37. — N 12. — P. 722–731.
6. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов/Под ред. Е.М. Никонорова. — М.: Химия, 1998. — Ч. 3. — С. 108–142.
7. Левин А. Я., Трофимова Г. Л., Иванова О. В. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 50–51.

Михаил Ефимович Черныш (1913–2008)

Михаил Ефимович ЧЕРНЫШ — видный организатор отечественной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. В первые годы Великой Отечественной войны, возглавляя ГрозНИИ, а с конца 1942 года — группу нефтяной промышленности в аппарате Совнаркома СССР, он внес большой вклад в обеспечение фронта горюче-смазочными материалами. В послевоенный период (с 1946 года) М. Е. Черныш в течение восьми лет руководил Центральным институтом авиационных топлив и масел (ЦИАТИМ, ныне — ОАО «ВНИИ НП»), решая сложные задачи по восстановлению экономики страны и дальнейшему развитию промышленности, в том числе нефтяной, требующие выполнения больших объемов исследований по восточным сернистым нефтям, разработке технологий их рациональной переработки.

Созданная в ЦИАТИМ благодаря его настойчивости и энергии опытная база позволила институту выполнять функцию научного штаба развития нефтеперерабатывающей отрасли, надежно отработывать и проверять новые процессы, катализаторы, нефтепродукты, изготавливать невыпускаемые ранее оборудование и приборы.

Активно содействовал М. Е. Черныш быстрее разработке и широкому применению отечественных систем каталитического крекинга, разработке системы производства смазочных масел из восточных сернистых нефтей, освоению промышленного производства полиэтилена высокого давления.

В полной мере производственный и организаторский талант Михаила Ефимовича проявился в период работы главным инженером дирекции строительства Ново-Уфимского НПЗ (1954–1955 гг.), Омского НПЗ (1955–1956 гг.), Государственной союзной конторы (ГСК) «Оргнефтезаводы» (1956–1957 гг.).

При переходе управления промышленностью страны к системе совнархозов Михаил Ефимович Черныш возглавлял производственно-технический отдел Башкирского совнархоза. В этот период был запроектирован и построен целый ряд новых установок и цехов по выпуску нефтехимической продукции, а также реконструированы многие действующие предприятия региона.

С 1959 по 1963 год М. Е. Черныш — начальник Управления «Башнефтехимзаводы» и одновременно член совета Башкирского совнархоза. Под его непосредственным руководством достраивали, пускали и осваивали стерлитамакские завод синтетического каучука и химический завод. Сферой деятельности М. Е. Черныша

было также развитие научно-исследовательских и проектных институтов.

В 1963 году М. Е. Черныш стал заместителем председателя Средне-Волжского совнархоза, в ведении которого была вся промышленность Башкирии, Татарии и Куйбышевской области.

После перехода от совнархозов к министерствам М. Е. Черныш был утвержден (в 1965 году) членом коллегии Миннефтехимпрома СССР и начальником Главного управления по переработке нефти и нефтехимии. Опыт, интеллект, эрудиция и организаторские способности Михаила Ефимовича обеспечили слаженную и гармоничную работу всех многочисленных подразделений Главка.

В 1969–1985 годы М. Е. Черныш работал в Секретариате СЭВ в отделе нефтяной и газовой промышленности, принимая активное участие в проектировании и строительстве систем нефтепроводов «Дружба» и магистрального газопровода «Союз» от Оренбурга до западной границы СССР. В период работы в СЭВ и после ее окончания М. Е. Черныш участвует в работе Госэкспертизы Госплана СССР.

В последние годы трудовой деятельности М. Е. Черныш занимался вопросами технического перевооружения отрасли. До 2002 года он руководил сектором в головном отраслевом проектно-институте — ВНИПИнефть. Одновременно, будучи секретарем экспертного совета по проблемам нефтепереработки при Минэнерго РФ, он активно участвовал в разработке государственных программ реконструкции и модернизации предприятий нефтеперерабатывающей отрасли России, направленных на повышение эффективности использования углеводородного сырья путем углубления переработки нефти и улучшения качества нефтепродуктов. Много времени и сил отдавал М. Е. Черныш приоритетным направлениям научно-технического прогресса в нефтепереработке, в частности созданию отечественных эффективных катализаторов.

После выхода на пенсию Михаил Ефимович написал две книги по истории развития отечественной нефтеперерабатывающей промышленности.

За большие заслуги перед страной он награжден орденом Отечественной войны II степени, тремя орденами Трудового Красного Знамени, тремя орденами «Знак Почета», медалями «За оборону Кавказа», «За доблестный труд в Великой Отечественной войне».

Трудовой путь Михаила Ефимовича Черныша призван служить образцом отношения к делу для современных и будущих поколений нефтепереработчиков и нефтехимиков.



Михаил Ефимович (крайний справа) с детьми, 1983 г.