

Химия и технология топлив и масел

3₍₅₅₉₎'2010

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

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

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

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

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

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

Содержание

К ЮБИЛЕЮ КАФЕДРЫ

Кафедре химических реагентов для нефтяной
и газовой промышленности РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина — 50 лет 3

Вспоминая Ярослава Михайловича Паушкина —
педагога, ученого, человека 5

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Технология альтернативных топлив

*Т.А. Мамедова, Н.К. Андрющенко, Э.Н. Аскерова,
Х.Р. Велиев, В.М. Аббасов, М.И. Рустамов.* 8
Получение дизельных топлив нового поколения
гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья

*Р. Макейрас, Д. Д. Ривьеро, М.А. Канцела,
С. Урреджола, А. Санчез.* 12
Разработка и моделирование процесса производства
биодизеля из подсолнечного масла

Утилизация отработанных нефтепродуктов

М.В. Бузаева, В.Т. Письменко, Е.С. Климов. 16
Разложение смазочно-охлаждающих жидкостей
с использованием модифицированной опоки

ТЕХНОЛОГИЯ

*Б.З.Соляр, Л.Ш.Глазов, Е.А. Климцева, И.М. Либерзон,
М.В. Мнёв, Н.Г. Годжаев.* 19
Разработка процесса каталитического крекинга
с высоким выходом легких олефинов:
технология и аппаратурное оформление

З. Адзамич, К. Сертич-Бионда, Т. Адзамич, С. Бесич. 24
Повышение чистоты водородсодержащего газа
каталитического риформинга методом физической абсорбции

Д.А. Гончаров, А.С. Гончаров, Т.Н. Шабалина. 31
Перспективы предгидроочистки сырья
каталитического крекинга

Р.Р. Везиров, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Э.Г. Теляшев. 38
Перевод установки замедленного коксования на режим
мягкого термического крекинга (висбрекинга)

АППАРАТУРА

А. Б. Жидков, Д. Е. Денисов, П. В. Козлов. 41
Влияние конструкции футеровки на температуру
наружной стенки металлического каркаса печей пиролиза

ИССЛЕДОВАНИЯ

*Ч.М. Бадмаев, Т.В. Окунова, М.В. Гируц, О.Г. Эрдниева,
В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе.* 45
Дифференциация юрских и меловых нефтей Калмыкии
по диамантанам C₁₄–C₁₆

*И.М. Колесников, С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов,
О.М. Чеховская, Е.В. Иванов, К.А. Арапов.* 47
Закономерности синтеза носителя
для катализаторов риформинга

Ц. Г. Цанактсидис, С.Г. Кристидис, Г.Т. Гилантонис. 51
Использование биоорганических соединений
для снижения влажности дизельного топлива
с целью уменьшения обледенительного действия

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Г.Г. Немсадзе, А.Д. Макаров,
И.К. Юнисов, Е.О. Полякова, А. В. Куцев.* 53
Оперативный подбор минеральных базовых масел
по результатам превращений в условиях
каталитического окислительного термолита

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

3₍₅₅₉₎'2010

Редактор
С. Е. Шанурина

Ответственный секретарь
О. В. Любименко

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

ON THE DEPARTMENT'S ANNIVERSARY

- Department of Chemical Reagents for the Oil and Gas Industry at I. M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas – 50 Years 3
Remembering Yaroslav Mikhailovich Paushkin – Teacher, Scientist, Human Beings 5
-

CURRENT PROBLEMS

Alternative Fuels Technology

- T. A. Mamedova, N. K. Andryushchenko, E. N. Askerova, Kh. R. Veliev, V. M. Abbasov, and M. I. Rustamov.* 8
Production of a New Generation of Diesel Fuels by Hydrotreating Mixed Petroleum and Plant Feedstock
R. Maceiras, D. D. Rivero, M. A. Cancela, S. Urrejola, and A. Sanchez. 12
Development and Modeling of Production of Biodiesel from Sunflower Oil
-

Utilization of Waste Petroleum Products

- M. V. Buzaeva, V. T. Pismenko, E. S. Klimov.* 38
The decomposition and utilization oil-cooling liquids with application modified silica clay
-

TECHNOLOGY

- B. Z. Solyar, L. Sh. Glazov, E. A. Klimtseva, I. M. Liberzon, M. V. Mnev, and N. G. Godzhaev.* 19
Catalytic Cracking Process with High Light Olefins Yield Development: Technology and Implementation
Z. Adzamich, K. Sertich-Bionda, T. Adzamich, and S. Besich. 24
Increasing the Purity of Hydrogen-Containing Catalytic Reforming Gas by a Physical Absorption Method
D. A. Goncharov, A. S. Goncharov, and T. N. Shabalina. 31
Prospects for Preliminary Hydrotreating of Catalytic Feedstock
R. R. Vezirov, S. A. Obukhova, N. R. Vezirova, and E. G. Telyashev. 38
Conversion of a Delayed Coking Unit to Mild Thermal Cracking (Visbreaking) Conditions
-

EQUIPMENT

- A. B. Zhidkov, D. E. Denisov, and P. V. Kozlov.* 41
Effect of Lining Design on the Temperature of the Outer Wall of the Metal Frame of Pyrolysis Furnaces
-

RESEARCH

- Ch. M. Badmaev, T. V. Okunova, M. V. Giruts, O. G. Erdnieva, V. N. Koshelev, and G. N. Gordadze.* 45
Differentiation of Jurassic and Cretaceous Kalmykia Crudes with Respect to C14-C16 Diamantane
I. M. Kolesnikov, S. I. Kolesnikov, M. Yu. Kil'yanov, O. M. Chekhovskaya, E. V. Ivanov, and K. A. Arapov. 47
Features of Synthesis of a Support for Reforming Catalysts
Ts. G. Tsanaktsidis, S. G. Kristidis, and G. T. Gilantonis. 51
Use of Bioorganic Compounds for Reducing the Moisture Content of Diesel Fuel to Reduce the Icing Effect
-

METHODS OF ANALYSIS

- G. G. Nemsadze, A. D. Makarov, I. K. Yunisov, E. O. Polyakova, and A. V. Kutsev.* 53
Operational Selection of Mineral Base Oils Based on the Results of Transformations in Conditions of Catalytic Oxidative Thermolysis

Кафедре химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина — 50 лет

Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, отметивший в апреле с.г. свое 80-десятилетие, — уникальный учебно-научный центр по подготовке специалистов с высшим образованием по 24 специальностям для нефтегазовой отрасли. Одним из старейших его факультетов является факультет химической технологии и экологии. Сегодня трудно найти предприятия отрасли, где бы не работали выпускники этого факультета.

Высокий уровень профессиональной подготовки инженерных кадров во многом определяется уровнем преподавания дисциплин и постоянной связью вуза с промышленностью. Взаимно дополняя друг друга, университет, промышленные предприятия и отраслевые институты способствуют интенсивному развитию нефтегазовой отрасли. На факультете в разные годы в составе профессорско-преподавательского коллектива работали ученые, создавшие известные в стране научно-педагогические школы — академики С. С. Намёткин, А. В. Топчиев, В. И. Исагулянц, Н. С. Намёткин, Я. М. Паушкин, профессора И. Л. Гуревич, Н. И. Черножуков, Г. М. Панченков и др.

Интенсивное развитие добычи и переработки нефти требовало постоянного увеличения выпуска инженерных кадров для удовлетворения потребностей страны в автомобильных и реактивных топливах, топочном мазуте, смазочных материалах, битуме и других нефтепродуктах.

Одновременно с развитием нефтепереработки формировалась прочная сырьевая база для более глубокой химической переработки углеводородов нефтяного происхождения. Создавались реальные предпосылки для развития направления, которое в мае 1958 г. Постановлением Правительства СССР было определено как химизация народного хозяйства и во многом обеспечило дальнейшее развитие экономики страны.

Для реализации этого направления потребовалась подготовка соответствующих специалистов, в частности, для работы в области, получившей название «нефтехимия». Московский нефтяной институт им. И. М. Губкина в августе 1958 г. был переименован в Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина. В 1960 г. в нем создается первая в стране кафедра технологии нефтехимического синтеза. Заведующим этой кафедрой был избран профессор Я. М. Паушкин. На кафедру приходят опытнейшие преподаватели: академик В. И. Исагулянц, доценты Т. П. Вишнякова, С. В. Адельсон, ассистент П. С. Белов.

Первый выпуск специалистов на этой кафедре состоялся в 1962 г. К настоящему времени университетом подготовлено более 2000 инженеров-технологов по специальности «Химическая технология органических веществ» в рамках специализации «Технология основного органического и нефтехимического синтеза».

В составе новой кафедры первоначально работало всего

пять преподавателей. Но вскоре на преподавательскую работу пришли недавние выпускники химико-технологического факультета И. С. Паниди, А. Ф. Лунин, А. П. Смирнов, С. А. Низова, В. И. Никонов, И. А. Голубева, Ю. П. Лосев, И. Ф. Крылов, Р. И. Федорова, О. Ю. Омаров. За первые пять лет был внесен определяющий вклад в становление кафедры. В короткое время были созданы необходимая материально-техническая база и лабораторный учебный практикум, написаны учебные пособия и методические указания, созданы новые лекционные курсы.

В эти годы для отрасли не только было подготовлено значительное число специалистов с высшим образованием, кандидатов и докторов наук, но и решены многие научно-производственные проблемы. Их решению способствовали исследования в области каталитического и инициированного пиролиза (С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Ф. Г. Жагфаров), работы по синтезу ферроценосодержащих мономеров и полимеров, выполненные под руководством Я. М. Паушкина и Т. П. Вишняковой, разработка нового способа получения пирокатехина из циклогексена (Я. М. Паушкин, С. А. Низова).

Успешным результатам научных исследований, в свою очередь, способствовали создание на факультете проблемной лаборатории получения мономеров на базе комплексной переработки нефтяного и газового сырья с получением химических продуктов (научный руководитель Я. М. Паушкин), а

также создание на кафедре проблемной лаборатории присадок к маслам (научный руководитель В. И. Исагулянц), отраслевой лаборатории стабилизаторов и модификаторов нефтяных топлив (руководитель Т. П. Вишнякова). Среди результатов научных исследований кафедры разработка и промышленное внедрение технологий производства алкилфенолов на сульфокатионитах, неионогенных ПАВ на основе изонилфенола с повышенной скоростью биоразложения, присадок различного назначения к смазочным маслам, топливам и спецжидкостям нефтяного и синтетического происхождения (МНИ ИП 22-к, НГ-2246, С-5, АСП-1, АСП-2, «Сигбол», «Агидол-12»), эффективных антикоррозионных полимерных покрытий и др.

Работы ученых кафедры неоднократно удостоивались наград НТО им. И. М. Губкина, ВХО им. Д. И. Менделеева, медалей ВДНХ.

В 1991 г. кафедра получила новое название: кафедра технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности. В разные годы ее заведующими кроме академика Я. М. Паушкина были профессор Ю. Б. Крюков, выпускники кафедры профессора А. Ф. Лунин, П. С. Белов, О. П. Лыков. С 2005 г. кафедру возглавляет выпускник

факультета профессор М. А. Силин.

В состав кафедры влилась талантливая молодежь, активно работающая в созданном на кафедре Центре промысловой химии и в ОАО «Химеко–ГАНГ», тесно связанных со многими предприятиями страны, активно занимающимися как разработкой новых эффективных реагентов, так и их практическим применением в отрасли. Ряд этих предприятий предоставляет возможность кафедре проводить производственные практики студентов, что усиливает практическую направленность учебного процесса.

Кафедра явилась инициатором проведения научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», которая приобрела статус всероссийской. В июне 2010 г. состоится пятая такая конференция, посвященная 80-летию РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина и 50-летию юбилею кафедры.

Сегодня, как и прежде, в научных разработках активно участвуют студенты-дипломники и аспиранты кафедры. Сочетание в учебных планах изучения вопросов нефтепереработки, нефтехимии, промысловой химии, экологических аспектов производства и применения реагентов обеспечивает высокий уровень технической подготовки спе-

циалистов для нефтегазовой отрасли.

На кафедре создана новая научная школа «Химические реагенты и технологии для нефтегазодобычи», которую возглавляет заведующий кафедрой профессор М. А. Силин.

Сегодня кафедра, единственная в стране, выпускает специалистов в области получения и применения реагентов для нефтяной промышленности: для буровых растворов, для гидравлического разрыва пласта, для интенсификации нефтегазодобычи, для промысловой подготовки нефти и газа, для защиты оборудования от коррозии, для борьбы с асфальто-смолисто-парафиновыми и солевыми отложениями.

Успехи работ в этих областях, в том числе с участием сотрудников кафедры — М. А. Силина, Р. С. Магадова, Л. А. Магадовой, отмечены премиями Правительства РФ.

Разработки кафедры, Центра промысловой химии и ОАО «Химеко–ГАНГ» внедрены на предприятиях ряда крупнейших нефтегазовых компаний: ОАО «Газпромнефть», ОАО «ЛУКОЙЛ», ОАО «Роснефть», ОАО «Татнефть» и др., где была подтверждена их высокая эффективность и перспективность практического применения.

*Поздравляем
коллектив кафедры химических реагентов для нефтяной
и газовой промышленности РГУ нефти и газа
имени И.М. Губкина с юбилеем!*

*Желаем дальнейших успехов в педагогической
и научной деятельности, благосостояния и крепкого здоровья.*

*Редколлегия журнала
"Химия и технология топлив и масел"*

Вспоминая Ярослава Михайловича Паушкина — педагога, ученого, человека

Ярослав Михайлович Паушкин (1913–1996) — создатель и первый заведующий (1960–1970 гг.) кафедрой технологии нефтехимического синтеза Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И.М.Губкина, академик Белорусской академии наук, доктор химических наук, профессор, выдающийся ученый и педагог, получивший широкое признание в нашей стране и за ее пределами как крупный специалист в области технической химии реактивных и ракетных топлив, химии и технологии органических веществ из нефтяного сырья, участник Великой Отечественной войны, заслуженный Соросовский профессор, занесенный в библиографический справочник «Выдающиеся химики мира».

Эти сведения о Я.М. Паушкине узнаёт каждый, приходя на кафедру технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности Российского государственного университета (РГУ) нефти и газа И.М. Губкина и знакомясь с содержанием кафедральных стендов. Обзор жизни и деятельности Ярослава Михайловича, составленный на основании документальных источников его коллегой д-ром техн. наук проф. Т. П. Вишняковой, и очерк биографии кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, выпущенный под редакцией д-ра техн. наук проф. О. П. Лыкова, позволяют полнее узнать и оценить многогранность личности Ярослава Михайловича Паушкина.

Я.М. Паушкин был талантливым человеком, наделенным

прекрасной памятью, пытливым творческим умом и огромной работоспособностью. Еще в период учебы на химическом факультете Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева Ярослав Михайлович проявил склонность к педагогической работе. Глубокими знаниями предмета он поражал своих сокурсников. По представлению заведующего кафедрой со второго курса читал студентам дополнительные лекции по химии, а с третьего курса учился одновременно по двум учебным программам.

Результатом учебы в институте было получение двух дипломов: инженера-технолога (1938 г.) и инженера-химика (1939 г.). После окончания института Я.М.Паушкин был оставлен работать ассистентом на кафедре технологии пирогенных процессов. Параллельно он выполнял диссертационную работу, которую успешно защитил в 1940 г., после чего до 1943 г. работал доцентом.

С 1943 по май 1945 г. Ярослав Михайлович участвовал в Великой Отечественной войне на Западном и Карельском фронтах в составе 21-й Армии в качестве пиротехника, старшего инженера, начальника отделения фронтальной лаборатории. По возвращении с фронта был приглашен на должность доцента кафедры органической химии и химии нефти Московского нефтяного института им. И.М. Губкина. После успешной защиты (1948 г.) докторской диссертации и утверждения (1949 г.) в ученом звании профессора работал до 1960 г. профессором этой кафедры, а затем по 1970 г. заведовал

вновь созданной кафедрой нефтехимического синтеза.

В 1951–1956 гг. Ярослав Михайлович по совместительству работал научным руководителем лаборатории «Химия нефти» в Академии нефтяной промышленности. Одновременно с 1950 по 1958 г. вел большую научно-исследовательскую работу и заведовал лабораторией «Химия нефти» в Институте нефти АН СССР.

В 1970 г. Я.М. Паушкин был избран академиком Академии наук Белорусской ССР. Работая в г. Минске, он заведовал отделом нефтехимии АН БССР и по совместительству кафедрой технологии переработки пластмасс Белорусского технологического института. В 1974–1976 гг. был консультантом АН БССР.

В 1976 г. Ярослав Михайлович возвращается в Москву и работает старшим научным сотрудником-консультантом Института горючих ископаемых Минтопэнерго РФ вплоть до своей кончины 2 июля 1996 г.

Каждый период жизни и деятельности Ярослава Михайловича отмечен важными научными и практическими работами, публикациями статей, монографий, созданием учебников, искраметностью идей, часто опережавших время.

С конца 1980-х годов Я.М. Паушкин проводил исследования в области утилизации диоксида углерода. Теоретические обоснования взаимодействия CO_2 и H_2O и обширные экспериментальные исследования позволили ему установить основные закономерности и предложить механизм образования органических веществ

из CO_2 и H_2O . До последнего дня жизни он работал над процессами синтеза экологически чистых моторных топлив из возобновляемого сырья и утилизации диоксида углерода. За 3 месяца до кончины его исследования увенчались успехом: он получил в лабораторных условиях искусственную нефть из CO_2 и H_2O .

Многогранность деятельности Ярослава Михайловича — педагога и крупного ученого стала возможной благодаря его удивительной трудоспособности, постоянному накоплению новых знаний, стремлению передать их молодежи, умению организовать и повести за собой коллектив.

Только за 11 лет работы на кафедре нефтехимического синтеза под руководством Я.М. Паушкина и его коллег было защищено более 60 кандидатских диссертаций, внедрено в промышленность 18 научных разработок, получено более 30 авторских свидетельств на изобретения, опубликовано более 200 научных статей, подготовлены сотни инженеров-нефтехимиков, работающих в различных организациях, на нефтехимических производствах, в научно-исследовательских и учебных институтах.

Монография Я.М. Паушкина «Нефтехимический синтез в промышленности», изданная в 1965 г., послужила основой для написания учебника «Технология нефтехимического синтеза» совместно с коллегами С.В. Адельсон и Т.П. Вишняковой (Ч. I — 1973 г., Ч. II — 1975 г. и 2-е изд. — 1985 г.). На основе разработанных на кафедре лабораторных работ создано учебное пособие «Практикум по технологии нефтехимического синтеза» совместно с Т.П. Вишняковой и П.С. Беловым (1975 г., 2-е издание — 1987 г.). Учебник и учебное пособие до настоящего времени являются базовыми для вузов нефтегазового профиля.

Под руководством Я.М. Паушкина кафедра организационно оформилась, пополнилась молодыми преподавателями и сотрудниками, защитившими кандидатские диссертации. В дальнейшем часть из них подготовила и защитила докторские диссертации. На кафедре сформировалась научно-педагогическая школа «Превращение углеводородов и их производных в технологических процессах нефтехимии». Кафедра завоевала прочный авторитет как одна из ведущих кафедр страны, осуществляющих подготовку специалистов в области нефтехимического синтеза и выполняющих актуальные научно-исследовательские работы.

Ярослав Михайлович поражал и восхищал своих учеников — аспирантов и молодых сотрудников широтой знаний, острым аналитическим умом, смелостью и новизной предлагаемых идей. Почти каждый день он находил время обсудить с ними результаты выполненной работы, удерживая в памяти уже накопленные данные, предлагая план дальнейших исследований, поддерживая инициативу, предложения, пусть даже небольшие идеи своих учеников. Чувствуя постоянное внимание своего руководителя, каждый из них хотел работать еще больше, еще лучше.

Ярослав Михайлович рекомендовал не замыкаться в рамках своей лаборатории и смело сотрудничать с учеными других институтов, активно участвовать в работе различных семинаров, конференций, стремиться к постоянной работе с промышленными предприятиями, изучать новые технологии на заводах. Особое внимание он уделял публикациям полученных результатов и требовал постоянного знакомства с научно-техническими периодическими изданиями.

Обладая энциклопедическими знаниями классической

органической химии, Ярослав Михайлович постоянно проявлял интерес к научным и техническим достижениям отечественных и зарубежных ученых и инженеров. Без преувеличения можно сказать, что он был одним из самых активных читателей институтской библиотеки. Постоянно изучая периодические издания, новинки, он включал все новое в лекционные курсы, использовал при написании обзоров, монографий и учебников.

Ярослав Михайлович очень ценил инициативных, творческих аспирантов и сотрудников, ему было важно знать их мнение о предлагаемом направлении работы. Следя за ходом эксперимента, он корректировал методику и сдержанно радовался положительным результатам.

Гордостью Я.М. Паушкина были его ученики. Отправляясь с деловыми визитами к министрам, руководящим работникам отрасли, в издательства, к ученым, работающим в других организациях, он обязательно приглашал кого-либо из своих учеников или сотрудников, сообщая тему предстоящего визита и предлагая подготовить, как назвали бы сейчас, презентационный материал. В ходе беседы Ярослав Михайлович формулировал цель визита и обязательно представлял своих спутников — соавторов выполненной работы и просил их кратко изложить ее содержание. Это был очень ответственный момент не только для учеников, но и для учителя — руководителя. Результатами таких визитов были положительные решения о финансовой поддержке выполняемых работ, о проведении опытно-промышленных испытаний, о принятии предлагаемых рукописей к изданию, о сотрудничестве.

Ярослав Михайлович не был расточителен на похвалы, но всегда давал справедливую оцен-

К юбилею кафедры

ку проделанной работе. Он был отзывчивым человеком, всегда стремился поддержать своих коллег и учеников советом, добрым словом, участием, был доступен и открыт к общению, любил театр и кино, не пропускал новинки художественной литературы.

Ярослав Михайлович всегда с удовольствием общался со своими учениками и коллегами, в каждом из них он видел и ценил личные достоинства, умение работать, высказывать собственное мнение, активно участвовать в дискуссиях и обсуждениях кафедральных дел. Он отбирал, учил и воспитывал молодые кадры, создал замечательный слаженный и результативно работающий коллектив педагогов и сотрудников кафедры нефтехимического синтеза, которая в своем развитии стала кафедрой технологии

химических веществ нефтяной и газовой промышленности.

Зная и помня устремленность и любовь Ярослава Михайловича Паушкина ко всему новому и передовому, можно с уверенностью сказать, что он дал бы высокую оценку современной деятельности кафедры, возглавляемой д-ром хим. наук, профессором, членом-корреспондентом РАЕН, почетным нефтехимиком РФ Михаилом Александровичем Силиным, нынешнему состоянию кафедры с обновленной материальной базой, учебными аудиториями и научно-исследовательскими лабораториями, оборудованными новейшими приборами и компьютерной техникой; созданию новой специализации; новым направлениям научных исследований в области нефтепромышленной химии; плодотворному сотрудничеству с

предприятиями нефтяной и газовой промышленности; молодому поколению магистрантов, аспирантов, сотрудников, обучающихся и работающих на кафедре; научно-педагогической школе «Химические реагенты и технологии для нефтегазодобычи», сформировавшейся в результате проведения фундаментальных и прикладных исследований в области нефтепромышленной химии.

Отрадно, что традиции, заложенные Ярославом Михайловичем Паушкиным при организации кафедры полвека назад, достойно сохраняются и развиваются в наше время.

С. А. Низова, д-р химических наук, профессор кафедры химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, заслуженный химик РФ

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

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

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

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

*Т.А. Мамедова, Н.К. Андриященко, Э.Н. Аскерова, Х.Р. Велиев,
В.М. Аббасов, М.И. Рустамов*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Получение дизельных топлив нового поколения гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья

Исследован процесс гидроочистки смесового сырья на основе нефтяного дистиллята дизельного топлива с различным содержанием нерафинированного хлопкового масла.

Показана принципиальная возможность вовлечения растительного сырья в процесс получения дизельных топлив улучшенного качества и одновременно увеличения за счет этого их ресурсов.

Ключевые слова: биодизельное топливо, хлопковое масло, гидроочистка.

Все большее число стран осознает важность и практическую ценность инновационной биоэкономики и создания новых топлив и материалов из возобновляемого сырья. Только в США в следующие 10 лет в развитие биоэкономики государством будет вложено более 150 млрд. дол. Цель столь крупномасштабных инвестиций — замена к 2025 г. 25% потребляемой энергии на альтернативные, биовозобновляемые источники энергии, что, по прогнозам, позволит сократить к 2030 г. потребление нефти, как минимум, на 35%, или на 10 млн. баррелей в день, снизить тем самым на 80% эмиссию парниковых газов к 2050 г. и стать мировым лидером в борьбе с изменением климата.

Получаемая сегодня с помощью промышленной биотехнологии продукция находит применение практически во всех отраслях промышленности, обеспечивая им значительные преимущества в развитии. Однако в основном она предназначена для топливной промышленности с целью получения альтернативных видов топлив с улучшенными экологическими характеристиками.

На карте мира уже нашли свое место 56 строящихся пилотных и промышленных заводов по произ-

водству биотоплива (биоэтанола и биодизеля) из биомассы.

В то же время все большую роль в развитии биотопливной отрасли начинает играть нефтепереработка. Так, крупнейшая независимая нефтеперерабатывающая компания «Valero Energy» (США) заявила о покупке семи заводов по производству этанола компании «VeraSun». Это свидетельствует о переходе мировой биотопливной промышленности в стадию быстрорастущей отрасли, которая привлекает все больше внимания (и денежных средств) «традиционных» топливных потребителей, инвесторов и государств.

Т.е. происходит плавное слияние инновационной биоэкономики и традиционной нефтяной отрасли, поскольку исчерпаемость мировых запасов нефти и ужесточение экологических стандартов как на сами топлива, так и на продукты их горения в связи с уже необратимыми изменениями состояния окружающей среды ставят нефтепереработчиков перед изменением топливной стратегии в отношении моторных, в том числе дизельных, топлив [1].

Поступающие на топливный рынок новые виды биовозобновляемых топлив должны отвечать следующим основным условиям конкурентоспособности [2]:

- не вызывать значительного понижения мощности двигателя;
- не требовать от производителей двигателей осуществления дорогостоящих разработок;
- легко интегрироваться в имеющуюся структуру сбыта или смешиваться с нефтяными топливами;
- соответствовать перспективным требованиям к качеству топлив;
- образовывать при сгорании более экологически чистые продукты.

Сегодня усилия разработчиков биотоплив направлены в основном на производство биодизеля, представляющего собой моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительного или животного сырья путем взаимодействия их со спиртами (метод переэтерификации). По таким неограниченным преимуществам по сравнению с традиционным дизельным топливом, как высокое цетановое число и более экологически чистые продукты сгорания, биодизельное топливо вполне удовлетворяет двум из перечисленных выше условий. Но при этом для его производства требуются строительство дополнительных мощностей и разработка инфраструктур распределения,

что, конечно, сказывается на себестоимости конечного продукта и масштабах его внедрения [3, 4].

Поэтому следующим шагом в развитии рынка высококачественных биодизельных топлив является создание технологии их производства из оксигенированного биологического сырья, совместимой с существующей системой транспорта топлива и инфраструктурой нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) [5].

Новым подходом к решению поставленной задачи может стать разработка процесса гидроочистки смесового сырья на основе растительных масел и жиров и нефтяной дизельной фракции с использованием существующих инфраструктур НПЗ.

Сущность этого нового технологического процесса, так называемого процесса Green Diesel (Зеленый Дизель), заключается в том, что на установке гидроочистки в атмосфере водорода в диапазоне температур 300–500°C помимо традиционной очистки от серы происходит превращение триглицеридов растительных масел в линейные углеводороды, сходные с компонентами дизельной фракции. Водород в системе служит также для удаления кислорода из молекул триглицеридов посредством двух конкурирующих реакций: декарбоксилирования и гидродезоксигенирования. Степень конверсии сырья в каждой из реакций зависит от катализатора и условий процесса.

Степень превращения масла в процессе составляет 98% об.

Таблица 1

Показатели	Биодизель	Green-diesel
Плотность, кг/м ³	883	781
Содержание серы, млн ⁻¹	<10	<10
Теплота сгорания, МДж/кг	38	44
Изменение эмиссии оксидов азота, %	+10	От 0 до –10
Температура застывания, °С	–5	От –5 до –30
Пределы выкипания, °С	240–355	265–320
Цетановое число	50–55	80–90

при высокой селективности. Побочными продуктами являются небольшое количество нефти и минимальное количество остатка. В результате этого процесса в дизельном топливе уменьшается содержание серы, снижается его плотность, а цетановое число повышается. Кроме того, значительно снижается температура застывания топлива, которую можно регулировать изменением жесткости процесса. Процесс опробован с вовлечением широкого спектра растительных масел [6–11].

Основные физико-химические характеристики продуктов, получаемых методами переэтерификации растительных масел (биодизель) и гидроочистки смесового сырья (green-diesel), приведены в табл. 1.

Возможны два варианта реализации процесса:

- совместная переработка растительных масел и дизельного дистиллята на установке гидроочистки;
- строительство отдельной установки для каталитической гидрообработки растительных масел и жиров с последующим компаундированием их с гидроочищенной дизельной фракцией.

Второй вариант оправдан при значительном загрязнении растительного сырья фосфором, калием, натрием, кальцием, сокращающими срок службы катализаторов.

В соответствии с поставленной задачей в ИНХП АМЕА были начаты исследования процесса получения биодизельных топлив путем совместной гидроочистки дизельного дистиллята и масел, получаемых из произрастающих на территории Азербайджана культур. Исследования проводили с использованием подсолнечного, кукурузного, пальмового и хлопкового масел. Физико-химические характеристики этих масел приведены в табл. 2.

Исходный (до гидроочистки) дизельный дистиллят имел следующие физико-химические характеристики:

Плотность при 20°C,	кг/м ³	846,2
Фракционный состав, °С		
н.к.		200
10%		230
20%		245
30%		255
40%		265
50%		275
60%		285

Таблица 2

Масло	Иодное число, г I ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Плотность при 20°C, кг/м ³	Вязкость при 100°C, мм ² /с	Температура, °С		Показатель преломления
					вспышки	застывания	
Хлопковое	53,13	0,489	918,8	7,69	316	–18	1,4714
Подсолнечное	54,09	0,129	927,5	7,93	320	–16	1,4754
Кукурузное	56,75	4,09	922,7	6,84	306	–17	1,4728
Оливковое	50,77	0	914,3	8,43	285	–12	1,4700
Пальмовое	39,73	0,22	917,6	8,62	315	+15	1,4722

70%	295
80%	310
90%	330
96%	350
Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	68
Вязкость при 20°С, мм ² /с	4,64
Кислотность, мг КОН/100 мл	3,2
Иодное число, г I ₂ /100 г	6,2
Общее содержание серы, % мас.	0,10
Групповой углеводородный состав, % мас. ароматические+ +ненасыщенные	28,3
нафтеновые	27,5
парафиновые	44,2
Содержание фактических смолов, мг/100 мл	33
Цетановое число	41
<p>Процесс гидроочистки проводили на катализаторе АГКД-400 при заводском режиме: температуре 300–330°С, давлении 3–3,5 МПа. Ниже приведены характеристики этого катализатора:</p>	
Массовая доля компонентов катализатора (в расчете на прокаленный при 600°С катализатор), % мас., не менее	
оксид молибдена	10,5
оксид никеля	2,8
пентаоксид фосфора	3,0
Массовая доля оксида натрия (в пересчете на прокаленный при 600°С катализатор), % мас., не более	0,08
Насыпная плотность, кг/м ³	600–800
Диаметр гранул, мм	1,3–2
Индекс прочности, кг/мм, не менее	2
Массовая доля потерь при прокаливании при 600°С, не более	5
Активность в процессе гидроочистки вакуумного газойля при температуре 370°С, давлении 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч ⁻¹ :	

Таблица 3

Показатели	Гидроочищенный дизельный дистиллят		
	в чистом виде	с содержанием хлопкового нерафинированного масла	
		10%	20%
Плотность при 20 °С, кг/м ³	848	842,7	846,3
Фракционный состав, °С			
н.к.	158	100	138
10%	213	204	204
20%	235	234	235
30%	249	246	250
40%	260	263	268
50%	271	275	280
60%	282	284	291
70%	293	296	307
80%	308	311	333
90%	328	340	342
96%	346	360	354
Температура, °С			
вспышки (в закрытом тигле)	54	58	57
застывания	–13	–15	–12
Вязкость при 20°С, мм ² /с	5,02	5,36	5,43
Кислотность, мг КОН/100 мл	0,99	0,89	0,9
Иодное число, г I ₂ /100 г	0,72	0,62	0,55
Общее содержание серы, % мас.	0,0042	0,0021	0,0018
Групповой углеводородный состав, % мас.			
ароматические+ +ненасыщенные	28,2	20,6	17,2
нафтеновые	23,8	18,6	14,5
парафиновые	48,0	60,8	68,3
Молекулярная масса	—	216	221
Содержание фактических смол, мг/100 мл	40	30	31
Цетановое число	45	52	56

остаточная массовая доля серы в гидрогенизате, %, не более.....0,25

На этом этапе исследований в составе модельного сырья было использовано нерафинированное хлопковое масло. В табл. 3 приведены физико-химические характеристики дизельного дистиллята и его смесей с 10 и 20% хлопкового масла после гидроочистки в описанных выше условиях. Как видно, введение в состав дизельного дистиллята до 20% растительного масла благоприятно сказывается на качестве конечного продукта. В процессе гидроочистки такого сырья наблюдается увеличение содержания парафиновых углеводородов, цета-

новое число получаемого топлива повышается на 7–11 пунктов.

Таким образом, в результате исследований процесса гидроочистки прямогонной дизельной фракции с содержанием 10 и 20% хлопкового нерафинированного масла выявлена принципиальная возможность вовлечения этого растительного сырья в процесс получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками.

Исходя из полученных данных, для улучшения качества дизельных топлив и увеличения их ресурсов за счет сырья ненефтяного происхождения можно рекомендовать добавление в состав исходного нефтяного сырья 20% растительного масла.

Hydrotreating of mixed feedstock based on diesel fuel petroleum distillate with a different content of unrefined cottonseed oil was investigated. The important possibility of utilizing plant feedstock in production of diesel fuels of improved quality and simultaneously increasing their resources is demonstrated.

Key words: *biodiesel fuel, cottonseed oil, hydrotreating.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аблаев А.В.* — В кн.: Материалы 4-го Международного конгресса «Топливный биоэтанол-2009», Москва, 15 апреля 2009 г. — С.1–8.
2. *Мамедова Т.А., Рустамов М.И., Аббасов В.М. и др.* — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2008. — № 4. — С. 76.
3. *Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* — Российский химический журнал. — 2003. — Т. XLVII. — № 3. — С. 4–6.
4. *Рустамов М.И.* — Каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив. — 2006. — Т. 2. — С. 93.
5. *Holmgren J., Gosling C., Marinangell G.* — Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 1. — С. 78–82.
6. <http://www.uop.com/>
7. www.techbizindia.com/Article1.pdf.
8. eprints.qut.edu.au/archive/00001278/01/biofuel.pdf.
9. membership.acs.org/P/PETR/2005-Biorefineries/Presentation-05.pdf.
10. www.uta.edu/biology/grover/classnotes/5101/P.10-25.pdf.
11. www.uop.com/objects/UOPTechMoreNov2006.pdf.

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.

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Книга посвящена синтетическим смазочным маслам для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в создании и улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены проблемы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга представляет интерес для специалистов по производству, применению и реализации смазочных материалов, аспирантов и студентов нефтегазовых вузов, а также для широкого круга пользователей современной техники.

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

Р. Макейрас, Д. Д. Ривьеро, М.А. Канцела, С. Урреджолла, А. Санчес

Chemical Engineering Department, ETSEI,
University of Vigo (Vigo, Spain)

Разработка и моделирование процесса производства биодизеля из подсолнечного масла

Разработан непрерывный процесс производства биодизеля из подсолнечного масла в щелочной среде.

Найдены условия его проведения с учетом кинетики реакции переэтерификации.

Модель процесса может быть полезна для исследования его параметров, что позволит сэкономить ресурсы и время при строительстве и эксплуатации технологической установки данного процесса. Кроме того, этот процесс по сравнению с другими процессами производства биодизеля, подтвержденными возможностью их осуществления, может служить моделью для разработки нового процесса или совершенствования существующих.

Ключевые слова: биодизель, моделирование процесса, подсолнечное масло.

Необходимость снижения энергетической зависимости от горючих ископаемых, а также понимание проблемы изменения климата значительно повысили интерес к исследованиям и разработкам процессов производства топлив, например биодизеля, из возобновляемых ресурсов. По сравнению с нефтяным дизельным топливом биодизель как альтернативное топливо обеспечивает снижение выбросов монооксида углерода, твердых частиц и несгоревших углеводородов соответственно на 46,7, 66,7 и 45,2% [1]. Более того, данное топливо является биоразлагаемым и нетоксичным. Другое важное преимущество состоит в том, что диоксид углерода, образующийся при сгорании биодизеля, используется в процессе фотосинтеза, вследствие чего сводится к минимуму его воздействие на парниковый эффект [2, 3]. Кроме того, биодизель позволяет значительно снизить выбросы SO_x , а по данным [4], при хорошей воспламеняемости, т.е. высоком содержании метилолеата, характеризуется меньшими выбросами NO , углеводородов, $HCHO$, CH_3CHO , $HCOOH$ и меньшим на-

гарообразованием при сгорании, поскольку содержит оксигенаты при массовой концентрации кислорода 10%.

Исследования полного эксплуатационного цикла биодизеля показали [5], что эффект от использования этого топлива пропорционален эффекту, достигаемому при его смешении с нефтяным дизельным топливом. Суммарный выброс монооксида углерода за весь период эксплуатации 100%-ного биодизеля на 78,45% ниже, чем за аналогичный период эксплуатации нефтяного дизельного топлива, а при смешении последнего с 20% биодизеля он уменьшается на 15,66%. Использование 100%-ного биодизеля для автобусов с дизельным двигателем привело бы к снижению потребления нефти на 95%, а добавление к нефтяному топливу 20% биодизеля — к снижению ее потребления на 19%.

Наиболее распространенным способом получения биодизеля является каталитическая химическая реакция между растительным маслом и спиртом с образованием сложных эфиров жирных кислот (биодизеля) и глицерина. В качестве спиртов могут

использоваться первичные и вторичные спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, бутанол и амиловый спирт. Наиболее часто используются метанол и этанол, особенно метанол благодаря его низкой стоимости, физическим и химическим преимуществам [6]. Кроме того, избыток метанола обычно используют для смещения равновесия реакции вправо с целью достижения высокого выхода метиловых эфиров.

Реакции переэтерификации могут быть катализированы щелочами, кислотами или ферментами [7]. Для катализа промышленных процессов чаще используют щелочь. В этом случае процесс протекает с большей скоростью и проявляет меньшую коррозионную агрессивность. Однако применение такого процесса имеет ограничение: он чувствителен как к воде, так и к жирным кислотам. С одной стороны, жирные кислоты могут вступать в реакцию с щелочным катализатором с образованием мыла и воды. С другой стороны, присутствие воды может вызвать омыление эфира, при этом расходуется катализатор и снижается его эффективность [8]. Поэтому содержание воды долж-

но поддерживаться ниже 0,06% [9]. При высоком содержании в масле воды и жирной кислоты в свободном состоянии более подходящим катализатором реакции переэтерификации является кислота [10].

Цель данной работы — разработка модели непрерывного процесса получения биодизеля из очищенного масла с учетом кинетики реакции переэтерификации. Это попытка исследовать потенциальные альтернативы производства биодизеля, способствуя таким образом его внедрению.

Для оценки технологической осуществимости и получения материального и теплового балансов предложенного процесса было выполнено его комплексное моделирование. Метод моделирования широко используется для получения надежной информации о процессе благодаря его расширенным термодинамическим пакетам, обширным данным о компонентах и совершенным методам вычисления, хотя и дает некоторые ожидаемые различия с фактическими данными протекания процесса. При проведении моделирования использовали очищенное подсолнечное масло.

Первый шаг разработки модели процесса состоял главным образом в определении свойств химических компонентов, выборе термодинамической модели и основного оборудования, установлении входных параметров (расхода, температуры, давления, состава потоков) и определении производительности установки. База данных программного обеспечения содержала нужную информацию о метаноле, глицерине, гидроксиде натрия и воде. Подсолнечное масло представляло собой триглицерид линолевой кислоты ($C_{57}H_{98}O_6$). Соответственно метиловый эфир линолевой кислоты ($C_{19}H_{34}O_2$)

был принят как целевой продукт (биодизель), данные о свойствах которого также содержались в базе программного обеспечения. Свойства тех компонентов, которых не было в базе данных, — триглицеридов, диглицеридов, моноглицеридов и метиловых эфиров были найдены с использованием инструментов программного обеспечения.

После определения свойств химических компонентов были выбраны термодинамические модели. Из-за присутствия метанола и глицерина — очень полярных компонентов для предсказания коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе были выбраны модели NRTL и UNIQUAC [11].

Для создания поточной схемы процесса было выбрано оборудование — реакторы, ректификационные колонны, экстракторы, теплообменники, насосы и сепараторы. Затем определены условия процесса (температура и давление) для каждого вида оборудования, а также расход и состав потоков.

Многие исследователи [11, 12] принимают реактор как конверсионный, но в данной работе моделирование было проведено с учетом кинетической модели реакции переэтерификации [13]. Константа k скорости реакции была получена с использованием MATLAB на базе уравнения Аррениуса:

$$k = A e^{-E_A/RT},$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_A — энергия актива-

ции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Значения A и E_A приведены в **табл. 1**.

При наличии этой информации был смоделирован процесс и получены материальный и тепловой балансы, а также условия проведения процесса.

Процесс протекает по следующей схеме (см. **рисунок**): подсолнечное масло на первом этапе подвергается переэтерификации, а затем поступает на очистку. Очистка состоит из следующих стадий: отделения глицерина, нейтрализации катализатора, регенерации метанола дистилляцией и очистки метилового эфира дистилляцией. Процесс разработан таким образом, чтобы обеспечить максимальное извлечение метанола с получением продуктов высокого качества.

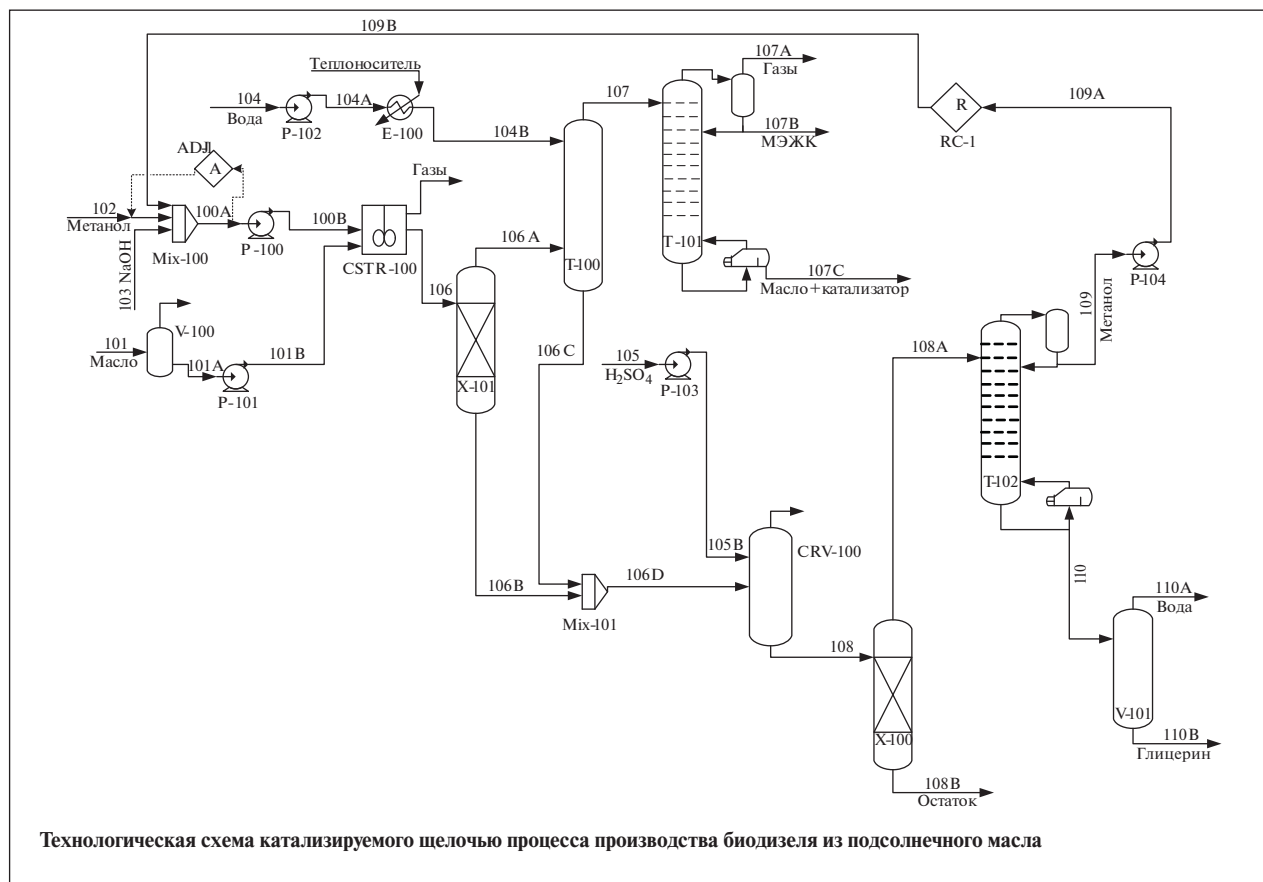
В **табл. 2** приведены параметры потоков сырья и продуктов для каждого варианта проведения процесса.

Подготовка сырья проводится следующим образом. В реактор поступает подсолнечное масло (поток 101), метанол (поток 102) и гидроксид натрия (поток 103). Подсолнечное масло перед подачей в реактор нагревается в резервуаре V-100 из нержавеющей стали (марка AISI 304). Свежий и рециркулирующий метанол (поток 109B) и гидроксид натрия смешиваются перед подачей в реактор (CSTR-100). Смеситель изготовлен из нержавеющей стали, поскольку она коррозионноустойчива к некоторым соединениям,

Таблица 1

Реакция	A	E_A , Дж/моль	r^2
ТГ → ДГ	$3,4 \cdot 10^{12}$	31656,2	0,9889
ДГ → ТГ	$9,8 \cdot 10^{12}$	31014,3	0,9817
ДГ → МГ	$2,1 \cdot 10^{17}$	41557,8	0,9556
МГ → ДГ	$1,2 \cdot 10^{17}$	41107,2	0,9053
ДГ → ГЛ	$5,4 \cdot 10^2$	5955,5	0,9608

Обозначения: ТГ, ДГ, МГ — соответственно три-, ди- и моноглицерид; ГЛ — глицерин.



которые образуются в процессе реакции.

Реакция переэтерификации проводится в реакторе CSTR-100 непрерывного смешения при температуре 55°C и давлении 405,3 кПа, мольном отношении метанол:масло, равном 6:1, и подаче 1,5% гидроксида натрия (на масло). При моделировании процесса было отмечено, что 95,7% масла превращается в метиловый эфир жирной кислоты (МЭЖК) и глицерин в качестве побочного продукта. Поток 106 из реактора направляется в гравитационный сепаратор X-101.

Для отделения МЭЖК от глицерина, метанола и катализатора в работе [15] предложено использовать гравитационный сепаратор. Но в данной модели полное разделение с помощью этого сепаратора не может быть достигнуто. Поэтому разделение проводится в две стадии: за гравитационным сепаратором следует

колонна T-100 водной промывки с четырьмя теоретическими тарелками, наполненная кольцами Рашига. В этой колонне отделяется 83% метанола из потока 106A. В сепараторе X-101 отделяется большая часть глицерина, а в промывной колонне при подаче 50 кг/ч воды — МЭЖК (поток 107). Весь глицерин остается в нижних погонах 106B и 106C, которые смешиваются для нейтрализации в реакторе CRV-100.

Очистка МЭЖК для получения конечного продукта — биодизеля, соответствующего требованиям EN14214, проводится дистилляцией в колонне T-101, имеющей восемь теоретических тарелок, при кратности орошения, равной 1. Для обеспечения легкого отделения МЭЖК от воды и метанола в верхнем погоне использован парциальный конденсатор. Вода и метанол отделяются в паровой фазе (поток 107A), а биодизель (поток 107B)

98,69%-ной чистоты получается в жидкой фазе. Непревращенное масло и небольшие количества катализатора выводятся снизу колонны (поток 107C).

Для нейтрализации катализатора поток 106D направляется в реактор CRV-100 нейтрализации для удаления гидроксида натрия путем добавления серной кислоты (100%-ной чистоты). Образующийся сульфат натрия отделяется в сепараторе X-100. После отделения катализатора поток 108A поступает в колонну T-102 для отделения метанола и других компонентов, имеющую восемь теоретических тарелок и кратность орошения 2.

Поток 109 — дистиллят метанола, содержащий 97% суммарного метанола потока 106, смешивается со свежим метанолом (поток 102) и затем направляется обратно в реактор. Нижний погон 110 направляется на однократное испарение в V-101.

Таблица 2

Показатели	Потоки (см. рисунок)											
	сырья					продуктов						
	101	102	103	104	105	106	107A	107B	107C	108B	110A	110B
Температура, °C	10	10	10	10	10	55	198,1	198,1	331,4	20	110	110
Давление, кПа	101,32	101,32	101,32	101,32	101,32	405,30	20,26	20,26	30,4	405,3	30,4	30,4
Расход												
кмоль/ч	0,60	1,76	0,198	2,78	0,102	4,48	0,12	1,71	0,023	2,12	0,78	0,7
кг/ч	527,63	56,3	7,91	50	10	652,71	3,99	503	14,14	62,28	14,11	54,76
м³/ч (при нормальных условиях)	0,566	0,071	0,004	0,050	0,005	0,719	0,005	0,565	0,015	0,055	0,014	0,044
Массовая доля компонентов												
триглицеридов	1	0	0	0	0	0,0288	0,0006	0,0062	0,8421	0,0603	0	0
диглицеридов	0	0	0	0	0	0,0038	0,0010	0,0039	0,0033	0,0080	0	0
моноглицеридов	0	0	0	0	0	0,0024	0,0013	0,0025	0,00006	0,0051	0	0
метилового эфира	0	0	0	0	0	0,7775	0,3467	0,9869	0,1466	0,1222	0	0
метанола	0	1	0	0	0	0,0930	0,3385	0,0003	0	0	0,0004	0,000002
глицерина	0	0	0	0	0	0,0804	0	0	0	0	0,001	0,9587
серной кислоты	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0,0070	0	0
воды	0	0	0	1	0	0,0019	0,3118	0,0002	0	0,5750	0,9986	0,0413
едкого натра	0	0	1	0	0	0,0121	0	0,000004	0,0080	0	0	0
сульфата натрия	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2223	0	0

Очистка глицерина проводится с использованием однократного испарения. На этом этапе от глицерина отделяется вода. Кубовый продукт — глицерин 95,9%-ной чистоты получается

как побочный продукт высокого качества.

Разработанный и смоделированный в результате данного исследования процесс с технической точки зрения может быть

реализован для производства из подсолнечного масла биодизеля высокого качества и побочного продукта — глицерина при приемлемых технологических условиях.

A continuous process was developed for production of biodiesel from sunflower oil in basic medium. The conditions of conducting the process were found with consideration of the kinetics of the esterification reaction. The model of the process can be useful for investigating its parameters, which will allow saving resources and time in constructing and operating the process unit for this process. In addition, this process, in comparison to other biodiesel production processes with confirmed ability to run them, can serve as a model for developing new or improving existing processes.

Key words: *biodiesel, process modeling, sunflower oil.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schumacher L.G., Marshall W., Krahk J. et al. — Trans. ASAE. — 2001. — V. 44. — P. 1465–1468.
2. Korbitz W. — Renewable Energy. — 1999. — V. 16. — P. 1078–1083.
3. Agarwal A.K., Das L.M. — J. Eng. Gas Turbines Power. — 2001. — V. 123 — P. 440–447.
4. Yamane K., Ueta A., Shimamoto Y. — In.: Proc. 5th Int. Symp. on Diagnostics and Modelling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001). Nagoya, 2001. — P. 402–409.
5. Sheehan J., Camobreco V., Duffield J. et al. — An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles. Report of National Renewable Energy Laboratory (NREL) and US-Department of Energy (DOE). Task No. BF886002, 1998.
6. Fukuda H., Kondo A., Noda H. — J. Biosci Bioeng. — 2001. — V. 92. — P. 405–416.
7. Bunyakiat K., Makmee S., Sawangkeaw R. et al. — Energy Fuels. — 2006. — V. 20. — P. 812–817.
8. Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P. — Resour. Conserv. Recycl. — 2007. — V. 50. — P. 442–458.
9. Ma F., Clements L.D., Hanna M.A. — Trans ASAE. — 1998. — V. 41. — P. 1261–1264.
10. Meher L.C., Sagar D., Vidya Y. et al. — Renewable Sustainable Energy Rev. — 2006. — V. 10. — P. 248–268.
11. Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D. et al. — Bioresour. Technol. — 2003. — V. 89. — P. 1–16.
12. West A.H., Porasac D., Ellis N. — Ibid. — 2008. — V. 99. — P. 6587–6601.
13. Vicente G., Martinez M., Aracil J. et al. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2005. — V. 44. — P. 5447–5454.
14. Davis J.R. — In.: ASM International, Materials Park, OH (Chapters 2–5), 2000.
15. Krawczyk T. Biodiesel. Inform. — 1996. — V. 7. — P. 801–822.

М.В. Бузаева, В.Т. Письменко, Е.С. Климов
Ульяновский государственный технический университет

Разложение смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием модифицированной опоки

Методом спектрофотометрии исследованы возможность модификации опоки олеиновой кислотой и адсорбционная способность полученного материала по отношению к отработанным смазочно-охлаждающим жидкостям. Определены оптимальная концентрация кислоты и доза сорбента. Предложена технология разложения и утилизации смазочно-охлаждающих жидкостей.

Ключевые слова: опока, оптическая плотность, модификация, адсорбция, нефтепродукты, смазочно-охлаждающая жидкость, технология.

Обработка металлов на машиностроительных и металлургических производствах в большинстве случаев невозможна без применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), способствующих существенному увеличению стойкости инструмента, повышению производительности и качества обработки [1]. Однако в процессе работы СОЖ загрязняются продуктами разложения, инородными маслами, соединениями металлов и подвергаются биопоражению [1]. Поэтому отработанные СОЖ и продукты их переработки остаются одними из основных источников загрязнения окружающей среды.

Выбор способа обезвреживания СОЖ определяется в первую очередь химическими свойствами ее компонентов. Одним из приоритетных способов очистки нефтесодержащих сточных вод является очистка с помощью природных сорбентов, преимущества которых определяются их доступностью, большой сорбционной емкостью, возможностью регенерации с восстановлением исходных свойств. Практика применения сорбентов показывает, что сорбционная обработка

целесообразна как локальная операция после механических и других видов очистки [2].

Цель данной работы — исследование возможности разложения отработанной СОЖ с использованием опоки, модифицированной олеиновой кислотой. Выбор этой кислоты обусловлен повышением степени адсорбции жирных кислот на твердых сорбентах с увеличением в их молекуле длины углеродной цепи.

Для модифицирования опоки олеиновой кислотой навеску опоки смешивали с эмульсией олеиновой кислоты в воде таким образом, чтобы содержание олеиновой кислоты в полученном сорбенте составляло от 2 до 20 % мас. После перемешивания сорбент подвергали термообработке при температуре 100 °С в течение 1,5 ч до полного удаления воды.

Для экспериментов была взята СОЖ марки «Автокад». Отработанную СОЖ (10 мл) смешивали с рассчитанной навеской сорбента для получения фиксированной дозы $D_{\text{сорб}}$ (г/мл) сорбента — соотношения твердой фазы (сорбента, г) и жидкости (СОЖ, мл). Смесь перемешивали в течение 30 мин и отфильтровывали. Отбирали 1 мл фильтрата, разбав-

ляли дистиллированной водой в соотношении 1:100 для измерения оптической плотности.

Оптическую плотность полученного раствора определяли спектрофотометрическим методом (КФК-2МП, $\lambda = 540$ нм, кювета 50 мм, эталон сравнения — дистиллированная вода). Анализ нефтепродуктов в водной фазе после разложения проводили согласно методике ПНД Ф 14.1:2.5–95 на анализаторе АН-2.

Для установления оптимальных параметров модифицирования опоки олеиновой кислотой была исследована зависимость оптической плотности фильтрата, полученного после разложения СОЖ, от концентрации кислоты при фиксированных дозах сорбента $D_{\text{сорб}} = 0,1–0,6$ г/мл. Измерения оптической плотности проводили при различной температуре, поскольку с уменьшением температуры степень адсорбции должна увеличиваться.

Результаты измерений при $D_{\text{сорб}} = 0,3$ г/мл приведены в **таблице**. Их анализ показывает, что оптимальная концентрация олеиновой кислоты в опоке, при которой значения оптической плотности минимальны, составляет 20 %. Значительное уменьшение

Концентрация кислоты в опоке, % мас.	Оптическая плотность фильтрата при температуре, °С		
	20	10	5
2	0,468	0,370	0,316
4	0,341	0,280	0,227
8	0,222	0,168	0,110
15	0,145	0,092	0,042
20	0,095	0,055	0,015

оптической плотности фильтрата при понижении температуры от 20 до 5°С необходимо учитывать в реальных производственных условиях разложения СОЖ.

Оптимальную дозу сорбента при концентрации в нем олеиновой кислоты 20 % определяли по изменению оптической плотности фильтрата (рис. 1). Для сравнения на рис. 1 приведена кривая, полученная для немодифицированной опоки.

Согласно полученной зависимости оптической плотности от дозы сорбента, процесс разложения СОЖ и очистка от нефтепродуктов происходят эффективнее с использованием модифицированной опоки при $D_{\text{сорб}} = 0,4 \text{ г/мл}$. Однако в этом случае расход сорбента большой. Для практических целей более приемлемо значение $D_{\text{сорб}} = 0,3 \text{ г/мл}$.

Значение оптической плотности фильтрата является отражением концентрации нефтепродуктов в очищенной с помощью

сорбента воде. Экспериментально определено, что при исходной концентрации нефтепродуктов в отработанной СОЖ, равной 9600 мг/л, концентрация нефтепродуктов в воде на выходе составляет: при немодифицированной опоке — 33,2 мг/л; при модифицированной 8, 15 и 20% олеиновой кислоты — соответственно 1,8; 1,2 и 0,5 мг/л.

На основании полученных результатов нами разработана технология разложения и утилизации отработанных СОЖ с использованием 0,3 мг/л опоки, модифицированной 20 % олеиновой кислоты (рис. 2).

Очищенная от механических примесей отработанная СОЖ поступает в накопительную емкость 1, откуда подается в реактор, снабженный механической мешалкой. В реакторе СОЖ в течение 2 ч перемешивается с дозированным количеством модифицированной опоки. По окончании перемешивания су-

спензия перекачивается в отстойник. Отстоявшееся масло подается на фильтр 4 для отделения примесей сорбента и далее в накопительную емкость 5, откуда сливается и направляется на установку регенерации масла [3]. Нижний слой из отстойника 3 подается на пресс-фильтр 6 для отделения твердой опоки от фильтрата. Фильтрат поступает на фильтр-адсорбер 7 с модифицированной опокой для доочистки от нефтепродуктов. В случае необходимости доочистка может проводиться далее с использованием адсорбера 8. По истечении срока работы адсорбент направляется на регенерацию [4]. Отработанный сорбент после термообработки при 800°С отправляется на захоронение. Очищенная вода сбрасывается в городской коллектор или используется для технических нужд.

При использовании одного адсорбера концентрация нефтепродуктов в сточной воде составляет 1,6–1,8 мг/л. Ступенчатая доочистка с использованием второго адсорбера позволяет получить на выходе воду с концентрацией нефтепродуктов 0,4–0,6 мг/л.

Разработанная технология разложения и утилизации СОЖ прошла производственные испытания на предприятии ООО НПП

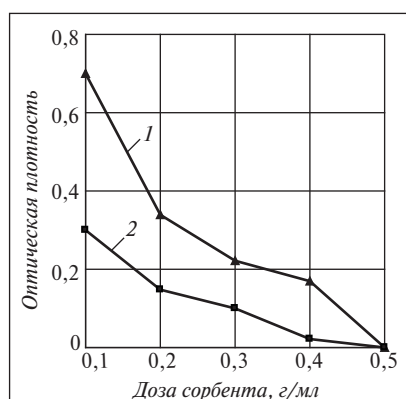


Рис. 1. Зависимость оптической плотности фильтрата от дозы сорбента:
1 — немодифицированная опока;
2 — модифицированная опока

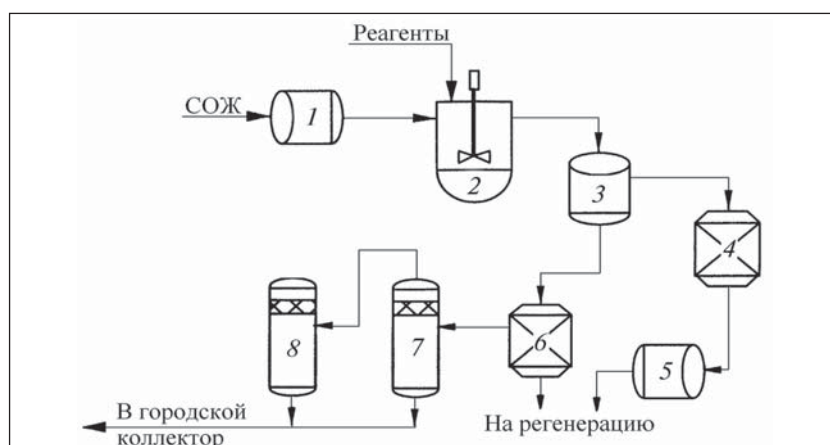


Рис. 2. Технологическая схема разложения и утилизации СОЖ с использованием модифицированной опоки:
1, 5 — накопительные емкости; 2 — реактор; 3 — отстойник; 4 — фильтр; 6 — пресс-фильтр; 7, 8 — адсорберы

«Экопрогресс» (г. Ульяновск) и дала положительные результаты.

Таким образом, модифицированный олеиновой кислотой природный сорбент — опока может

быть применен для разложения и утилизации СОЖ. Отработанный сорбент экологически безопасен.

The modification of silica clay by oleic acid and the adsorption ability of the received material in relation to the fulfilled oil-cooling liquids are studies by the spectrophotometry method. Optimum concentration of acid and a sorbent dose is defined. The technology of decomposition and recycling of oil-cooling liquids is offered.

Key words: *silica clay, optical density, modification, adsorption, oil product, oil-cooling liquid, technology.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булыжев Е.М., Худобин Л.В. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. — М.: Машиностроение, 2004. — 352 с.
2. Дистанов У. Г., Михайлов А.С., Конохова Т.П. Природные сорбенты СССР. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
3. Пат. №2271384 (РФ).
4. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. — М.: Химия, 1986. — 556 с.

Вниманию специалистов!

Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский

ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В книге приведены сведения о параметрах процесса висбрекинга, химизме, влиянии качества сырья на его результаты. Даны современные представления о строении нефтяного сырья. Рассмотрены применяемые в промышленности способы повышения эффективности процесса, варианты технологических схем, рекомендации по расчету материального баланса.

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

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.

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.

Б.З.Соляр, Л.Ш.Глазов, Е.А. Климцева,
И.М. Либерзон, М.В. Мнёв, Н.Г. Годжаев

ООО «Автотехпроект»

Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: технология и аппаратурное оформление

Описан новый отечественный процесс каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов, который по своим технико-экономическим показателям соответствует лучшим зарубежным аналогам. Этот процесс отличается от традиционного более жесткими условиями крекинга сырья, повышенным содержанием добавки ZSM-5 в равновесном катализаторе, проведением повторного крекинга легкого бензина в дополнительном прямоточном реакторе.

Ключевые слова: каталитический крекинг, реакторный блок, прямоточный реактор, сырьевые форсунки, сепаратор, отпарная секция реактора, циклоны, псевдооживленный слой, трубчатый воздухораспределитель, катализатор крекинга, цеолит ZSM-5, пропилен, бутилены.

При разработке технологии и аппаратурного оформления процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов использованы результаты экспериментальных исследований на микропилотной установке [1], опыт проектирования современных систем каталитического крекинга с традиционной технологией [2, 3] и реконструкции девяти действующих установок различных типов (Г-43-107, КТ-1, 1А/1М, ГК-3 и др.) [4–7]. Отличительными чертами этого процесса являются проведение его при высоких значениях температуры и кратности циркуляции катализатора, повышенное содержание каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 в равновесном катализаторе, повторный крекинг легкого бензина в дополнительном прямоточном реакторе при более жестких условиях, чем при крекинге свежего сырья.

В новом процессе предусмотрены следующие основные узлы технологического и аппаратурного оформления реакторного блока, большая часть из которых надежно отработана на промыш-

ленных установках каталитического крекинга:

- основной прямоточный реактор, включающий участок ускорения регенерированного катализатора, узел ввода сырья с высокоэффективными распылительными форсунками [8] и участок контактирования сырья с катализатором в восходящем потоке;

- дополнительный прямоточный реактор крекинга рециркулирующего легкого бензина в восходящем потоке регенерированного катализатора при жестком режиме, обеспечивающем расщепление низкомолекулярных углеводородов;

- центробежно-инерционные сепараторы [9] на конце основного и дополнительного прямоточных реакторов, обеспечивающие быстрое отделение продуктов крекинга сырья и легкого бензина от отработанного катализатора;

- высокоэффективные одноступенчатые циклоны реактора, непосредственно соединенные с центробежно-инерционными сепараторами;

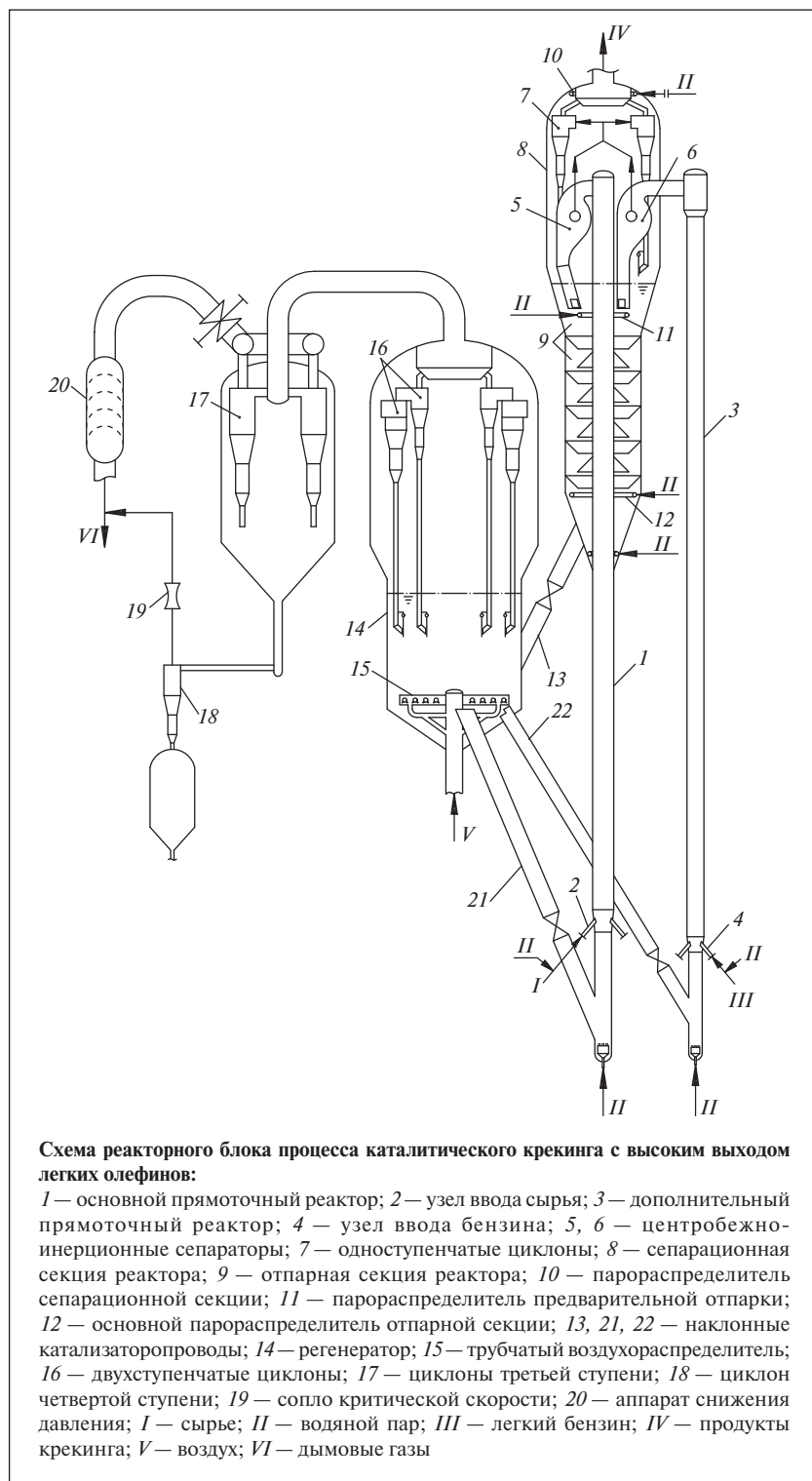
- двухстадийная отпарка отработанного катализатора, обе-

спечивающая в условиях его повышенного удельного расхода глубокую десорбцию увлеченных углеводородов;

- эксплуатируемый при повышенной линейной скорости газа в турбулентном режиме высокоэффективный регенератор, в котором размещены трубчатый воздухораспределитель усовершенствованной конструкции и двухступенчатые циклоны;

- аппарат тонкой пылеочистки дымовых газов регенерации с высокоэффективными циклонами третьей ступени.

Принципиальное устройство реакторного блока каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов показано на рисунке. Каталитический крекинг сырья (вакуумного газойля) осуществляется в основном прямоточном реакторе 1. В его нижнюю часть поступает регенерированный катализатор, который при помощи водяного пара транспортируется в узел 2 ввода сырья, где смешивается с вакуумным газойлем, подаваемым через радиальные распылительные форсунки, число которых в зависимости от производительности установки



может быть от 4 до 8. Форсунки размещаются равномерно по периметру прямоточного реактора с углом наклона 30–40° к его вертикальной оси.

Форсунка включает в качестве основных элементов камеру

предварительного диспергирования сырья и модифицированное сопло Вентури с щелевым распылительным наконечником. В камере осуществляется как диспергирование сырья путем дробления жидкой струи под

воздействием высокоскоростных струй водяного пара, так и однородное перемешивание жидкой и паровой фаз. Дополнительное диспергирование сырья выполняется в модифицированном сопле Вентури. Окончательное распыление сырья в поток катализатора осуществляется через щелевой наконечник, формирующий плоскую веерообразную струю.

Распределение скоростей потоков сырья и водяного пара по конструктивным элементам форсунок выбирается так, чтобы при умеренном перепаде давления на форсунках обеспечивалась максимальная скорость в тех их элементах, которые характеризуются наибольшей эффективностью расходования кинетической энергии паровой фазы при диспергировании сырья. При применении этих форсунок обеспечиваются образование очень мелких капель сырья размером менее 100 мкм и их равномерное распределение по поперечному сечению прямоточного реактора, что способствует практически мгновенному испарению таких капель при контактировании с горячими частицами катализатора.

После испарения сырья линейная скорость паров в прямоточном реакторе резко увеличивается и их контактирование с катализатором продолжается в восходящем разбавленном потоке при режиме, близком к идеальному вытеснению. Минимизация обратного перемешивания фаз в прямоточном реакторе способствует предупреждению вторичных реакций переноса водорода, приводящих к насыщению линейных и слаборазветвленных олефинов бензиновой фракции. Сохранение последних обеспечивает повышение выхода легких олефинов благодаря их селективному расщеплению на поверхности цеолита ZSM-5. Температура на выходе из прямоточного реактора (температура крекинга) вы-

бирается в диапазоне 540–600°C в зависимости от свойств сырья, требований к структуре выхода и качеству получаемых продуктов.

Повторный крекинг рециркулирующего легкого бензина проводится в дополнительном прямоточном реакторе 3 (см. рисунок), в нижней части которого регенерированный катализатор ускоряется водяным паром и подается в узел 4 ввода бензина. Выбор пределов выкипания легкого бензина обусловлен целесообразностью минимизации содержания в нем непревращаемой ароматики и максимального повышения содержания олефинов. Для обеспечения высокой конверсии низкомолекулярных углеводородов, отличающихся слабой реакционной способностью, процесс в дополнительном прямоточном реакторе осуществляется при жестких режимных условиях: температуре 600–650°C, кратности циркуляции катализатора 25–30.

На выходе из основного и дополнительного прямоточных реакторов продукты крекинга сырья и легкого бензина отделяются от отработанного катализатора в центробежно-инерционных сепараторах 5 и 6, предназначенных для быстрого прекращения вторичных каталитических реакций, снижающих селективность образования легких олефинов. Каждый сепаратор представляет собой компактное устройство, в котором разделение катализатора и паров происходит в результате совокупного действия центробежной и инерционной сил. По эффективности сепарации, равной 96–98%, это устройство приближается к циклону грубого разделения, но отличается от последнего более коротким временем пребывания в нем паров (0,2–0,3 с против 1,0–1,5 с в циклоне).

После отделения от отработанного катализатора продукты

крекинга сырья и легкого бензина направляются по газывыводным трубам сепараторов непосредственно на вход одноступенчатых циклонов 7 реактора. Благодаря этому обеспечивается короткое время пребывания паров в сепарационной секции 8 реактора, что позволяет минимизировать нежелательные реакции термического крекинга углеводородов с образованием сухого газа и олефинов. Уловленный в сепараторах отработанный катализатор поступает по их пылевозвратным стоякам в псевдооживленный слой отпарной секции 9 реактора.

В одноступенчатых циклонах реактора осуществляется тонкая очистка продуктов крекинга с эффективностью более 99,995%, что обеспечивает низкое содержание катализатора в остатке, отбираемом снизу ректификационной колонны, — менее 0,10% мас. Высокие эффективность и эрозионная стойкость циклонов реактора обуславливаются правильным выбором их геометрических параметров — отношения длины к диаметру корпуса, отношения площади поперечного сечения корпуса к площади входного патрубка.

Пылевозвратные стояки циклонов реактора оборудованы затворными клапанами усовершенствованной конструкции. Подвеска затворной плиты обеспечивает ее плотное прилегание к кромкам выводного патрубка. Более прочная конструкция ограничительной рамы способна выдерживать значительные циклические нагрузки при повышенной температуре. Для предупреждения отложения кокса на внутренней поверхности верхнего днища реактора сверху сепарационной секции предусмотрен кольцевой парораспределитель 10, обеспечивающий исключение застойных зон путем продувки их водяным паром.

Отпарка отработанного катализатора проводится с применением двухстадийной технологии, обеспечивающей как эффективную десорбцию увлеченных углеводородов, так и предупреждение их дальнейшего разложения с образованием сухого газа и кокса. На первой стадии отпарки осуществляется быстрое удаление углеводородов, находящихся в пространстве между частицами катализатора, путем локальной подачи водяного пара через кольцевой парораспределитель 11 предварительной отпарки непосредственно под выводным отверстием пылевозвратных стояков центробежно-инерционных сепараторов. На второй стадии отпарки осуществляется глубокое удаление адсорбированных углеводородов в нижней части отпарной секции, оборудованной конусными каскадными элементами, конструкция которых обеспечивает эффективное перекрестное контактирование водяного пара и катализатора. Водяной пар в эту зону подается через основной кольцевой парораспределитель 12. Применение технологии двухстадийной отпарки обеспечивает низкое (не более 6% мас.) содержание водорода в коксе, даже в условиях повышенного удельного расхода отработанного катализатора.

После отпарки отработанный катализатор поступает по наклонному катализаторопроводу 13, оборудованному автоматизированной шиберной задвижкой, в псевдооживленный слой регенератора 14, где осуществляется выжиг кокса с его поверхности до содержания менее 0,05% мас. в турбулентном режиме при высоких линейной скорости газа (около 1 м/с) и температуре (680–730°C). Воздух на регенерацию подается через трубчатый воздухораспределитель 15, состоящий из центральной вертикальной коллекторной трубы, четырех го-

ризонтовых раздаточных труб, на которых крепятся распределительные трубы. Последние оснащены ориентированными вниз под углом 45° ниппелями с каналом переменного сечения. Короткий входной участок канала (диафрагма) обеспечивает требуемое для равномерного распределения воздуха газодинамическое сопротивление воздухораспределителя, а удлиненный выводной участок канала большего диаметра – полное расширение струи воздуха и, как следствие, исключение эрозионного износа ниппеля.

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

Дымовые газы регенерации подвергаются очистке от увлеченного катализатора во внутренней системе двухступенчатых циклонов 16. Циклоны первой ступени являются высокопроизводительными, циклоны второй ступени – высокоэффективными. Пылевозвратные стойки циклонов обеих ступеней оборудуются усовершенствованными затворными клапанами. Благодаря наличию затворного клапана на первой ступени циклонов повышается надежность и устойчивость работы системы пылеулавливания регенератора при пуске и аварийных ситуациях. Эффективность пылеулавливания двухступенчатых циклонов превышает 99,997%. Усовершенствованная конструкция подвески циклонов на вращающихся тягах обеспечивает

компенсацию температурного расширения узлов циклонной системы как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях.

После регенератора дымовые газы проходят дополнительную тонкую очистку от катализаторной пыли в высокоэффективных циклонах 17 третьей ступени, установленных в отдельной стоящей компактной камере. Для повышения эффективности работы этих циклонов снизу камеры отводится небольшая часть газа через циклон 18 четвертой ступени и сопло 19 критической скорости. Комплексная пылеочистка дымовых газов регенерации позволяет сократить концентрацию пыли до менее чем 80 мг/м³.

После пылеочистки дымовые газы направляются в котел-утилизатор на рекуперацию тепла, предварительно минуя автоматизированную двухшиберную задвижку и аппарат 20 снижения давления газов от рабочего до близкого к атмосферному. Регенерированный катализатор по наклонным катализаторопроводам 21 и 22, оборудованным автоматизированными шиберными задвижками, поступает вниз основного и дополнительного прямоточных реакторов.

Для футеровки внутренней поверхности реактора, регенератора, наружных участков прямоточного реактора и катализаторопроводов предусмотрено использование современной технологии однослойного покрытия эрозионно-стойким бетоном толщиной 100–150 мм. Эта технология обеспечивает высокую надежность футеровочного покрытия при

сравнительно низких капитальных затратах.

Новый процесс каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов обеспечивает эффективную переработку как прямогонного, так и гидроочищенного вакуумного газойля с возможностью гибкого варьирования режима эксплуатации в зависимости от конъюнктуры рынка, обуславливающей требования к структуре выхода и качеству получаемых продуктов. В нем предусмотрено применение современных мелкодисперсных катализаторов крекинга обычного типа, предпочтительно способных минимизировать реакции переноса водорода, и уже освоенных в промышленности каталитических добавок с высоким содержанием цеолита ZSM-5. Рекомендуемое содержание каталитической добавки в равновесном катализаторе – 8–10% мас. Удельный расход водяного пара на распыление сырья и отпарку отработанного катализатора, давление в аппаратах реакторного блока соответствуют принимаемым при традиционной технологии каталитического крекинга.

В таблице приведена структура выхода продуктов крекинга при переработке гидроочищенного вакуумного газойля западносибирской нефти, имеющего температуру конца кипения 530°C, плотность при 20°C 885 кг/м³, содержание серы 0,06% мас. Выход целевых продуктов процесса – пропилен и бутиленов достигает соответственно 17,2 и 11,4% мас. при сравнительно низком выходе сухого газа (7%

Продукты	Выход, % мас.	Продукты	Выход, % мас.
Сухой газ	7	Бутан-бутиленовая фракция (ББФ):	20,4
Пропан-пропиленовая фракция (ППФ):	22,2	бутаны	9
		бутилены	11,4
пропан	5	Бензин C ₅ -210°C	28,4
пропилен	17,2	Остаток + кокс	22

мас.). Селективность образования пропилена и бутиленов — их доля в ППФ и ББФ составляет соответственно 0,78 и 0,56. Выход бензина равен 28,4% мас. при расчетном содержании в нем ароматических углеводородов 51,8% мас. Бензин такого качества может служить сырьем для извлечения моноциклических

ароматических углеводородов.

По выходу целевых продуктов — легких олефинов разработанный процесс не уступает зарубежным аналогичной направленности, таким как DCC («Shaw ECG», «Axens»), MAXOFIN («KBR»), PETROFCC («UOP») и др. (при условии переработки сырья одинакового качества). Выход про-

пилена может быть повышен до 20–24% мас. в случае переработки сырья с более высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов, например непревращенного остатка гидрокрекинга плотностью при 20°C 840–865 кг/м³. При переработке прямогонного сырья выход пропилена снижается до 15–15,5% мас.

A new domestic catalytic cracking process with high light olefins yield and cost/performance ratio, corresponding with the best foreign analogs was presented. The process involved is distinct from the conventional catalytic cracking by more severe cracking conditions, high ZSM-5 additive concentration in equilibrium catalyst and a repetitive light naphtha cracking realization in an additional once-through reactor.

Key words: *catalytic cracking, reaction section, once-through reactor, feed injectors, separator, reactor desorber, cyclones, fluidized bed, tubular air distributor, cracking catalyst, zeolite ZSM-5, propylene, bytenes.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Миёв М.В. и др. — ХТТМ. — 2010. — № 2. — С. 25–30.
2. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2003. — № 1. — С. 9–11.
3. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А. и др. — Переработка нефти и газа. — 2008. — № 3. — С. 3–6.
4. Ёлишин А.И., Соляр Б.З., Глазов Л.Ш. и др. — ХТТМ. — 2004. — № 4. — С. 15–17.
5. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — ХТТМ. — 2005. — № 1. — С. 25–28.
6. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А. и др. — Химическая техника. — 2008. — № 4. — С. 4–9.
7. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 2. — С. 10–11.
8. Пат. 2078115 (Россия).
9. Пат. 2115460 (Россия).

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

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

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

З. Адзамич, К. Сертич-Бионда, Т. Адзамич, С. Бесич

INA d.d. (Industrija nafte) — Государственная нефтекомпания Хорватии, Факультет химического машиностроения и технологии (Университет Загреб)

Повышение чистоты водородсодержащего газа каталитического риформинга методом физической абсорбции

На базе современных промышленных технологий на НПЗ г. Риека было разработано новое решение для получения водорода высокой чистоты. Данное решение позволяет быстро и недорого расширить возможности процесса каталитического риформинга, а в результате повысить эффективность работы всего НПЗ без существенных капитальных затрат. Оно может быть реализовано на любом НПЗ, имеющем аналогичные проблемы с недостатком водорода или капитальных средств для строительства новой установки газоразделения или производства водорода.

Ключевые слова: каталитический риформинг, очистка водорода, абсорбция.

На НПЗ г. Риека процесс каталитического риформинга является единственным источником водорода для гидропроцессов. Чистота получаемого водорода в зависимости от параметров процесса с периодической регенерацией катализатора и состояния последнего находится в пределах 68–75% об. Поскольку она является определяющим параметром для таких вторичных процессов, как гидроочистка и гидрокрекинг, на заводе проводились исследования с целью поиска более эффективных способов обогащения водородсодержащего газа (ВСГ). В нефтезаводской практике уже много лет существует процесс получения водорода из нефтяных фракций или природного газа. Тем не менее строительство установок для этого процесса требует значительных капитальных затрат и времени.

В связи с ужесточением экологических требований компания INA d.d. (Хорватия) приняла решение инвестировать строительство на НПЗ г. Риека новой установки гидроочистки тяжелых нефтяных фракций, которая для более гибкого функционирования

НПЗ спроектирована для работы в двух режимах: гидроочистки (ГО) и мягкого гидрокрекинга (МГК) [1].

Режим ГО предназначен для переработки легкого газойля с установки атмосферной перегонки нефти и легкого газойля каталитического крекинга с получением основного компонента товарных дизельных топлив [2,3]. Режим МГК разработан для гидрообработки сырья, состоящего из легкого и тяжелого вакуумных газойлей, с получением гидроочищенного бензина и газойля, а также остатка — сырья установки каталитического крекинга. Эти режимы позволяют оптимизировать производство светлых нефтепродуктов, а также работу установки каталитического крекинга благодаря снижению содержания серы в сырье [4, 5].

ВСГ (73–75% об. Н₂) подается на установку ГО/МГК с установки каталитического риформинга. Однако на установке ГО/МГК вскоре после ее пуска было отмечено значительное снижение содержания водорода в циркулирующем газе, даже при подаче на нее ВСГ с содержанием

водорода, соответствующим проектному. Снижение содержания водорода в циркулирующем газе до 65% об. и ниже происходило при работе установки с производительностью, составляющей более 70% от проектной, даже в режиме ГО. Работа же установки в режиме МГК была практически невозможна.

Не принимая во внимание возможность ошибок при проектировании установки ГО/МГК, специалисты НПЗ быстро нашли причины возникновения этой проблемы. При увеличении степени превращения при гидропереработке тяжелых фракций содержание водорода в ВСГ с установки риформинга не было достаточным для увеличения парциального давления водорода на поверхность катализатора, требуемого для соблюдения проектных параметров процесса ГО/МГК. Поскольку каталитический риформинг является единственным источником водорода на НПЗ г. Риека, все усилия были направлены на поиск быстрого и экономически оправданного решения с целью повышения чистоты водорода.

Установка каталитического риформинга на НПЗ г. Риека спроектирована фирмой «UOP» с тремя реакторами и периодической регенерацией катализатора. Она была построена в 1970 г. Основные параметры ее работы: избыточное давление в сепараторе высокого давления — 2,7–2,8 МПа, оптимальный расход сырья — 90 м³/ч, требуемое октановое число (ОЧ) риформата — 92–93 по исследовательскому методу (ИМ), выход риформата — около 75% мас. После модернизации в 1984 г. установка может работать при избыточном давлении в высокотемпературном сепараторе, намного ниже предусмотренного проектом: до 1,7 МПа [6]. Низкое давление способствует протеканию целевых реакций риформинга при той же температуре, но с большими выходами риформата и более чистого водорода, используемого для вторичных процессов [7].

В зависимости от производительности понижение давления в реакционной секции привело к снижению избыточного давления в секции стабилизации с проектного, равного 1,87 МПа, до 1,4–1,6 МПа. Секция стабилизации предназначена для отделения углеводородов C₄, поэтому ее часто называют дебутанизатором. Независимо от качества сырья и давления в системе реакторов выход водорода в процессе риформинга прямо пропорционален производительности установки. Вследствие низкой производительности процессов первичной переработки нефти производительность установки риформинга составляет 70% от проектной.

Тем не менее причина проблем на установке ГО/МГК состоит в чистоте водорода, а не в его количестве, и все возникшие после пуска колонны абсорбции эффекты связаны только с посто-

янными параметрами процесса риформинга: ОЧ риформата — 99 (по ИМ), расход сырья — 75 м³/ч, давление в сепараторе высокого давления — 1,9 МПа, наверху дебутанизатора — 1,6 МПа [8].

Для очистки водорода, получаемого на современных установках каталитического риформинга, существуют разные методы [9–18]. На НПЗ г. Риека с учетом его особенностей и наличия неиспользуемого оборудования было принято решение о включении в схему установки каталитического риформинга абсорбционной колонны для очистки водорода. Эта колонна находится в составе неэксплуатируемой более 20 лет установки гидродеалкилирования. Первоначальным назначением этой установки было гидродеалкилирование ароматических углеводородов C₇. В ее составе есть секция обогащения циркулирующего ВСГ, которая включает абсорбционную колонну с насосом и холодильником абсорбента, а также десорбер для отпаривания поглощенных углеводородов от абсорбента.

Абсорбционная колонна с перфорированными тарелками ранее служила и для очистки газа с установки риформинга с использованием толуола в качестве растворителя [20]. Существующий насос высокого давления для подачи абсорбента является универсальным. Он может обеспечить необходимое давление абсорбента с новыми характеристиками. Основные технологические параметры абсорбционной колонны: внутренний диаметр — 914,4 мм; число тарелок — 24; проектное давление — 4,03 МПа; расход на входе ВСГ (70% об H₂) — 10 540 м³/ч (в нормальных условиях), абсорбента (плотность — 855 кг/м³) — 35,5 м³/ч; давление в линии нагнетания насоса — 3,99 МПа, во всасывающем трубопроводе — 0,97 МПа.

Поскольку по проекту абсорбционная колонна используется для очистки водорода, в качестве жидкого абсорбента был выбран стабильный риформат по трем основным причинам.

1. Благодаря своим физическим свойствам риформат является эффективным абсорбентом [16], доступным в больших количествах и легко регенерируемым.

2. Для десорбции углеводородов вместо десорбера установки гидродеалкилирования можно использовать дебутанизатор установки риформинга. Поскольку установка риформинга на НПЗ г. Риека работает с производительностью, равной 70% от проектной (из-за меньшей производительности установки прямой перегонки), резерва производительности колонн стабилизации и печи для нагрева вполне достаточно.

3. Установки риформинга и гидродеалкилирования расположены рядом, поэтому затраты на возведение новых трубопроводов незначительны.

На рисунке приведена схема установки риформинга [7] с включенной в нее установкой очистки водорода физической абсорбцией с использованием в качестве жидкого абсорбента риформата (обведена пунктиром). Газ из сепаратора, ранее подававшийся на установку ГО/МГК дожимным компрессором, перенаправлен в нижнюю часть колонны абсорбции установки гидродеалкилирования. Сверху этой колонны он направляется по существующему трубопроводу в качестве ВСГ на установку ГО/МГК. Линия охлажденного стабильного риформата (без содержания C₄), используемого как абсорбент, создана из линии товарного риформата и связана с существующим насосом, доохладителем и верхней частью абсорбционной колонны.

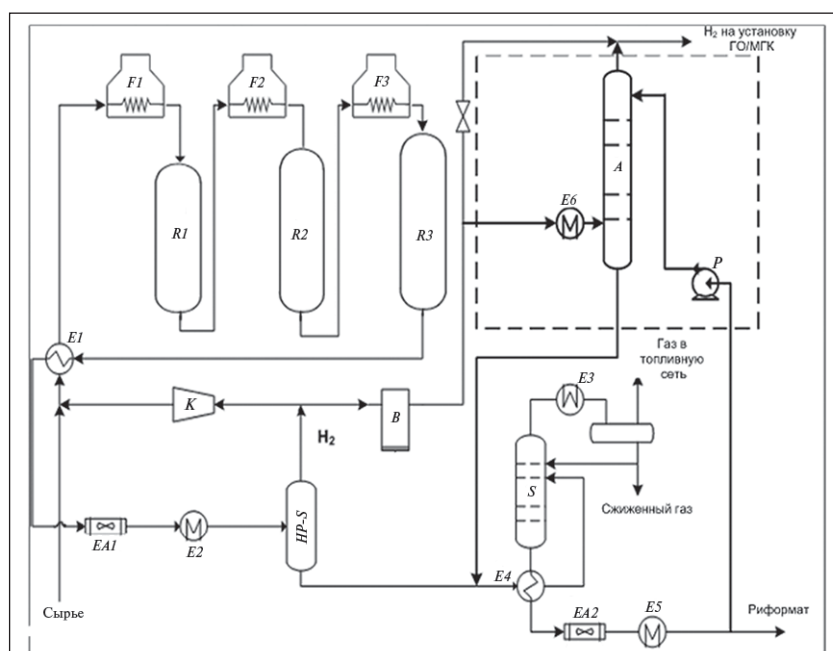


Схема установки риформинга с абсорбционной колонной для очистки ВСГ:
F1–F3 — печи с подачей горячего воздуха; *R1–R3* — реакторы риформинга; *E1–E6* — теплообменники; *EA1, EA2* — воздушные холодильники; *K* — компрессор; *B* — дожимной компрессор; *HP-S* — сепаратор высокого давления; *S* — стабилизационная колонна продукта; *A* — абсорбционная колонна; *P* — насос

Насыщенный риформат, выходящий из нижней части абсорбера, подается по трубопроводу по принципу большего давления в линию нестабильного риформата между сепаратором высокого давления и дебутанизатором. Таким образом, колонна дебутанизации установки риформинга становится десорбером, или отпарной колонной. Кроме повышения чистоты водорода, подаваемого на установку ГО/МГК, достигается увеличение выхода сжиженного нефтяного газа (СНГ) на установке риформинга и его количества в емкости орошения дебутанизатора. Несконденсированные в емкости орошения углеводороды подаются в топливную сеть.

Для описанного процесса очистки ВСГ большое значение имеет оптимальная работа установки риформинга с максимальным протеканием реакций дегидроциклизации и минимальным протеканием реакций

гидрокрекинга. Расход водорода в реакциях гидрокрекинга и, особенно, увеличение выхода метана могут быть причинами снижения чистоты водорода, даже при его очистке. В период реконструкции линий ВСГ ОЧ риформата, равное 99 (по ИМ), не соответствовало требуемому (оптимально 96–97) для увеличения выхода водорода. Поэтому на всех этапах реконструкции и пуска абсорбционной колонны для очистки водорода большое внимание уделялось активности платинового катализатора, от которой зависит протекающие реакции образования метана.

Ниже приведены некоторые результаты работы установки каталитического риформинга в период опытного пробега с колонной абсорбции установки гидродеалкилирования на сырье с содержанием ароматических (А) и нафтеновых (Н) углеводородов $A+0,85H=34,52$:

Производительность по сырью, м ³ /ч.....	74,99
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,2
Температура на входе в реакторы, °С.....	511
Давление на входе в реактор R3, МПа	2,33
Содержание водорода в циркулирующем ВСГ, % об.	74,03
Водород:сырье, моль/моль.....	6,74
Выход риформата, % мас.	78,1
Состав циркулирующего ВСГ, % об.	
водород.....	74,03
метан	10,81
этан.....	7,69
пропан.....	4,78
изобутан	1,02
<i>n</i> -бутан	0,93
изопентан.....	0,45
<i>n</i> -пентан	0,18
C ₆	0,11
Содержание в циркулирующем ВСГ сероводорода, млн ⁻¹	0,11

Дебутанизированный риформат имел следующие физико-химические характеристики: плотность при 20°С — 798,2 кг/м³; фракционный состав, °С: н.к. — 47, 50% — 117, к.к. — 196; давление насыщенных паров (по Рейду) — 31 кПа; ОЧ — 99,2 (по ИМ).

В таблице приведены результаты работы в течение 30 сут. установки риформинга с включенной в ее схему абсорбционной колонной. В каждой из шести колонок таблицы отражены параметры работы установки за 5 сут. Принимая во внимание ограниченность технических возможностей и характеристик функционирования оборудования, максимальное внимание уделяли поиску оптимального расхода абсорбента для обеспечения максимальной степени очистки газа при сохранении

Показатели	Длительность работы установки, сут.					
	1–5	6–10	11–15	16–20	21–25	26–30
Расход газа, м ³ /ч						
в абсорбер	13177,2	12893,2	13004,4	12978,3	13258,0	12490,3
из абсорбера	12016,1	12142,3	12121,9	12436,4	12221,7	11291,3
Расход абсорбента в абсорбер, м ³ /ч	24	25	26	27	28	29
<i>Газ, подаваемый в абсорбер</i>						
Плотность относительно воздуха	0,3147	0,3187	0,2908	0,3255	0,3140	0,3096
Температура на входе, °С	28	25	28	27	25	28
Давление в абсорбере, МПа	3,000	3,011	3,032	3,017	3,015	3,027
Состав (по данным хроматографического анализа), % об.						
Н ₂	73,63	73,68	73,75	74,50	74,69	74,76
С ₁	10,60	11,23	11,09	11,11	10,28	10,32
С ₂	8,10	7,92	7,82	7,48	7,55	7,52
С ₃	4,87	4,65	4,80	4,49	4,71	4,65
изо-С ₄	1,03	0,96	0,95	0,94	1,03	0,99
н-С ₄	0,97	0,88	0,85	0,84	0,96	0,96
изо-С ₅	0,48	0,41	0,44	0,40	0,48	0,46
н-С ₅	0,21	0,17	0,19	0,15	0,19	0,20
С ₆	0,11	0,10	0,11	0,09	0,11	0,14
Молярная масса, кг/кмоль	9,510	9,280	9,317	9,009	9,224	9,192
<i>Газ, выходящий из абсорбера</i>						
Плотность относительно воздуха	0,1995	0,2007	0,1993	0,1900	0,1981	0,2297
Состав (по данным хроматографического анализа), % об.						
Н ₂	82,25	82,76	82,9	83,47	83,23	82,00
С ₁	11,83	12,34	11,69	11,86	11,34	11,17
С ₂	5,10	4,41	4,35	4,27	4,82	5,50
С ₃	0,01	0,03	0,14	0,03	0,03	0,46
изо-С ₄	0,10	0,01	0,04	0	0	0
н-С ₄	0,01	0,11	0,32	0,06	0,01	0,11
изо-С ₅	0,46	0,24	0,35	0,22	0,39	0,42
н-С ₅	0,17	0,06	0,13	0,05	0,11	0,15
С ₆	0,07	0,04	0,07	0,04	0,06	0,19
Степень извлечения, %						
этана	37,04	44,32	44,37	42,91	36,16	26,86
пропана	99,03	96,88	85,26	96,81	97,09	53,54
изобутана	89,69	98,86	95,29	100,00	100,00	100,00
н-бутана	98,97	87,50	62,35	92,86	97,92	88,54
Молярная масса, кг/кмоль	5,659	5,294	5,519	5,133	5,370	5,927
<i>Риформат перед подачей в абсорбер</i>						
Плотность при 20°С, кг/м ³	795,7	797,6	795,1	797,8	799,4	797,6
Давление паров, кПа	36	37	36	31	34	38
Температура, °С	35	34	36	34	34	38
Углеводородный состав (по данным хроматографического анализа), % об.						
изо-С ₄	0,13	0,04	0,03	0,06	0,09	0,12
н-С ₄	0,91	0,73	1,10	1,40	1,57	0,90
изо-С ₅	5,34	5,07	5,12	4,98	4,84	4,90
н-С ₅	4,29	3,67	3,54	3,35	3,60	3,57
С ₆₊	89,33	90,45	90,21	90,20	89,90	90,51

Показатели	Длительность работы установки, сут					
	1–5	6–10	11–15	16–20	21–25	26–30
<i>Риформат на выходе из абсорбера</i>						
Плотность при 20°С, кг/м ³	784,4	785,9	781,9	789,0	786,7	789,7
Давление паров, кПа	52	75	49	60	81	72
Углеводородный состав (по данным хроматографического анализа), % об.						
C ₁	Следы	0,01	0,01	Следы	Следы	Следы
C ₂	0,40	0,39	0,41	0,31	0,31	0,30
C ₃	2,22	2,45	2,45	2,55	2,51	2,56
<i>изо</i> -C ₄	1,00	1,23	1,15	1,44	1,38	1,36
<i>н</i> -C ₄	2,61	1,67	1,85	2,43	2,54	2,26
<i>изо</i> -C ₅	4,80	4,69	4,54	4,25	4,43	4,34
<i>н</i> -C ₅	3,87	3,42	3,50	3,24	3,20	3,18
C ₆₊	85,1	86,14	86,10	85,78	85,63	86,00

требуемого качества продуктов дебутанизатора.

Из приведенных данных следует, что при использовании абсорбера чистота водорода, подаваемого на установку ГО/МГК, может быть повышена с 73 до 83% об. Судя по результатам хроматографического анализа исходного и выходящего из абсорбера газа, водород и метан ведут себя как инертные компоненты, так как их концентрация в выходящем из абсорбера газе значительно выше первоначальной.

Объемное содержание этана в газе из абсорбера примерно на 38,6% ниже, чем в газе из сепаратора установки риформинга, в то время как степень извлечения пропана составляет более 88,1%. Изобутан может быть полностью извлечен из газа риформинга, а объемное содержание *н*-бутана в выходящем газе примерно на 88% ниже, чем в газе из сепаратора установки риформинга.

При использовании дебутанизатора в качестве десорбера выход сжиженного газа увеличился с 8,36 до 9,42 м³/ч. Это подтверждено хроматографическим анализом исходного и выходящего из абсорбера (насыщенного) риформата. Таким образом, выход сжиженного газа увеличился на 12,6% об. при неизменных параметрах процесса риформинга и постоянном

давлении в верхней части дебутанизатора. При дополнительном охлаждении дебутанизованного риформата до температуры ниже 17°С выход сжиженного газа можно увеличить на 18% об., однако это потребует увеличения расхода охлаждающей воды. В период эксплуатации, равный 30 сут., увеличение выхода сжиженного газа составило 15,3% об. по отношению к прежнему. Увеличение производства сжиженного газа после добавления абсорбера по сравнению с прежним (39358 т/год — 340 раб. дней) составит 6026 т/год.

Поскольку риформат, выходящий снизу дебутанизатора, не содержит пропана, интересную информацию об эффективности абсорбции может дать объемное содержание пропана в насыщенном риформате из абсорбера, которое может быть до 2,55% об. После растворения легких углеводородов происходит снижение содержания углеводородов C₆₊ в риформате, выходящем из абсорбера. Тем не менее измерение давления паров насыщенного риформата нельзя считать достаточно надежным, поскольку пробы отбирались на установке. Температура риформата (50–56°С) должна быть снижена непосредственно на месте отбора проб. Это распро-

странная проблема, связанная с транспортировкой проб в лабораторию.

При описанном методе очистки ВСГ физической абсорбцией максимальное содержание в нем водорода ограничено 85% об. Содержание метана в газе, выходящем из сепаратора, является основной причиной этого ограничения. Поскольку метан, как и водород, ведет себя как инертный компонент, его высокое объемное содержание в газе, подаваемом в абсорбер, непосредственно влияет на снижение концентрации водорода на выходе из абсорбера. Рассмотрение влияния расхода абсорбента на содержание водорода в выходящем газе показало, что оптимальный расход абсорбента при данном расходе газа составляет 27–28 м³/ч. При дальнейшем увеличении расхода абсорбента увеличивалось содержание тяжелых углеводородов и, как следствие, снижалось содержание водорода. Причиной этого может быть увеличение уноса жидкости с газовой фазой.

Из-за ограниченных технических возможностей оборудования процесса влияние всех параметров не может быть исследовано, так как это эксплуатируемая промышленная установка. Тем не менее очевидна возможность

дальнейшего совершенствования этого процесса, например путем более эффективного охлаждения поступающих в абсорбер газа и абсорбента.

С внедрением очистки газа каталитического риформинга была достигнута высокая чистота ВСГ, что позволило эксплуатировать установку ГО/МГК в обоих режимах. Теперь установка может работать с максимальной производительностью по сырью: по газойлевым фракциям — до 130 т/ч в режиме гидроочистки, по вакуумному газойлю — до 70 т/ч в режиме МГК. В режиме МГК из вакуумного газойля получают определенное количество легкого и тяжелого бензина, обессеренный газойль и остаток — сырье установки каталитического крекинга. Таким образом, на установку каталитического крекинга подается обессеренное, деароматизированное и деметаллизированное сырье.

При использовании такого сырья содержание серы снижается с 1000–1700 до 150–300 мг/кг, что упрощает переработку продуктов на установках Мерокс по очистке бензина и сжиженного газа. Низкое содержание серы в сырье также приводит к увеличению выхода бензина, жирного газа и легкого газойля, при этом снижается выход сухого газа. После

начала производства бензина каталитического крекинга с низким содержанием серы его доля в товарном бензине была увеличена на 20% об.

При работе установки в режиме МГК происходит не только обессеривание сырья каталитического крекинга, но и удаление из него полициклических ароматических углеводородов, что приводит к дополнительному повышению выхода бензина. Снижается отложение кокса на катализаторе, так же как и дезактивация катализатора тяжелыми металлами и азотсодержащими соединениями.

Таким образом, включение абсорбционной колонны в схему установки каталитического риформинга дало следующие результаты.

- Достигнута основная цель — обогащение ВСГ водородом до содержания более 83% об.

- Существенно увеличен выход сжиженного газа посредством абсорбции ценных углеводородов C_3 и C_4 из газа риформинга.

- Обеспечена эксплуатация установки ГО/МГК с максимальной производительностью и жесткостью процесса и получением продуктов высокого качества вследствие увеличения содержания водорода в ВСГ до более чем 83% об.

- Обеспечено получение в режиме ГО газойля (т.е. дизельного топлива) наивысшего качества с высоким выходом.

- Обеспечено получение в режиме МГК качественного сырья каталитического крекинга с высоким выходом. При использовании гидрообработанного сырья на установке каталитического крекинга увеличивается выход бензина, сжиженного газа и газойля при снижении выхода декантояля и сухого газа. Все продукты установки характеризуются низким содержанием серы, что положительно отражается на качестве товарных топлив, получаемых компаундированием.

Использование колонны стабилизации в качестве десорбера дает отрицательный эффект: приводит к снижению максимальной производительности установки риформинга на 20%. Однако при пониженной мощности процессов первичной переработки это не создает проблемы. Поскольку при анализе работы дебутанизатора в стандартных условиях захлебывания, залива, затопления насадки не было замечено, можно считать, что снижение производительности установки обусловлено только недостаточной мощностью печи для подачи вниз дебутанизатора тепла, необходимого для поддержания требуемого давления.

A new solution for obtaining high-purity hydrogen was developed at Rijeka Oil Refinery based on modern industrial technologies. This solution allows rapidly and inexpensively expanding the possibilities of the catalytic reforming process and as a result, increasing the efficiency of operation of the entire refinery without significant capital expenditures. It can be implemented at any refinery which has similar problems with a shortage of hydrogen or capital funds for building a new gas-separation or hydrogen production unit.

Key words: *catalytic reforming, hydrogen purification, absorption.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Design and Operating Manual for INA HDS/MHC Unit (KTI). — March 1996. — V.1—4.
2. Jones D.S.J., Pujado P.R. Handbook of Petroleum Processing. — The Netherlands: Springer, 2006.
3. Sertic-Bionda K., Gomzi Z., Saric T. — Chemical Engineering Journal. — 2005. — N. 106 (2). — P. 105—110.
4. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. 2nd Edition. — Gulf Publishing, 2000.
5. Sertic-Bionda K., Kuzmic V., Jednacak M. — Fuel Processing Technology. — 2000. — N. 64. — P. 107—115.
6. Bicanic M. Unifining-Platforming, Process Manual. — Rijeka: INA, 1990.
7. Adzamic Z., Sertic-Bionda K., Kusin T. — Fuel Processing Technology. — 2006. — N. 87 (8). — P. 705—710.
8. Beer E. Handbook of Equipment Design in Chemical Industry. — Zagreb: HDKI, Kemija u industriji, 1994.

-
9. *Lide D.R.* Handbook of Chemistry and Physics. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
 10. *Gary J.H., Handwerk G.E.* Petroleum Refining: Technology and Economics. — New York: Marcel Dekker, 2001.
 11. *Gunardson H.H.* Industrial Gases in Petrochemical Processing. — CRC Press, 1997.
 12. *Antos G.J., Aitani A.M.* Catalytic Naphtha Reforming. 2nd Edition. — CRC Press, 2004.
 13. *Kerry F.G.* Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification. — CRC Press, 2007.
 14. *Whysall M., Ward Picioccio K.* Selection and Revamp of Hydrogen Purification Processes. — AIChE Spring Meeting, Houston, Texas, 1999.
 15. *Abrardo J.M.* — Hydrocarbon Processing. — 1995. — N.74 (2). — P. 43.
 16. *Sunggyu Lee.* Encyclopedia of Chemical Processing. — CRC Press, 2005.
 17. *Key R.D., Malik Z.I.* Technology Advances Improve Liquid Recovery from Refinery Off-gases. — NPRA 2000, Annual Meeting, Convention Center San Antonio, Texas 14, March 26–28, 2000.
 18. Pat. 5332492 (US).
 19. *Sattler K., Feindt H.J.* Thermal Separation Processes: Principles and Design. — Wiley-VCH, 1995.
 20. *Bicanic M., Tatoray.* Process Manual. — Rijeka: INA, 1990.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

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

Перспективы предгидроочистки сырья каталитического крекинга

Представлены экспериментальные данные о гидрооблагораживании и крекинге вакуумного газойля на промышленных катализаторах. Сделаны выводы о преимуществах предгидроочистки сырья над постгидроочисткой продуктов каталитического крекинга.

Ключевые слова: гидроочистка вакуумного газойля, сравнение катализаторов, каталитический крекинг, посточистка бензина каталитического крекинга, метод $n-d-M$, влияние качества сырья.

Существует мнение, что удовлетворение ужесточающихся требований к моторным топливам, получаемым каталитическим крекингом, можно обеспечить исключительно их посточисткой. Данный вариант позиционируют как требующий минимальных инвестиций.

На первую половину 2010 г. из 28 российских НПЗ установки каталитического крекинга имеют 13. На 5 НПЗ находятся 10 установок ТСС (Thermoform Catalytic Cracking), использующих шариковый катализатор. Практически все эти установки эксплуатируются без предгидроочистки сырья. Исключение составляет установка 43-102 Пермского НПЗ, сырьем которой служит высококачественный остаток гидрокрекинга. На 8 НПЗ имеются 9 установок FCC (Fluid Catalytic Cracking), использующих микросферический катализатор крекинга. Некоторые из них используют в качестве сырья (полностью или в смеси с прямым газойлем) гидроочищенный вакуумный газойль или остаток гидрокрекинга.

На НПЗ в г. Ангарске (ОАО «НК «Роснефть») [1] и Нижнекамске (ОАО «ТАИФ–НК») [2] в эксплуатации находятся две установки посточистки бензина каталитического крекинга. В планах реконструкции

и модернизации многих НПЗ, расположенных на территории бывшего СССР, утверждено или планируется строительство таких установок (например, [3]). Строительство же новых или реконструкция имеющихся мощностей предочистки сырья каталитического крекинга как реальная альтернатива не рассматривается, что объясняется большими инвестициями и невысокой эффективностью этого процесса.

Последнее утверждение, основанное на том, что имеющиеся мощности предочистки не могут работать эффективнее, чем сегодня, вызывает ряд вопросов:

- не могут эффективно работать или эксплуатируются не должным образом;

- есть ли смысл в дооборудовании существующих комбинированных установок типа Г-43-107 и КТ-1 установками посточистки бензина или возможна более рациональная переработка нефти на уже имеющихся мощностях;

- какие преимущества могут дать установки посточистки бензина каталитического крекинга;

- что недополучают НПЗ с установками каталитического крекинга при отсутствии гидрооблагораживания вакуумного газойля (предочистки сырья).

Постараемся дать ответы на эти вопросы.

Изменение структурно-группового состава вакуумного газойля в процессе гидрооблагораживания

Для гидрооблагораживания использовали типичный прямоточный вакуумный газойль со следующими физико-химическими характеристиками:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	910
Содержание серы, % мас.....	2,078
азота, млн ⁻¹ общего.....	1120
основного.....	443
водорода, % мас.....	12,24
Коксуемость, % мас.....	0,09
Структурно-групповой состав (метод $n-d-M$), %	
C_n	58,4
C_n	27,0
C_a	14,6
Фракционный состав (разгонка по ASTM D 1160), °С	
н.к.....	334
5%.....	363
10%.....	376
50%.....	429
90%.....	501
95%.....	520
к.к (99% об.).....	543

Опыты проводили на стандартной пилотной установке OL-105/02 с использованием промышленных катализаторов

Таблица 1

Катализатор	Химический состав	Форма гранул	Диаметр гранул, мм
D	Al–Ni–Co–Mo	Цилиндрическая	1,4
E	Al–Ni–Mo	Трилистник	1,3
F	Al–Ni–Mo	Цилиндрическая	2–2,5
G	Al–Ni–Mo	«	1,3–2

Примечание. Более подробный химический состав не приводится, так как ранее [4,5] показано, что активность катализаторов в большей степени определяется их структурой, а не химическим составом.

гидроочистки, характеристики которых приведены в табл. 1. Катализаторы D и E предоставлены ведущими мировыми производителями, катализаторы F и G (разработки последних лет) — отечественным производителем.

Катализатор в оксидной форме подвергали сульфидированию с использованием диметилдисульфида (ДМДС), а предварительно сульфидированный активировали — в каждом случае по методике компании-производителя.

Опыты на катализаторах D и G проводили при температурах 345, 355, 365, 375 и 385°C, давлении 6 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и отношении H₂:сырье 500:1 нм³/м³. Эти режимы менее жесткие, чем на вновь введенных и строящихся установках гидроочистки вакуумного газойля, и в то же время несколько более жесткие, чем при гидроочистке вакуумного газойля в секции С-100 установок Г-43-107 или КТ-1, а также на реконструированных под гидроочистку вакуумного газойля установках типа ЛЧ и подобных им. Результаты опытов с некоторыми поправками могут быть экстраполированы и на промышленное производство.

Ранее уже рассматривались гидрообессеривающая [4] и гидродеазотирующая [5] способности современных промышленных катализаторов гидроочистки. В данной статье рассмотрено изменение структурно-группового состава вакуумного газойля в процессе его гидроочистки.

Как известно, в процессе гидроочистки наряду с реакциями

удаления гетероциклов и насыщения ароматических углеводородов обязательно протекают реакции гидрокрекинга. На рис. 1 показано влияние температуры гидроочистки при использовании катализаторов D и G на выход компонента дизельного топлива (ДТ) — фракции н.к.—360°C (температуру начала кипения фракции варьировали в пределах 190–290°C). Компонент ДТ отделяли от гидрогенизата методом вакуумной разгонки по ASTM D 1160. Для сравнения приведено его содержание (штриховая прямая) в прямогонном вакуумном газойле.

Из рис. 1. следует, что исследуемые катализаторы значительно различаются по активности в реакциях гидрокрекинга. При температуре гидроочистки до 360°C они далеко не всегда проявляют высокую крекирующую способность. При более высокой температуре гидрокрекинг, как правило, идет глубже. Однако существенные различия в выходе компонента ДТ на разных катализаторах сохраняются.

Так, катализатор D показал высшую, а катализатор E — низшую способность к гидрокрекингу в исследуемом диапазоне температур, катализатор F — слабую зависимость реакций гидрокрекинга от температуры. Катализатор G близок по активности к катализатору E в диапазоне температур 355–375°C, но при температуре 385°C вследствие резкой интенсификации реакций гидрокрекинга приблизился по полученным результатам к катализатору D.

Рассмотрим процесс гидрокрекинга на исследуемых катализаторах по мере повышения температуры гидроочистки, одновременно сопоставляя данные структурно-группового состава (табл. 2) гидроочищенного вакуумного газойля (360°C–к.к.) с выходом и изменением фракционного состава компонента ДТ — фракции н.к.—360°C (рис. 2, а–в).

Катализатор D по сравнению с другими исследуемыми катализаторами показывает наивысшую способность к насыщению ароматических углеводородов, в том числе при умеренной температуре — 355°C. Данная тенденция сопровождается усиливающейся реакцией раскрытия нафтеновых колец и соответственно увеличивающейся долей атомов углерода в парафиновых структурах.

Реакции гидрокрекинга сопровождаются образованием большого числа низкомолекулярных соединений, что объясняет увеличение выхода компонента ДТ. Фракционный состав последнего стабильно пополняется более низкокипящими компонентами по мере ужесточения режима гидроочистки. Для гидроочищенного на катализаторе D вакуум-

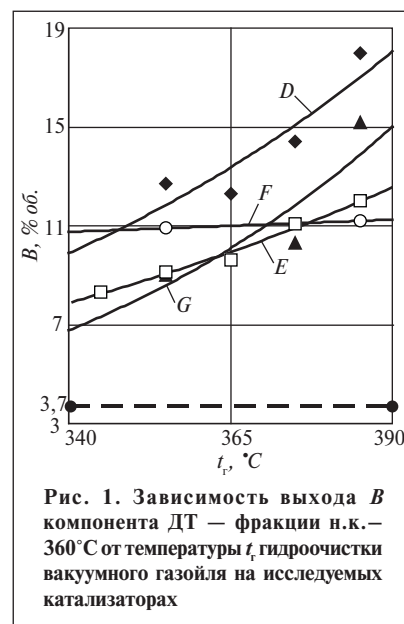


Рис. 1. Зависимость выхода B компонента ДТ — фракции н.к.—360°C от температуры t_r гидроочистки вакуумного газойля на исследуемых катализаторах

Таблица 2

Вакуумный газойль	Структурно-групповой состав (метод $n-d-M$), %		
	C_{11}	C_{12}	C_{13}
Прямогонный (сырье)	58,4	27,0	14,6
Гидроочищенный			
на катализаторе D			
при 355 °С	59,8	29,2	11,0
при 375 °С	61,2	28,2	10,6
при 385 °С	62,0	27,1	10,9
на катализаторе E			
при 345 °С	58,5	28,8	12,6
при 365 °С	58,8	28,9	12,4
при 385 °С	59,5	28,2	12,3
на катализаторе G			
при 355 °С	59,0	26,6	14,4
при 375 °С	59,1	28,5	12,4
при 385 °С	57,5	31,8	10,7

ного газойля характерно более высокое содержание парафинонафтеновых углеводородов, чем для прямогонного. С повышением температуры содержание парафинов в гидроочищенном вакуумном газойле увеличивается, несмотря на увеличение выхода компонента ДТ.

Наибольшее изменение в структурно-групповом составе вакуумного газойля при гидроочистке на катализаторе E (см. табл. 2) происходит при температуре 345 °С и при переходе от 375 до 385 °С. По мере углубления гидроочистки число атомов углерода в парафи-

новых структурах прямогонного вакуумного газойля практически не изменяется. Содержание атомов углерода в ароматических структурах резко уменьшается по сравнению с их содержанием в сырье и далее плавно уменьшается в исследуемом диапазоне температур гидроочистки. Содержание атомов углерода в нафтеновых структурах сначала увеличивается по сравнению с их содержанием в сырье и проходит через максимум. Затем по мере углубления гидроочистки и соответственно интенсификации реакций крекинга (см. рис. 1) в со-

ставе компонента ДТ постепенно увеличивается содержание более легкокипящих углеводородов (см. рис. 2, б). Кроме того, вблизи температур 365–375 °С фракционный состав компонента ДТ практически не изменяется. При переходе температуры гидроочистки от 375 к 385 °С реакции крекинга нафтеновых колец в вакуумном газойле интенсифицируются, что подтверждается резким «облегчением» фракционного состава компонента ДТ.

Рассмотрим процесс гидрокрекинга на катализаторе G по мере повышения температуры гидроочистки (см. табл. 2, рис. 1 и 2, в). Для начала сравним прямогонный вакуумный газойль с образцом, гидроочищенным при температуре 355 °С. Из структурно-группового состава следует, что насыщение ароматических структур атомами углерода происходит незначительно, интенсивнее идет процесс раскрытия насыщенных колец и перехода нафтеновых углеводородов в парафиновые. Отщепляющиеся низкомолекулярные радикалы переходят в компонент ДТ, «облегчая» его фракционный состав.

По мере повышения температуры гидроочистки до 375 °С

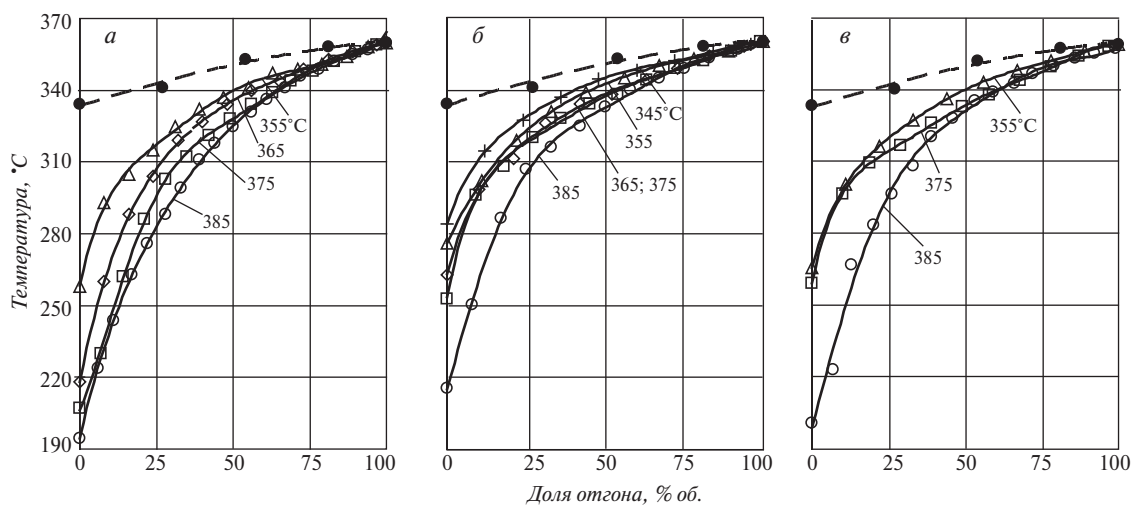


Рис. 2. Фракционный состав компонента ДТ, полученного из вакуумного газойля до его гидроочистки (штриховая кривая) и после гидроочистки (сплошные кривые) при разной температуре (см. цифры на кривых) на катализаторах: а, б, в — соответственно D, E и G

ускоряются насыщение ароматических углеводородов и их переход в нафтеновые структуры. При этом доля парафиновых углеводородов изменяется мало вследствие более глубокого их крекинга. Фракционный состав компонента ДТ практически не изменяется.

Повышение температуры всего лишь на 10° (до 385°С) приводит к резкому скачку крекирующей и гидрирующей способности катализатора G. Доля атомов углерода в нафтеновых структурах резко увеличивается не только за счет насыщения ароматических углеводородов, но и вследствие крекинга парафиновых звеньев. Это приводит к сокращению относительной доли атомов углерода в парафиновых структурах вакуумного газойля и пополнению компонента ДТ низкомолекулярными насыщенными углеводородами, что ярко выражается в резком «облегчении» его фракционного состава.

Таким образом, можно сделать вывод, что при исследуемых режимах крекирующая функция катализатора G отчасти выражена в раскрытии нафтеновых колец и намного значительнее — в расщеплении парафиновых структур. Резкое увеличение скорости реакций крекинга парафиновых углеводородов происходит при температурах 375–385°С, что сопровождается увеличением скорости реакций насыщения ароматических колец. Данный эффект приводит к существенному увеличению доли нафтеновых структур в гидроочищенном вакуумном газойле.

Итак, по результатам гидрооблагораживания вакуумного газойля можно сделать следующие выводы.

- Опыты на пилотной установке являются наиболее эффективным инструментом для подбора катализатора гидрооблагораживания исходя из его активности

в реакциях удаления серо- и азотсодержащих соединений, изменения структурно-группового состава (например, насыщения ароматических углеводородов) и гидрокрекинга. Химический состав или физические свойства катализатора гидроочистки не являются достаточной информацией для прогнозирования его направленной активности.

- Разное изменение структурно-группового состава прямогонного вакуумного газойля и соответственно компонента ДТ выражается в различной крекируемости сырья каталитического крекинга после его гидроочистки на разных катализаторах при исследованных режимах.

- Вырабатываемый на установке предочистки вакуумного газойля компонент ДТ в зависимости от применяемого катализатора и режима будет различаться по таким показателям, как цетановое число (цетановый индекс), содержание ароматических углеводородов, температура застывания и др.

Влияние качества сырья на конверсию процесса каталитического крекинга

Для установления количественного влияния свойств сырья

на выходы продуктов каталитического крекинга были получены образцы I–III гидроочищенного вакуумного газойля различной степени облагораживания. Свойства этих образцов приведены в табл. 3.

Ранее [5] уже публиковались данные о кардинальном различии активности промышленных катализаторов гидроочистки в реакциях удаления основного азота (от 0 до 97%), который отравляюще действует на катализаторы крекинга. Из табл. 3 следует, что содержание основного азота и ароматических углеводородов снижается от образца I к образцу III. Содержание ароматических углеводородов косвенно определяется по таким показателям, как анилиновая точка, показатель преломления, коксуемость. Намеренно не приведено содержание серы, так как серосодержащие соединения не оказывают влияния на катализатор крекинга, а гидрообессеривающие и гидродеазотирующие свойства катализаторов гидроочистки непропорциональны [5].

Образцы сырья подвергали крекингу на стандартной микропилотной установке типа ACE (Advanced Cracking Evaluation,

Таблица 3

Показатели	Образец гидроочищенного вакуумного газойля – сырья каталитического крекинга		
	I	II	III
Плотность при 20°С, кг/м ³	910	895	885
Содержание, млн ⁻¹			
основного азота	443	275	69
металлов (Ni + V + Fe + Na + Cu)	<1	<1	<1
Анилиновая точка, °С	73,3	85,0	90,0
Показатель преломления при 25°С	1,5084	1,4952	1,4911
Коксуемость, % мас.	0,09	0,04	0,00
Фракционный состав (разгонка) по ASTM D 2887), °С			
н.к.	275	297	299
5%	337	341	337
10%	353	357	353
50%	423	422	419
90%	496	493	490
95%	514	511	508
к.к. (99% об.)	558	554	551

Kayser Technology) с движущимся слоем равновесного промышленного катализатора, представленного одним из ведущих мировых производителей, при температуре 538°C и отношении катализатор:сырье, равном 4, 5, 6, 7 и 9 (мас.). Данный катализатор эксплуатируется на многих промышленных установках по всему миру. Ниже приведены его физико-химические характеристики:

Химический состав

Al ₂ O ₃ , %.....	40,2
ReO, %.....	1,06
Na, %.....	0,24
Fe, %.....	0,83
Ni, млн ⁻¹	231
V, млн ⁻¹	1050
Средний размер частиц, мкм.....	75
Насыпная плотность, г/см ³	0,97
Удельная поверхность, м ² /г носителя.....	150
матрицы.....	58

Глубокое облагораживание вакуумного газойля приводит к необходимости изменения не только структуры выходов, но и режима крекинга. Из рис. 3 следует, что для сравнения выходов продуктов крекинга при одинаковой конверсии необходима экстраполяция кривых, однако это приводит к снижению точности результатов.

Корректно сравнивать результаты крекинга при одинаковом выходе кокса — около 4% мас. Однако при более детальном изучении результатов микропилотных испытаний выявлена возможность дополнительного увеличения выхода целевых продуктов. Из рис. 4 видно, что при крекинге образцов сырья I, II и III максимальный выход бензиновой фракции достигается при выходе кокса соответственно > 6%, 4,4 и < 2% мас.

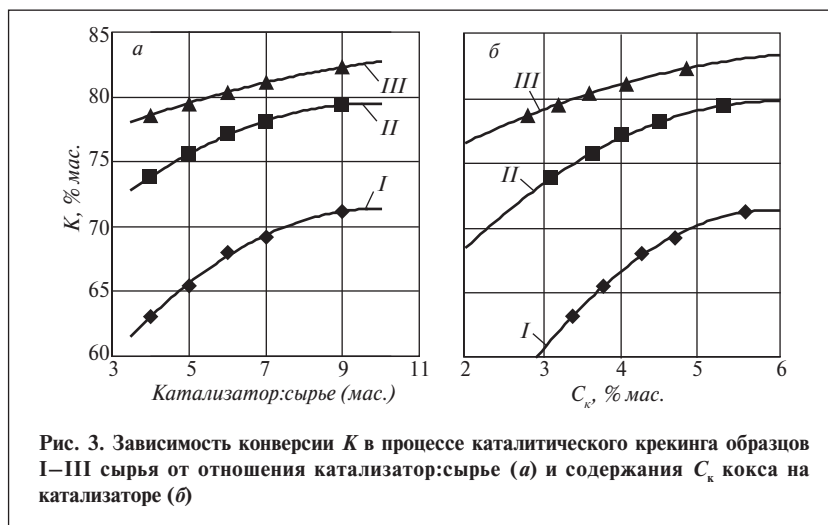


Рис. 3. Зависимость конверсии *K* в процессе каталитического крекинга образцов I–III сырья от отношения катализатор:сырье (*a*) и содержания *C_k* кокса на катализаторе (*б*)

Установки FCC ввиду необходимости обеспечения теплового баланса работают при выходе кокса порядка 4,5% мас. и не могут работать при выходе кокса как 2% мас. и ниже, так и 6% мас. и выше (исключение составляют установки каталитического крекинга нефтяных остатков типа RFCC). Однако промышленно доказана возможность работы установок FCC типа Г-43-107 с минимальным — 3,8% мас. [6] и максимальным — 5,4% мас. [7] выходом кокса. Исходя из этих условий в табл. 4 приведены результаты каталитического крекинга при максимальном выходе бензиновой фракции в условиях

эксплуатации установки Г-43-107. При этом отмечается больший выход ценной фракции C₃–C₄. Для того чтобы остаточное содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле не вносило корректировок в материальный баланс каталитического крекинга, выход сероводорода из него был исключен.

При каталитическом крекинге облагороженного сырья снижается отношение катализатор:сырье. При этом на 9,5% мас. увеличивается конверсия, снижаются выходы сухого газа и кокса. Выход бензиновой фракции увеличивается на 7,5% мас. Значительно увеличивается выход жирного газа, в том числе ценного сырья для нефтехимии — пропилена. В бензиновом фонде НПЗ помимо ресурса бензиновой фракции увеличивается ресурс и других компонентов: изобутана, бутиленов (сырья для алкилирования), в том числе изобутилена (сырья для производства МТБЭ). Суммарно выход компонентов товарного автобензина увеличивается на 10% мас. благодаря облагораживанию сырья и корректировки режима каталитического крекинга в исследованных пределах. Увеличение выхода бутиленов актуально с точки зрения разработанной Mitsubishi Chemical Corporation новой технологии

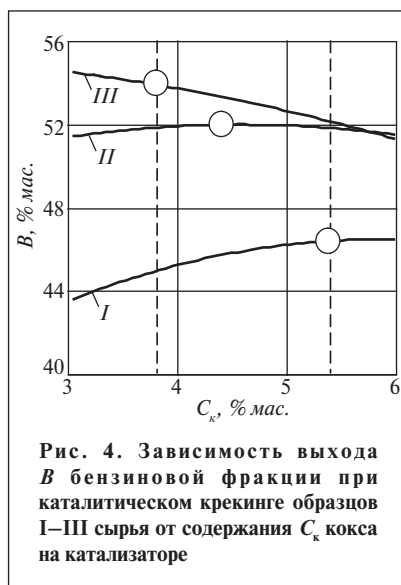


Рис. 4. Зависимость выхода *B* бензиновой фракции при каталитическом крекинге образцов I–III сырья от содержания *C_k* кокса на катализаторе

Таблица 4

Показатели	Каталитический крекинг в условиях установки Г-43-107 с максимальным выходом бензиновой фракции при использовании сырья		
	I	II	III
Катализатор:сырье (мас.)	8,6	6,9	6,5
Конверсия, % мас.	71,2	77,7	80,7
Выход продуктов крекинга, % мас./тыс. т			
сухого газа	2,1/39	1,9/34	1,7/32
водорода	0,12/—	0,11/—	0,11/—
жирного газа	17,3/319	19,5/360	21,2/393
пропилена	4,9/91	5,3/97	5,7/106
изобутана	4,4/82	5,5/103	6,1/113
бутиленов	5,8/107	6,1/114	6,8/125
изобутилена	1,5/27	1,4/26	1,6/30
бензиновой фракции н.к.—216°С	46,4/858	52,0/962	53,9/998
ЛГ (фракция 216—343 °С)	17,9/331	14,9/275	13,3/246
ТГ (фракция 343 °С—к.к.)	11,0/203	7,4/137	6,0/111
кокса	5,4/100	4,4/81	3,8/70
Итого	100/1850	100/1850	100/1850
Выход компонента ДТ предочистки сырья крекинга, тыс. т	153	191	240
Выход суммарной фракции дизельного топлива (ЛГ + компонент ДТ предочистки), тыс. т	484	466	486

получения 1,3-бутадиена из бутиленов [8, 9]. Данная технология обеспечивает новый виток интеграции процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Безусловно, подобное изменение в структуре материального баланса процесса привело к снижению выхода ЛГ и ТГ (рис. 5). Однако доля ЛГ относительно доли ТГ по мере облагораживания сырья каталитического крекинга стабильно растет от 1,6 до 2,2, что свидетельствует о повышении конверсии фракции 360°С—к.к. от сырья I к сырию III. Данный факт еще раз подтверждает возможность углубления переработки только благодаря облагораживанию сырья крекинга. Поиск оптимального катализатора крекинга может дать дополнительный эффект [10–12].

Выход компонента ДТ при предочистке вакуумного газойля увеличивается от 9% об. для сырья I до 13,5% об. для сырья II. Относительная плотность компонента ДТ — 850 кг/м³.

Из табл. 4 видно, что выход суммарной дизельной фракции (ЛГ + компонент ДТ) изменяется незначительно: снижение выхода ЛГ компенсируется увеличением выхода компонента ДТ с установки гидроочистки вакуумного газойля. Однако качество получаемой суммарной дизельной фракции повышается: доля компонента ДТ увеличивается с 32 до 49% мас. (рис. 6). Известно, что фракция н.к.—360°С, выраба-

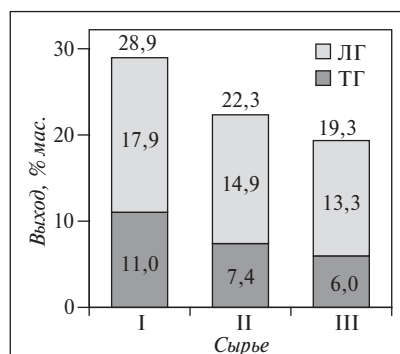


Рис. 5. Влияние качества сырья каталитического крекинга на выход легкого (ЛГ) и тяжелого (ТГ) газойлей

тываемая при гидрооблагораживании вакуумного газойля, является более предпочтительным компонентом в балансе товарного дизельного топлива НПЗ, нежели легкий газойль каталитического крекинга, как по содержанию серы, так и по цетановому числу.

Если принять содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле за 100%, то в компоненте ДТ с установки гидроочистки оно составит около 35% [6, 13] (зависит от четкости разделения и интервалов выкипания этого компонента), а в ЛГ — около 110–130% [6, 14, 16], что сопоставимо с содержанием серы в сырье крекинга (зависит от четкости разделения, интервалов выкипания ЛГ и конверсии крекинга). Цетановое число компонента ДТ составляет 40–50 пунктов [13], а цетановое число ЛГ значительно зависит от качества сырья и жесткости режима каталитического крекинга и остается крайне низким — 19–23 пункта [14, 15, 17].

Таким образом, основными преимуществами предочистки сырья каталитического крекинга (в условиях действующих и строящихся в РФ установок) являются:

- Существенное увеличение выходов целевых продуктов (бензиновой фракции, олефинсодержащих газов) при крекинге, что оправдывает целесообразность

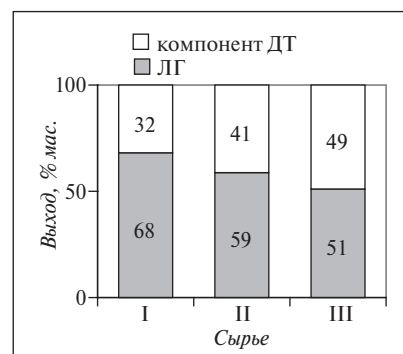


Рис. 6. Распределение выхода фракций дизельного топлива после каталитического крекинга с предгидроочисткой образцов I—III сырья

использования наиболее активных катализаторов гидроочистки в режиме максимального насыщения ароматических углеводородов и глубокого удаления азотсодержащих соединений.

- Сохранение выхода компонентов в балансе товарного дизельного топлива НПЗ при улучшении качества суммарного дизельного топлива.

- Удаление серосодержащих гетероциклов из всех продуктов крекинга и возможность доведения содержания серы в бензине крекинга до требуемых экологических норм. Несмотря на то, что содержание серы в компоненте ДТ с установки преочистки, ЛГ

и ТГ не удовлетворяет современным экологическим требованиям, а сами фракции крайне сложно подвергать гидроочистке [18], содержание серы в них все же значительно ниже, чем в случае отсутствия преочистки вакуумного газойля.

- Уменьшение коррозии технологического оборудования секции С-200 каталитического крекинга и экологической нагрузки вследствие снижения выбросов дымовых газов (SO_x , отчасти NO_x) из регенератора крекинга.

Следует заметить, что предгидроочистка сырья каталитического крекинга обеспечивает углубление переработки нефти с исполь-

зованием имеющегося на НПЗ оборудования при относительно невысоких затратах по сравнению с вариантом посточистки бензина. Любой вариант посточистки бензина каталитического крекинга решает только одну задачу — доведение компонента до требуемых экологических норм. Он не дает никакого увеличения выхода светлых продуктов и приводит только к дополнительным затратам НПЗ на переработку. Посточистка бензина каталитического крекинга не повышает рентабельность (и, как следствие, конкурентоспособность) предприятия в отличие от грамотно используемой преочистки сырья крекинга.

Experimental data on hydrotreating and cracking of vacuum gasoil on industrial catalysts are reported. Conclusions are drawn concerning the advantages of preliminary hydrotreating of the feedstock over posthydrotreating products of catalytic cracking.

Key words: *Hydrotreating of vacuum gasoil, comparison of catalysts, catalytic cracking, posttreatment of catalytic naphtha, p-d-M method, effect of feedstock quality.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ёлишин А.И., Томин В.П., Микишев В.А. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — №6. — 2005. — С. 17–19.
2. Капустин В.М., Забелинская Е.М., Соляр Б.З. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2008. — №4. — С. 12–14.
3. Блохинов В.Ф. — Там же. — №3. — С. 3–8.
4. Гончаров Д.А., Гончаров А.С., Шабалина Т.Н. — Технологии нефти и газа. — 2009. — №4. — С. 11–15.
5. Гончаров Д.А., Гончаров А.С., Шабалина Т.Н. — Там же. — №1. — С. 32–37.
6. Andonov G., Petrov S., Stratiev D. et al. — PTQ. — 2006. — Q1.
7. Stratiev D., Shishkova I., Argirov G. et al. — OIL GAS European Magazine. — 2006. — №2. — P. 74–76.
8. <http://www.m-kagaku.co.jp/english/newsreleases/2008/20081205-1.html>
9. A Process to Make Butadiene from Under-utilized Cracker C4 Fractions. — Chemical Engineering. — 2009. — March. — P. 14.
10. Levinbuk M.I., Kozuykov E.A., Smorodinskaya I.Y. et al. — PTQ Catalysis. — 2007. — P. 51–57.
11. Левинбук М.И., Мелинг А.А., Зубер В.И. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2008. — №8. — С. 9–18.
12. Гончаров С.В., Самохвалов А.И., Лапкин С.А. — Российский химический журнал. — 1997. — Т XLI. — №1. — С. 51–77.
13. Stratiev D., Donov A., Stratiev G. — OIL GAS European Magazine. — 2005. — №2. — P. 87–91.
14. Yui S., Matsumoto N., Sasaki Y. — Oil and Gas Journal. — 1998. — V. 96. — №3. — P. 47–52.
15. Ng S.H., Wang J., Fairbridge C. et al. — Energy & Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 172–187.
16. Ng S.H., Humphries A., Fairbridge C. et al. — Fuel Processing Technology. — 2005. — V. 86. — P. 1335–1350.
17. Petrov St., Stratiev D., Ivanov A. et al. — Oxidation Communication. — 2005. — V. 28. — №1. — P. 36–46.
18. Stratiev D., Galkin V., Tzingov T. — Erdol, Erdgas, Kohle. — 2005. — January. — P. 1–4.

Вниманию специалистов!

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.

Р.Р. Везиров, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Э.Г. Теляшев
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

Перевод установки замедленного коксования на режим мягкого термического крекинга (висбрекинга)

Рассмотрена возможность перевода комбинированной установки замедленного коксования на работу в режиме мягкого термического крекинга (висбрекинга) нефтяных остатков. Предложены принципиальные технические и технологические решения, обеспечивающие максимально эффективное использование существующего оборудования.

Показана возможность получения котельного топлива с остаточным содержанием сероводорода не более 2 млн⁻¹. Экономическая эффективность перевода обеспечивается значительным увеличением объема переработки нефтяных остатков.

Ключевые слова: замедленное коксование, висбрекинг, отпарка сероводорода, экономическая эффективность.

На одном из российских НПЗ были вынуждены остановить работу комбинированной установки замедленного коксования (УЗК) из-за неотгрузки кокса вследствие резкого снижения его потребления производителями алюминия. Поскольку на этом НПЗ других процессов переработки нефтяных остатков (кроме производства битумов) не предусмотрено, остановка УЗК привела к необходимости разбавления гудронов и асфальтов фракциями дизельного топлива для получения товарного котельного топлива и резкому уменьшению глубины переработки нефти.

По этой причине был разработан вариант работы УЗК в режиме мягкого термического крекинга (висбрекинга) смеси образующихся на НПЗ нефтяных остатков — полугудронов, асфальтов и экстрактов с получением газа, бензиновой фракции, легкого газойля и товарного котельного топлива М-100. Но при этом была предусмотрена возможность перехода в любое время на основной режим ее работы — вакуумной перегонки полугудрона и коксования гудрона.

Комбинированная УЗК (рис. 1) включает блок вакуумной перегонки сырья — полугудрона и блок коксования получаемого тяжелого гудрона. Поскольку получаемый в обычном режиме работы тяжелый вакуумный газойль переработке не подвергается из-за отсутствия на НПЗ необходимых процессов, было решено не извлекать его из полугудрона, а подвергать мягкому термическому крекингу в составе полугудрона для получения дополнительных светлых нефтепродуктов.

Перевод комбинированной УЗК на работу в режиме мягкого термического крекинга заключался в подаче на стадию этого процесса как гудрона снизу вакуумной колонны, так и тяжелого вакуумного газойля, который ранее выводили в котельное топливо без конверсии (рис. 2). Сырье — смесь полугудрона, асфальта и экстрактов поступает в вакуумную колонну через теплообменники, где нагревается остатком висбрекинга (при основном режиме нагревание осуществляется циркуляционным орошением вакуумной колонны), и печь, где нагревается до 380–400°C. В колонне поддерживается неглубо-

кий вакуум, так как получаемый в ней тяжелый вакуумный газойль направляется вместе с гудроном на стадию мягкого термического крекинга (висбрекинга).

Вакуум в колонне поддерживается для создания нормальных гидродинамических условий в трубах большого диаметра печей вакуумного блока, рассчитанных на вакуумную перегонку полугудрона. Полное исключение вакуума в колонне приведет к резкому снижению скоростей в печных трубах и увеличению по этой причине коксообразования.

Из вакуумной колонны гудрон и тяжелый вакуумный газойль подаются существующими насосами на прием существующих печных насосов блока коксования, которые подают сырьевую смесь в печь коксования, работающую в режиме мягкого термического крекинга. На выходе из печи продукты реакции температурой 485–495°C поступают в новую линию — выносной трубчатый реактор определенной конфигурации, в котором обеспечиваются оптимальные термический и гидродинамический режимы для достижения требуемой степени конверсии сырьевой смеси без

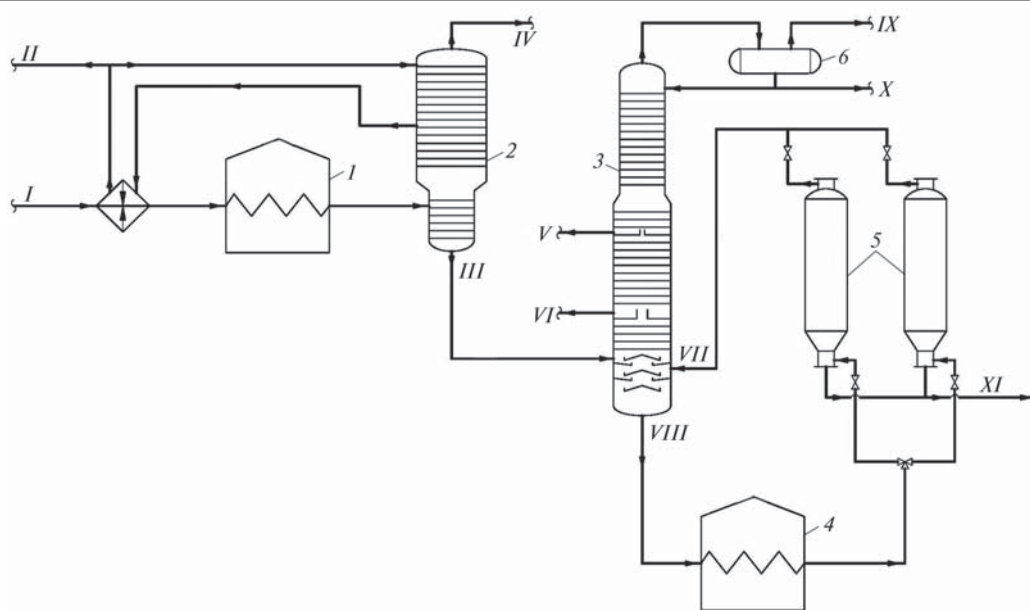


Рис. 1. Существующая принципиальная схема УЗК:

1 — печь блока вакуумной колонны; 2 — вакуумная колонна; 3 — ректификационная колонна блока коксования; 4 — печь блока коксования; 5 — камеры коксования; 6 — газосепаратор; I — полугудрон; II — тяжелый вакуумный газойль; III — гудрон; IV — газы разложения в вакуумсоздающую систему; V — легкий газойль; VI — тяжелый газойль; VII — пары коксования; VIII — вторичное сырье; IX — газ коксования; X — бензиновая фракция; XI — кокс

коксаобразования. В результате протекающих в реакторе эндотермических реакций термического разложения температура потока по его ходу снижается. Общее снижение температуры потока по длине выносного трубчатого реактора составляет 30–40°.

Перед поступлением в ректификационную колонну блока коксования продукты реакции захлаждаются тяжелым газойлем, выводимым из колонны ректификации. Для их захлаживания может подаваться и подготовленный (обезвоженный) ловушечный продукт. После захлаживания продукты реакции подаются в колонну над каскадными тарелками. Для отпаривания легкого и тяжелого газойлей, а также сероводорода из остатка висбрекинга в колонну может подаваться водяной пар.

В ректификационной колонне блока коксования продукты мягкого термического крекинга разделяются на газ, бензиновую фракцию, легкий и тяжелый газойли и остаток висбрекинга

(котельное топливо). Тяжелый газойль выводится только в количестве, необходимом для захлаживания продуктов реакции. Он может быть получен и как товарный продукт при наличии потребителя сернистого печного или судового топлива.

Остаток висбрекинга из ректификационной колонны блока коксования имеющимися резервными насосами второго блока коксования подается в теплообменники вакуумного блока для нагрева сырья, а затем (после отпаривания остаточного сероводорода и охлаждения в воздушных холодильниках) выводится в товарный парк. Для исключения застоя тяжелого остатка висбрекинга и коксообразования в ректификационной колонне часть остатка после охлаждения в теплообменниках возвращается в колонну и на прием остатковых насосов.

Охлажденный в теплообменниках балансовый остаток висбрекинга (котельное топливо) температурой 200–250°С поступа-

ет в существующую абсорбционную колонну для поглощения газа коксования газойлем (в настоящее время не эксплуатируется), переоборудованную для отпаривания остаточного сероводорода из котельного топлива. В нижнюю часть абсорбера подается водяной пар для окончательного отпаривания сероводорода до остаточного содержания менее 2 млн⁻¹. Продукты отпаривания (водяной пар, сероводород, легкие нефтяные фракции) выводятся в существующую систему конденсации.

Выход (%) продуктов при мягком термическом крекинге сырьевой смеси (80% полугудрона, 10% асфальта и 10% экстрактов) составляет: газа — 3–4, бензиновой фракции — 5–6, легкого газойля — 6–7, котельного топлива (М-100) — 83–86.

Выход избыточного легкого газойля зависит от вязкости сырья. Чем она выше, тем меньше выход легкого газойля при заданной вязкости котельного топлива, так как образующийся легкий газойль

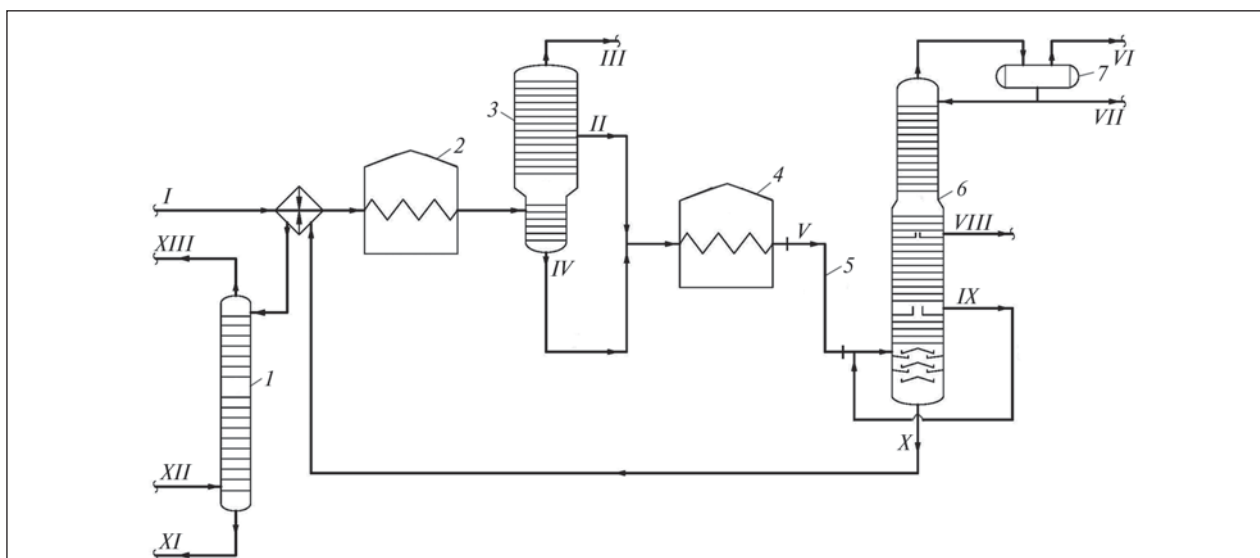


Рис. 2. Предлагаемая принципиальная схема УЗК для работы в режиме мягкого термкрекинга:

I — колонна для отпаривания сероводорода; *2* — печь вакуумной колонны; *3* — вакуумная колонна; *4* — печь коксования; *5* — выносной трубчатый реактор; *6* — ректификационная колонна блока коксования; *7* — газосепаратор; *I* — полугудрон (смесь нефтяных остатков); *II* — тяжелый вакуумный газойль; *III* — пары разложения в вакуумсоздающую систему; *IV* — гудрон; *V* — продукты мягкого термкрекинга; *VI* — газ; *VII* — бензиновая фракция; *VIII* — легкий газойль; *IX* — тяжелый газойль; *X* — котельное топливо; *XI* — отпаренное котельное топливо; *XII* — водяной пар; *XIII* — водяной пар с сероводородом в систему конденсации

необходимо оставлять в составе остатка колонны для обеспечения требуемой вязкости котельного топлива.

Таким образом, комбинированная УЗК в результате предлагаемого изменения ее схемы получает возможность работать как в режиме коксования (при наличии отгрузки кокса), так и в режиме мягкого термического крекинга (висбрекинга) смеси нефтяных остатков (полугудронов, асфальтов, экстрактов) с получением светлых нефтепродуктов и товарного котельного топлива с низким остаточным содержанием сероводорода (при отсутствии отгрузки кокса). При изменении схемы установки использовано только существующее оборудование (в том числе и простаивающее при работе ее в обычном режиме коксования). В результате такого

изменения существенно повысится гибкость работы НПЗ в зависимости от конъюнктуры рынка, что очень важно в кризисных условиях.

Поскольку объем потенциального сырья для мягкого термического крекинга (полугудронов, асфальтов, экстрактов) составляет на этом НПЗ 1700–1900 тыс. т/год, а производительность по сырью блока коксования не превышает 700 тыс. т/год, глубина переработки нефти даже при работающем блоке коксования получается достаточно низкой из-за необходимости разбавления избыточных объемов полугудрона, асфальта и тяжелых экстрактов до котельного топлива М-100. Объем производства котельного топлива при работающей УЗК с учетом разбавления избыточного объема тяжелого сырья фактически равен

объему потенциального тяжелого сырья (т.е. около 1700–1900 тыс. т/год).

При мягком термическом крекинге (висбрекинге) всего потенциального объема сырья выход товарного котельного топлива составляет 80–85% на сырье (т.е. 1400–1600 тыс. т/год). Таким образом, в данном конкретном случае вариант мягкого термического крекинга (висбрекинга) всего объема тяжелого сырья обеспечивает большую глубину переработки, чем вариант коксования части сырья. С учетом того, что цена сернистого нефтяного кокса существенно ниже цены котельного топлива, а выход кокса составляет около 30% на сырье, вариант мягкого термического крекинга всего объема тяжелого сырья экономически существенно эффективнее, чем коксование его части.

The possibility of converting a combined delayed coking unit to operation in mild thermal cracking (visbreaking) conditions for petroleum resids is examined. Major technical and process solutions that ensure the maximally effective use of existing equipment are proposed. The possibility of obtaining boiler fuel with a maximum residual hydrogen sulfide content of 2 ppm is demonstrated. The cost effectiveness of the conversion is ensured by the important increase in the volume of petroleum resids refined.

Key words: *delayed coking, visbreaking, stripping of hydrogen sulfide, cost effectiveness.*

Влияние конструкции футеровки на температуру наружной стенки металлического каркаса печей пиролиза

Приведены требования разных нормативных документов к температуре наружных поверхностей стенок печей пиролиза на предприятиях нефтехимии и ее фактические значения. Отмечен разный подход к определению граничных условий при тепловом расчете футеровки печей, что затрудняет оценку работы и выбор материала футеровки.

Проанализирована наружная температура стенки печей пиролиза с футеровкой различной конструкции. Сделан вывод о необходимости унифицирования подхода к расчету температуры стенки печей с учетом внешних условий.

Даны рекомендации по конструктивному исполнению футеровки и выбору материалов для ее изготовления.

Ключевые слова: печи пиролиза, температура наружной стенки печи, футеровка, тепловой расчет футеровки, граничные условия расчета, нормативный документ, конструкция футеровки.

Жесткое соблюдение требований нормативной документации и обоснование технических параметров работы технологического оборудования всегда были основой договорных отношений между заказчиком и подрядчиком при выполнении проектных, строительно-монтажных и ремонтных работ в нефтепереработке и нефтехимии. Однако нормативная документация далеко не всегда дает исчерпывающие ответы на многие требования эксплуатации, а реальная картина параметров работы оборудования соответствует этим требованиям.

Рассмотрим требования разных нормативных документов к

температуре наружных поверхностей стенок печей пиролиза, эксплуатируемых на предприятиях нефтехимии, и фактические значения этой температуры.

Температура наружной стенки технологического агрегата, работающего при повышенных температурах, — важнейший параметр с точки зрения энергосбережения (теплопотерь) и безопасности работы обслуживающего персонала. Технологические печи (нагревательные и реакционные) — наиболее распространенные в отрасли агрегаты с внутренней температурой сред от 600 до 1300°C. Требования к температуре наружной стенки печей отражены в ПБ 03-540-03 и РД 3688-

00220302-003-04 [1, 2]. Однако в последние годы при проектировании печей для российских заводов многие заказчики требуют соблюдения требований американского стандарта API 560 [3]. Поэтому есть смысл рассмотреть и требования этого документа.

Сравнение требований данных документов к температуре стенки приведено в **табл. 1**. Все российские документы устанавливают максимальную температуру стенки в зоне обслуживания равной 60°C. Это требование обусловлено прежде всего необходимостью обеспечения безопасной работы персонала по обслуживанию печи. Требования к учету отсутствия или наличия ветра и его силы,

Таблица 1

Параметр	Общие отраслевые нормативные документы			Нормативные документы для расчетов	
	API 560	ПБ 03-540-03	РД 3688-00220302-003-04	СНиП 2.03.04-84	ВСН 314-73*
Температура стенки, °С					
в зоне обслуживания	82	60	60	—	—
в необслуживаемой зоне	82; 90	—	80	—	—
Наличие ветра	Нет	—	—	Есть	Нет
Температура окружающего воздуха, °С	27	—	Средняя максимальная наиболее жаркого месяца	Средняя максимальная наиболее жаркого месяца ^{2*}	Средняя наиболее жаркого месяца
* Условия для расчета температуры стенки и выбора материалов.					
^{2*} Условие для расчета температурного поля по толщине футеровки (например, для выбора материалов). В общем случае теплового расчета ветер учитывается.					

а также к наружной температуре воздуха различны. Американский стандарт устанавливает температуру стенки в зоне обслуживания на уровне 82°C, температуру окружающего воздуха –27°C и требование безветрия. В табл. 1 рассмотрены также нормативные документы, устанавливающие требования к расчету футеровок и граничным условиям.

Важно отметить, что все эти документы (включая API 560) имеют прямое отношение к нагревательным печам, температура в которых не превышает 900°C. В реакционных печах, к которым относятся печи пиролиза, температура достигает 1300°C. Сегодня в России нормативного документа, устанавливающего единые требования к проектированию и изготовлению реакционных печей, не существует. Нормативная база для печей этого типа представлена лишь частично, например в РД 3689-001-00220302/31–2004 [4]. Требования к наружной температуре стенки не выделены, поэтому заказчики руководствуются только нормативным документом ПБ 03-540–03, в котором указана температура 60°C. По нашему опыту, добиться расчетной температуры

стенки ниже 70°C крайне сложно. Это особенно проблематично, если температура дымовых газов составляет 1200°C и выше.

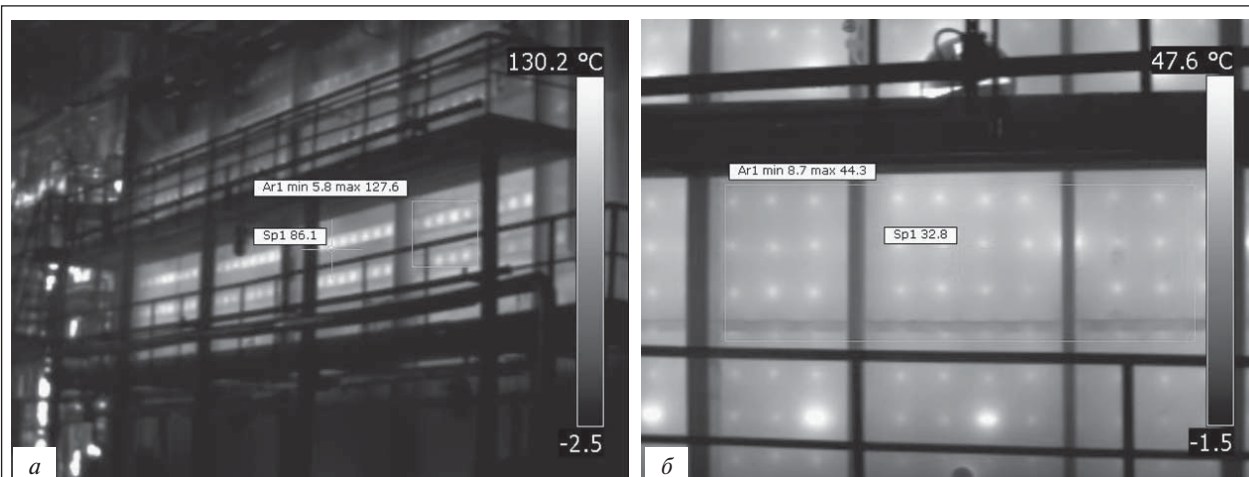
В общем случае расчет футеровки представляет собой расчет теплопередачи через многослойную стенку с определенными граничными условиями. Основы расчета описаны в СНиП 2.03.04–84 [5]. Более подробная методика циклического расчета приведена в ВСН 314–73 [6]. В данных документах существует разный подход к определению граничных условий расчета.

Так, в СНиП 2.03.04–84 при расчете коэффициента теплоотдачи от наружной поверхности в общем случае учитывается ветер со скоростью не менее 1 м/с, хотя при расчете распределения температурного поля по толщине футеровки и температуры анкеров рекомендуется принимать среднюю максимальную температуру наиболее жаркого месяца без учета ветра. В ВСН 314–73 описано несколько граничных условий для различных видов расчетов. В качестве граничных условий для выбора материала футеровок, а также для расчета температуры стенки принимается средняя

температура наиболее жаркого месяца при отсутствии ветра. Различия в подходе определения граничных условий между общими отраслевыми нормативными документами также отражены в табл. 1. Отсутствие единого подхода к условиям теплового расчета футеровки вызывает ненужные дискуссии при оценке работы футеровки и правильности выбора материала для нее.

В высокотемпературных печах пиролиза используют футеровку нескольких типов:

- из легковесных кирпичей (характерна для первых печей постройки 60-х годов прошлого века);
- из комбинации легковесных плит и легковесных огнеупорных кирпичей (получила широкое применение);
- из комбинации волокнистых материалов, плит и легковесных огнеупорных кирпичей в рабочем слое (характерна для поставленных в последнее время по импорту печей, например для печи F-120 ОАО «Сибур-Нефтехим», г. Кстово);
- с бетонным рабочим слоем и волокнистыми материалами и (или) легковесными плитами



Печь П-001/2 ОАО «Сибур-Химпром» (г. Пермь):

а — со старой кирпичной футеровкой: температурный фон печи в наиболее горячей зоне находится в пределах 80–100°C, локальные перегревы металла каркаса достигают 130°C; *б* — после замены кирпичной футеровки на комбинированную (бетонный рабочий слой, волокнистые материалы и легковесные плиты в теплоизоляционном слое): температурный фон аналогичного места печи находится в пределах 50°C, отчетливо видны места приварки анкеров, где температура выше общего фона на 5–10°

в качестве теплоизоляционного слоя (находит все более широкое применение).

ООО «Алитер-Акси» реализовало для таких печей пять проектов футеровки, состоящей из комбинации волокнистых материалов, легковесных плит и бетонного рабочего слоя. Эта футеровка подробно описана в работе [7].

Общим для всех футеровок является жесткое ограничение их толщины и массы. В рабочем слое в этих печах должен быть достаточно плотный и прочный огнеупорный материал. Это связано с использованием горелок, пламя которых стелится по футеровке (настильные горелки), нагревая стены, которые, в свою очередь, равномерно нагревают змеевик путем излучения. Волокнистая футеровка в таких условиях не-

применима, так как она будет подвергаться износу вследствие воздействия факела горелки.

Нами проведен сравнительный анализ наружной температуры стенки печей пиролиза с футеровкой различной конструкции. Съёмку температурных полей печей проводили прибором марки «TermaCAM E300» фирмы «FLIR Sistem». Примеры температурных полей некоторых печей приведены на рисунке, результаты замеров — в табл. 2.

Исходя из этих данных можно отметить следующее. Для большей части печей наружная средняя температура стенки выше 60°C. Фактически же теплопотери значительно выше, так как съёмка была проведена на недавно капитально отремонтированных по нашему проекту печах с конструктивными изменениями

футеровки, уменьшающими теплопотери. На печах имеются многочисленные места локального перегрева до 150–200°C. Это места расположения гляделок, прохода технологических труб через футеровку.

Наилучшие результаты достигнуты при применении кирпичной футеровки и большого количества волокнистых материалов — печи F-120 ОАО «Сибур-Нефтехим» (г. Кстово) и F-1001 ООО «ЛУКОЙЛ-Ставролен» (г. Буденновск), а также бетонной футеровки в рабочем слое и комбинации легковесных плит и волокнистых материалов — печи F-06В ОАО «Сибур-Нефтехим» (г. Кстово) и П-001/2 ОАО «Сибур-Химпром» (г. Пермь). В последних печах температуры продукта и температуры «перевала» достаточно низкие.

Таблица 2

Характеристики	Печь пиролиза						
	ОАО «Сибур-Нефтехим» (г. Кстово)			ОАО «Сибур-Химпром» (г. Пермь)		ООО «ЛУКОЙЛ-Ставролен» (г. Буденновск)	
	F-02В	F-06В	F-120	П-001/1	П-001/2	F1002	F1001
Температура дымовых газов, °С							
в камере радиации	1050	1050	1100	880	995	1050	1050
в камере конвекции	300	300	150–200	400–800	460–850	560–650	650
Температура продукта на выходе, °С	810–860	810–860	810–860	765	820	850	850
Тип горелок	АГГ-2, акустические	АГГ-2, акустические	John Zink PSFFG-30, вертикально-факельные	АГГ-3М, акустические	АГГ-3М, акустические	Акустические	Акустические
Число горелок	24	24	20	8	8	160	160
Автор проекта футеровки	«Башгипро-нефтехим»	«Алитер-Акси»	«КТІ»	«Гипро-каучук»	«Алитер-Акси»	«Linde»	«Алитер-Акси»
Состав футеровки стен	Кирпич, легковесные плиты	Бетон, легковесные плиты, волокнистые материалы	Кирпич, легковесные плиты, волокно	Кирпич	Бетон, легковесные плиты, волокнистые материалы	Кирпич, легковесные плиты	Кирпич, легковесные плиты, волокнистые материалы
Толщина футеровки, мм	285	285	300	335	335	280	280
Год строительства печи	1981	1981	2005	1973	1973	1980	1980
Год ремонта	2003	2004	—	2004	2005	2009	2009
Средняя температура, °С							
стенки	147	60	55	75	40	83	65
свода	—	90	65	75	65	65	65

Достижению таких результатов способствовали конструкция и состав футеровки. В обоих случаях в конструкциях футеровок есть рабочий слой, обеспечивающий механическую прочность и огнестойкость (бетон или кирпич), и теплоизоляционный слой (волоконно и плиты). При этом толщина волокнистых материалов и легко-весных плит может достигать 2/3 и более от толщины футеровки. Очевидно, что футеровка тем значительнее снижает температуру, чем она толще и чем меньше коэффициенты теплопроводности теплоизоляционных материалов. Часто увеличение толщины футеровки невозможно по конструктивным причинам. В таких случаях обеспечить температуру стенки, равную 60°C, нельзя без применения современных дорогих микропористых материалов с малыми коэффициентами теплопроводности (в несколько раз ниже, чем у классической волокнистой теплоизоляции).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Необходимо унифицировать подход к расчету температуры стенки печей с учетом внешних условий. По нашему мнению, эту температуру надо рассчитывать исходя из условия полного безветрия и температуры окружающего воздуха, равной средней для наиболее жаркого месяца — для России она находится в пределах 20°C.

Для высокотемпературных реакционных печей (пиролиза, водородного риформинга и т.д.) нужно пересмотреть максимальную температуру наружной стенки в сторону ее увеличения до 80°C. Разница с точки зрения теплотеря минимальная, но на толщине футеровки это скажется очень существенно. Для достижения требуемой температуры стенки до 60°C конструктор должен либо существенно увеличить толщину футеровки, либо при-

менить необоснованно дорогие материалы.

Необходимо нормативно закрепить локальные перегревы на печи, указать возможные места их расположения (гляделки, проход технологических трубопроводов и т.д.), выработать требования к обозначению этих мест на поверхности печи, например желтой или красной термостойкой краской.

Для обеспечения эффективной работы футеровки (достижения требуемых температур стенки, надежности и срока службы) необходимо выполнять ее многослойной, состоящей из легко-весных волокнистых материалов и легко-весных плит, а также использовать специальные материалы для предотвращения прохождения (циркуляции) дымовых газов между слоями футеровки. Для рабочего слоя футеровки можно использовать как легко-весные кирпичи, так и огнеупорные бетоны.

The requirements of different standards for the temperature of the external surfaces of pyrolysis furnace walls in petrochemical plants and the real values are reported. A different approach to determining the boundary conditions in thermal calculation of the furnace lining is noted, which makes it difficult to evaluate operation and select lining material. The outer wall temperature of pyrolysis furnaces with linings of different design was analyzed. A conclusion was drawn concerning the necessity of unifying the approach to calculating the furnace wall temperature with consideration of external conditions. Recommendations are given on designing linings and selecting materials for manufacturing them.

Key words: *pyrolysis furnaces, outer furnace wall temperature, lining, thermal calculation of lining, boundary conditions of calculation, standard, construction of lining.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ПБ 03-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. — М.: 2006. — 144 с.
2. РД 3688-00220302-003-04. Трубчатые нагревательные печи. Требования к проектированию, изготовлению и эксплуатации. — М.: ВНИИнефтемаш, 2004. — 55 с.
3. ANSI/API STANDARD 560. Печи прямого нагрева общего назначения в нефтеперерабатывающем производстве. — NY: 2007. — 763 с.
4. РД 3689-001-00220302/31-2004. Трубы радиантные и их элементы для реакционных трубчатых печей. Требования к проектированию, изготовлению и поставке. — М.: ВНИИнефтемаш, 2008. — 61 с.
5. СНиП 2.03.04-84. Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур. — М.: 1996. — 52 с.
6. ВСН 314-73. Указания по тепловому расчету конструкций тепловых агрегатов. — М.: ВНИПИ, 1974. — 74 с.
7. Жидков А. Б., Денисов Д. Е. — Химическая техника. — 2006. — №3. — С. 10-12.

Ч.М. Бадмаев, Т.В. Окунова, М.В. Гируц, О.Г. Эрдниева,
В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Калмыцкий государственный университет

Дифференциация юрских и меловых нефтей Калмыкии по диамантанам C_{14} – C_{16}

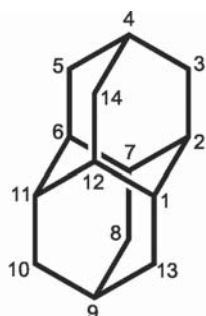
Методом хромато-масс-спектрометрии изучено распределение углеводородов алмазоподобного строения — адамантанов C_{10} – C_{13} и диамантанов C_{14} – C_{16} в нефтях и конденсате Калмыкии, залегающих в отложениях мела и юры.

Показано, что юрские и меловые нефти можно различать между собой по относительному распределению метил- и диметилдиамантанов C_{15} – C_{16} .

Ключевые слова: адамантаны, диамантаны.

Обычно для генетической корреляции систем нефть—нефть используют закономерности распределения углеводородов-биомаркеров — стеранов и терпанов. Однако соотношения этих углеводородов при достижении их термодинамически равновесных концентраций становятся неинформативными. Более того, в некоторых сильнопреобразованных нефтях эти биомаркеры вовсе отсутствуют. В этой связи поиск новых геохимических показателей является актуальной задачей.

Одними из перспективных углеводородов для генетической корреляции в системе нефть—нефть являются углеводороды каркасного строения — адамантаны и диамантаны. Ниже приведена структурная формула диамантана—пентацикло[7,3,1,1^{4,12}0^{2,7}0^{6,11}]-тетрадекана:



Эти углеводороды формально не являются биомаркерами, но попытки использовать их в геохимии продолжаются до сих пор [1]. Объяснение этому следует искать в их уникальной устойчивости как в процессах термического и каталитического крекинга, так и в условиях биodeградации нефтей.

Согласно работам [2, 3], адамантаноиды присутствуют в нефтях различного возраста (от протерозоя до кайнозоя), различной степени преобразованности, генерированных в различных литолого-фациальных условиях. Недавно диамантаны C_{14} – C_{16} были обнаружены в органическом веществе кристаллического фундамента Уратьминской и Бавлинской площадей Татарстана [4].

В литературе отсутствуют сведения о систематическом изучении углеводородов алмазоподобного строения в нефтях Калмыкии. Вместе с тем, как показали предварительные исследования, данные нефти очень богаты этими углеводородами [5–7].

Цель данной работы — выявление возможности использования закономерностей распределения углеводородов каркасного строе-

ния для генетической корреляции юрских и меловых нефтей Калмыкии.

Анализ углеводородов проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе HP-6890N/5975C с использованием системы компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов m/z 135, 136, 149, 163, 177 для адамантанов и m/z 187, 188, 201 для диамантанов.

Для исследования были выбраны юрские и меловые нефти Калмыкии, а также конденсат Улан-Хольского месторождения (скв. № 65), залегающий в меловых отложениях. Юрские нефти залегают на глубине 2240–2804 м, меловые — на глубине 1824–2248,5 м при температурах соответственно 100–130 и 90–120°C.

Как показали наши исследования, отличить юрские нефти от меловых по распределению адамантанов C_{10} – C_{13} практически невозможно, но можно отличить по относительному содержанию 4-, 1-, 3-метилдиамантанов (рис. 1) и 3,4-, 4,8- 4,9-диметилдиамантанов (рис. 2). Из треугольных диаграмм нетрудно заметить, что по диметилдиамантанам наблюдается более четкая дифференциация



юрських і мелових нафт, ніж по монометилзамещеним діамантанам.

The distribution of hydrocarbons of diamond-like structure – C10–C13 adamantanes and C14–C16 diamantanes – in Kalmykia condensate lying in Cretaceous and Jurassic deposits was investigated by chromatography-mass spectrometry. It was shown that Jurassic and Cretaceous crudes can differ with respect to the relative distribution of C15–C16 methyl- and dimethyldiamantanes.

Key words: adamantanes, diamantanes.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гордадзе Г.Н. — Нефтехимия. — 2008. — Т. 48. — № 4. — С. 1–13.
2. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. — Там же. — 1997. — Т. 37. — № 5. — С. 387–395.
3. Гордадзе Г.Н. Термоліз органічного речовини в нафтегазопоисковой геохімії. — М.: ИПРГИ, 2002. — 336 с.
4. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. — Нефтехимия. — 2004. — Т. 44. — № 11. — С. 1228–1232.
5. Бадмаев Ч.М., Окунова Т.В., Гируц М.В. и др. — Бултеровские сообщения. — 2008. — Т. 14. — № 5. — С. 10–17.
6. Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г. и др. — В кн.: Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 21–26 сентября 2009 г. — Томск: Изд-во Института очистки атмосферы СО РАН, 2009. — С. 244–245.
7. Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В. и др. — В кн.: XVIII Губкинские чтения «Инновационное развитие нефтяной и газовой промышленности России: наука и образование». — М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2009. — С. 97–98.
8. Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В. и др. — Там же. — С. 95–96.
9. Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В. и др. — Там же. — С. 93–94.

Интересно отметить, что нефть Восточно-Камышанского месторождения, несмотря на то, что она залегает в юрских отложениях, близка по распределению диамтанов C₁₅–C₁₆ к меловым нефтям. Аналогичное отличие наблюдается и по биомаркерам — сесквитерпанам C₁₄–C₁₆ и терпанам C₁₉–C₃₅ [8, 9].

Нефть Соснінського родовища (скв. № 8), яка залягає в мелових відкладеннях, по розподілу 4-, 1- і 3-метилдіамтанів близька до юрських нафт (см. рис. 1). Однак ні по розподілу диметилдіамтанів, ні по біомаркерам — сесквітерпанам C₁₄–C₁₆ і терпанам C₁₉–C₃₅ вона не відноситься до мелових нафт. Нефть ж Східно-Камышанського родовища (скв. № 95), незважаючи на те, що залягає в юрських відкладеннях, як по біомаркерам (сесквітерпанам і терпанам) [8, 9], так і по розподілу моно- і дизамещених діамтанів відноситься до мелових нафт (см. рис. 1 і 2).

Установлено, що сучасна температура залягання нафт досліджуваних родовищ не оказує суттєвого впливу на розподіл адамантанів і діамтанів.

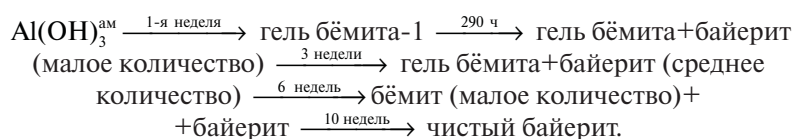
Таким образом, нафти Калмыкии можно дифференцировать на юрские и меловые по распределению моно- и диметилзамещенных диамтанов.

Закономерности синтеза носителя для катализаторов риформинга

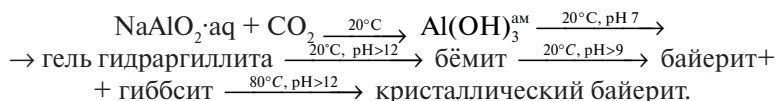
Приведены закономерности синтеза носителей катализаторов риформинга. Выполнен термодинамический расчет процесса образования бёмита и гидраргиллита. Получены параметрические уравнения для синтеза гидроксидов и оксидов алюминия. Показана связь удельной поверхности гидроксида алюминия с рН его водной суспензии. Результаты теоретических исследований процессов синтеза модификаций гидроксидов алюминия подтверждены экспериментально.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, модификация, γ -оксид алюминия, параметрическое уравнение.

Носителем катализаторов риформинга является γ - Al_2O_3 , в решетке которого содержатся ансамбли полиэдров $\{\text{AlO}_4 \cdot \text{AlO}_6\}$ [1]. В промышленности γ - Al_2O_3 синтезируют путем осаждения аморфного гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3^{\text{ам}}$ из растворов NaAlO_2 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ соответствующими кислотами или основаниями. При старении аморфного гидроксида алюминия последовательно образуются две его модификации — бёмит и байерит согласно кристаллохимической схеме:



Однако байерит можно получить и из гиббсита, особенно при производстве аморфного гидроксида алюминия из водного раствора $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{aq}$ при воздействии на него диоксидом углерода:



Следовательно, изменяя условия обработки аморфного гидроксида алюминия, можно синтезировать различные его модификации. Число стадий, определяющих синтез и тип модификаций, можно связать с термодинамической устойчивостью последних.

Устойчивость модификаций гидроксида алюминия может быть определена с помощью термодинамического расчета изменения $\Delta_r G_{298}^\circ$ энергии Гиббса по изменению $\Delta_r H_{298}^\circ$ энтальпии образования соединений и по энтропии S_{298}° .

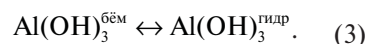
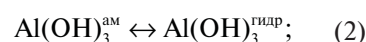
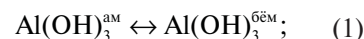
Таблица 1

Тип модификации	Формула	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	$\Delta_r G_{298}^\circ$, кал/моль
Аморфный гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3^{\text{ам}}$	-304200	21,50	-271900
Бёмит	$\text{Al}(\text{OH})_3^{\text{бём}}$	-471000	23,15	-435000
Гидраргиллит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-613700	33,51	-547000

* 1 кал = 4,184 Дж.

Термодинамический расчет процесса образования бёмита и гидраргиллита

Термодинамический расчет проведен для следующих схем процессов превращения кристаллохимических модификаций:



Эти схемы отражают твердохимические реакции. Значения термодинамических функций $\Delta_r H_{298}^\circ$ и S_{298}° для разных модификаций гидроксида алюминия приведены по данным [1] в табл. 1.

Изменение энергии Гиббса твердохимических реакций рассчитывается по формуле

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (4)$$

Определяем значения $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ по формуле Гесса для схемы (1):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ \text{ ам} \rightarrow \text{бём} &= -471000 - \\ -(-304200) &= -166800 \text{ кал/моль;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ \text{ ам} \rightarrow \text{бём} &= 23,15 - 21,50 = \\ &= 1,65 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

С учетом этих значений из формулы (4) получаем:

$$\Delta_r G_T^\circ \text{ ам} \rightarrow \text{бём} = -166800 - 1,65T. \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что при $T = 273-373 \text{ К}$ изменение

энергии Гиббса гораздо меньше нуля. Следовательно, равновесие топохимической реакции (1) сдвинуто в сторону образования бёмита. Эта модификация более устойчива, чем аморфная модификация гидроксида алюминия. Поэтому при синерезисе аморфного гидроксида алюминия самопроизвольно может образовываться бёмит.

Для схемы (2) $\Delta_r G_T^\circ$ рассчитываем по формуле:

$$\Delta_r G_T^\circ = -305500 - 12,01 T.$$

В этом случае $\Delta_r G_T^\circ \ll 0$. Следовательно, равновесие в этом процессе сдвинуто в сторону образования гидрагиллита, который также термодинамически более устойчив, чем аморфный гидроксид алюминия.

Для схемы (3) изменение энергии Гиббса рассчитываем по формуле

$$\Delta_r G_T^\circ_{\text{бём} \rightarrow \text{гидр}} = -14270 - 10,36 T.$$

И в этом случае $\Delta_r G_T^\circ \ll 0$, т.е. равновесие также сдвинуто в сторону образования гидрагиллита и превращение бёмита в гидрагиллит термодинамически разрешено. Следовательно, гидрагиллит является более устойчивой модификацией, чем бёмит.

Следует отметить, что в процессе синерезиса аморфного гидроксида алюминия проис-

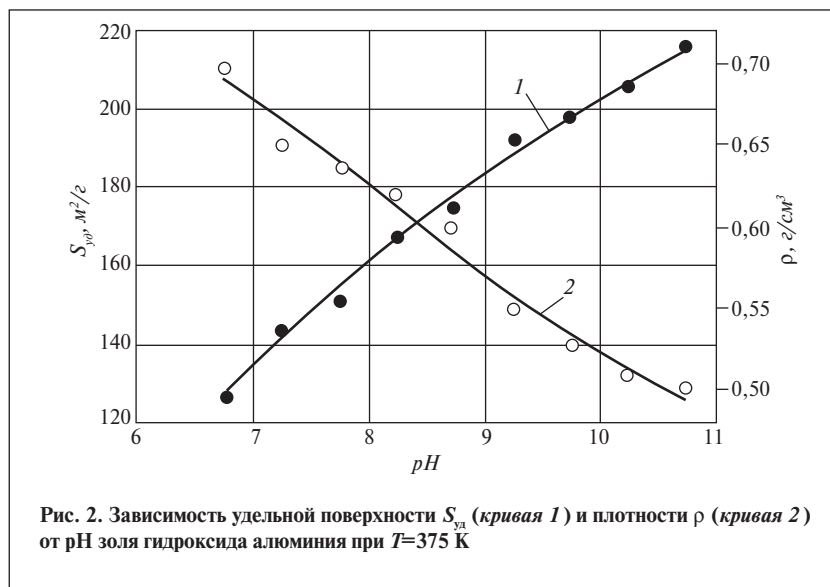


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ (кривая 1) и плотности ρ (кривая 2) от рН золя гидроксида алюминия при $T=375$ К

ходит не только образование новой модификации гидроксида алюминия, но и создание новой текстуры этой модификации, что отражается на зависимости удельной поверхности подсушенной модификации гидроксида алюминия от времени его синерезиса.

Как видно из рис. 1, наиболее высокие значения $S_{уд}$ получены при времени синерезиса 200–400 ч. Эти значения соответствуют текстуре, которой обладает модификация бёмита с примесью байерита. Чистый байерит имеет наименьшую удельную поверхность. Следовательно, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой $S_{уд}$ необходимо получать

из бёмита при соответствующей температуре прогрева.

Параметрические уравнения для синтеза гидроксидов и оксидов алюминия. Связь $S_{уд}$ гидроксида алюминия с рН его водной суспензии

Свойства гидроксида алюминия зависят от рН золя, синтезированного при гидролизе соли алюминия. В свою очередь, текстура оксида алюминия зависит от рН и температуры синтеза золя. По результатам исследований в работе [2] был построен график (рис. 2), из которого следует, что первая производная удельной поверхности $S_{уд}$ оксида алюминия больше нуля:

$$\frac{dS_{уд}}{dpH} > 0,$$

а первая производная плотности оксида алюминия меньше нуля:

$$\frac{d\rho}{dpH} < 0.$$

Из рис. 2 следует также, что при непрерывном изменении рН золя гидроксида алюминия непрерывно изменяются $S_{уд}$ и ρ оксида алюминия. Эти параметры можно представить в виде функций

$$S_{уд} = f(pH) \text{ и } \rho = f(pH).$$

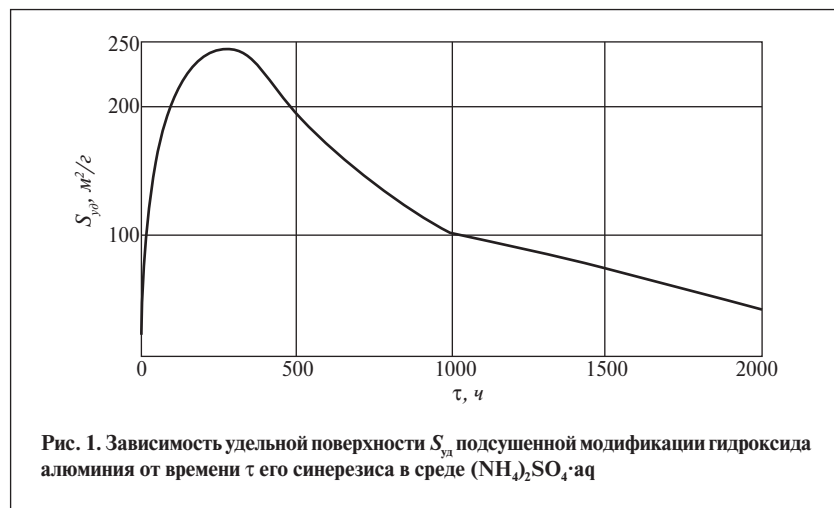


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ подсушенной модификации гидроксида алюминия от времени τ его синерезиса в среде $(NH_4)_2SO_4 \cdot aq$

Таблица 2

pH	$S_{уд}$, м ² /г	ρ , г/см ³	$S_{уд,к}/S_{уд,н}$	$\ln(S_{уд,к}/S_{уд,н})$	$C_k - C_n$
6,75	127	0,70	1,701	0,531	4
7,25	144	0,65	1,500	0,405	3,5
7,75	151	0,64	1,430	0,358	3
8,25	168	0,62	1,286	0,251	2,5
8,75	175	0,60	1,234	0,210	2
9,25	192	0,55	1,125	0,118	1,5
9,75	198	0,53	1,091	0,087	1
10,25	206	0,51	1,049	0,047	0,5
10,75	216	0,50	1,000	0,0	0

Для этих функций необходимо подобрать их явный вид.

Для первой функции получено уравнение

$$\frac{dS_{уд}}{dpH} = k_1 f(pH),$$

для второй функции — уравнение

$$\frac{dp}{dpH} = k_2 f(pH),$$

где k_1 и k_2 — константы.

Для определения константы k_1 функцию $f(pH)$ представим в следующем виде:

$$f(pH) = C^n S_{уд},$$

откуда получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dS_{уд}}{S_{уд} dC} = k_1 C^n, \quad (6)$$

где $C \equiv pH$; n — показатель степени.

Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (6) от C_n до C_k и от $S_{уд,н}$ до $S_{уд,к}$ (индексы «н» и «к» — начальное и конечное значения), получим уравнение

$$\ln \frac{S_{уд,к}}{S_{уд,н}} = \frac{k_1}{n+1} (C_k^{n+1} - C_n^{n+1}).$$

Приняв в первом приближении $n=0$, получим более простое уравнение:

$$\ln \frac{S_{уд,к}}{S_{уд,н}} = k_1 (C_k - C_n). \quad (7)$$

Данные для расчета константы k_1 сведены в табл. 2.

Уравнение (7) адекватно отражает опытную функцию $S_{уд} =$

$=f(pH)$, если на графике, построенном в координатах $\ln(S_{уд,к}/S_{уд,н}) - (C_k - C_n)$, может быть получена прямая.

Графически уравнение (7) представлено на рис. 3. Как видно, опытные точки в пределах ошибки эксперимента укладываются на расчетную прямую, что отражает адекватность уравнения опытной зависимости. Константа k_1 параметрического уравнения равна $0,115(pH)^{-1}$.

Влияние температуры T на $S_{уд}$ при pH 9,25 и вычисленном значении k_1 показано в табл. 3.

Построенный по данным табл. 3 график в координатах $\ln S_{уд} - (1/T)$ приведен на рис. 4. Из него следует, что энергия активации E превращения гидроксида алюминия равна 5936 Дж/моль. Эта энергия косвенно отражает превращение гидроксида алюминия из одной модификации в другую, что связано с разрушением водородных связей между частицами

Таблица 3

T , К	$10^3/T$	$S_{уд}$, м ² /г	$C_k - C_n$	$S_{уд,к}/S_{уд,н}$	$\ln(S_{уд,к}/S_{уд,н})$	$\ln S_{уд}$
315,6	3,17	135	9,25	1,422	0,352	4,905
325,6	3,07	138		1,390	0,330	4,927
335,1	2,98	140		1,371	0,315	4,942
342,6	2,92	147		1,306	0,267	4,990
347,8	2,88	154		1,246	0,220	5,037
356,1	2,81	160		1,200	0,182	5,075
360,6	2,77	170		1,129	0,121	5,136
365,6	2,74	180		1,066	0,064	5,193
370,6	2,70	183		1,049	0,048	5,209
375,1	2,666	192		1,000	0,000	5,257

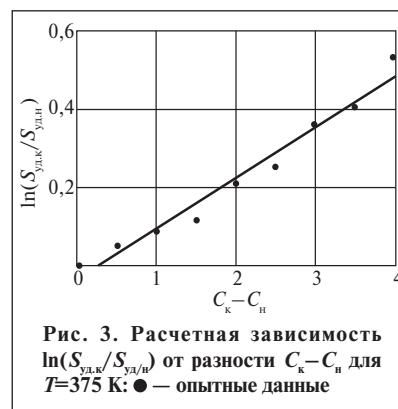


Рис. 3. Расчетная зависимость $\ln(S_{уд,к}/S_{уд,н})$ от разности $C_k - C_n$ для $T=375$ К: ● — опытные данные

гидроксида алюминия с удалением воды. Такой процесс отражается в ее невысоком значении.

Связь плотности оксида алюминия с pH водной суспензии гидроксида алюминия

Функция $f(C)$ может быть представлена уравнением

$$f(C) = k_2 (1/C^2),$$

где k_2 — константа.

Явный вид этой функции может быть представлен уравнением

$$-\frac{dp}{p dC} = k_2 \frac{1}{C^2},$$

где $C \equiv pH$.

Функция $1/C^2$ отражает тот факт, что процесс упаковки молекул в решетку модификации самотормозится отталкивающими (репульсивными) силами.

Разделив переменные, получим

$$-d \ln p = k_2 C^{-2} dC.$$

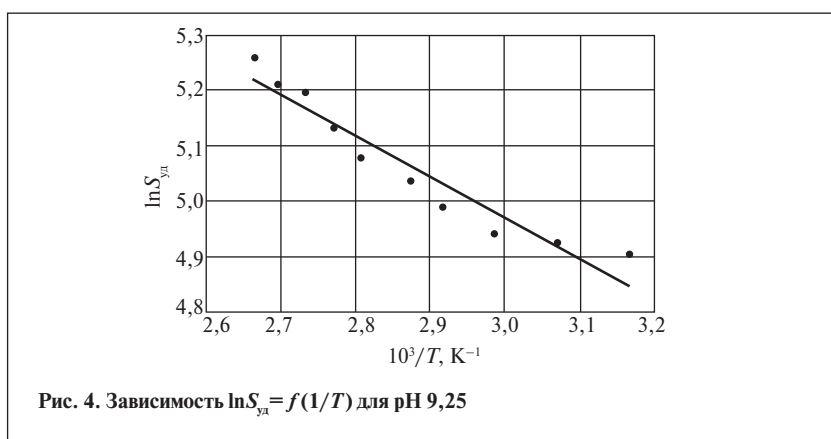


Рис. 4. Зависимость $\ln S_{уд} = f(1/T)$ для pH 9,25

Таблица 4

pH $\equiv C$	$1/C_n$	$1/C_k$	$1/C_n - 1/C_k$	ρ , г/см ³	$\ln(\rho_k/\rho_n)$	k_2
6,75	—	—	—	0,70	—	—
7,25	—	0,136	0,012	0,65	0,074	6,17
7,75	—	0,129	0,019	0,64	0,089	4,68
8,25	—	0,121	0,027	0,62	0,121	4,48
8,75	0,148	0,115	0,033	0,60	0,154	4,67
9,25	—	0,108	0,040	0,55	0,241	6,02
9,75	—	0,102	0,046	0,53	0,278	6,04
10,25	—	0,097	0,051	0,51	0,316	6,20
10,75	—	0,093	0,055	0,50	0,336	6,11
						$k_{2cp} = 5,55$

После интегрирования этого уравнения от ρ_n до ρ_k и от C_n до C_k получим уравнение

$$-\ln \frac{\rho_n}{\rho_k} = k_2 \left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_k} \right) \quad (8)$$

или после изменения знака на обратный — уравнение

$$-\ln \frac{\rho_n}{\rho_k} = k_2 \left(\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_n} \right). \quad (9)$$

Данные для расчета константы k_2 приведены в табл. 4. Как видно, константа k_2 не изменяется с pH. Следовательно, эти данные позволяют отметить, что уравнения

(8) и (9) адекватны опытным закономерностям изменения плотности оксида алюминия с изменением pH суспензии.

Резюмируя эти результаты, отметим, что более плотная упаковка гидроксида алюминия в соответствующие модификации разрешена с термодинамической точки зрения, что установлено по знаку изменения энергии Гиббса. Процесс построения кристаллической решетки модификаций также зависит от pH раствора. Полученное полулогарифмическое уравнение показывает, что упаковку полиэдров в кристаллическую решетку тормозит жесткость решетки.

Представленные результаты теоретических исследований процессов синтеза модификаций гидроксидов алюминия и их экспериментальное подтверждение, по нашему мнению, будут полезны применительно к оптимизации производства носителей катализаторов риформинга на катализаторных фабриках Российской Федерации.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

The features of synthesis of supports for reforming catalysts are reported. A thermodynamic calculation of formation of boehmite and hydrargillite was performed. Parametric equations were obtained for synthesis of aluminum hydroxides and oxides.

A correlation between the specific surface area of aluminum hydroxide with the pH of its aqueous suspension was demonstrated.

The results of theoretical studies of synthesis of modifications of aluminum hydroxides were confirmed experimentally.

Key words: *aluminum hydroxide, modification, aluminum γ -hydroxide, parametric equation.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. — М.: Техника, 2004. — 400 с.
2. Поезд Д. Ф., Радченко Е.Д., Панченков Г.М., Колесников И.М. Производство активной окиси алюминия — носителя для алюмоплатиновых катализаторов риформинга. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. — 78 с.

Ц. Г. Цанаксидис, С.Г. Кристидис, Г.Т. Гилантонис

Laboratory of Qualitative Fuel Control Department of Pollution Control and Technologies/Technological Education Institute of Western Macedonia, Faculty of Technological Applications Kila (Kozani, Greece)

Использование биоорганических соединений для снижения влажности дизельного топлива с целью уменьшения обледенительного действия

Исследована возможность снижения содержания влаги в дизельном топливе с использованием гидрофильного полимера ТРА (thermal polyaspartate ion), синтез которого прост и недорог. Показано, что при добавлении в определенном количестве ТРА в определенный объем дизельного топлива содержание влаги значительно снижается.

Ключевые слова: дизельное топливо, содержание влаги, гидрофильный полимер.

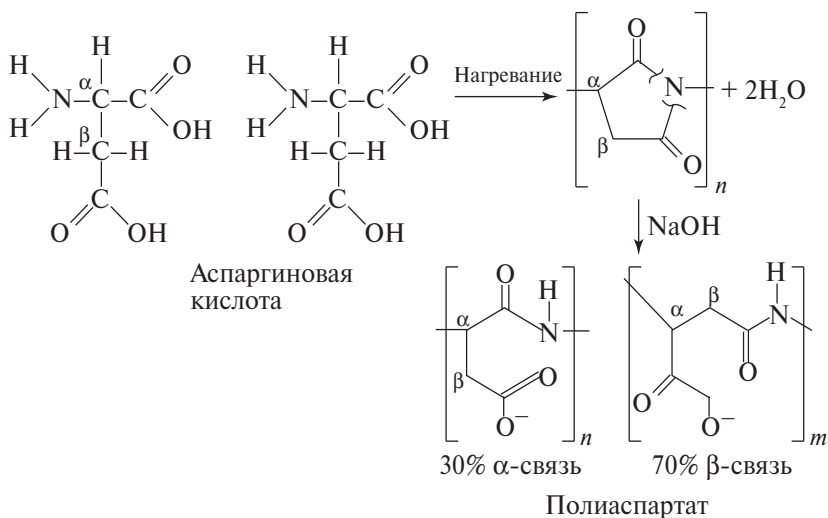
Альтернативные жидкие топлива должны обеспечивать при нормальной работе двигателя внутреннего сгорания и максимальной мощности снижение загрязнения окружающей среды.

Одной из наиболее важных характеристик топлив является содержание воды. Ее присутствие нежелательно, так как она вызывает коррозию, может стать причиной закупорки топливного фильтра кристаллами льда, образующимися при низких температурах, и гашения пламени из-за образования пара при прогреве двигателя.

Нами предпринята попытка достичь снижения влажности дизельного топлива с использованием гидрофильного полимера ТРА — иона полиаспартата [1–4]. Влажность топлива измеряли по методу ASTM D 1744–92 с помощью автоматического потенциометрического титратора Karl-Fisher.

Синтез гидрофильного полимера [5] осуществляли посредством конденсации D,L аспаргиновой кислоты (1,5 г) в эквивалентное количество по-

лисуксинимида и гидролиза последнего в конечный целевой продукт — ион полиаспартата :



Выбор аспаргиновой кислоты в качестве сырья обоснован изменением влажности в присутствии полимера в водной среде [6].

Полимер ТРА был получен в количестве 1,4 г — в избытке с целью обеспечения возможности проведения двух экспериментов. В образец дизельного топлива объемом 16 мл с измеренной влажностью его вводили в количестве 0,7 г. Образец находился в течение 1 ч при комнатной температуре, при этом полимер оставался нерастворенным. Далее смесь отфильтровывали по методу ASTM D 2276–06 с использованием прибора Millpore, отбирая 10 мл дизельного топлива. Было проведено два эксперимента с повторением определения влажности менее 10 мг/кг.

Расчеты содержания влаги в дизельном топливе после фильтрования показали, что в эксперименте 1 оно снизилось со 100 до 50,4 мг/кг, а в эксперименте 2 — с 99,5 до 42 мг/кг.

Согласно полученным данным, использование полимера ТРА может быть предложено для снижения влажности топлив. Однако желательно предварительно про-

вести исследования в следующих направлениях: идентификации полимера, изменения других физико-химических свойств топлива после ввода полимера, использования

данного метода для других жидких топлив, определения выхода топлива в зависимости от времени нахождения в нем полимера и на- конец стоимости метода.

The possibility of decreasing the moisture content in diesel fuel by using a hydrophilic polymer, TPA (thermal polyaspartate ion), which is simply and cheaply synthesized, was investigated. It was shown that when TPA is added in a defined amount to a defined volume of diesel fuel, the moisture content decreases significantly.

Key words: diesel fuel, moisture content, hydrophilic polymer.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program: Summary of 1996 Award Entries and Recipients. EPA744-K-96-001. U.S. Government Printing Office. — Washington: DC, 1996.
2. Clark J., Macquarrie D. Handbook of Green Chemistry and Technology. 2002.
3. Wheeler A.P., Koskan L.P. — Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1993. — V. 292. — P. 277.
4. Mosig J., Gooding C.H., Wheeler A.P. — Ind. Enf. Chem. Res. — 1997. — V. 36. — P. 2163–2170.
5. Christidis S.G., Maroulis A.L., Chatziantoniou-Marouli K. et al. The Experiment in Teaching of Chemistry. Green Approach. Composition and Applications of Thermal Polyaspartic Ion. — In: 20th Pan-Hellenic Congress of Chemistry. Poster Presentation. September 2005.
6. Troganis A.N., Tsanaktsidis C., Gerathanassis I.P. — J. Magn. Reson. — 2003. — V. 164. — P. 294.

Вниманию специалистов!

С. Н. Онойченко

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Рассмотрены производство октаноповышающих кислородсодержащих добавок и их применение в составе перспективных автомобильных бензинов. Представлены материалы по исследованию влияния оксигенатов на физико-химические и эксплуатационные свойства бензинов. Приведены сведения об ассортименте октаноповышающих кислородсодержащих добавок и технические требования к ним.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 64 с.



Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина

СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

В книге рассмотрены современные и перспективные требования к качеству дизельных топлив. Особое внимание уделено смазывающей способности дизельных топлив, методам ее оценки и способам улучшения.

Представлены экспериментальные данные влияния физико-химических показателей качества дизельных топлив на эффективность противоизносных присадок. Рассмотрены вопросы совместимости этих присадок с маслами и присадками различного функционального назначения.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

Г.Г. Немсадзе, А.Д. Макаров, И.К. Юнисов, Е.О. Полякова, А.В. Куцев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

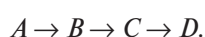
Оперативный подбор минеральных базовых масел по результатам превращений в условиях каталитического окислительного термолиза

Определены задачи, связанные с подбором основ моторных масел. Сформулированы принципы изменения исходного состояния базовых масел в условиях верхнего поршневого кольца работающего двигателя и приведена схема последовательно протекающих процессов в масле. Предложен способ оценки приемистости базового масла по изменению его состояния вследствие превращений в условиях лабораторного каталитического окислительного термолиза.

Ключевые слова: минеральные базовые масла, каталитический окислительный термолиз, схема превращения.

Для получения современных товарных моторных масел различных эксплуатационных групп часто необходимо не только оперативно подобрать основу требуемого уровня качества, но и исследовать возможность замены основы одного производителя аналогичной по маркировке основой другого производителя. Решение таких задач возможно, если учитывать не только вязкостно-температурные свойства основы, но и ее склонность к каталитическому окислительному термолизу и приемистость к различным функциональным присадкам.

Рассмотрим в общем виде способ оперативной оценки изменения состояния базовых масел, например, в процессе термокаталитических превращений в условиях эксплуатации. Представим эти изменения схемой последовательно происходящих превращений:



Согласно этой схеме, масло под воздействием высоких температур переходит в результате накопления кислых продуктов из исходного состояния A в ме-

тастабильное состояние B , которое вследствие дальнейших трансформаций переходит в состояние C повышенной вязкости, а в последующем в результате коагуляционных процессов — в состояние D . Указанные превращения обычно приводят к изменению общего состояния масел, характеризуемого комплексным показателем ΔS .

Исходя из этого представления, вероятность $W_{\Delta S}$ изменения исходного состояния базового масла можно охарактеризовать произведением вероятностей последовательно протекающих процессов:

$$W_{\Delta S} = W_B W_C W_D.$$

Эта зависимость характеризует снижение термокаталитической устойчивости базового масла в присутствии кислорода. Следовательно, при выборе или замене основы предпочтение следует отдавать базовому маслу, наиболее стойкому к подобным превращениям в условиях эксплуатации двигателей [1].

Как известно [2], накопление кислых продуктов в масле промотирует как процесс коррозии от-

дельных элементов конструкции двигателя, так и последующее развитие глубоких превращений в масле, приводящих к увеличению его вязкости и вероятности образования различного рода отложений в двигателе [3].

Нестабильное состояние основы моторного масла приводит не только к ухудшению его эксплуатационных свойств, но и к снижению эффективности функциональных присадок.

Оперативную оценку изменения состояния базовых масел можно проводить в лабораторных условиях путем моделирования их превращений в верхней канавке поршня двигателя. Для такой оценки нами выбран метод каталитического окислительного термолиза [2], входящий в комплекс методов лабораторной оценки моторных масел.

Оценку проводили при температуре 230°C в течение 3 ч. В качестве катализатора использовали медные стержни, а индикаторов коррозии — свинцовые шарики. Процесс накопления кислых продуктов в этом случае характеризовали величиной Δm снижения массы шариков. Вместо

Δm можно использовать эквивалентный показатель — кислотное число. Одновременно с этим процессом, согласно методике, оценивали оптическую плотность $O_{пл}$ окисленного масла, прирост Δv_{40} его вязкости и количество P накопленного осадка (в случае, если он образуется в процессе каталитического окислительного термолитиза).

Для исследований были выбраны базовые масла типа SAE 10 и SAE 30 разных производителей. Результаты оценки их склонности к превращениям в условиях каталитического окислительного термолитиза приведены в **таблице**.

Судя по полученным данным, исследованные масла, как одного, так и разных классов вязкости, можно дифференцировать по их склонности к превращениям в условиях каталитического окислительного термолитиза. Однако масла более высокого класса вязкости менее склонны к образованию осадков.

Исходя из изложенного общее изменение состояния минеральных базовых масел в условиях верхнего компрессионного кольца поршня можно представить в виде соотношения

$$\Delta S \sim \Delta m \cdot \Delta v_{40}(1 + P). \quad (1)$$

При одинаковом приросте вязкости окисленных масел, особенно базовых, дальнейший процесс их последовательных превращений интенсифицируется в случае большей $O_{пл}$.

Сомножитель $1+P$ определяет склонность к результирующим

превращениям, приводящим в конечном счете к седиментации трансформированных ингредиентов из объема масла. Кроме того, в представленном виде он позволяет, в частности, сравнивать два образца масла, различающихся характером поведения. В одном из них при термокаталитических превращениях в присутствии кислорода седиментация дисперсной фазы из дисперсионной среды не происходит, т.е. осадок в нем не образуется ($P=0$), а в другом она проявляется в полной мере.

Из маловязких основ по комплексному показателю ΔS изменения их состояния предпочтение следует отдать образцу SAE 10 (1), а из основ более высокого класса вязкости — образцу SAE 30 (1).

Для придания предлагаемому способу большей универсальности следует исключить образование в любом масле осадка, что позволит пренебречь третьим сомножителем в зависимости (1) и существенно упростить вычисление. Для этого предложено сократить время окисления до 1 ч и использовать для характеристики процесса окисления масел вместо потери массы Δm свинцовых шариков более универсальный показатель — кислотное число (КЧ), роль которого в толковании процессов превращения гораздо более значительна. Универсальность этого показателя состоит в том, что его можно применять для оценки превращения базовых масел при каталитическом термолитизе и в отсутствие свинцовых шариков.

Другая важная характеристика базовых масел — приемистость к присадкам, т.е. способность их химического состава влиять на эффективность вводимых функциональных присадок. Наиболее предпочтительна основа, не оказывающая явно выраженного отрицательного влияния на эффективность присадок различного функционального назначения. Приемистость исследуемых основ, как правило, оценивают относительно приемистости основы, выбранной за прототип или эталон сравнения.

В зависимости от характера ПАВ, имеющихся в свежих базовых маслах, а также образующихся при каталитическом окислительном термолитизе, возможны два варианта влияния химического состава основы на эффективность действия присадок, содержащихся в товарном масле. В первом ПАВ блокируют (или связывают) молекулы присадок, что приводит к потере эффективности их функционального действия, во втором из-за значительного изменения состояния масла повышается расход присадок.

Однако и в том, и в другом случае доведение эффективности присадок в той или иной основе до уровня основы-прототипа возможно исключительно путем увеличения их содержания, что увеличивает себестоимость товарного масла. На практике, особенно на этапе промышленного производства масел, достаточно часто возникает необходимость в замене одной основы другой. Возможность такой замены требует оперативной оценки приемистости основы. Своевременная оценка этой характеристики позволяет дать рекомендации по усовершенствованию технологических процессов производства базовых масел.

Оценку приемистости, как правило, проводят путем проверки эффективности каждой из ис-

Масло*	$O_{пл}$	Δm , %	Δv_{40} , %	P , %	ΔS
SAE 10 (1)	0,36	11,0	56	10	51,7
SAE 10 (2)	0,37	10,0	61	20	55,2
SAE 10 (3)	0,43	8,1	92	25	70,0
SAE 10 (4)	0,45	11,0	79	30	100,1
SAE 30 (1)	0,60	10,0	60	—	117,0
SAE 30 (4)	0,70	9,2	71	—	176,6
SAE 30 (5)	0,58	11,6	70	—	136,8

* Цифрами в скобках обозначены разные производители.

следуемых присадок в выбранной основе. По результатам данной проверки делают соответствующие выводы. Указанный подход, условно классифицируемый как индуктивный, продолжителен во времени и не всегда позволяет получить одинаковые результаты.

Учитывая изложенное, приемистость основ предлагается проверять методом, условно классифицируемым как дедуктивный. Этот метод позволяет за короткий промежуток времени оценить

приемистость основы к присадкам по минимальному изменению ее состояния вследствие превращения в условиях каталитического окислительного термоллиза.

Применительно к моторным маслам, как правило, осуществляется замена основ одинаковой вязкости с целью сохранения вязкостно-температурных характеристик конечного продукта, что несколько упрощает задачу. Исходя из ранее рассмотренной схемы термокatalитических пре-

вращений масел количественное изменение состояния масла в этом процессе можно выразить соотношением:

$$\Delta S \sim \Delta KЧ \cdot \Delta v_{40} \cdot O_{пл}$$

Описанный оперативный способ выбора основы моторного масла и оценки возможности ее замены в случае необходимости можно рекомендовать в качестве базового для формирования принципа «Read-Across» подбора основ.

The problems related to selection of motor oil bases were determined. The principles of altering the initial state of base oils in conditions of the upper piston ring of the running engine were formulated and a scheme of successively occurring processes in the oil is reported. A method is proposed for evaluating the injectivity of the base oil based on the change in its state due to transformations in conditions of laboratory catalytic oxidative thermolysis.

Key words: *mineral base oils, catalytic oxidative thermolysis, conversion scheme.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немсадзе Г.Г., Шор Г.И., Куцев А.В. — Строительные и дорожные машины. — 2009 — № 5. — С. 24–26.
2. Шор Г.И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 109 с.
3. Лаихи В.Л., Немсадзе Г.Г., Шор Г.И. — ХТТМ. — 2003. — № 4. — С. 33–34.

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.

ПАМЯТИ ИГОРЯ ГРИГОРЬЕВИЧА ФУКСА

15 мая 2010 года после тяжелой и продолжительной болезни ушел из жизни Игорь Григорьевич Фукс — один из выдающихся преподавателей РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, известный ученый в области производства и применения смазочных материалов, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии им. И. М. Губкина, действительный член ряда отечественных и зарубежных общественных Академий и Ассоциаций, член ученых советов нескольких отраслевых и академических институтов, Американского общества инженеров-автомобилистов (SAE).

Игорь Григорьевич родился 26 июля 1937 года в Ленинграде в семье известного советского ученого-химмотолога Г. И. Фукса. В 1959 году окончил Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина. Вся его дальнейшая жизнь и профессиональная деятельность были связаны с Губкинским университетом, где он с 1992 по 2007 год заведовал кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии.

Будучи яркой и незаурядной личностью, И. Г. Фукс посвятил всю свою жизнь нефтегазовой науке. Его учениками являются тысячи инженеров-технологов и химмотологов — выпускников Губкинского университета. Им подготовлено 53 кандидата и 5 докторов наук.

Талантливый ученик Н. И. Черножукова, он на протяжении многих лет возглавлял созданную на кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина научно-педагогическую школу «Научные основы производства и применения смазочных материалов».

При его непосредственном участии проводились работы по созданию и внедрению более 20 новых видов масел и смазок, совершенствованию производства и применения смазочных материалов, разработке экологически чистых нефтепродуктов, безотходной утилизации отработанных масел и пластичных смазок.

И. Г. Фукс — автор более 500 научных публикаций: монографий, статей, патентов и авторских свидетельств, участник и организатор более 100 научных конференций.

Настольными книгами для ученых и специалистов стали созданные им (в том числе с соавторами) по существу классические учебники и монографии: «Пластичные смазки» (1972), «Производство нефтяных масел» (1976), «Добавки к пластичным смазкам» (1982), «Химмотология» (1986), «Основы трибологии» (1995), «Занимательная трибология» (1999), «Граничная смазка» (2002). Дальнейшим развитием этой творческой деятельности стало издание новых учебных пособий: «Химмотология топлив» (2001) и «Химия смазочных масел» (2003), «Основы химмотологии» (2004) и «Химмотология масел» (2004).

Широкую известность и общественное признание в стране и мире И. Г. Фукс приобрел не только в связи с научной деятельностью, но и благодаря своему подвижничеству в публикации трудов по истории нефтегазового дела в России. Один из основоположников направления «Научная историография», он был инициатором издания научно-биографических серий в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина: «Биографии кафедр», «Ученые-химмотологи», «Выдающиеся ученые университета» и др., которые стали популярными у преподавателей, студентов и специалистов отрасли. Только за последние годы И. Г. Фуксом в соавторстве были изданы монографии: «Нефтяные родники России» (2004), «Иллюстрированные очерки по истории нефтегазового дела» (2007), «Истоки российской нефти. Исторические очерки» (2008), «Технологическая сага» (2009), «Триумф российских олеонафтов» (2010).

В течение многих лет И. Г. Фукс был заместителем главного редактора журнала «Химия и технология топлив и масел» и до последнего дня оставался членом его редколлегии. Он сыграл большую роль в сохранении этого межотраслевого издания на отечественной и международной арене.

Заслуги Игоря Григорьевича в области высшего образования и науки отмечены медалями РАЕН — им. П. Л. Капицы, им. В. И. Вернадского, медалью В. Г. Шухова, почетным знаком РАЕН «Рыцарь науки и искусств», медалью РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина «За заслуги перед Университетом». Ему присвоены звания: «Отличник Миннефтехимпрома СССР», «Заслуженный работник Минтопэнерго РФ», «Почетный работник высшего образования РФ», «Почетный работник ТЭК РФ». Решением ученого совета университета для студентов установлена стипендия имени профессора И. Г. Фукса.

Игоря Григорьевича отличали мудрость, интеллигентность, жизнерадостность, доброта и широта души. Светлая память о нем останется в сердцах его коллег, учеников и всех тех, кто знал его и работал с ним.

**Ректорат РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
секция нефти и газа РАЕН,
редакция журнала «Химия и технология топлив и масел»,
коллеги, ученики и друзья**