

Химия и технология топлив и масел

5₍₅₆₇₎'2011

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

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Альтернативные топлива

- А. И. Сайдахмедов, С. А. Карпов, В. М. Капустин.* 3
Исследование влияния добавок хлопкового масла
и продуктов его этерификации на характеристики дизельного топлива

Новые технологии и процессы

- Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер.* 7
Получение органического удобрения из нефтегрунта

ТЕХНОЛОГИЯ

- С. Е. Бабаш, П. О. Гуськов, В. В. Винц,
А. П. Гурин, В. К. Вилесов.* 11
Технология совместного пиролиза сжиженных
углеводородных газов и рециклового этана
в отдельных змеевиках печи

АППАРАТУРА

- А. В. Вишневецкий, А. Г. Вихман, С. И. Николаев,
Н. Н. Вахромов, А. Ю. Богданов, Г. Г. Васильев,
М. В. Железнов, В. О. Шаховский, Д. Ю. Бычков, С. С. Круглов* 13
Опыт эксплуатации дискового кристаллизатора

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Н. Н. Герасимова, Е. Ю. Коваленко, Р. С. Мин,
Т. А. Сагаченко, В. П. Сергун.* 17
Распределение и состав гетероатомных соединений
в тяжелых нефтях Усинского месторождения,
добываемых с применением паротепловой обработки
и композиций различного действия

- Ю. В. Лоскутова, И. В. Прозорова, Н. В. Юдина.* 21
Улучшение структурно-реологических свойств
высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов
и вибрационной обработки

- Р. С. Кашаев, Н. Р. Фасхиев.* 24
Определение дисперсности водных эмульсий углеводородов
методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии

- С. Уррехола, А. Санчез, А. Кансела, Р. Макейрас, В. Дел Вал.* 31
Исследование термодинамических факторов равновесных
реакций паровой конверсии природного газа

- А. С. Овчарова, И. М. Колесников, С. И. Колесников.* 35
Расчетные методы регулирования качества
товарных нефтепродуктов

- А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Л. Л. Колдобская, В. В. Колесов.* 39
Получение компонента дизельного топлива
многоступенчатой экстракционной очисткой легкого газойля
замедленного коксования

ХИММОТОЛОГИЯ

- Т. И. Наумова, В. А. Тыщенко, Г. В. Суровская, В. В. Григорьев.* 44
Стабильность поли- α -олефиновых масел и способы ее повышения

- М. Н. Амирасланова, Я. Г. Абдуллаев, Г. А. Гусейнова,
Н. М. Алиева, Р. А. Рустамов, А. М. Мустафаев.* 47
Влияние азотсодержащих фенольных олигомеров на вязкостно-
температурные характеристики базового моторного масла

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, С. М. Яновский,
В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов.* 50
Хроматографический метод определения оксигенатов
в товарных бензинах

- С. Н. Пепеляев, Л. Г. Тархов, А. С. Пепеляев, В. Г. Рябов.* 54
Определение оптимальной концентрации депрессорных
и диспергирующих присадок в дизельных топливах

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

5⁽⁵⁶⁷⁾'2011

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

CURRENT PROBLEMS. Alternative Fuels

- A. I. Saidakhmedov, S. A. Karpov, V. M. Kapustin.* 3
Effect of Cotton Oil Additives and Etherification Products
on Diesel Fuel Properties

New technologies and processes

- E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, D. R. Shperber.* 7
Production of Organic Fertilizer from Crude-oil—soil Mix

TECHNOLOGY

- S. E. Babash, P. O. Gus'kov, V. V. Vints, A. P. Gurin, V. K. Vilesov.* 11
Technology for Combined Pyrolysis of Liquefied Hydrocarbon Gases
And Ethane Recycling in Separate Furnace Pyrolysis Coils

EQUIPMENT

- A. V. Vishnevskii, A. G. Vikhman, S. I. Nikolaev, N. N. Vakhromov,
A. Yu. Bogdanov, G. G. Vasil'ev, M. V. Zhelezov, V. O. Shakhovskii,
D. Yu. Bychkov, and S. S. Kruglov.* 13
Operating Experience with a Disk-shaped Crystallizer

RESEARCH

- N. N. Gerasimova, E. Yu. Kovalenko, R. S. Min,
T. A. Sagachenko, V. P. Sergun.* 17

Distribution and Composition of Heteroatomic Compounds
in Heavy Crude Oils Recovered from the Usin Field
Using Steam-heat Treatment and Compositions with Different Effects

- Yu. V. Loskutova, I. V. Prozorova, N. V. Yudina.* 21
Improving the Structural-Rheological Properties of High-Paraffin
Crude Oil Using Chemical Reagents and Vibrational Treatment

- R. S. Kashaev and N. R. Faskhiev.* 24
Determination of Hydrocarbon Water Emulsion Dispersity
by Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry

- S. Urrejola, A. Sanchez, A. Cancela, R. Maceiras, V. Del Val.* 31
Study of the Thermodynamic Factors
in Equilibrium Steam-Reforming Reactions of Natural Gas

- A. S. Ovcharova, I. M. Kolesnikov, S. I. Kolesnikov.* 35
Computational Quality Control Methods
for Commercial Petroleum Products

- A. A. Gaile, V. N. Chistyakov, L. L. Koldobskaya, V. V. Kolesov.* 39
Obtaining a Diesel Fuel Component by Multistep Extraction
Purification of Delayed Coking Light Gasoil

CHEMOTOLOGY

- T. I. Naumova, V. A. Tyshchenko, G. V. Surovskaya, V. V. Grigor'ev.* 44
Stability of Poly- α -olefin Oils and Methods for Increasing It

- M. N. Amiraslanova, Ya. G. Abdullaev, G. A. Guseinova,
N. M. Alieva, R. A. Rustamov, A. M. Mustafaev.* 47
Effect of Nitrogen-Containing Phenol Oligomers
on the Viscosity-Temperature Properties of Base Motor Oil

METHODS OF ANALYSIS

- S. A. Leont'eva, E. I. Alatortsev, S. M. Yanoskii,
V. S. Ustyugov, A. I. Almametov.* 50
Chromatographic Method of Determining Oxygenates
in Commercial Gasolines

- S. N. Pepelyaev, L. G. Tarkhov, A. S. Pepelyaev, V. G. Ryabov* 54
Determination of the Optimal Depressor
and Dispersing Additive Concentration in Diesel Fuel

А. И. Сайдахмедов, С. А. Карпов, В. М. Капустин

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ВНИПНефть»

Исследование влияния добавок хлопкового масла и продуктов его этерификации на характеристики дизельного топлива

Выявлено изменение физико-химических и эксплуатационных характеристик дизельного топлива при введении в него хлопкового масла и продуктов его этерификации метанолом. Рекомендованы оптимальные концентрации хлопкового масла и смеси его эфиров в дизельном топливе.

Ключевые слова: биотопливо, биодизель, альтернативное топливо, экология, возобновляемые ресурсы, этерификация.

В виду расширения парка автотранспорта, являющегося основным потребителем топлив нефтяного происхождения, и снижения количества открываемых месторождений нефти обостряется энергетический кризис. Кроме того, продукты сгорания нефтяных топлив усугубляют экологические проблемы. Исходя из этого, актуальна задача поиска и внедрения методов производства и применения альтернативных топлив.

Одним из перспективных направлений решения этой задачи является применение биодизеля [1], цетановое число, теплота сгорания, вязкость и другие характеристики которого схожи с аналогичными характеристиками нефтяного дизельного топлива. По некоторым показателям биодизель превосходит нефтяное топливо.

В мире действуют специальные программы по развитию производства биодизеля. Так, например, в Австралии к 2020 г. планируется производить до 350 млн л биодизеля; Китай обещает к 2020 г. выйти на уровень ежегодного производства в 8 млн т; в Германии и Японии раз-

решено введение 5% биодизеля в дизельное топливо.

В России принята программа «Развитие биотехнологии на 2006–2015 гг.», которая предусматривает в этот период включить 5% биоэтанола и биодизеля в состав соответственно бензина и дизельного топлива. Производство биодизеля может быть организовано в развитых сельскохозяйственных регионах страны, отличающихся стабильной экономической ситуацией. Существенным преимуществом биодизеля является возможность размещения предприятий по его производству в непосредственной близости от основных потребителей [2]. Таким образом, в условиях дефицита нефти создание новых предприятий по производству биотоплив оправдано.

За рубежом биодизель в основном получают переэтерификацией метанолом в присутствии щелочных катализаторов триглицеридов, входящих в состав растительных масел, с получением моноалкиловых эфиров [3]. Растительные масла также можно непосредственно использовать в качестве дизельных топлив или добавок к ним. Чаще всего для этой цели

используют рапсовое масло (84% от используемых растительных масел), так как наиболее благоприятной зоной для произрастания рапса считаются страны с умеренным климатом (практически все страны Евросоюза, одновременно являющиеся его наиболее массовыми потребителями). Также применяют подсолнечное, соевое и белое пальмовое масла, которые в количестве до 5% могут добавляться к нефтяному топливу, используемому в обычных дизелях.

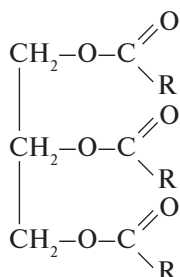
В настоящей работе была проведена серия экспериментов по добавлению в дизельное топливо хлопкового масла, производимого в избыточном количестве в Узбекистане. Отметим, что Узбекистан имеет благоприятные для выращивания сельскохозяйственных растений природно-климатические условия. Одной из широко распространенных традиционных растительных культур является хлопок, что делает актуальным исследование возможности применения хлопкового масла и получаемых из него эфиров в качестве компонентов дизельного топлива.

Было исследовано влияние добавления хлопкового масла и

смеси метиловых эфиров жирных кислот хлопкового масла, полученных прямой переэтерификацией масла метанолом, на физико-химические характеристики получаемого смесового топлива. Физико-химические характеристики нефтяного дизельного топлива с Бухарского НПЗ (Узбекистан) представлены в табл. 1.

Растительные масла получают прессованием или экстракцией растворителями механически очищенных и измельченных семян

или плодов [4]. По химическому составу масла и жиры представляют собой смесь сложных эфиров глицерина и высокомолекулярных жирных кислот — глицеридов, характеризующихся общей формулой



где R — углеводородный радикал жирной кислоты.

Семена хлопчатника содержат до 25% масла, в ядрах (без шелухи) его содержание достигает 39%. Сырое хлопковое масло горячего прессования имеет красно-бурый, иногда почти черный цвет, своеобразный запах и горький вкус. Интенсивность окраски масла зависит от сорта хлопка, свежести семян, влажности мезги и степени ее нагревания, а также от давления при прессовании.

Таблица 1

Показатели	Норма по Oz Dst 989:2001 (стандарт Республики Узбекистан)	Дизельное топливо				
		нефтяное	смесовое с добавлением, % мас.			
			хлопкового масла		смеси метиловых эфиров хлопкового масла	
			3	5	3	5
Плотность при 20°C, кг/м ³	Не более 860	823	826	828	824	826
Цетановое число	Не менее 45	51	52	53	52	54
Фракционный состав, °C						
50%	Не выше 280	256	261	264	259	262
96%	Не выше 360	352	357	358	356	358
Температура, °C						
застывания	Не выше -10	-11	-15	-18	-17	-20
помутнения	Не выше -5	-6	-6	-6	-6	-6
предельная фильтруемости	Не более -5	-5	-6	-7	-6	-6
Коэффициент фильтруемости	Не более 3	1	1	2	1	2
Содержание, % мас.						
воды	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
механических примесей	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
общей серы	Не более 0,2	0,12	0,14	0,16	0,14	0,15
меркаптановой серы	Не более 0,01	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001
сероводорода	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Концентрация фактических смол , мг/100 см ³ топлива	Не более 40	15	18	22	17	21
Иодное число , г I ₂ /100 г	Не более 6	0,2	1,5	1,9	1,4	1,8
Коксуемость 10%-го остатка , % мас.	Не более 0,2	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02
Зольность , % мас.	Не более 0,01	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Испытание на медной пластинке	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	3–6	3,96	4,2	4,5	4,1	4,4
Кислотное число , мг КОН/100 см ³ топлива	Не более 5	0	0,4	0,6	0,02	0,03
Температура вспышки в закрытом тигле , °C, топлива для						
тепловозных и судовых дизелей, турбин	Не ниже 62	—	—	—	—	—
дизелей общего назначения	Не ниже 40	48	52	55	52	54

Объектом исследования служило хлопковое масло, полученное с Янгиюльского масложиркомбината (Узбекистан). Были определены основные физико-химические свойства, глицеридный состав масла и получены ИК-спектры, которые указали на содержание в масле смеси жирных насыщенных и ненасыщенных кислот. В масле также содержатся смолистые вещества, присутствующие в ядрах и шелухе семян хлопка. В табл. 2 представлены основные характеристики хлопкового масла.

Как видно, плотность и температура вспышки хлопкового масла значительно выше этих показателей для нефтяных топлив. Масло характеризуется низкой температурой застывания (-18°C), что должно благоприятно отразиться на низкотемпературных характеристиках маслосодержащих дизельных топлив. В то же время, масло имеет относительно высокое ($4,25$ мг КОН/г) кислотное число, которое, однако, не превышает требования стандарта Узбекистана на дизельное топливо. Относительно высокие коксуемость ($0,23\%$ мас.) и кинематическая вязкость (9 мм²/с) при регулируемом добавлении хлопкового масла в нефтяное дизельное топливо не приведут к отклонению данных показателей от требований действующего стандарта Узбекистана.

Для определения состава масел и жиров обычно используют не элементный количественный анализ, который не может дать представления о структуре и содержании глицеридов жирных кислот, а определяют различные физические (плотность, температуру плавления, вязкость, коэффициент преломления) и химические (иодное число, число омыления и др.) характеристики [5]. Позже был разработан метод анализа смеси глицеридов

Таблица 2

Показатели	Значение
Плотность при 15°C , кг/м ³	922
Температура, $^{\circ}\text{C}$	
застывания	-18
вспышки в открытом тигле	316
Показатель преломления, n_D^{20}	1,475
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре, $^{\circ}\text{C}$	
20	9
50	3
Индекс вязкости	166
Коксуемость, % мас.	0,23
Кислотное число, мг КОН/г	4,25
Зольность, % мас.	0,14
Цвет, ед. ЦНТ	1,5
Содержание глицеридов жирных кислот, % мас.	
пальмитиновой	21
стеариновой	2
олеиновой	34
линолевой	43
Число омыления	199
Иодное число	107,8
Средняя молекулярная масса жирных кислот	282

жирных кислот, основанный на определении характерных полос поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Быстрое развитие газохроматографического метода анализа позволило глубже анализировать состав жирных кислот жиров и масел.

Полученные УФ- и ИК-спектры хлопкового масла соответствуют смеси жирных насыщенных (лауриновой $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, миристиновой $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, пальмитиновой $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, стеариновой $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, арахидиновой $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$, бегеновой $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$) и ненасыщенных (олеиновой 18:1, линолевой 18:2, линоленовой 18:5) кислот, не содержащей *транс*-кислот.

Добавление в дизельное топливо хлопкового масла

Были приготовлены смеси дизельного топлива с 3 и 5% мас. хлопкового масла, характеристики которых приведены в табл. 1.

При сравнении нефтяного и смесового топлива видно, что некоторые характеристики топлива при добавлении хлопкового масла претерпевают изменения. Плотность и кинематическая

вязкость несколько повышаются, наблюдается некоторое утяжеление фракционного состава. Однако эти показатели находятся в пределах допустимых значений. Цетановое число увеличивается на 2 пункта. Иодное число возрастает почти в 10 раз — с $0,2$ до $1,9$ г $\text{I}_2/100$ г, что объясняется высоким иодным числом хлопкового масла. Тем не менее, иодное число смесового топлива не превышает регламентируемое стандартом (не более 6 г $\text{I}_2/100$ г). Содержание серы также несколько увеличивается — с $0,12$ до $0,16\%$ мас., но оно также находится в пределах допустимых значений.

В то же время следует отметить, что добавление масла положительно влияет на ряд эксплуатационных характеристик дизельного топлива. Так, добавление масла приводит к повышению цетанового числа с 53 до 55 ед., что, очевидно, связано со снижением концентрации ароматических углеводородов, имеющих низкие цетановые числа. При добавлении в топливо 5% мас. хлопкового масла температура вспышки повышается с 54 до

58°C, что положительно сказывается на безопасности применения топлива.

Как видно из табл. 1, добавление хлопкового масла приводит к улучшению низкотемпературных характеристик дизельного топлива. Так, при добавлении 5% мас. масла в нефтяное топливо температура его застывания снижается с –11 до –18°C. По-видимому, это связано с содержанием в хлопковом масле различных соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Таким образом, полученные образцы дизельного топлива с содержанием 3 и 5% мас. хлопкового масла полностью отвечают требованиям действующего стандарта Узбекистана на дизельное топливо.

В то же время, добавление в топливо не переработанных растительных масел имеет свои сложности, связанные с повышенной вязкостью, сравнительно низкой теплотворной способностью масел, которая уменьшает мощность двигателя. Растительные масла характеризуются плохими пусковыми свойствами при пониженной температуре, а из-за наличия свободных кислот плохо совместимы с конструкционными и уплотнительными материалами, склонны к окислению при хранении. Кроме того, использование растительных масел приводит к образованию нагара на стенках цилиндров. Безусловно, эти негативные последствия могут быть сглажены ограничением коли-

чества добавляемого хлопкового масла, введением в биодизель антиокислительных и противонагарных присадок. Наряду с этим, проведенные нами исследования показали, что эти проблемы отчасти могут быть решены добавлением в топливо не хлопкового масла, а полученных из него сложных метиловых эфиров.

Добавление в дизельное топливо сложных эфиров хлопкового масла

Смесь метиловых эфиров жирных кислот хлопкового масла получали прямой переэтерификацией хлопкового масла метанолом при температуре 80–90°C в присутствии гидроксида калия. Выход сложных эфиров составил 88–95%.

Смесь метиловых эфиров по сравнению с хлопковым маслом характеризуется меньшими плотностью, вязкостью и температурой вспышки, более высоким цетановым числом.

Биодизельные топлива получали перемешиванием дизельного топлива со смесью метиловых эфиров хлопкового масла. Было установлено, что указанные компоненты полностью совместимы, хорошо смешиваются и не расслаиваются даже при наличии растворенной воды. Результаты исследования дизельного топлива, содержащего сложные метиловые эфиры хлопкового масла, представлены в табл. 1.

Видно, что некоторые характеристики дизельного топлива, содержащего эфиры хлопкового

масла и хлопковое масло, различаются. При добавлении эфиров хлопкового масла наблюдается некоторое уменьшение плотности, вязкости, облегчение фракционного состава. Также улучшаются низкотемпературные характеристики топлива: температура застывания дизельного топлива, содержащего 5% мас. смеси сложных метиловых эфиров хлопкового масла, составляет –20°C. Улучшение низкотемпературных характеристик обусловлено, очевидно, депрессорными свойствами метиловых эфиров, выполняющих роль депрессорных присадок. Данное явление имеет важное практическое значение, так как исключает необходимость применения дорогостоящих депрессорных присадок.

Таким образом, полученные образцы дизельного топлива, содержащие 3 и 5% мас. хлопкового масла или его сложных метиловых эфиров, полностью отвечают требованиям действующего стандарта Узбекистана на дизельное топливо.

Производство биодизеля в Узбекистане, располагающем огромными возможностями по выращиванию растительных культур, обеспечит бережное, рациональное и квалифицированное использование углеродородного сырья. Кроме того, применение маслосодержащих дизельных топлив обеспечит снижение выбросов вредных веществ с отработавшими газами.

The change occurring in the physical-chemical and operational properties of diesel fuel as a result of the introduction of cotton oil additives and methanol etherification products is determined. The optimal additions of cotton oil and mixtures of its ethers in diesel fuel are recommended.

Key words: *biofuel, biodiesel, alternative fuel, ecology, renewable resources, etherification.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaskе J. — In: Proceedings of Biennial Congress of the International Solar Energy Society, Hamburg, 13–18 September 1987. — Oxford etc, 1988. — P. 2118–2128.
2. Фост И. Д. Автореф. канд. дис. — М., 2007. (Каких наук? Где проходила защита?)
3. Смирнова Т. Н., Подгаецкий В. М. — Двигатель. — 2007. — № 1 (49). — С. 28–30.
4. Кауфман Г. П. Исследования в области жиров. — М.–Л.: Пищепром, 1967. — 352 с.
5. Тютюников Б. Н. Химия жиров. — М.: Пищевая промышленность, 1966. — 632 с.

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер
Кубанский государственный технологический университет,
ООО «ЭЗИП»

Получение органического удобрения из нефтегрунта

Исследован состав нефтегрунта с нефтеперерабатывающих заводов, обоснована и предложена технология получения из него органического удобрения. Рассмотрены свойства полученного органического удобрения, выявлены его преимущества и недостатки.

Ключевые слова: органическое удобрение, нефтегрунт, углеводородокисляющие бактерии, микроэлементы, макроэлементы.

Во многих странах мира стало популярным так называемое «органическое садоводство», заключающееся в выращивании растений с применением минимального количества минеральных удобрений и пестицидов. Органические удобрения (компосты) улучшают структуру почвы, склеивая бесструктурные частицы в комочки и создавая между ними свободное пространство. Кроме того, органические удобрения обеспечивают питанием бактерий, грибов, дождевых червей и других организмов, которые, переваривая органические вещества, снабжают почву стабильным гумусом, формируют почвенную структуру и противодействуют бактериальным и грибковым болезням и даже некоторым вредителям.

Помимо улучшения структуры почвы, органические удобрения повышают так называемую емкость катионного обмена, т. е. способность почвы удерживать питательные вещества в доступной для растений форме. Следовательно, после внесения в почву органических удобрений растения легче усваивают минеральные удобрения.

Растения поглощают из почвы питательные вещества, в состав которых входят ионы макроэлементов: азота, фосфора, калия, серы, кальция и магния. Эти ионы

необходимы растениям в большом количестве. В почве чаще имеется недостаток азота, фосфора и калия, который и должны компенсировать удобрения.

К микроэлементам относятся железо, медь, цинк, марганец, молибден, бор и некоторые другие. Эти вещества необходимы растениям в небольшом количестве. При использовании органических удобрений недостаток микроэлементов маловероятен.

Основным недостатком органических удобрений является их более высокая цена по сравнению с минеральными удобрениями. При этом органические удобрения содержат меньше азота, фосфора и калия. В этой связи органические удобрения необходимо вносить в больших объемах, чем минеральные. Кроме того, некоторые органические удобрения содержат соли натрия (хлорид натрия), которых следует избегать на тяжелых почвах, а также избыточное количество кальция.

Однако эти недостатки органических удобрений во многих случаях компенсируются их преимуществами. Почва, удобряемая только минеральными удобрениями без внесения компоста, со временем может стать бесструктурной и неплодородной. Органические удобрения в целом меньше загрязняют подземные

воды, чем минеральные удобрения при их неправильном использовании.

Авторы пришли к заключению о возможности использования нефтегрунтов в качестве компонента при изготовлении органического удобрения.

Для НПЗ характерно образование большого количества нефтегрунтов при ликвидации аварийных ситуаций на трубопроводах, зачистке технологического оборудования, демонтаже резервуаров и др. Значительное количество замазанных грунтов образуется при ликвидации проливов в резервуарах парках, не имеющих бетонированной системы канализации.

Эти нефтегрунты чрезвычайно разнообразны по составу. Они представляют собой сложные гетерофазные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песка, глины, почвы и др.), соотношение которых варьируется в очень широких пределах. Результаты количественного анализа нефтегрунтов представлены ниже.

Содержание, %	
воды	3–12,4
механических примесей	72,1–82,3
зола механических примесей	62,4–73,5
нефтепродуктов.....	1–10

Содержание, мг/кг	
Pb	189±5%
Mn	416±5%
Cr	311±5%
Fe	8719±5%
Al	6119±5%
Cu	477±5%
Остаток после кислотного растворения, %	8,1±5

Видно, что нефтегрунты отличаются невысоким содержанием нефтепродуктов, что, безусловно, отражается на классе опасности. Содержание металлов в замазученном грунте незначительно.

Существуют биологические методы очистки нефтегрунтов с применением различных биопрепаратов: «Путидойл», «Деворойл», «Дестройл», «Руден», «Формазан» и др. [1]. Эти методы основаны на способности микроорганизмов к ферментативному окислению углеводородов. Взаимодействие углеводородокисляющих бактерий с нефтью является первым звеном в цепи процессов, приводящих к разрушению органического вещества. Аэробное окисление углеводородов протекает через серию ферментативных процессов с образованием окисленных производных — спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, в том числе жирных, фенолов [2], которые в конечном итоге окисляются до диоксида углерода. Экспериментальные исследования [2] показали, что в почве, содержащей до 1% нефте-

продуктов, накапливается сообщество углеводородокисляющей микрофлоры, которое обеспечивает самоочищение почвы.

Нами исследована возможность получения из нефтегрунтов НПЗ органического удобрения. С помощью углеводородокисляющих бактерий нефтегрунт преобразовывали в питательный для растений гумус. К нефтегрунту, представляющему собой сыпучий материал, добавляли питательный раствор, содержащий бактериидеструкторы. Дрожжевую биомассу выращивали в течение 24 ч. Затем водный слой декантировали и использовали его для переработки новой порции нефтешлама. Обработанный бактериями нефтегрунт смешивали с борной кислотой, высушивали до формовочного состояния, экструдировали и сушили гранулы удобрения.

Получаемое органическое удобрение содержит 15–60% мас. иловой массы, 0,7–1,22% мас. бора, 0,5–3% мас. нефтепродуктов и до 100% мас. микробной биомассы [3].

Поиск среди коллекционных и выделенных из природных субстратов углеводородокисляющих микроорганизмов позволил выбрать для иммобилизации нефтегрунта три культуры: *Candida tropicalis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Pseudomonas desmolyticum*, которые активно развиваются на углеводородах нефти и имеют наибольший прирост биомассы.

В отстойник, содержащий 1 т нефтегрунта, загрузили 12 м³ питательного раствора с бактериями *Candida tropicalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas desmolyticum*. Через 24 ч водный слой сливали и направляли в следующий отстойник с нефтегрунтом, а в обработанный нефтегрунт добавляли 190 л 20%-ного раствора борной кислоты. Полученную массу сушили при температуре окружающей среды до формовочного состояния, после чего экструдировали. Гранулы сушили в течение 24 ч при температуре окружающей среды и 6 ч при 120°C.

На прочность гранул удобрения влияет содержание иловой массы, бора, нефтепродуктов и микробной биомассы. В связи с этим, в разных опытах содержание нефтепродуктов в удобрении составляло 0,1; 0,5; 1,5; 3 и 8% мас., иловой массы — 10; 15; 40; и 60% мас., бора — 0,5; 0,7, 0,88; 1,22 и 1,4% мас. Состав и характеристики полученного удобрения приведены в табл. 1.

Как видно, полученное в опытах 1–3 органическое удобрение содержит большое количество питательных веществ, а его гранулы обладают высокой прочностью. Однако это достижимо только в определенных пределах состава удобрения. Так, при увеличении содержания в удобрении нефтепродуктов (опыт 4) и снижении содержания бора (опыт 7) прочность гранул резко снижается. При снижении со-

Таблица 1

Номер опыта	Содержание, % мас.				Состав питательных веществ, % мас.					Прочность гранул, кг/см ²
	иловая масса	бор	нефтепродукты	микробная биомасса	P ₂ O ₅	K ₂ O	азот общий	бор	органические вещества	
1	40	0,88	1,5	57,62	10,8	0,68	4,8	1,26	68,2	92
2	15	0,7	3	81,3	4,8	0,28	2,1	1	58,7	89,6
3	60	1,22	0,5	38,28	9,6	0,75	6,6	1,79	80	92,8
4	40	0,88	8	51,12	10,8	0,68	4,8	1,26	55,6	72,3
5	40	0,88	0,1	59,02	10,8	0,68	4,8	1,26	68,7	92,1
6	10	0,88	3	86,12	4,7	0,29	2,8	1,26	50,5	92
7	40	0,5	3	56,5	10,8	0,68	4,8	0,71	68,2	50,1
8	40	1,4	3	55,6	10,8	0,68	4,8	2	68,2	92

Таблица 2

Опыты	Средняя урожайность, т/га	Прибавка урожая, %	Содержание нитратного азота в корнеплодах, мг/кг
Контрольный	6,5	—	122,5
1	12,8	96,9	108,3
2	13	100	107,4
3	12,6	93,8	108,1

Таблица 3

Опыты	Состав, % мас.					Прочность гранул, кг/см ³
	борная кислота	иловая масса	бор	нефтепродукты	микробная биомасса	
1	3,85	40	0,88	1,5	57,62	92
2	2,8	15	0,7	3	81,3	89,6
3	4,9	60	1,22	0,5	38,28	92,8
4	2	40	0,5	1,5	58	50,01
5	5,6	40	1,4	1,5	57,1	92
6	3,85	40	0,88	20	39,12	62,8
7	3,85	40	0,88	22,3	36,82	60,1
8	3,85	40	0,88	6,8	52,32	78,5

Примечание. В опытах 1–6 соотношение микроорганизмов *Candida tropicalis* : *Pseudomonas aeruginosa* : *Pseudomonas desmolyticum* составляло 4:5:1, в опыте 7 – 4:4:1, в опыте 8 – 4:5:0,5.

держания нефтепродуктов ниже допустимого (опыт 5) качество удобрения не изменяется, а время наращивания дрожжевой биомассы необоснованно увеличивается. При снижении содержания в удобрении иловой массы (опыт 6) содержание органических веществ уменьшается. Увеличение содержания бора выше заявленного (опыт 8) не приводит к улучшению качества удобрения.

Полученное удобрение было испытано при выращивании картофеля в условиях Краснодарского края. Результаты испытания представлены в табл. 2.

Результаты испытаний позволяют сделать вывод о высокой эффективности полученного удобрения. При его внесении в почву урожайность картофеля увеличилась в два раза, при этом по сравнению с контрольным опытом был получен более крупный корнеплод, содержание в котором нитратного азота было меньше.

Второй разработанный нами способ [4] позволяет получать ценное органическое удобрение с низким содержанием нефтепродуктов и высокой прочностью гранул. Способ включает био-

логическую обработку, декантрование, сушку и формовку и отличается тем, что биологической обработке подвергается нефтегрунт, к которому после декантирования добавляют борную кислоту в количестве 2,8–4,9% мас. на обработанную массу, а в качестве микроорганизмов-деструкторов используют *Candida tropicalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas desmolyticum* в соотношении 4:5:1.

Органическое удобрение получали следующим образом. К 1 т нефтегрунта добавляли 12 м³ водопроводной воды, содержащей 32,4 кг суперфосфата, 5,4 кг сульфата аммония, 50,4 кг 25%-й аммиачной воды, 6 кг хлорида калия и 3 кг сульфата магния. К нефтегрунту добавляли засевную культуру микроорганизмов *Candida tropicalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas desmolyticum* и вели непрерывный процесс выращивания в течение 24 ч. Затем водный слой сливали и направляли в другой отстойник с нефтешламом для выращивания биомассы. В полученную после сливания водного слоя массу добавляли 190 л 20%-го раствора борной

кислоты. Массу сушили при температуре окружающего воздуха до формовочного состояния. Затем массу экструдировали. Состав и свойства полученного удобрения представлены в табл. 3.

Как видно, предложенный способ обеспечивает высокую прочность гранул органического удобрения. Следует отметить, что при снижении содержания борной кислоты ниже заявленного (опыт 4) прочность гранул резко уменьшается, увеличение же содержания борной кислоты выше заявленного (опыт 5) не ведет к повышению прочности гранул.

Изменение заявленного соотношения микроорганизмов-деструкторов (опыты 7 и 8) ведет к увеличению содержания нефтепродуктов в удобрении и, следовательно, к снижению его питательной ценности.

Предложенные способы позволяют получить ценное органическое удобрение с высокой прочностью гранул, расширить ассортимент сырья для производства удобрений и ликвидировать большое количество не находящих применения накапливающихся отходов.

The composition of crude-oil—soil mix from oil refineries is studied. A technology for producing organic fertilizer from such a mix is proposed and validated. The properties of the organic fertilizer obtained are examined and its advantages and disadvantages are determined.

Key words: *organic fertilizer, crude-oil—soil mix, hydrocarbon-oxidizing bacteria, micro- and macro-elements.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлака И. В. Бурлака Н. В., Бурлака В. А. и др. — Экология и промышленность России. — 2008, сентябрь. — С. 34–37.
2. Никитина Е. В. Якушева О. И., Гарусов А. В. и др. — Биотехнология. — 2006. — № 1. — С. 53–61.
3. Пат. 2210557 (РФ).
4. Пат. 2216527 (РФ).

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 подписанные подписи.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом 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.

С. Е. Бабаш, П. О. Гуськов, В. В. Винц, А. П. Гурин, В. К. Вилесов

ООО «ВНИИОС-наука»,
ООО «СИБУР»,
ООО «СИБУР-Кстово»,
ОАО «Сибур-Нефтехим»

Технология совместного пиролиза сжиженных углеводородных газов и рециклового этана в отдельных змеевиках печи

Разработана технология совместного пиролиза сжиженных углеводородных газов (СУГ) и рециклового этана в отдельных змеевиках одной печи. Осуществление данной технологии целесообразно в условиях повышения производительности этиленовых производств.

Сопоставление результатов совместного пиролиза этана и СУГ и их пиролиза в отдельных пирозмеевиках показало необходимость осуществления пиролиза этана отдельно от СУГ. Приведены режимные параметры работы печи, обеспечивающие оптимальные конверсию этана, выход этилена и пропилена при пиролизе этана и СУГ в отдельных пирозмеевиках.

Ключевые слова: этиленовое производство, рецикловый этан, сжиженные углеводородные газы, пиролиз, разложение, змеевик, печь, этилен, пропилен, параметры.

Все установки пиролиза в составе этиленовых производств оснащены, как правило, двумя печами пиролиза этана, одна из которых находится в эксплуатации, другая — на выжиге или в ремонте.

Запланировано повышение производительности этиленовых производств, в частности, установки ЭП-300 в ОАО «Сибур-Нефтехим» с 300 до 375 тыс. т этилена в год. При увеличении количества этана по сравнению с проектной величиной возникнет необходимость сброса не менее 4 т/ч этана в топливную сеть, в результате чего будет не получено порядка 30 тыс. т/год этилена. Поэтому становится актуальным полное использование рецикловых потоков этана с этиленовой установки и с производства бензола.

Цель данной работы — создание гибкой схемы использования печных блоков для переработки избыточного этана без проведения реконструкции этановых печей путем совместного пиро-

лиза сжиженных углеводородных газов (СУГ) и рециклового этана в отдельных змеевиках одной печи и определение оптимальных параметров этого процесса. Технологию совместного пиролиза СУГ и рециклового этана в отдельных змеевиках отработывали на печи высокотемпературного пиролиза типа ГК-4 фирмы «КТГ» с вертикальным расположением пирозмеевиков (производство ЭП-300 в ОАО «Сибур-Нефтехим»).

Была смонтирована схема обвязки печей типа ГК-4, которая предусматривает отдельную и совместную подачу этана и испаренных СУГ в змеевики печи, перерабатывающей СУГ. Совместная переработка этана и СУГ предполагалась для случая небольшого избытка этана (до 4 т/ч).

Расчетные исследования процесса пиролиза проводили на основании фактических показателей работы:

- печи пиролиза СУГ при температурах 840 и 850 °С (расход сырья — 19 т/ч, пара — 10 т/ч);

- печи пиролиза этана при температурах 850 °С (расход сырья — 7,5 т/ч, пара — 4,1 т/ч) и 840 °С (расход сырья — 9 т/ч, пара — 4 т/ч).

На основании результатов предварительного обследования работы печей пиролиза СУГ типа ГК-4 и пиролиза этана типа SRT-1 был оценен расход СУГ на поток при расходе этана 3,5–4,5 т/ч. Оценка расхода СУГ была выполнена исходя из расчетов отношений между теплопроизводительностью двух потоков печи, перерабатывающих СУГ, отнесенной к 1 т СУГ, и теплопроизводительностью двух потоков печи, перерабатывающих этан, отнесенной к 1 т этана.

Затем было проведено окончательное обследование работы печи типа ГК-4. Были выполнены две серии опытов: первая при пиролизе во всех змеевиках печи смеси этана и СУГ, вторая (с использованием результатов расчета) — при пиролизе в двух змеевиках этана и в двух других — СУГ.

Проведение пиролиза этана в отдельных печах при оптимальных параметрах обеспечивает конверсию этана 60% при выходе этилена за проход 48–50% мас. В процессе совместной переработки смеси СУГ и этана при температурах 840 и 850 °С и расходе этана на печь до 2 т/ч конверсия этана и выход этилена из этана составляют соответственно 47–56% и 30–40% мас. Это ниже оптимальных значений этих показателей, достигаемых при пиролизе этана в этановой печи типа SRT-1.

В процессе пиролиза этана (при его расходе на два змеевика печи 7–9 т/ч) и СУГ в отдельных пирозмеевиках печи типа GK-4 при температурах 840, 850 и 855 °С наблюдается:

- при температурах пиролиза этана в двух змеевиках печи 840 и 850 °С конверсия этана составляет 60–63%, выход этилена — 44–50% мас., что характерно для переработки этана в оптимальных условиях в печи типа SRT-1;
- при температурах пиролиза СУГ в двух змеевиках печи 840 и 850 °С выход этилена составляет соответственно 30 и 32% мас., выход пропилена — ~20% мас., что соответствует оптимальным значениям, получаемым при пиролизе СУГ в змеевиках печи типа GK-4.

Проведение отдельного пиролиза этана и СУГ при температуре 855 °С нежелательно, так как при этом конверсия этана достигает

67–68,2% (оптимальное значение 60%), поэтому выход водорода и метана повышен. Кроме того, жесткий режим процесса предопределяет высокую скорость коксоотложения, обуславливающую уменьшение продолжительности пробега печного блока.

Результаты расчетных исследований по определению соотношений расходов СУГ на поток печи пиролиза СУГ при заданных расходах этана хорошо коррелируются с результатами работы автоматизированной системы управления «Каскад». Сопоставление технологических и теплотехнических показателей работы печного блока при пиролизе в разных пирозмеевиках этановой фракции и СУГ, либо только СУГ в аналогичных условиях, свидетельствует о том, что значения показателей при пиролизе этана и СУГ находятся в пределах регламентных норм для пиролиза СУГ.

Было выполнено сопоставление данных о выработке этилена, пропилена и суммы олефинов в процессах отдельного и совместного пиролиза СУГ и этана с учетом полной переработки рецикловых потоков при расходах этана порядка 4 т/ч. Выработку этилена, пропилена и суммы олефинов оценивали на основании данных о разложении СУГ и смеси этана и СУГ с учетом балансов разложения этана и пропана в печи типа GK-4. При

раздельной переработке этана и СУГ получен следующий прирост (по сравнению с их совместной переработкой) выходов целевых продуктов (т/ч): этилена — 0,05, пропилена — 0,07, суммы олефинов — 0,12.

Прирост выработки суммы олефинов при раздельном пиролизе СУГ и этана (по сравнению с их совместной переработкой) при пиролизе 4 т/ч рециклового этана составит порядка 1 тыс. т/год. С увеличением количества перерабатываемого избыточного этана прирост выходов целевых продуктов повысится.

Выявлено, что совместный пиролиз этана и основного углеводородного сырья отрицательно влияет на превращение последнего вследствие торможения реакций образования этилена и пропилена продуктами разложения этана. Это свидетельствует о необходимости раздельного пиролиза 7–9 т/ч этана в змеевиках печи типа GK-4. Проведенные исследования пиролиза этана и СУГ в двух раздельных пирозмеевиках и совместно подтверждают необходимость раздельного пиролиза этана в змеевиках печи типа GK-4.

Таким образом, решена проблема переработки избыточного этана без проведения реконструкции этановых печей путем создания гибкой схемы пиролиза сжиженных углеводородных газов и рециклового этана в отдельных змеевиках одной печи.

A technology is developed for combined pyrolysis of liquefied hydrocarbon gases (LHG) and recycled ethane in separate pyrolysis coils of the same furnace. This technology is desirable when the ethylene production capacity is increased. Comparing the results of the combined pyrolysis of ethane and LHG and their pyrolysis in separate pyrolysis coils showed that ethane must be pyrolyzed separately from LHG. The operational regime parameters of the furnace that optimize ethane conversion and the ethylene and propylene yields from ethane and LHG pyrolysis in separate pyrolysis coils are presented.

Key words: ethylene production, recycled ethane, liquefied hydrocarbon gases, pyrolysis, decomposition, pyrolysis coil, furnace, ethylene, propylene, parameters.

А. В. Вишневский, А. Г. Вихман, С. И. Николаев, Н. Н. Вахромов, А. Ю. Богданов,
Г. Г. Васильев, М. В. Железнов, В. О. Шаховский, Д. Ю. Бычков, С. С. Круглов

Yutec Technologies Ltd. (г. Хайфа, Израиль),
ЗАО «Петрохим Инжиниринг»,
ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»

Опыт эксплуатации дискового кристаллизатора

Приведены результаты успешной эксплуатации дискового регенеративного кристаллизатора новой конструкции, разработанного компаниями «Yutec Technologies Ltd.» и ЗАО «Петрохим Инжиниринг», на установке депарафинизации масел в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

Как показывают результаты промышленных испытаний, выход депарафинированного масла увеличился на 1,5–2% и для дистиллятных фракций достиг 82–83%, а суммарная кратность растворителя к сырью снизилась на 10–15%. Уменьшение объема циркулирующего растворителя при одновременном увеличении производительности по сырью обеспечило снижение удельного энергопотребления на 10–15% благодаря уменьшению расхода пара и топлива на регенерацию растворителя.

Опыт эксплуатации нового аппарата подтвердил, что он одинаково эффективен при переработке как дистиллятных рафинатов разной вязкости, так и остаточного сырья. Отбор депарафинированного масла от остаточного рафината составляет 78–79%.

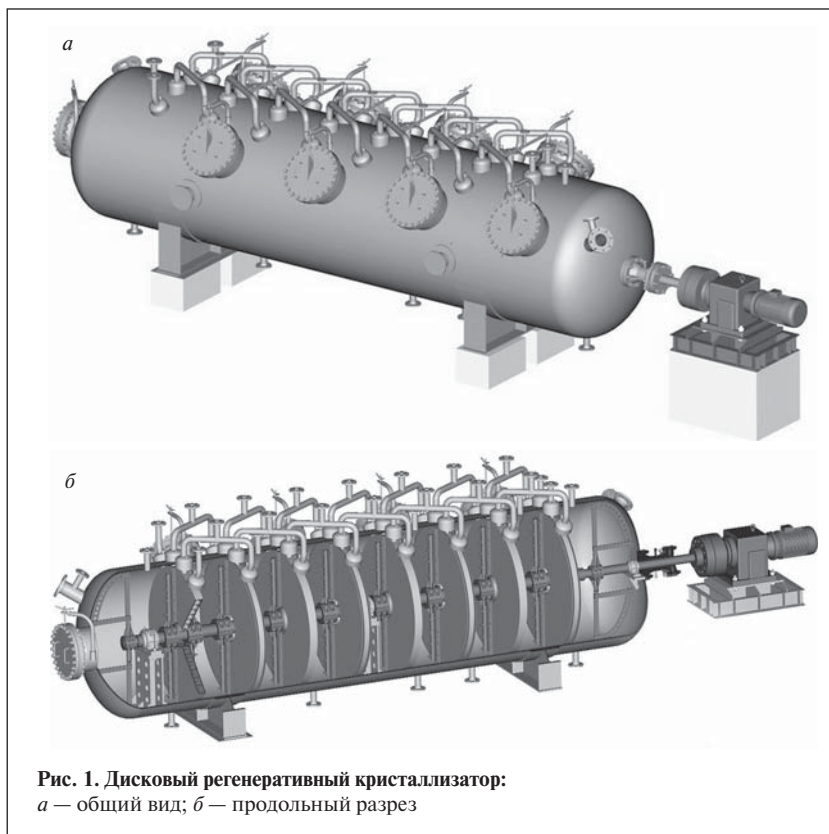
Ключевые слова: базовые масла, кристаллизатор, дисковый кристаллизатор, регенеративный кристаллизатор, дистиллятные фракции, остаточные фракции, депарафинизация, парафин, гач, церезин, петролатум.

Дисковый кристаллизатор предназначен для процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей и петролатумов. Компании «Yutec Technologies Ltd.» и ЗАО «Петрохим Инжиниринг» разработали кристаллизаторы дискового типа двух модификаций: регенеративный и испарительный. Регенеративные кристаллизаторы успешно эксплуатируются на двух российских установках депарафинизации масел. Испарительный кристаллизатор в промышленных условиях пока не апробирован.

В данной работе описан опыт эксплуатации регенеративного дискового кристаллизатора на установке депарафинизации масел 39-2 в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово). Кристаллизатор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, разделенный с помощью охлаждающих дисков на отдельные секции (рис. 1). Внутри дисков подается хладагент — фильтрат, образующийся при отделении кристал-

лов парафина от жидкой фазы. Суспензия перемещается внутри корпуса и проходит все секции,

последовательно перетекая из одной в другую по периферийным или центральным кольцевым за-



зорам. Кристаллизация парафина происходит на поверхности охлаждающих дисков, а также в объеме каждой секции.

Значительно больший объем корпуса нового аппарата по сравнению с объемом во внутренних трубах традиционного кристаллизатора типа «труба в трубе» обеспечивает большее время пребывания суспензии в рабочей зоне аппарата и, соответственно, более низкую скорость кристаллизации.

Каждый диск снабжен скребковым устройством, закрепленным на тихоходном валу, который приводится в действие с помощью двухскоростного мотор-редуктора. Вращающиеся скребки удаляют с дисков кристаллы парафина. Формирование потока охлаждаемой суспензии и организация тепло- и массообмена производятся благодаря перемешиванию суспензии скребками и лопастными мешалками, а также в результате изменения движения потока внутри каждой секции. Общее направление движения потока хладагента организовано противотоком по отношению к направлению движения охлаждаемой суспензии (рис. 2).

Высокая периферическая скорость вращения скребка (в пределах допустимой частоты соскребаания парафина) обеспечивает необходимую степень перемешивания и турбулизации суспензии. Это способствует значительному увеличению коэффициента теплопередачи по сравнению с его величиной в существующих кристаллизаторах. Оригинальная конструкция перетоков суспензии из одной секции в другую в сочетании с насосным эффектом перемешивающих устройств обеспечивает anomalно низкий (практически нулевой) перепад давления сырья внутри аппарата.

Поверхность охлаждения кристаллизатора составляет 34 м²,

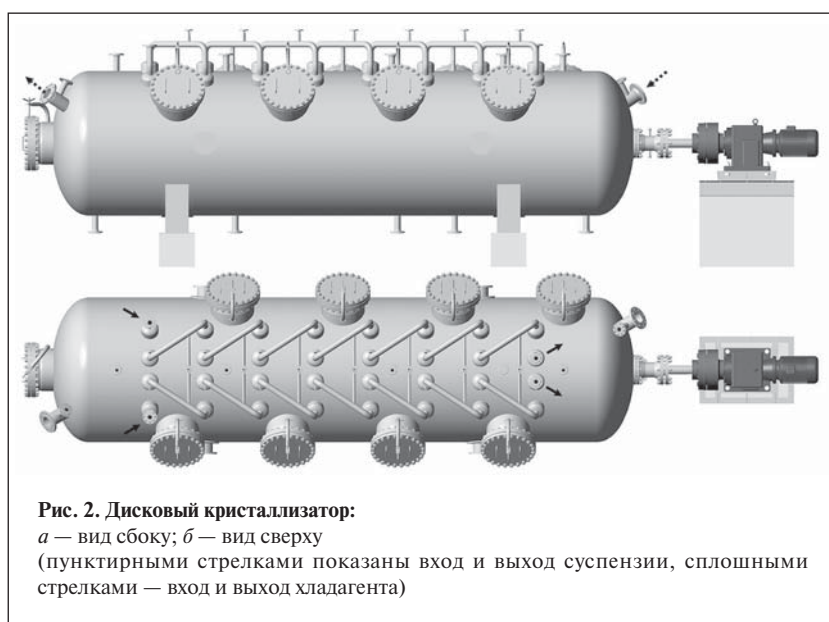


Рис. 2. Дискный кристаллизатор:

а — вид сбоку; б — вид сверху

(пунктирными стрелками показаны вход и выход суспензии, сплошными стрелками — вход и выход хладагента)

объем корпуса (сырьевая суспензия) — 16,1 м³, объем дисков (фильtrat) — 1,47 м³.

Перед внедрением в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» дискного кристаллизатора был накоплен продолжительный положительный опыт эксплуатации данного оборудования на установке депарафинизации масел в ОАО «Орскнефтеоргсинтез»*. На этом предприятии аппарат установлен на второй позиции кристаллизационного блока и работает при температуре суспензии на входе 30–32°С и давлении до 1,8 МПа (изб.).

На установке в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» дискный кристаллизатор эксплуатируется в режиме, несколько отличающемся от режима работы аппарата в ОАО «Орскнефтеоргсинтез». Он смонтирован на первой позиции кристаллизационного блока. Рабочее давление в корпусе достигает 2,8 МПа (изб.). Температура входа сырьевой смеси изменяется в широком диапазоне в зависимости от типа перерабатываемого рафината и кратности его разбавления растворителем. На степень охлаж-

дения сырьевого потока также влияет мощность установленного перед кристаллизатором водяного холодильника, которая, в свою очередь, зависит от сезонных колебаний температуры охлаждающей воды. По этой причине в жаркое время года не всегда удавалось охладить поступающую в кристаллизатор сырьевую смесь до температуры ее помутнения (ниже 33–35°С). Это осложняло работу скребков, так как первые по ходу потока диски были покрыты слишком тонким слоем парафина.

Более жесткие условия работы кристаллизатора на установке 39-2 в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» обусловили необходимость доработки его конструкции. В связи с этим специалистами ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» внесли в первоначальный проект аппарата корректировки, в соответствии с которыми был смонтирован внешний опорно-уплотнительный узел вала и изменена конструкция скребковых устройств. Данная работа была выполнена в короткий срок,

* Вишневецкий А. В., Костюченко В. П., Вихман А. Г. и др. — ХТТМ. — 2007. — № 2. — С. 8–11.



после чего кристаллизатор был пущен в эксплуатацию. Ниже приведен анализ работы дискового кристаллизатора, адаптированного к условиям работы установки 39-2 в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». Результаты свидетельствуют об очевидных технико-эксплуатационных и технологических преимуществах новой конструкции.

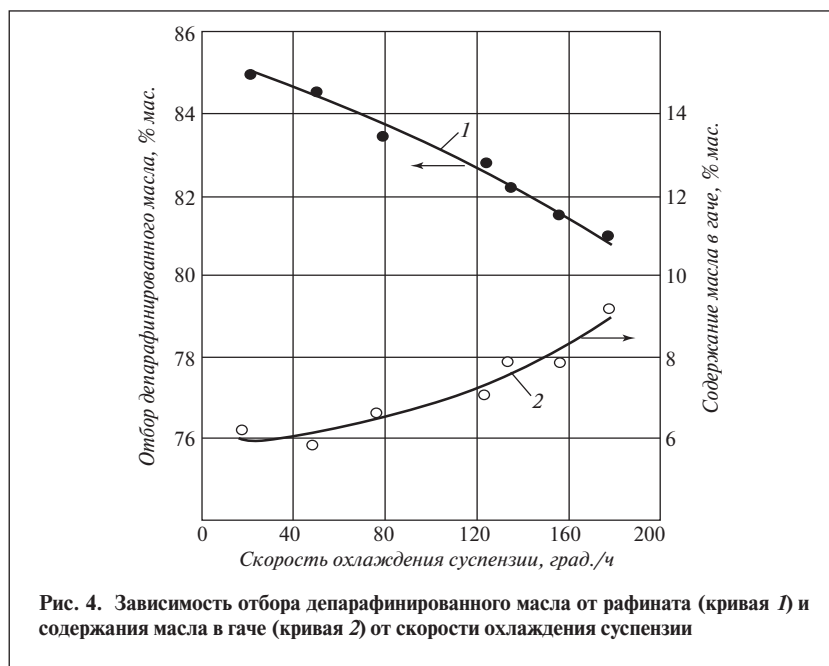
До монтажа дискового аппарата кристаллизационный блок состоял из пяти регенеративных и пяти аммиачных кристаллизаторов типа «труба в трубе» с поверхностью охлаждения каждого 70 м². На установке также имеются два дополнительных аммиачных кристаллизатора, которые не используются для охлаждения суспензии. Новый аппарат смонтировали вместо первого (по ходу сырья) регенеративного кристаллизатора. Таким образом, в настоящее время схема включает пять регенеративных аппаратов, в том числе один дисковый, и пять аммиачных. Из пяти регенеративных кристаллизаторов в работе находятся один дисковый и, как правило, два аппарата «труба в

трубе» (рис. 3), т. е. на два кристаллизатора меньше, чем до подключения нового аппарата.

Применение только одного дискового кристаллизатора не позволяет в полной мере выявить все преимущества инновационного оборудования. Тем не менее, при эксплуатации установки только с одним новым аппаратом выход депарафинированного масла

увеличился на 1,5–2% и достиг 82–83% для дистиллятных фракций, а суммарная кратность растворителя к сырью снизилась на 10–15%. Уменьшение объема циркулирующего растворителя при одновременном увеличении производительности по сырью обеспечили снижение удельного энергопотребления на 10–15% в результате уменьшения расхода пара и топлива на регенерацию растворителя. Указанные преимущества достигнуты благодаря лучшим условиям кристаллизации парафина на начальной стадии процесса, который протекает при меньшей степени пересыщения суспензии и при низкой скорости ее охлаждения (не более 20 град./ч). Влияние скорости кристаллизации на показатели процесса депарафинизации приведено на рис. 4.

Следует отметить, что дисковый аппарат, в отличие от кристаллизаторов типа «труба в трубе», не требует горячей промывки, а также частых и продолжительных ремонтов. Данное преимущество, в сочетании с высвободившимися резервными кристаллизаторами, позволяет



поддерживать стабильно высокую загрузку установки по сырью даже при одновременно находящихся в ремонте или на стадии прогрева двух аппаратах «труба в трубе».

Другим важным преимуществом нового кристаллизатора является аномально низкий перепад давления суспензии на входе и выходе аппарата, обычно не превышающий 0,002 МПа. Практика эксплуатации установки 39-2 показывает, что даже при максимальной плановой производительности по сырью (26 м³/ч), манометры, установленные на входе и выходе сырьевой смеси из дискового кристаллизатора, не фиксируют разницу в показаниях давления.

Опыт эксплуатации нового аппарата подтвердил, что он одинаково эффективен при переработке как дистиллятных рафинатов разной вязкости, так и остаточного сырья. Отбор депарафинированного масла от остаточного рафината составляет 78–79%. Последующее фильтрование суспензии протекает без каких-либо осложнений. При этом каждый фильтр требует горячей промывки не чаще 2–3 раз в сутки.

Одним из основных источников потерь растворителя и загрязнения окружающей среды являются утечки через уплотнения валов кристаллизаторов. В старой схеме кристаллизационного блока с пятью регенеративными аппаратами типа «труба в

трубе» таких уплотнений было 70, а после подключения дискового кристаллизатора, оборудованного одним тихоходным валом, их число уменьшилось до 29. В случае замены всех регенеративных кристаллизаторов «труба в трубе» дисковыми, в эксплуатации останутся только три уплотнения, что существенно снизит потери растворителя, улучшит экономические показатели и экологическую обстановку.

Дисковый кристаллизатор в процессе депарафинизации выполняет одновременно две функции. Он обеспечивает благоприятные условия кристаллообразования и при этом является эффективным холодильником. Эффективность кристаллизатора как холодильного агрегата зависит от коэффициента теплопередачи, для повышения которого необходимо увеличивать скорость вращения скребков. Однако интенсивное перемешивание в начале охлаждения суспензии крайне нежелательно, так как инициирует образование центров кристаллизации и замедляет рост кристаллов. Исходя из этого, скорость вращения скребков в первом по ходу суспензии аппарате ограничена 8 об./мин. По мере охлаждения суспензии интенсивность перемешивания может быть увеличена без риска уменьшения размеров уже сформировавшихся кристаллов. Это учтено в следующих за первым кристаллизаторах, проект

которых предусматривает повышенную скорость вращения вала и, соответственно, их большую холодопроизводительность.

Продолжительный опыт эксплуатации описываемого оборудования позволяет с высокой точностью спрогнозировать эффект от замены всех регенеративных кристаллизаторов на установке 39-2 ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» дисковыми. Для этого потребуются установить еще два дисковых аппарата, что обеспечит следующие дополнительные преимущества:

- увеличение производительности установки по сырью;
- повышение отбора депарафинированного масла от рафината;
- уменьшение содержания масла в гаче;
- снижение давления сырьевого насоса благодаря уменьшению гидравлического сопротивления кристаллизаторов;
- уменьшение потерь растворителя;
- снижение количества циркулирующего на установке растворителя и нагрузки на холодильное отделение;
- уменьшение затрат на ремонт и обслуживание оборудования;
- снижение удельного энергопотребления.

Указанная реконструкция потребует умеренных и поэтапных капитальных вложений с небольшим сроком окупаемости.

The results of successful operation of disk-shaped regenerative crystallizer with a new design, developed by Yutec Technologies Ltd and Petrokhim Inzhiniring JSC, in an oil de-paraffination facility at LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez JSC are presented. The results of industrial tests show that the yield of de-paraffined oil increased by 1.5-2% and distillation fractions reached 82-83%, while the total solvent-to-feed stock ratio decreased by 10-15%. A decrease of the volume of circulating solvent together with an increase of the efficiency with respect to the feed stock made it possible to decrease the specific energy consumption by 10-15% on account of the decrease of the vapor and fuel flows to solvent regeneration. Operating experience with the new apparatus confirmed that it is equally effective for reprocessing distillation raffinates with different viscosity as well as residual feed stock. The yield of de-paraffined oil from residual raffinate is 78-79%.

Key words: base oils, crystallizer, disk-shaped crystallizer, regenerative crystallizer, distillation fractions, residual fractions, de-paraffination, paraffin, crude paraffin, mineral wax, petrolatum.

Н. Н. Герасимова, Е. Ю. Коваленко, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко, В. П. Сергун
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

Распределение и состав гетероатомных соединений в тяжелых нефтях Усинского месторождения, добываемых с применением паротепловой обработки и композиций различного действия

На примере нефтей Усинского месторождения показано, что под действием водяного пара в тяжелой нефти увеличивается содержание полярных высокомолекулярных соединений серы и низкомолекулярных слабоосновных соединений азота. Композиции, используемые для увеличения нефтеотдачи продуктивных пластов, на распределение и качественный состав отдельных типов соединений серы и азота в добываемых тяжелых нефтях не влияют.

Ключевые слова: тяжелые нефти, способ добычи, низкомолекулярные гетероатомные соединения, состав, структура.

В последние годы в общем объеме углеводородного сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы, увеличивается доля высоковязких высокосмолистых нефтей. Одним из наиболее крупных скоплений таких нефтей является пермско-карбоновая залежь Усинского месторождения, расположенного на территории Республики Коми [1]. Для добычи тяжелых усинских нефтей широко используют паротепловую обработку продуктивных пластов и сочетание ее с физико-химическими методами для повышения эффективности паротеплового воздействия (ПТВ).

В настоящее время на месторождении проходят опытно-промышленные испытания комплексные технологии, разработанные в ИХН СО РАН, с применением неорганической гелеобразующей композиции ГАЛКА и нефтewытесняющей композиции на основе ПАВ — НИНКА [2]. Влияние этих технологий на качество добываемого сырья практически не изучено. В связи с этим большое значение

имеют исследования, направленные на выявление возможных изменений в составе тяжелых нефтей при воздействии на продуктивный пласт пара и композиций различного действия.

В статье приведены сравнительные данные о распределении соединений серы и азота (СС и СА) в тяжелых усинских нефтях, добытых в режиме естественного истощения (образец I), с применением паротеплового воздействия (образец II), композиций ГАЛКА (образец III) и НИНКА (образец IV), а также о составе и строении низкомолекулярных СС и СА, высокая реакционная способность которых ярко проявляется при переработке нефти и использовании товарных нефтепродуктов [3, 4].

При выполнении экспериментов использовали методы определения общего содержания и функционального состава гетероатомных соединений, выделения и фракционирования низкомолекулярных СС и СА из деасфальтизированных образцов тяжелых нефтей, ссылки на которые приведены ранее [5].

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ сильноосновных СА и ароматических СС проводили на приборе «Hewlett Packard 6890/5973» с использованием кварцевой капиллярной колонки НР-1-MS с диметилполисилоксановой фазой. Сканирование масс-спектров осуществляли каждые 3 с в диапазоне масс до 600 а.е.м. Идентификацию СА и СС осуществляли путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными [6–8] и сопоставления масс-спектров с имеющимися в библиотеке системы NIST 02.

Судя по данным **табл. 1**, применение пара и композиций для повышения коэффициента нефтеизвлечения не влияет на общее содержание соединений серы ($S_{\text{общ}}$) и азота ($N_{\text{общ}}$) в нефтях. Все исследованные нефти характеризуются близкими значениями этих параметров. При этом образцы, добытые с использованием композиций, не различаются по распределению сульфидов ($S_{\text{сульф}}$) и СА различных типов (основных $N_{\text{осн}}$, слабоосновных

Таблица 1

Образец	Содержание, % мас.						
	S _{общ}	S _{сульф}	S _{ост}	N _{общ}	N _{осн}	N _{сл.осн}	N _{нейтр}
I	1,97	0,49	1,48	0,62	0,19	0,05	0,38
II	2,13	0,48	1,65	0,60	0,16	0,12	0,32
III	2,07	0,56	1,51	0,56	0,15	0,05	0,36
IV	2,02	0,53	1,49	0,59	0,17	0,04	0,38

Примечание. Здесь и далее $S_{ост} = S_{общ} - S_{сульф}$, $N_{нейтр} = N_{общ} - (N_{осн} + N_{сл.осн})$.

N_{сл.осн} и нейтральных N_{нейтр}). ПТВ вызывает увеличение в нефтях концентрации слабоосновных СА, что может быть связано с процессами окисления нефтяных компонентов, протекающими в системе при стационарной высокотемпературной закачке водяного пара [9].

Низкомолекулярные соединения серы. Для выделения низкомолекулярных СС использован метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, модифицированном хлоридом никеля. В соответствии с особенностями применяемой методики эти соединения концентрируются в гексановой (ГФ) и гексан-бензольной (ГБФ) фракциях. Спирт-хлороформом (СХФ) элюируются высокомолекулярные полярные серосодержащие компоненты.

Анализ результатов разделения свидетельствует о том, что с низкомолекулярными СС связано 39,7–53% общей серы исследуемых нефтей (табл. 2). При этом во всех случаях основная ее часть (32,1–47,3%) входит в состав ароматических структур, сосредоточенных в ГБФ, и лишь незначительная доля (5,7–7,6%) представлена высокоалкилированными структурами, элюируемыми в ГФ. Исследованные образцы близки по общему характеру распределения СС в продуктах разделения. Однако процессы окисления и деструкции, которые возможны в условиях ПТВ [9], приводят к уменьшению в образце II относительного содержания S_{общ} в составе соединений ГБФ и увеличению доли серы в составе соединений СХФ.

Исследование состава и структуры низкомолекулярных СС проведено в ГБФ как наиболее представительной по относительному содержанию СС. По данным [10], основную массу соединений этой фракции составляют тиофены. Методом ХМС установлено (табл. 3), что среди тиофенов

усинских нефтей присутствуют бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены (БТ — C_nH_{2n-10}S, ДБТ — C_nH_{2n-16}S, НБТ — C_nH_{2n-18}S). Доминируют трициклические структуры.

БТ представлены алкилгомологами С₂БТ (m/z 162), С₃БТ (m/z 176) и С₄БТ (m/z 190). Максимум в их распределении приходится на С₃БТ. В составе алкил-БТ идентифицированы диметил-, триметил-, метилэтил- и диэтилбензотиофены. Среди ДБТ установлены первый член гомологического ряда — С₀ДБТ (m/z 184) и гомологи С₁ДБТ (m/z 198),

Таблица 2

Хроматографические фракции	Выход, %	Содержание в образце, %					
		S _{общ}		S _{сульф}		S _{ост}	
		абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
<i>Образец I</i>							
ГФ	31,9	0,35	5,7	0,13	8,5	0,22	4,7
ГБФ	38,4	2,43	47,3	0,79	61,9	1,64	42,6
СХФ	18,4	3,45	32,2	0,75	28,2	2,70	33,6
<i>Образец II</i>							
ГФ	34,3	0,47	7,6	0,14	10,0	0,33	6,9
ГБФ	23,2	2,95	32,1	0,84	40,6	2,11	29,7
СХФ	26,3	3,51	43,3	0,72	39,5	2,79	44,5
<i>Образец III</i>							
ГФ	42,2	0,30	6,1	0,10	7,5	0,20	5,6
ГБФ	26,9	3,16	41,1	1,20	57,6	1,96	34,9
СХФ	18,1	3,51	30,7	1,12	34,3	2,39	28,6
<i>Образец IV</i>							
ГФ	41,2	0,35	7,1	0,12	9,3	0,23	6,4
ГБФ	29,5	3,10	45,3	0,92	51,2	2,08	41,2
СХФ	23,5	2,92	34,0	0,74	32,8	2,18	34,4

Таблица 3

m/z	Соединение	Эмпирическая формула	Содержание (% отн. на сумму идентифицированных соединений серы) в образце			
			I	II	III	IV
	Бензотиофены	—	23,3	20,6	26,5	26,8
162	С ₂ БТ	C ₁₀ H ₁₀ S	0,04	0,9	3,4	5,4
176	С ₃ БТ	C ₁₁ H ₁₂ S	16,9	14,1	13,1	14,3
190	С ₄ БТ	C ₁₂ H ₁₄ S	6,4	5,6	10,0	7,2
	Дибензотиофены	—	71,3	73,2	63,4	61,1
184	С ₀ ДБТ	C ₁₂ H ₈ S	10,1	12,0	14,4	3,1
198	С ₁ ДБТ	C ₁₃ H ₁₀ S	20,3	22,1	15,1	11,4
212	С ₂ ДБТ	C ₁₄ H ₁₂ S	25,4	24,2	20,0	24,4
226	С ₃ ДБТ	C ₁₅ H ₁₄ S	15,5	14,9	16,9	22,2
	Нафтобензотиофены	—	2,8	8,7	10,1	12,1
234	С ₀ НБТ	C ₁₆ H ₁₀ S	2,6	2,7	2,0	4,4
248	С ₁ НБТ	C ₁₇ H ₁₂ S	0,2	6,0	8,1	7,7

C_2 ДБТ (m/z 212), C_3 ДБТ (m/z 226). Во всех случаях доминирует C_2 ДБТ. В составе C_1 ДБТ присутствуют 1-, 2-, 3- и 4-метилдибензотиофены, в составе C_2 ДБТ — этил- и диметилзамещенные соединения, в составе C_3 ДБТ — метилэтил- и триметилдибензотиофены. Среди НБТ обнаружены незамещенный (C_0 НБТ, m/z 234) и метилзамещенный (C_1 НБТ, m/z 248) гомологи. Голядерные НБТ представлены тремя изомерами: нафто[1,2-b]-, нафто[2,1-b]- и нафто[2,3-b] бензотиофенами. Положение метильного заместителя в структурах C_1 НБТ не установлено.

Низкомолекулярные соединения азота. Общее количество (К) низкомолекулярных СА, выделенных методом экстракции уксуснокислым раствором серной кислоты, — в образце II выше, чем в образцах I, III, IV (табл. 4). Хотя во всех случаях экстрагируемые СА представлены сильно- и слабоосновными компонентами, нефти различаются по их соотношению. Так, в нефти, добытой с помощью ПТВ, содержание сильно- и слабоосновных СА практически одинаково: 1,23 и 1,29% мас. В других изученных образцах преобладают сильные основания (1,69–2,12% мас.).

В результате фракционирования выделенных соединений методами кислотной экстракции и хроматографии на модифицированных сорбентах получены продукты, содержащие только сильные (АО-1 — АО-3) или только слабые (АО-4) основания (см. табл. 4). По данным [11, 12], сильные основания всех нефтей представлены алкил-, нафтен- и бензопроизводными хинолина, азапирена, тиофенохинолина, хинолинкарбоновой кислоты и ее эфира, а слабые основания — алкил-, нафтен- и бензопроизводными бензохинолонов, их гидрированными аналогами — лактамами, бензотиахинолонами, бензохинолинкарбоно-

Таблица 4

Показатель	К	АО-1	АО-2	АО-3	АО-4
<i>Образец I</i>					
Выход, % мас.	0,69	0,27	0,09	0,22	0,11
Содержание, % мас.					
$N_{осн}$	1,69	2,56	1,64	1,48	Отс.
$N_{сл.осн}$	0,57	Отс.	Отс.	Отс.	3,54
<i>Образец II</i>					
Выход, % мас.	0,95	0,22	0,18	0,33	0,22
Содержание, % мас.					
$N_{осн}$	1,23	2,34	0,92	1,45	Отс.
$N_{сл.осн}$	1,29	Отс.	Отс.	Отс.	5,40
<i>Образец III</i>					
Выход, % мас.	0,59	0,18	0,10	0,18	0,13
Содержание, % мас.					
$N_{осн}$	2,02	2,86	3,16	2,04	Отс.
$N_{сл.осн}$	0,67	Отс.	Отс.	Отс.	3,04
<i>Образец IV</i>					
Выход, % мас.	0,56	0,18	0,07	0,16	0,15
Содержание, % мас.					
$N_{осн}$	2,12	3,13	4,77	1,77	Отс.
$N_{сл.осн}$	0,66	Отс.	Отс.	Отс.	2,47

выми кислотами и их эфирами. Присутствие азотсодержащих кислот и эфиров во фракциях сильных и слабых оснований связано с тем, что они способны проявлять сильно- или слабоосновные свойства в зависимости от положения функциональной группы относительно атома азота в пиридиновом кольце [13].

Среди низкомолекулярных СА всех образцов высоко содержание сильных оснований АО-1 (см. табл. 4), характеризующихся наименьшей молекулярной массой и высокой степенью ароматичности [14]. Такие высокоароматичные основания наиболее активно сорбируются на поверхности катализаторов и поэтому их присутствие в углеводородном сырье в большей степени осложняет каталитическую переработку дистиллятных фракций [4]. Кроме того, эти соединения характеризуются высокой термодинамической устойчивостью и поэтому сохраняются в продуктах гидрооблагораживания нефтяных дистиллятов, оказывая негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека при сгорании топливных материалов [3].

По данным ХМС, сильные основания концентратов АО-1 всех нефтей представлены (табл. 5) одинаковыми гомологическими рядами хинолинов ($X - C_nH_{2n-11}N$), бензо- и дибензохинолинов (БХ — $C_nH_{2n-17}N$ и ДБХ — $C_nH_{2n-23}N$), тиофенохинолинов (ТХ — $C_nH_{2n-13}NS$), бензо- и дибензотиофенохинолинов (БТХ — $C_nH_{2n-19}NS$ и ДБТХ — $C_nH_{2n-25}NS$). Среди идентифицированных соединений присутствуют $C_3-C_{11}X$, C_1-C_8BX , C_1-C_9DBX , $C_2-C_{10}TX$, C_1-C_7BTX и C_1-C_6DBTX . Голядерные структуры отсутствуют. В образцах I, III и IV преобладают азотсодержащие основания (66,4–77,6%), в образце II — азотсеросодержащие основания (67,7%). При этом во всех образцах среди азааренов доминируют БХ (18,4–51,8%), а среди азотсеросодержащих соединений — БТХ (9,9–48,1%). В составе соединений обоих типов преобладают гомологи C_3-C_4 (см. табл. 5).

По характеру фрагментации трициклических азааренов и из сравнения с литературными данными [7, 8] можно сделать вывод, что среди C_1-C_3 -БХ при-

Таблица 5

m/z	Соединение	Эмпири- ческая формула	Содержание (% отн. на сумму идентифицированных соедине- ний азота) в образце			
			I	II	III	IV
171–283	Хинолины (C ₃ X–C ₁₁ X)	–	3,2	9,1	10,1	11,8
	Бензохинолины	–	50,7	18,4	51,8	51,3
193	C ₁ БХ	C ₁₄ H ₁₁ N	0,4	0,1	0,4	0,5
207	C ₂ БХ	C ₁₅ H ₁₃ N	3,1	1,6	7,7	11,3
221	C ₃ БХ	C ₁₆ H ₁₅ N	14,7	7,2	17,0	14,3
235	C ₄ БХ	C ₁₇ H ₁₇ N	14,2	6,4	14,0	13,4
249	C ₅ БХ	C ₁₈ H ₁₉ N	10,9	2,0	7,1	7,2
263	C ₆ БХ	C ₁₉ H ₂₁ N	4,0	0,7	2,5	3,1
277	C ₇ БХ	C ₂₀ H ₂₃ N	3,0	0,4	2,1	1,0
291	C ₈ БХ	C ₂₁ H ₂₅ N	0,4	–	1,0	0,5
243–355	Дибензохинолины (C ₁ ДБХ – C ₆ ДБХ)	–	12,5	4,8	15,7	13,7
213–325	Тиофенохинолины (C ₂ ТХ – C ₁₀ ТХ)	–	3,8	18,1	1,3	5,7
	Бензотиофенохинолины	–	16,5	48,1	10,9	9,9
249	C ₁ БТХ	C ₁₅ H ₉ NS	0,2	0,6	0,1	0,6
263	C ₂ БТХ	C ₁₆ H ₁₁ NS	1,5	9,6	0,7	1,9
277	C ₃ БТХ	C ₁₇ H ₁₃ NS	5,5	13,6	3,2	3,1
291	C ₄ БТХ	C ₁₈ H ₁₅ NS	5,6	13,5	3,2	2,9
305	C ₅ БТХ	C ₁₉ H ₁₇ NS	2,9	8,5	2,7	1,1
319	C ₆ БТХ	C ₂₀ H ₁₉ NS	0,7	2,1	0,8	0,3
333	C ₇ БТХ	C ₂₁ H ₂₁ NS	0,1	0,2	0,2	–
299–369	Дибензотиофенохинолины (C ₁ ДБТХ – C ₆ ДБТХ)	–	13,3	1,5	10,2	7,5

сутствуют структуры только с метильными заместителями, в составе которых идентифицированы 2-метилбензо(н)хинолин, 2,3-диметилбензо(н)хинолин, 2,4-диметилбензо(н)хинолин и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин. Структуру и положение замести-

телей для C₄–C₈-БХ установить не удалось. Также не удалось установить структуру и положение заместителей для C₁–C₇-БТХ.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. При использовании комплексных технологий, направлен-

ных на увеличение нефтеотдачи продуктивных пластов, изменения в составе гетероатомных соединений добываемых нефтей происходят только под воздействием пара. ПТВ приводит к увеличению содержания полярных серосодержащих компонентов и слабоосновных азотсодержащих соединений. Композиции практически не влияют на распределение отдельных типов СС и СА в добываемых тяжелых нефтях. При этом ни пар, ни композиции не изменяют структурно-групповой состав низкомолекулярных ароматических СС и низкомолекулярных азот- и азотсеросодержащих сильных оснований.

Во всех случаях СС представлены одинаковым набором бензо-, дибензо- и нафтобензотиофеновых соединений с преобладанием дибензотиофенов. Среди СА установлены одинаковые ряды хинолинов, бензо- и дибензохинолинов, тиофенохинолинов, бензо- и дибензотиофенохинолинов с преобладанием бензо- и бензотиофенохинолинов. Основную часть дибензотиофенов и бензохинолинов составляют экранированные структуры, которые наиболее устойчивы в процессах каталитического облагораживания нефтяных дистиллятов.

It is shown for crude oils from the Usin field that the content of polar high-molecular sulfur compounds and low-molecular weakly basic nitrogen compounds increases in heavy crude under the action of steam. The compositions used to increase the oil yield from productive reservoirs have no effect on the distribution and qualitative composition of separate types of sulfur and nitrogen compounds in the heavy oils recovered.

Key words: *heavy crude oils, recovery method, low-molecular heteroatomic compounds, composition, structure.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарушев А. Р., Маликова М. Ю., Сташок Ю. И. — Нефтяное хозяйство. — 2007. — № 11. — С. 70–71.
2. Алтушина Л. К., Кувшинов В. А., Чертенков М. В. и др. — В кн.: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». — Томск, 2007. — С. 8–14.
3. Багрий Е. И., Нехаев А. И. — Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — № 2. — С. 83–97.
4. Schmitter J. M., Arpio P. J. — Mass-spectrometry Reviews. — 1985. — № 4. — P. 87–121.
5. Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 4. — С. 38–41.
6. Andersson Jan T., Schmid B. — Journal of Chromatography A. — 1995. — V. 693. — № 2 — P. 325–338.
7. Ignatiadis I., Schmitter J. M., Arpio P. J. — Ibid. — 1985. — V. 324. — № 1. — P. 87–111.
8. Schmitter J. M., Colin H., Excoffler J.-L. et al. — Anal. Chem. — 1982. — V 54. — № 4. — P. 769–772.
9. Антипенко В. Р., Петров В. А., Савельев В. В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 12. — С. 18–24.
10. Кузьменко И. С., Мин Р. С. — Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — № 7. — С. 169–173.
11. Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А. — Известия вузов. Нефть и газ. — 2010. — № 2. — С. 107–112.
12. Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П. — В кн.: Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2010. — С. 121–125.
13. Jewell D. M. — Petroleum in the Marine Environment. Adv. in Chem. N.Y., Ser. 185. 1980. — P. 219–232.
14. Туров Ю. П., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А. и др. — Нефтехимия. — 1987. — Т. 27. — № 1. — С. 39–44.

Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки

Исследовано влияние ряда полимерных присадок и виброакустического воздействия на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти. Показано, что комплексная обработка позволяет достичь синергических эффектов улучшения реологических свойств нефти. Депрессорный эффект при этом сохраняется в течение времени, необходимого для перекачивания нефти из резервуаров и ее транспортирования для дальнейшей переработки.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, реологические свойства, виброструйная обработка, полимерные депрессорные присадки.

Осложненные условия добычи, подготовки и перекачивания нефти, характеризующейся повышенными температурой застывания, вязкостью и образованием асфальтосмолопарафиновых отложений на поверхности технологического оборудования, требуют дополнительных энергоресурсов и материальных затрат. Современные энергосберегающие безотходные технологии позволяют не только снизить себестоимость добываемого сырья, но и существенно улучшить экологическую ситуацию в регионах нефтедобычи. Наиболее распространенным способом предупреждения осложнений при добыче высокопарафинистых и парафинистых нефтей и улучшения их вязкостно-температурных характеристик в условиях температур, близких к температурам застывания нефтей, является использование химических реагентов: депрессорных, деэмульгирующих и ингибирующих присадок [1, 2]. При обработке добываемой нефти физическими полями (магнитным, электромагнитным, акустическим, ультразвуковым, пульсационным и их комбинациями) [3–5] одним из

самых эффективных методов является вибрационное воздействие, ускоряющее различные процессы. Оно способствует увеличению массо- и теплообмена, ускорению химических реакций, снижению механического сопротивления, что в итоге позволяет достигать очень низких значений эффективной (структурной) вязкости [6].

Технология виброструйной магнитной активации успешно применяется для подготовки высоковязких нефтей к транспортированию. Она позволяет сжимать твердые и малотекучие нефтешламы и в смеси с легкой нефтью перекачивать их из резервуаров для дальнейших транспортирования и переработки, а также увеличить выход легких фракций и снизить количество кубового остатка [7–9]. В процессе виброструйной обработки нефть, нефтепродукты или нефтяной остаток прокачиваются через воздушный зазор электромагнита и одновременно подвергаются воздействию электромагнитного поля, вибрации, сдвиговым напряжениям и периодической декомпрессии.

Объектом исследования была выбрана высокопарафинистая

малосмолистая нефть Западно-Майского месторождения (Томская область), содержащая около 9% мас. твердых парафиновых углеводородов и 4,7% мас. смолисто-асфальтеновых соединений. Эта нефть имеет высокую (12°C) температуру застывания.

Реологические характеристики нефти до и после виброструйной обработки определяли при температуре исследуемого образца нефти 25°C и скорости сдвига 0,68–28,9 с⁻¹ на реометре BROOKFIELD LVDV-III Ultra, снабженном адаптером для малых образцов SSA с термодатчиком, с автоматическим измерением и отображением данных с помощью программы Rheocalc.

Исследуемую нефть подвергали виброструйной магнитной активации на установке, которая является лабораторным аналогом промышленного вибратора ВЭМА-0.3 («ОАО СКБ Сибэлектромотор», г. Томск), при 25°C на частоте 50 Гц, виброускорениях до 100g и потребляемой мощности 0,3 Вт [10]. После 5 мин виброструйной обработки наблюдалось уменьшение вязкости нефти в 4,2 раза (рис. 1). При дальнейшем увеличении времени обработки ее эффектив-

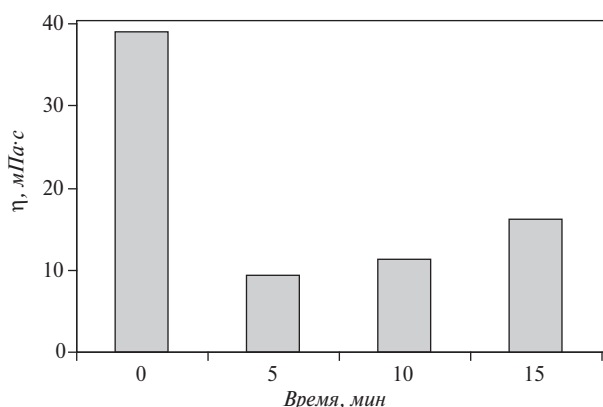


Рис. 1. Влияние времени виброструйной обработки на динамическую вязкость η нефти при скорости сдвига $27,2 \text{ c}^{-1}$ и температуре 25°C

ность снижалась. После 15 мин обработки вязкость нефти уменьшилась всего в 2,4 раза.

Исходя из коллоидно-дисперсной структуры нефтяной системы, при виброструйной обработке важную роль играет соотношение компонентов дисперсной фазы — парафиновых углеводородов, смолисто-асфальтеновых соединений и дисперсионной среды, состоящей из жидкофазных компонентов (масел, низкомолекулярных углеводородов). В начальный период обработки в результате разрыва дисперсионных связей происходит разрушение кристаллической структуры парафиновых углеводородов и их перевод из дисперсной фазы в дисперсионную среду. Растворение парафиновых углеводородов сопровождается значительным снижением напряжения сдвига и вязкости. С увеличением времени обработки растворимость парафинов в дисперсионной среде резко снижается, что приводит к существенному повышению вязкости. Возможно, это связано как с появлением инерционной (ближней) коагуляции, так и с «эффектом вибрационного упрочнения структуры», который характеризуется резким увеличением эффективной вязкости [6].

Виброструйная активация приводит не только к снижению

реологических характеристик, но и к изменению фракционного состава нефти при атмосферной перегонке. Так, после 5 мин обработки температура начала кипения снижается на 13° , а общий объем светлых фракций, выкипающих до 350°C , увеличивается на 13,8%. При этом выход бензиновой ($70\text{--}120^\circ\text{C}$) фракции увеличивается на 2%, керосиновой ($180\text{--}300^\circ\text{C}$) — на 4,9%, а остаток $>280^\circ\text{C}$ — на 9,8%.

При регулировании структурно-реологических свойств нефтяной дисперсной системы с использованием физических полей особая роль отводится асфальтенам и смолам. Известно, что смолисто-асфальтеновые соединения препятствуют образованию в нефтяной среде объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии

в интермицеллярной форме [11]. При этом смолы и асфальтены выступают в роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) и выполняют функции структурно-механического барьера на поверхности частиц, препятствуя коагуляции частиц дисперсной фазы и увеличивая глубину и скорость разрушения структуры.

Технология виброструйной магнитной активации показала высокую эффективность при регулировании структурно-реологических свойств нефти с различным содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых соединений [8, 12], а в сочетании с использованием химических реагентов — при снижении вязкости нефтешламов [7, 9].

При комплексной обработке нефти Западно-Майского месторождения были использованы полимерные депрессорные присадки марок СИМ-ДП, ДМН-2005, СНПХ-2005, Flexoil WR1470, а также новые композиционные составы — Dip1 и PAA4, которые вводили в нефть в концентрации 0,05% мас. сразу после 5 мин виброструйной обработки. Результаты комплексного физико-химического воздействия в сравнении с данными реологических исследований, полученными при вводе депрессорных присадок в нефть без вибрационного воздействия, приведены в таблице.

Нефть	Реологические характеристики нефти при 25°C	
	вязкость при скорости сдвига $27,2 \text{ c}^{-1}$, мПа·с	предельное напряжение сдвига, Па
Без реагентов	39,0/9,4	3,0/0,5
С реагентом		
СИМ-ДП	46,9/36,4	0,7/0,8
ДМН-2005	40,5/34,5	1,0/0,3
СНПХ-2005	53,2/34,9	0,5/0,8
Flexoil WR1470	39,0/15,8	0,3/0,4
Dip1	37,9/16,2	0,3/0,4
PAA4	28,9/5,6	0,4/0,4

Примечание. В числителе — до виброструйной обработки, в знаменателе — после обработки.



Рис. 2. Изменение вязкости $\Delta\eta$ нефти с 0,05% мас. присадки РАА4 до виброструйной обработки (а) и после виброструйной обработки в течение 5 мин (б): 1 – сразу; 2 – через 48 ч

Как видно, при введении в необработанную нефть любой из исследуемых присадок значения предельного напряжения сдвига существенно — в 3–10 раз снижаются. Эффективность большей части присадок в снижении динамической вязкости или

крайне низкая, или при их вводе в стандартных условиях приводит к увеличению вязкости нефти. Лишь при добавлении 0,05% мас. полимерной композиции РАА4 на основе полиалкилакрилатов вязкость нефти снизилась на 35%.

При комплексной физико-химической обработке предельное напряжение сдвига также уменьшается в 3,8–10 раз, а вязкость обработанной нефти с добавлением присадок СИМ-ДП, ДМН-2005 и СНПХ-2005 повышается практически до вязкости необработанной. Исключение составляет обработанная нефть с присадкой РАА4 — ее вязкость снизилась в 1,7 раза. Через 48 ч реологические характеристики необработанной нефти с добавлением наиболее эффективных присадок РАА4, WR 1470 и Dip1 повысились в 1,2–1,5 раза. При этом только у виброобработанной нефти с добавкой 0,05% мас. присадки РАА4 депрессорный

эффект сохраняется в течение 2 сут. (рис. 2).

Таким образом, при регулировании структурно-реологических свойств проблемной высокопарафинистой нефти Западно-Майского месторождения методом виброструйной магнитной активации ее вязкость снижается более чем в 4 раза, предельное напряжение сдвига — в 6 раз. При этом выход светлых фракций при атмосферной перегонке увеличивается на 13,8%, а температура начала кипения уменьшается на 13°C. При комплексной вибро-химической обработке благодаря синергическому действию полимерных присадок и физических полей наблюдается дополнительное снижение вязкости нефти. Депрессорный эффект воздействия сохраняется в течение времени, необходимого для перекачивания нефти из резервуаров и транспортирования для дальнейшей переработки.

The effect of a number of polymer additives and vibroacoustic action on the structural-rheological properties of high-paraffin crude oil is studied. It is shown that complex treatment makes it possible to attain synergetic effects from the improvement of the rheological properties of crude oil. The depressor effect remains during the time required to pump oil from reservoirs and transport it for subsequent processing.

Key words: high-paraffin crude oil, rheological properties, vibration-stream processing, polymer depressor additives.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. — М.: Химия, 1990. — 237 с.
2. Тронов В. П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. — М.: Недра, 1969. — 192 с.
3. Инюшин Н. В., Каиштанова Л. Е., Лаптев А. Б. и др. Магнитная обработка промышленных жидкостей. — Уфа: Реактив, 2000. — 58 с.
4. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
5. Ткачев О. А., Тузунов П. И. Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении. — М.: Недра, 1988. — 118 с.
6. Урчев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М.: Химия, 1988. — 256 с.
7. Прозорова И. В., Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В. и др. — Нефтяное хозяйство. — 2000. — № 11. — С. 102–104.
8. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. и др. — Коллоидный журнал. — 2005. — Т. 67. — № 5. — С. 663–667.
9. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. и др. — Технологии ТЭК. — 2007. — № 2. — С. 44–47.
10. Пат. 2208474 (РФ).
11. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 224 с.
12. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. и др. — Нефтепереработки и нефтехимия. — 2008. — № 11. — С. 46–49.

Определение дисперсности водных эмульсий углеводородов методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии

Методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии исследованы эмульсии вязких нефтей в диапазоне концентраций воды 4,9–50,1% мас. Получены зависимости релаксационных параметров протонов компонентов эмульсий (воды в каплях, углеводородной среды и граничной фазы) от параметров их подготовки и концентрации воды. Экспериментальные результаты интерпретированы в рамках предложенной модели динамики протонов. Для эмульсий нефтей, мазутов и битумов установлены экспериментальные зависимости, связывающие релаксационные ЯМР-параметры и интегральные диаметры капель воды, характеризующие их дисперсное распределение.

Ключевые слова: ядерная магнитная релаксометрия, эмульсии, вода, углеводороды.

В последние годы увеличивается объем добычи высокообводненных вязких сернистых нефтей и битумов в виде эмульсий, устойчивость которых определяется высоким содержанием асфальтенов, смол, серы, гидродинамическим турбулентным режимом движения скважинной жидкости, диспергированием сырой нефти насосами и использованием реагентов для увеличения нефтеотдачи. Для своевременного предупреждения образования асфальтосмолопарафиновых отложений, выбора режимов перекачки и обработки таких нефтяных систем необходим оперативный контроль концентрации асфальтенов и смол.

С другой стороны, в мировой энергетике все большее значение приобретают топливные эмульсии (ТЭ) как альтернатива тяжелым нефтяным остаткам для использования в качестве топлива для тепловых электростанций. Так, например, водо-мазутные и водо-битумные эмульсии обладают меньшей вязкостью, их применение обеспечивает более полное сжигание углерода при малых концентрациях кислоро-

да, снижение выбросов оксидов азота на 65–80% и полициклических ароматических углеводородов. Их зола содержит до 260 мг/кг ванадия и 55 мг/кг никеля и используется в качестве руды. Применение ТЭ позволяет экономить тяжелое топливо и требует минимальной модернизации топок. Появляется возможность использования в виде ТЭ обводненных нефтяных остатков, промышленных органических стоков и «зачисток» отмытки барж, цистерн, нефтеналивных судов. Условия устойчивой работы топок на ТЭ — равномерное дисперсное распределение размеров капель (РРК) воды в объеме топлива и содержание в нем воды в пределах 10–30%. Эти параметры необходимо оперативно контролировать и корректировать.

Исследованию особенностей формирования промежуточных слоев в эмульсиях, влиянию асфальтенов на термические свойства нефтяных и битумных эмульсий и изучению особенностей надмолекулярных структур в нефтяных средах посвящены работы И. Н. Евдокимова, Н. Ю. Елисеева, В. А. Иктисанова, Б. Р.

Ахметова [1–3]. В них наглядно показана определяющая роль асфальтенов и надмолекулярных структур (НМС) в формировании эмульсий. Концептуальная модель НМС нефтяных систем предложена и развита в работах З. И. Сюняева, Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева [4, 5]. Тем не менее, остаются невыясненные аспекты процесса формирования эмульсий, отсутствуют корреляции для оперативного анализа физико-химических характеристик данных нефтяных систем.

Для оптимального решения задач добычи, подготовки и транспортирования нефти и использования ТЭ необходим оперативный контроль РРК и концентрации воды W , асфальтенов и смол в нефтяных и топливных эмульсиях непосредственно на установках их добычи, подготовки и использования. Для измерения размеров частиц дисперсной фазы предложено много методов [6], в том числе методы, основанные на реологических характеристиках, светорассеянии [7] и фотокалориметрии [8]. В последнем случае измерение проводят в двух областях длин волн — 560–670 нм

и 670–750 нм, соответствующих зеленому и красному свету. Недостатком этих методов является необходимость разбавления исследуемого образца, что приводит к искажению его нативной структуры. К тому же измерения продолжительны, методы не могут использоваться для экспресс-анализа на потоке.

Возможностями экспресс-контроля отличается метод ядерной магнитно-резонансной релаксометрии (ЯМРР), позволяющий без подготовки пробы проводить анализ физико-химических характеристик, концентрации воды, компонентов нефти в среде и на границе раздела фаз. Возможности метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при анализе различных физико-химических и технологических характеристик были ранее нами продемонстрированы на различных примерах [9–20]. Развитие метода ЯМРР необходимо для контроля РРК в эмульсиях высоковязких нефтей (битумов) и концентрации воды в процессе их формирования и разрушения, а также для установления корреляций между параметрами ЯМРР и РРК в максимально широком диапазоне плотностей углеводородов.

Развитие методов анализа коллоидных и амфифильных систем с использованием техники ЯМР — обширная и постоянно развивающаяся область науки, в которой появилось несколько обзоров, например [21–24]. Распределение размеров капель в эмульсии — фундаментальная физическая характеристика, оказывающая определяющее влияние на стабильность эмульсий и их реологию [21].

Для определения РРК в концентрированных эмульсиях существуют два метода, отличных от ЯМР: микроскопический анализ и ультразвуковая спектрометрия. Микроскопический анализ яв-

ляется традиционным методом, при котором небольшое количество эмульсии помещают на стекло оптического микроскопа и определяют число капель и их размеры, то есть РРК. Однако образец должен быть прозрачным, что часто требует его разбавления, а в объективе микроскопа наблюдается наложение капель, что влияет на точность расчетов. Ультразвуковая спектрометрия может быть применена для исследования эмульсий, содержащих до 30% об. воды [24]. Но результаты ультразвукового анализа зависят от свойств среды и дисперсной фазы, наличия в эмульсии газовых пузырьков.

В отличие от указанных методов, ЯМР может быть использован для определения РРК непрозрачных концентрированных эмульсий, загрязненных примесями — газовыми пузырьками и суспендированными твердыми частицами. Метод неконтактный и неразрушающий, позволяет анализировать сравнительно большие по объему образцы, что обеспечивает представительность пробоотбора. В данной работе объем образца составлял 25 см³. Ограничения метода преимущественно связаны с коэффициентами самодиффузии и диапазоном измерений времен релаксации, обменом молекул воды между каплями, хотя снижение температуры образца до 5°С позволяет исключить данный эффект.

Обычно для определения РРК техникой ЯМР используется метод с импульсным градиентом магнитного поля, возможности которого для измерений коэффициентов D самодиффузии (КСД) молекул воды впервые были продемонстрированы в работе [25]. В работе [26] впервые предложено использовать полученные этим методом КСД для определения размеров области, ограниченной стенками или барьерами, уменьшающими пробег молекул и

соответственно сокращающими КСД. Нами данный метод был применен для анализа 30%-ной эмульсии нефти [10]. В работе [27] для анализа эмульсий применяли модификацию метода, предположив, что РРК имеет логарифмически-нормальную форму, что теоретически предсказано для хорошо перемешанных эмульсий [28]. В таких эмульсиях амплитуда сигнала ЯМР меняется по закону:

$$S/S_0 = b(g, \delta, a, \Delta) = \frac{\int_0^{\infty} a^3 P(a) R(g, \delta, a, \Delta) da}{\int_0^{\infty} a^3 P(a) da},$$

где S/S_0 — уменьшение сигнала ЯМР; g и δ — величина и длительность импульсного градиента магнитного поля; a — радиус капли; Δ — текущий интервал между двумя импульсными градиентами поля; $P(a)$ — РРК, выраженное как число капель данной фракции; $R(g, \delta, a, \Delta)$ — ослабление сигнала.

Для получения РРК требуется введение или определение еще двух параметров и наличие градиентных катушек в датчике. Для данной методики погрешность определения размеров капель составляет 6%.

Альтернативный метод определения РРК основан на выявлении распределения населенностей времен релаксации T_2 , измеренных с использованием импульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (КПМГ) [29]. Для эмульсий величина T_2 дисперсной фазы связана с размерами капель соотношением [30]:

$$(T_2)^{-1} = (T_{2\text{bulk}})^{-1} + \rho_s S/V = (T_{2\text{bulk}})^{-1} + 3\rho_s/a,$$

где $T_{2\text{bulk}}$ — время T_2 , относящееся к диспергированной фазе; ρ_s — поверхностная релаксивность; S/V — отношение поверхности

к ограничивающему объему, который для круглых капель равен $3/a$.

Однако для определения ρ_s требуются независимые методы. В методе [30] используется корреляция между T_2 непрерывной фазы и средним размером капель воды.

Цель данной работы — изучение методом ЯМРР структурных изменений и концентраций компонентов водных эмульсий высоковязкой нефти в зависимости от параметров их приготовления и концентрации воды в области наибольшей устойчивости эмульсий ($W = 10\text{--}50\%$). Другой целью является установление корреляций, связывающих релаксационные ЯМРР-параметры и интегральные диаметры капель воды: среднелинейный D_{CA} , максимальный D_{max} , объемно-поверхностный $D_{3/2}$, характеризующих их РПК.

Исследовали эмульсии высоковязкой нефти Ромашкинского месторождения, полученной с установки подготовки нефти (плотность $\rho = 908 \text{ кг/м}^3$, вязкость $\eta_{20} = 33,8 \text{ сП}$, содержание асфальтенов — 8,3%, смол — 25,8%, общей серы — 3,08%). Выбор диапазона концентрации воды (4,9–50,1%) в образцах эмульсий определялся тем, что наиболее часто используемые ТЭ имеют концентрацию воды 10–20%, а наибольшей (60–85%) агрегативной устойчивостью обладают эмульсии, содержащие 10–50% воды, полученные из нефтей с высокими плотностью и концентрацией асфальтенов и смол [31].

Эмульсии готовили пропеллерной мешалкой, перемешивая 10 ± 5 мин при числе оборотов $1500 \pm 500 \text{ мин}^{-1}$. Число оборотов изменяли напряжением питания двигателя мешалки от 110 до 145 В. Вода, использованная для приготовления образцов, имела состав солей: общая минерализация — 3 г/л, катионов (мг/л):

$\text{Na}^+ - 900, \text{Mg}^{2+} - 200, \text{Ca}^{2+} - 400$; анионов (мг/л): $\text{Cl}^- - 500, \text{SO}_4^{2-} - 2000, \text{HCO}_3^- - 200$. Методом микроскопического анализа было исследовано большое количество водо-нефтяных (12), мазутных и битумных эмульсий при наличии ряда «мешающих» факторов: солей в воде (до 100 г/л), поверхностно-активных веществ (до 0,5%), разброса плотностей нефтей, мазута и битума ($\rho = 893\text{--}1050 \text{ кг/м}^3$) и концентрации воды в диапазоне 20–30%. Для измерения параметров ЯМР-релаксации использовался релаксометр «ЯМР 08/РС» с резонансной частотой $\nu = 6,12 \text{ МГц}$, разработанный по ТУ 25-4823764.0031-90 в КБ «Резонансных комплексов» [32, 33].

Погрешности однократных измерений времен релаксации составляют 2–3% отн., амплитудных — 1–2% отн. и могут быть снижены в $n^{1/2}$ раз путем n накоплений сигналов спин-эхо ЯМР. Измерения времен спин-решеточной $T_{1\rho}$, спин-спиновой T_{2i} релаксации и их населенностей протонов P_{1i} и P_{2i} выполняли по методикам Хана [34] и КПМГ [29]. Для измерения T_{1i} использовали последовательность импульсов $90^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ\text{--}\tau_0\text{--}180^\circ$ со следующими параметрами: период запуска серий импульсов $T = 9 \text{ с}$, число шагов $N = 100$, шаг $\tau = 3 \text{ мс}$, $\tau_0 = 200 \text{ мкс}$, число накоплений $n = 3$. При измерении времен спин-спиновой релаксации T_{2i} использовали серию $90^\circ\text{--}\tau\text{--}(180^\circ\text{--}2\tau\text{--})_N$ с $T = 9 \text{ с}$, числом 180° -градусных импульсов $N = 900$, интервалом между 180° -градусными импульсами $2\tau = 400 \text{ мкс}$, $n = 10$.

Зависимости огибающей амплитуды A_e спин-эхо при измерениях T_{1i} и T_{2i} по методикам Хана и КПМГ после амплитудного детектирования описываются уравнениями:

$$A_e = 1 - \sum_{i=A,B,C} A_i \exp(-t/T_{1i});$$

$$A_e = 1 - \sum_{i=A,B,C} A_{2i} \exp(-t/T_{2i}),$$

где A_{1i} и A_{2i} (в относительных единицах) соответствуют населенностям протонов P_{1A} , P_{1B} , P_{1C} , P_{2A} , P_{2B} , P_{2C} , т. е. числу протонов, участвующих в разных видах движений, определяющих времена релаксации; T_{1i} и T_{2i} — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, соответствующие протонным фазам $i = A, B$ и C .

Результаты измерений амплитуд спин-эхо логарифмировали и графоаналитически раскладывали на три экспоненты с временами T_{1A} , T_{1B} , T_{1C} и T_{2A} , T_{2B} , T_{2C} , населенностями протонов P_{1A} , P_{1B} , P_{1C} и P_{2A} , P_{2B} , P_{2C} , соответствующими амплитудам этих трех экспонент (точкам пересечения аппроксимирующих экспоненту прямых с осью ординат). Протонные фазы A , B и C принято относить: A — к протонам воды в каплях; B — к протонам дисперсионной среды, состоящей из парафинов и нафтенов, обладающих высокой молекулярной подвижностью групп $-\text{CH}_3$ и цепочек $-\text{CH}_2-$; C — к смолам и асфальтенам с более заторможенными молекулярными движениями фрагментов.

Отнесение фазы A к протонам эмульгированной воды вполне однозначно, поскольку T_{1A} и T_{2A} в эмульсии соответствуют этим временам релаксации чистой воды. Отнесение же фаз B и C достаточно условно, поскольку протоны высокоподвижных фрагментов молекул фазы C могут давать небольшой вклад в T_{1B} и T_{2B} протонов фазы B и наоборот, малоподвижные фрагменты фазы B (например цепей парафинов) дают вклад в релаксацию с временами T_{1C} , но в основном T_{2C} . Кроме того, населенности протонов P_{1i} и P_{2i} по данным измерений разных времен (T_{1i} и T_{2i}) могут различаться по значениям. Причины этого будут обсуждены ниже.

На рис. 1 представлены зависимости времен релаксации T_{1A} в 4,9%-ной и 45,3%-ной эмульсиях от продолжительности t их перемешивания пропеллерной мешалкой. Они описываются с коэффициентами регрессии 0,9941 и 0,9982 уравнениями:

$$T_{1A}^{4,9} = 2090t^{-0,1192};$$

$$T_{1A}^{45,3} = 1531,9t^{-0,3}.$$

Населенности протонов фаз P_{1j} , т. е. концентрации воды, нефти и протонов в межфазной поверхности в пределах погрешностей измерений не менялись.

Ранее для того, чтобы охарактеризовать РПК полученных эмульсий необходимо было по данным микроскопического анализа РПК рассчитывать интегральные параметры РПК — среднеарифметический диаметр D_{CA} и так называемый объемно-поверхностный диаметр $D_{3/2}$ по формулам:

$$D_{CA} = \sum N_i D_i / \sum N_i;$$

$$D_{3/2} = \sum N_i D_i^3 / \sum N_i D_i^2.$$

D_{max} определяли из максимума кривой РПК. Однако, как уже отмечалось, данный метод анализа весьма трудоемок и занимает несколько часов. Поэтому нами были исследованы зависимости между этими интегральными параметрами РПК и временами релаксации и предложен способ их оперативного контроля [35]. Получены корреляции между параметрами РПК — D_{CA} , D_{max} , $D_{3/2}$ и временами спин-решеточной релаксации T_{1A} протонов воды в каплях. Отметим, что для РПК с двумя максимумами вводятся два значения D_{max} . Интегральные диаметры описываются с коэффициентами регрессии соответственно 0,9513; 0,923; 0,9642 и 0,88374 аппроксимирующими уравнениями:

$$D_{CA} = 0,1645 \cdot \exp(2,8493 T_{1A}); \quad (1)$$

$$D_{max1} = 0,3162 \cdot \exp(1,3666 T_{1A}); \quad (2)$$

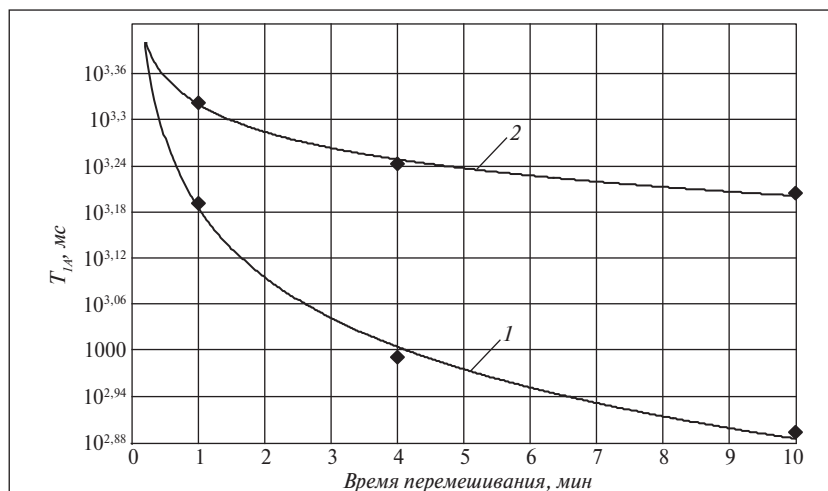


Рис. 1. Зависимость времен спин-решеточной релаксации T_{1A} в 4,9%-ной и 45,3%-ной эмульсиях (соответственно кривые 1 и 2) от времени перемешивания

$$D_{max2} = 1,1777 \cdot \exp(0,8447 T_{1A}); \quad (3)$$

$$r_{3/2} = 2,3963 (T_{1A})^{4,2709}. \quad (4)$$

С целью проверки полученных соотношений для D_{CA} , D_{max1} , D_{max2} и $D_{3/2}$ методом микроскопического анализа определено дисперсное РПК (рис. 2) промежуточной 28,3%-ной эмульсии, полученной при разных значениях числа оборотов пропеллера мешалки (1000 и 1500 мин⁻¹). Как видно, РПК имеет два максимума. Были измерены времена релаксации исследуемых образцов, по которым определена сходимость микроскопического и ЯМРР методов анализа. Используя уравнение (1),

для 4,9%-ной и 45,3%-ной эмульсий рассчитывали параметры РПК, в частности D_{CA} (рис. 3), зависимости которых с коэффициентами регрессии 0,9548 и 0,9982 можно описать уравнениями:

$$D_{CA}^{4,9} = 18,57t^{-0,2706}; \quad (5)$$

$$D_{CA}^{45,3} = 16,37t^{-1,02}. \quad (6)$$

На рис. 4 представлены зависимости T_{1A} , T_{1B} , T_{2B} и T_{2C} от концентрации воды в образцах эмульсий, полученных через 10 мин перемешивания пропеллерной мешалкой при числе оборотов 1500 мин⁻¹. На рис. 5 представлена зависимость от содержания воды среднеарифметических

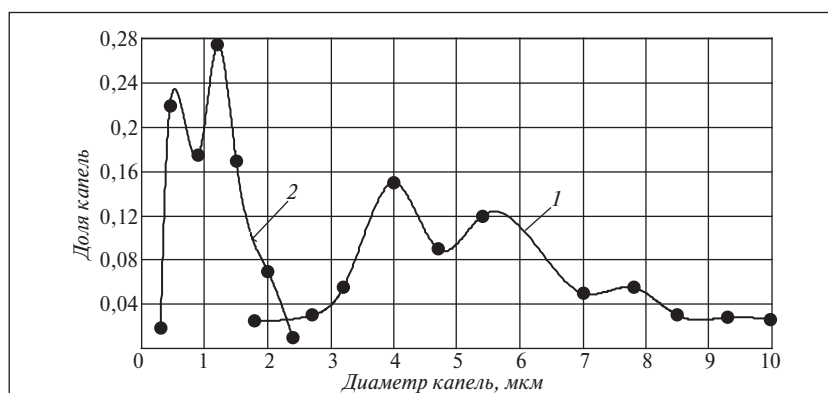


Рис. 2. Распределение каплей по размерам в 28,3%-ной эмульсии в зависимости от числа оборотов пропеллерной мешалки: 1 — 1000 мин⁻¹; 2 — 1500 мин⁻¹

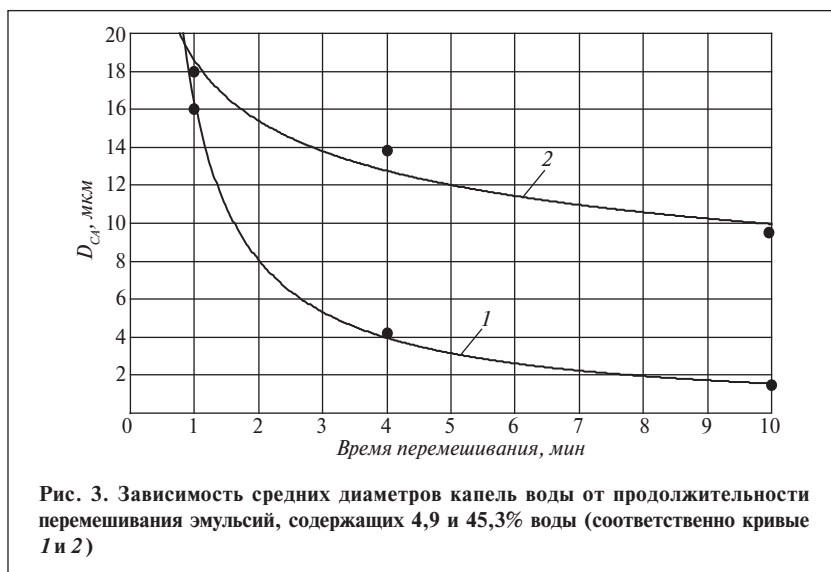


Рис. 3. Зависимость средних диаметров капель воды от продолжительности перемешивания эмульсий, содержащих 4,9 и 45,3% воды (соответственно кривые 1 и 2)

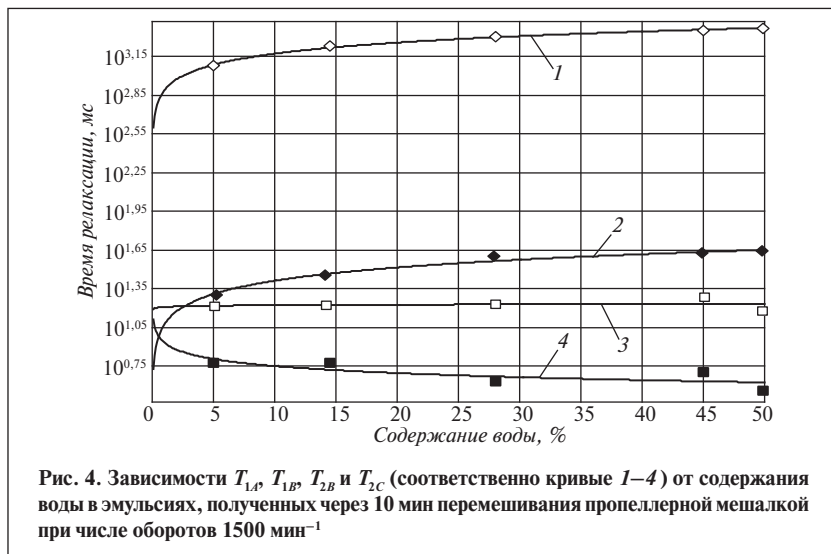


Рис. 4. Зависимости T_{1A} , T_{1B} , T_{2B} и T_{2C} (соответственно кривые 1–4) от содержания воды в эмульсиях, полученных через 10 мин перемешивания пропеллерной мешалкой при числе оборотов 1500 мин^{-1}

диаметров капель, вычисленных с использованием значений T_{1A} воды (см. рис. 4, кривая 1). На рис. 6 представлены зависимости от содержания воды в эмульсиях населенностей протонов P_{1A} , P_{2A} , P_{1B} и P_{2C} воды, характеризующих соответственно концентрации воды и дисперсионной среды (нефти) в эмульсии.

В ТЭ наряду с водой, углеводородами и поверхностно-активными веществами (ПАВ) присутствует межфазная жидкость, которая может быть идентифицирована как структурированная жидкость, гомогенная на больших расстояниях, но гетерогенная на малых. Методом

спинового зонда установлено [36], что толщина межфазной границы составляет от 5 до 21 Å, а параметр упорядоченности $S = 0,4–0,5$ (при

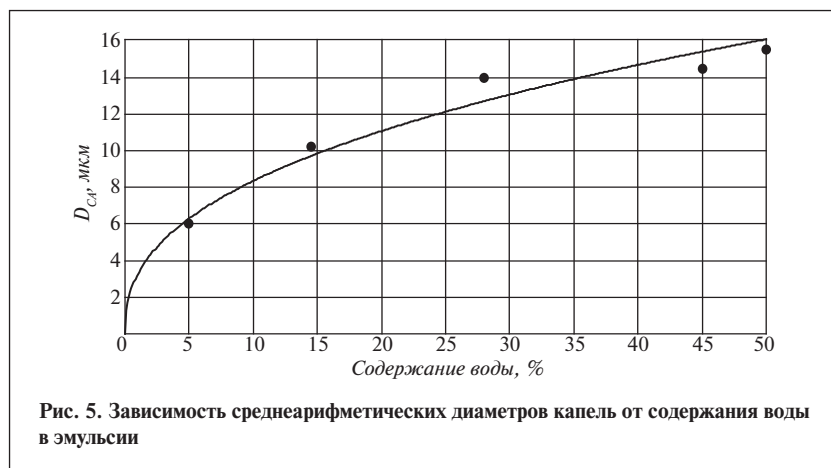
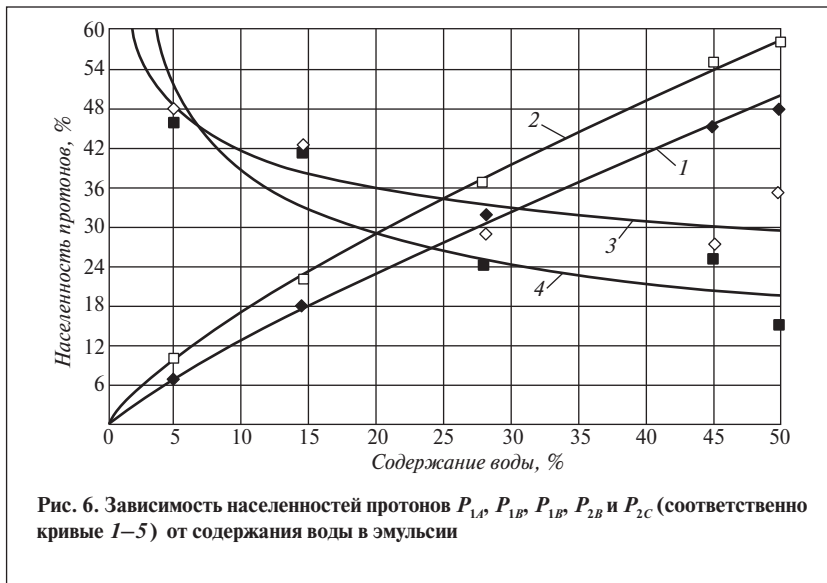


Рис. 5. Зависимость среднеарифметических диаметров капель от содержания воды в эмульсии

20°C). Данный параметр зависит от длины алифатических цепочек и максимален при 12 звеньях $-\text{CH}_2-$.

Природные ПАВ нефти – смолы и асфальтены влияют на процессы стабилизации и разрушения эмульсий благодаря своим структурообразующим свойствам. Однако эти свойства еще недостаточно изучены, что объясняется трудоемкостью методики и сложностью средств анализа. Однако установлено, что без асфальтенов смолы не образуют стабильной поверхности раздела фаз, в то время как асфальтены без смол образуют поверхностную пленку в два раза менее прочную. Оптимальное отношение смолы : асфальтены равно 1:3 [37].

Изучению поверхностных пленок в эмульсиях типа вода–масло методом ЯМР посвящено небольшое число работ [21–31, 38–40]. В работе [38] методом ЯМР широких линий и измерением КСД молекул воды были исследованы микроэмульсии типа вода–масло с размерами капель воды 1–10 нм. Значения времен корреляции и КСД оказались близкими соответствующим значениям этих параметров для замороженной воды (гексагональная упаковка кристаллической решетки льда). На основании этого авторы сделали вывод о существовании в микроэмульсиях дальнего порядка.



В эмульсиях с каплями диаметром более 10^{-8} м дальним порядком обладают лишь межфазные пленки. Эти факты согласуются с представлениями о существовании на поверхности капель в эмульсиях ориентированного двойного электрического слоя [39]. Толщина пленки составляет 0,6 нм. ПАВ, абсорбируясь на межфазной поверхности, снижают поверхностное натяжение и способствуют формированию эмульсий под воздействием приложенной механической энергии. Тем самым ПАВ стабилизируют капли и препятствуют их коалесценции, формируя электростатические и стерические барьеры [40].

Выбор зависимостей (1)–(3) параметров РРК от времен спин-решеточной релаксации T_{1A} обосновывается нами тем, что, как известно [41], времена релаксации зависят от колебаний на частотах, кратных резонансной ω_0 в соответствии с уравнениями:

$$T_1^{-1} = (2/5) \gamma^4 h^2 I(I+1) R_{ij}^{-6} [\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + 4\tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2)] / 4\pi^2;$$

$$T_2^{-1} = (3/20) \gamma^4 h^2 I(I+1) R_{ij}^{-6} [3\tau_c + 5\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + \tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2)] / 4\pi^2,$$

где h — постоянная Планка; $I = 1/2$ — спин протона; R_{ij} — расстояние между протонами i и j ; τ_c — время

корреляции (время жизни протона в определенной позиции).

Таким образом, во времена спин-спиновой релаксации T_{2A} дают вклад колебания, близкие к нулевой частоте, которые соответствуют «жесткой решетке» квазикристаллических структур, к которым могут быть скорее всего отнесены асфальтосмолистые ассоциаты на межфазной поверхности.

Таким образом, измерения параметров РРК капель характеризуются меньшей погрешностью по T_{1A} по сравнению с T_{2A} . Это обусловлено тем, что T_{1A} отражает релаксацию свободной воды в капле, ограниченную диффузией в пределах размеров капли, поэтому на значениях T_{1A} не сказывается наличие упорядоченных структур. Населенности протонов P_{1A} более адекватно отражают концентрацию воды в эмульсии, чем P_{2A} , дающие значительно (более чем на 10%) завышенные значения.

Из рис. 1 видно, что T_{1A} уменьшается с увеличением времени эмульгирования. В соответствии

с уравнением (1) происходит уменьшение D_{CA} . D_{CA} изменяется с временем перемешивания в соответствии с уравнениями (5) и (6). Уменьшение размеров капель с увеличением времени перемешивания указывает на все большее вовлечение природных ПАВ нефти — смол и асфальтенов в процесс формирования более мелкодисперсной фазы воды.

РРК 28,3%-ной эмульсии (см. рис. 2), позволяет оценить точность полученных корреляций между D_{CA} , D_{max} , $D_{3/2}$ и T_{1A} . Для этого произведены расчеты из РРК, приведенные в таблице.

Понятно, что более интенсивное перемешивание позволяет получить более мелкодисперсную эмульсию. Измерения времен спин-решеточной релаксации 28,3%-ной эмульсии показали, что для мелкодисперсной эмульсии $T_{1A} = 810$ мс, для крупнодисперсной $T_{1A} = 1310$ мс. По уравнениям (1)–(4) рассчитаны D_{CA} , D_{max} , $D_{3/2} = 2r_{3/2}$.

Сравнение результатов двух методов показало, что межметодная абсолютная погрешность (разница значений диаметров) составляет для мелкодисперсной эмульсии: $\Delta D_{CA} = 0,3$ мкм, $\Delta D_{max1} = 0,3$ мкм, $\Delta D_{max2} = 1$ мкм, $\Delta D_{3/2} = 0,7$ мкм. Для крупнодисперсной эмульсии $\Delta D_{CA} = 0,5$ мкм, $\Delta D_{max1} = 2$ мкм, $\Delta D_{max2} = 2$ мкм, $\Delta D_{3/2} = 0,3$ мкм. Отметим, что параметры D_{max1} и D_{max2} , определенные из кривой РРК, весьма неоднозначны из-за ошибки нахождения максимума РРК при небольшом числе точек. На определение этих параметров приходится максимальная основная приведенная погрешность:

$$ОПП = \Delta D / D_d = 10\%,$$

Число оборотов пропеллера мешалки, мин ⁻¹	Диаметр (мкм) капель 28,3%-ных эмульсий, определенный из							
	микроскопического анализа				ЯМРР			
	D_{CA}	D_{max1}	D_{max2}	$D_{3/2}$	D_{CA}	D_{max1}	D_{max2}	$D_{3/2}$
1500	1,9	0,6	1,3	2,6	1,6	0,9	2,3	1,9
1000	6,2	3,9	5,5	7	6,7	1,9	3,5	7,3

где D_d — диапазон измеряемых интегральных диаметров методом ЯМРР, $D_d = 20$ мкм.

Для параметров D_{CA} и $D_{3/2}$ ОПП < 3,5%. Полученная точность приемлема и превышает точность микроскопического анализа [42]. Это позволяет использовать метод ЯМРР для оперативного контроля параметров РРК.

Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания воды наблюдаются следующие явления.

- Увеличение времен спин-решеточной релаксации T_{1A} и D_{CA} , зависимости которых описываются с коэффициентами регрессии 0,9935 и 0,9677 уравнениями:

$$T_{1A} = 774,4W^{0,284},$$

$$D_{CA} = 3,295W^{0,405}.$$

Такое изменение времен релаксации T_{1A} может быть объяснено увеличением диаметров капель в связи с большим недостатком природных ПАВ — асфальтенов и смол в нефти для формирования эмульсий из малых капель с большой межфазной поверхностью. Действительно, D_{CA} , представ-

ленные на рис. 5, увеличиваются с содержанием воды.

- Увеличение T_{1B} при неизменном T_{2B} , что объясняется снижением вязкости дисперсионной среды (нефти) из-за перехода высокомолекулярных компонентов (в частности, асфальтенов и смол) в межфазное пространство для формирования граничной оболочки капель воды. Такой вывод сделан на основе установленной ранее одним из авторов [10] зависимости между вязкостью ν (сСт) и $T_1(c)$, согласно которой вязкость ν аппроксимируется с коэффициентом регрессии 0,9913 уравнением

$$\nu = 3,5(T_{1B})^{-1,129}. \quad (7)$$

- Некоторое снижение T_{2C} , что можно объяснить уплотнением асфальтенов и смол при уменьшении межпротонного расстояния R_{ij} в межфазном пространстве в процессе образования пленки ПАВ на поверхности капель воды. Согласно уравнению (7) это ведет к уменьшению T_{2C} .

Из рис. 6 видно, что значения P_{1A} и P_{2A} увеличиваются с концен-

трацией воды, причем P_{1A} достаточно адекватно отражает W и с коэффициентом регрессии 0,9976 описывается уравнением:

$$P_{1A} = 1,8852W^{0,837}.$$

Таким образом, содержание воды из измерения P_{1A} можно определить по формуле:

$$W = 1,195 \ln P_{1A} - 0,634.$$

- Значения P_{1B} и P_{2C} (см. рис. 6), характеризующие соответственно относительные концентрации дисперсионной среды (нефти) и протонов в межфазной поверхности капли, снижаются с увеличением содержания воды в эмульсиях согласно уравнениям:

$$P_{1B} = 68,225W^{-0,2143};$$

$$P_{2C} = 102,4W^{-0,423}.$$

Это объясняется для P_{1B} переходом асфальтенов и смол из нефти в пленку вокруг капель воды, т. е. уменьшением концентрации дисперсионной фазы, а для P_{2C} — уменьшением объема межфазной пленки (ее утончением) с увеличением содержания воды.

Nuclear magnetic resonance relaxometry has been used to study emulsions of viscous oils for water concentrations 4.9–50.1 wt.%. The dependences of the relaxation parameters of the protons in the components of emulsions (water in drops, hydrocarbon medium, and boundary phase) on their preparation parameters and water concentration are determined. The experimental results are interpreted within a model proposed for the proton dynamics. Experimental relations between the relaxation NMR parameters and the integral diameters of the water drops, characterizing their size distribution, are established for emulsions of crude oils, residual oils, and bitumens.

Key words: nuclear magnetic relaxometry, emulsions, water, hydrocarbons.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю., Иктисанов В. А. — ХТТМ. — 2005. — № 4. — С. 37–39.
2. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. — Там же. — 2002. — № 6. — С. 26–29.
3. Ахметов Б. Р., Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. — Там же. — № 4. — С. 41–43.
4. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
5. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
6. Туманян Б. П., Игонина А. Ю. — ХТТМ. — 2005. — № 5. — С. 37–38.
7. Гилязетдинов Л. П., Аль Джомма М. — Там же. — 1994. — № 3. — С. 27.
8. Пивоварова Н. П., Туманян Б. П., Береговая Н. М. — Наука и технология углеводородов. — 2001. — № 4. — С. 168–169.
9. Kashaev R. S.-H., Idiatullin Z. Sh. — In: Abstracts of 14-th EENC98 European Experimental NMR Conference, Bled, Slovenia, 1998. — P. 133.
10. Кашаев Р. С. — Журнал физической химии. — 1999. — Т. 73. — № 11. — С. 1972–1976.
11. Кашаев Р. С. — Нефтехимия. — 2000. — Т. 40. — С. 266–270.
12. Kashaev R. S.-H. — In: III-rd International Congress on Emulsions, Lion, France, 2002.
13. Oditsov B. M., Idiatullin Z. Sh., Kashaev R. S.-H. et al. — J. Magn. Reson. — 1998. — V. 135. — P. 435–443.
14. Кашаев Р. С., Малайон С. Ф., Самигулин Ф. М. и др. — Георесурсы. — 2003. — № 2. — С. 32–37.
15. Кашаев Р. С. — www.thermonews.ru. — 2005.
16. Кашаев Р. С. Структурно-динамический анализ эмульсий и дисперсий методом ядерного магнитного резонанса. — Казань: КГЭУ, 2005. — 119 с.
17. Кашаев Р. С. — Ресурсоэффективность. — 2006. — № 2. — С. 58–61.

С. Уррехола, А. Санчез, А. Кансела, Р. Макейрас, В. Дел Вал

Defense University Center at the Naval Academy (Spain),
University of Vigo (Spain)

Исследование термодинамических факторов равновесных реакций паровой конверсии природного газа

Выявлено влияние различных факторов на процесс паровой конверсии природного газа, проводимый с целью получения водорода для топливных элементов. Рассмотрены две равновесные реакции: паровой конверсии метана и превращения водяного газа в диоксид углерода и водород. На состав равновесной смеси влияют температура, давление, отношение водяной пар : метан.

Ключевые слова: паровая конверсия, метан, равновесие, топливный элемент.

Глобальная проблема рационального использования природных ресурсов и уменьшения загрязнения окружающей среды обуславливает перспективность топливных элементов, способных заменить при выработке энергии обычные двигатели внутреннего сгорания. Лучшим топливом для эффективной работы низкотемпературных топливных элементов является водород, поскольку его использование повышает эффективность системы при отсутствии вредных выбросов. Однако водород не встречается в природе как топливо, а содержится в молекулах углеводородов. Таким образом, для получения водорода для стационарных и мобильных топливных элементов требуется переработка углеводородного сырья [1].

В промышленности газообразный или сжиженный водород получают несколькими способами: электролизом воды, разложением аммиака, парциальным окислением углеводородов и паровой конверсией природного газа [2–8]. Важным моментом в процессе паровой конверсии природного газа является отделение оксида углерода от водорода, предназначенного для использования в топливных элементах. Удаление

небольших количеств (обычно менее 1% мол.) оксида углерода обязательно для предотвращения отравления электродов топливного элемента [9].

При проектировании реактора для достижения максимальной конверсии, приблизительной оценки состава получаемых продуктов и выявления целесообразности осуществления процесса важно учитывать термодинамическое равновесие реакций. Принимают во внимание также кинетику реакции, теплоперенос, перепад давления и другие факторы. Оптимизация процесса продолжается до достижения близкой к равновесной конверсии, при которой реакция практически прекращается.

В настоящей работе рассмотрены две равновесные реакции: паровой конверсии метана и превращения водяного газа в диоксид углерода и водород. Под сырьем понимали чистые метан и воду, не содержащие продуктов реакции. Состав равновесной смеси рассчитывали исходя из констант равновесия и исходных парциальных давлений участников реакции.

Исследование равновесия реакции имеет большое значение, когда количество используемого катализатора достаточно для

получения реакционной смеси, близкой к равновесной. Это очень частый случай в промышленности, когда при избыточном количестве катализатора обеспечивается его достаточная активность и катализатор отработывается по высоте реактора. Исходя из термодинамического равновесия можно вычислить концентрацию отдельных компонентов в потоке продуктов реакции, быстро рассчитать конверсию различных реакций процесса, оценить целесообразность осуществления процесса без расчетов кинетики реакции, теплообмена и геометрии реактора.

Реакции процесса паровой конверсии метана рассматривали с точки зрения термодинамического равновесия [10]. Вначале исходя из температуры и давления процесса вычисляли константу равновесия [10]. Удельную теплоемкость C_p химических соединений рассчитывали по уравнению:

$$C_p = A + BT + CT^2,$$

где A, B, C — константы; T — абсолютная температура, К.

Энтальпию рассчитывали исходя из удельных теплоемкостей:

$$dH = C_p dT,$$

где H — энтальпия.

Уравнение Вант-Гоффа для вычисления свободной энергии Гиббса:

$$d\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right)dT,$$

где G — энергии Гиббса; R — универсальная газовая постоянная.

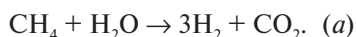
Связь свободной энергии Гиббса и константы равновесия K выражается уравнением:

$$\ln K = -(\Delta G/RT).$$

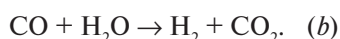
Константы равновесия можно найти в таблицах [11] или вычислить в широком интервале температур.

Под конверсией x понимают отношение количества моль прореагировавшего компонента сырья к первоначальному количеству этого компонента сырья [12]. Значения конверсии находятся в пределах от 0 до 1 и отражают степень протекания реакции.

В процессе паровой конверсии протекают две реакции [13]. Первая из них — паровая конверсия метана с образованием водорода и оксида углерода:



Вторая — реакция водяного газа, которая приводит к образованию диоксида углерода и дополнительного количества водорода [14]:



В таблице приведены количества (моль) участников реакции в зависимости от конверсии. В нашем случае конверсия реакции a (x_a) является функцией количества моль метана, а конверсия реакции b (x_b) — функцией количества моль оксида углерода.

Считая газы идеальными, можно вычислить константы равновесия реакций a и b :

$$Kp_a = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$Kp_b = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Компоненты	Обозначение	Конверсия	Равновесная концентрация, моль
CH ₄	f	$-fx_a$	$f - fx_a$
H ₂ O	n	$-fx_a - fx_ax_b$	$n - fx_a(1 + x_b)$
CO	c	$-fx_a - fx_ax_b$	$c + fx_a(1 - x_b)$
CO ₂	d	fx_ax_b	$d + fx_ax_b$
H ₂	h	$3fx_a + fx_ax_b$	$h + fx_a(3 + x_b)$
Сумма	$f + n + c + d + h$		$f + n + c + d + h + 2fx_a$

где Kp_a , Kp_b — константы равновесия реакций a и b ; P — парциальные давления компонентов.

Используя закон Рауля, связывающий парциальные давления отдельных компонентов и общее давление, преобразуем уравнения для вычисления констант равновесия к виду:

$$Kp_a = \frac{(c + fx_a(1 - x_b))(h + fx_a(3 + x_b))^3 P_T^2}{(f + n + c + d + h + 2fx_a)^2 f(1 - x_a)(n - fx_a(1 + x_b))};$$

$$Kp_b = \frac{fx_ax_b(h + fx_a(3 + x_b))}{(c + fx_a(1 - x_b))(n - fx_a(1 + x_b))},$$

где P_T — давление при температуре T .

Таким образом, мы получили два уравнения с двумя неизвестными — x_a и x_b . Для решения этих уравнений использовали численный алгоритм программы Matlab [15].

Реакция a является эндотермической ($\Delta H_{298} = 205,7$ кДж/моль), реакция b — экзотермической ($\Delta H_{298} = -41,2$ кДж/моль). Таким образом, повышение температуры увеличивает константу равновесия реакции a и благоприятствует образованию продуктов. Для реакции b характерно обратное. Конверсия реакции a увеличивается с температурой и снижается с повышением давления, следовательно, оптимальными условиями проведения этой реакции являются низкое давление и высокая температура (рис. 1).

Установки паровой конверсии обычно работают при мольном отношении пар : метан, равном (2–4):1 [6], этот фактор очень важен. На рис. 2, а приведена зависимость конверсии реакции a от температуры

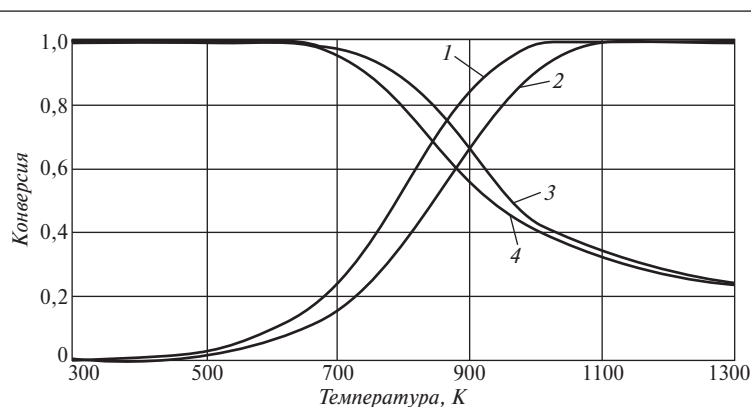
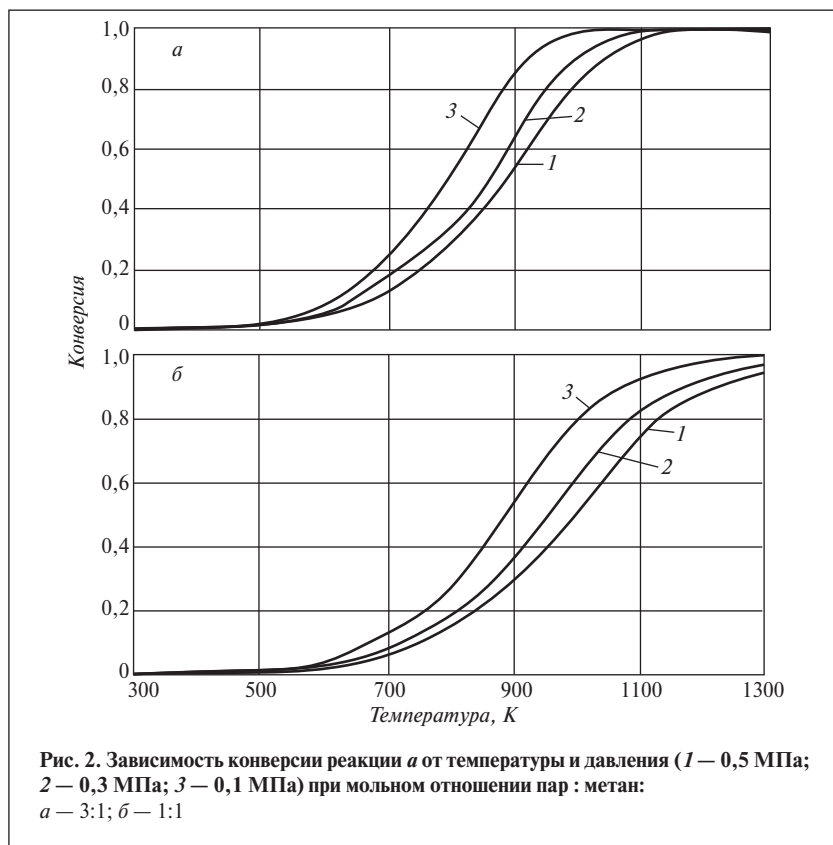


Рис. 1. Зависимость конверсии от температуры и давления при мольном отношении пар : метан 3:1:
1 — x_a ($P = 0,1$ МПа); 2 — x_a ($P = 0,3$ МПа); 3 — x_b ($P = 0,3$ МПа); 4 — x_b ($P = 0,1$ МПа)



и давления при мольном отношении пар : метан, равном 3:1, а на рис. 2, *б* — при отношении пар : метан, равном 1:1.

Видно, что при отношении пар : метан, равном 3:1, равновесная конверсия выше, что обусловлено увеличением парциального давления водяного пара и смеще-

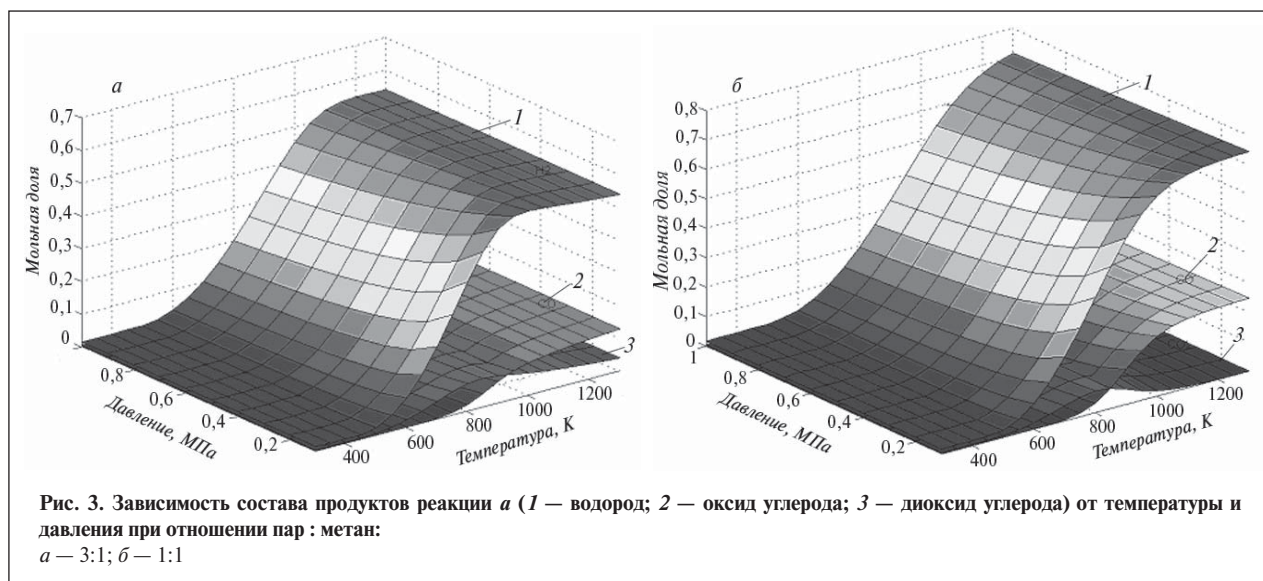
нием равновесия реакции в сторону продуктов. На рис. 3 показано влияние давления, температуры и отношения пар : метан на состав продуктов реакции *a*.

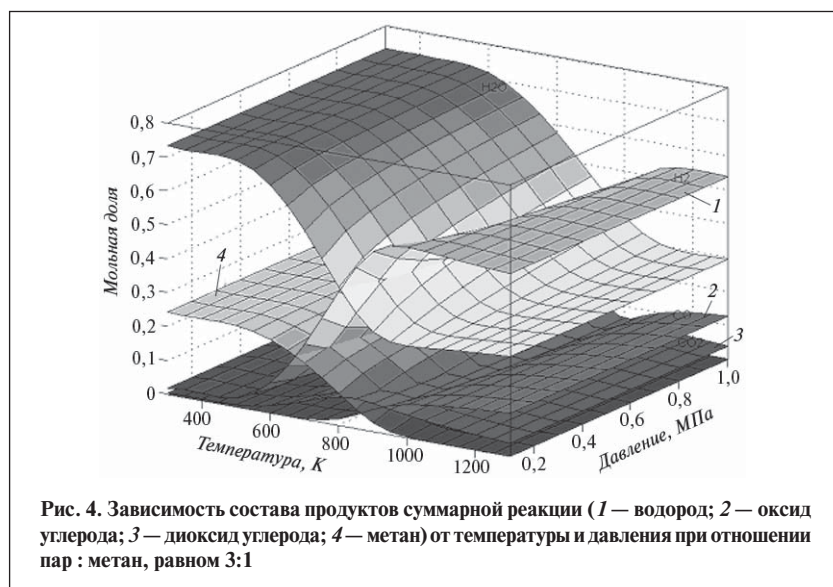
Для экзотермической реакции *b* ожидается противоположное влияние температуры и давления: увеличение температуры приведет

к снижению конверсии, а повышение давления — к ее увеличению. Уменьшение отношения пар : метан с 3:1 до 1:1 приведет к снижению конверсии.

Зависимость равновесного мольного состава смеси продуктов суммарной реакции от температуры и давления представлена на рис. 4. Видно, что содержание в смеси водорода и оксида углерода увеличивается с температурой в течение некоторого времени, а потом практически не изменяется. Влияние давления не очень существенно. Содержание диоксида углерода достигает максимума при промежуточной температуре и затем снижается. Данный максимум обусловлен тем, что диоксид углерода является продуктом реакции *a* и исходным реагентом реакции *b*, т. е. в целом диоксид углерода — промежуточный продукт.

При низком отношении пар : метан (1:1) равновесная мольная доля водорода в продуктах больше, хотя конверсия метана ниже. Однако вместе с увеличением содержания водорода повышается и содержание оксида углерода. Это обусловлено тем, что пар практически полностью расходуется в реакции с метаном и в малой степени реагирует с оксидом углерода.





Таким образом, целесообразно осуществлять процесс при высокой температуре, обеспечивающей образование большого количества водорода. Однако при этом концентрация оксида

углерода в продуктах повышается. Обычно эту проблему решают добавлением к установке паровой конверсии секции отделения оксида углерода. Также представляет интерес осуществление процесса при низком давлении, хотя при высоком давлении производительность установки и скорость реакций повышаются. Тем не менее, при высоком давлении термодинамическое равновесие ограничено, поэтому количество получаемого водорода меньше, чем при низком давлении. Мольное отношение пар : метан обычно поддерживают равным 3:1, поскольку при меньшем отношении может образоваться кокс, а при высоком отношении резко увеличиваются затраты энергии на нагревание пара.

The effect of different parameters on steam reforming of natural gas, performed to obtain hydrogen for fuel cells, is determined. Two equilibrium reactions are examined: steam methane reforming and conversion of water gas into carbon dioxide and hydrogen. The temperature, pressure, and steam : methane ratio affect the composition of the equilibrium mixture.

Key words: steam reforming, methane, equilibrium, fuel cell.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandhu S. S., Saif Y. A., Fellner J. P. — Journal of Power Sources. — 2005. — V. 140. — P. 88–102.
3. Zamaniyan A., Behroozsarand A., Ebrahimi H. — Journal of Natural Gas Science and Engineering. — 2010. — N 2. — P. 293–301.
3. Faungnawakij K., Kikuchi R., Eguchi K. — Journal of Power Sources. — 2006. — V. 161. — P. 87–94.
4. Effendi A., Hellgardt K., Zhang Z. G. et al. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 869–874.
5. Vagia E. Ch., Lemonidou A. A. — International Journal of Hydrogen Energy. — 2007. — V. 32. — P. 212–223.
6. Rabenstein G., Hacker V. — Journal of Power Sources. — 2008. — V. 185. — P. 1293–1304.
7. Vaidya P. D., Rodrigues A. E. — Chemical Engineering Journal. — 2006. — V. 117. — P. 39–49.
8. Deluga G. A., Salge J. R., Schmidt L. D. et al. — Science. — 2004. — V. 303. — P. 993–997.
9. Choi Y., Stenger H. G. — Journal of Power Sources. — 2004. — V. 129. — P. 246–254.
10. Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Sexta Edición. — Mexico: McGraw Hill, 2002.
11. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. The Properties of Gases and Liquids. Fifth Edition. — USA: McGraw Hill, 2001.
12. Fogler H. S. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición. — Mexico: Prentice hall, 2001.
13. Ahmed S., Krumpelt M. — Journal of Hydrogen Energy. — 2001. — V. 26. — P. 291–301.
14. Amphlett J. C., Mann R. F., Peppley B. H. — International Journal of Green Energy. — 1996. — V. 21. — N. 8. — P. 673–677.
15. <http://www.mathworks.es/products/matlab/>

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

А. С. Овчарова, И. М. Колесников, С. И. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Расчетные методы регулирования качества товарных нефтепродуктов

Представлены экспериментальные зависимости цетанового числа и температуры застывания дизельных топлив от плотности. Эти закономерности описаны параметрическими уравнениями. Изложены методы оптимизации компаундирования бензинов для повышения октанового числа.

Ключевые слова: цетановое число, уравнение, газовый конденсат, температура застывания, плотность, октановое число, компаундирование, оптимизация.

Цетановое число (ЦЧ) и температура застывания дизельных фракций зависят, в первую очередь, от содержания в них *n*-парафинов. С повышением содержания *n*-парафинов и увеличением их молекулярной массы плотность дизельных фракций повышается. Экспериментальные зависимости ЦЧ и температуры застывания дизельной фракции от плотности показаны на рисунке.

Из рисунка, *а*, видно, что кривая имеет экспоненциальную форму и характеризуется положительным углом наклона касательной. Эта пологая кривая может быть описана уравнением:

$$\frac{d\text{ЦЧ}}{\text{ЦЧ}} = k_5 \frac{d\rho}{\rho}, \quad (1)$$

где ρ — относительная плотность ρ_4^{20} ; k_5 — константа повышения цетанового числа на единицу изменения плотности ДТ.

Интегрируя уравнение (1) в пределах от ЦЧ_0 до ЦЧ и от ρ_0 до ρ , получим:

$$\ln(\text{ЦЧ}/\text{ЦЧ}_0) = k_5 \ln(\rho/\rho_0). \quad (2)$$

Для расчета k_5 использовали данные табл. 1, полученные из рис. 1. Вычисленное значение $k_{5,\text{ср}}$ равно 5,7. Уравнение (2) удовлетворительно характеризует экспериментальную кривую. Математическое описание функции $\text{ЦЧ} = f(\rho)$ имеет вид:

$$\ln(\text{ЦЧ}/\text{ЦЧ}_0) = 5,7 \ln(\rho/\rho_0).$$

Зависимость температуры застывания узких дизельных фракций газового конденсата ачимовской залежи от температуры конца кипения

С повышением температуры конца кипения узких фракций дизельного топлива содержание в них высокомолекулярных углеводородов и температура застывания увеличиваются (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что первая производная больше нуля:

$$\frac{dT_3}{dT_{\text{к.к}}} > 0,$$

где T_3 , $T_{\text{к.к}}$ — температуры соответственно застывания и конца кипения, К.

На основе закономерности, представленной на рис. 2, можно предложить следующее дифференциальное уравнение:

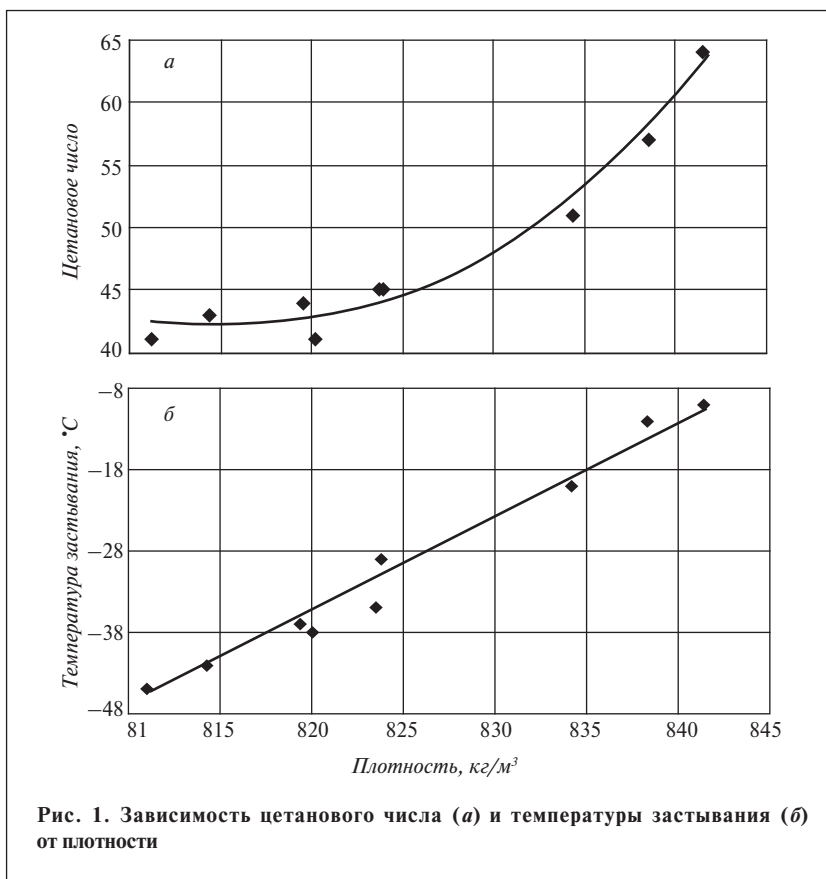
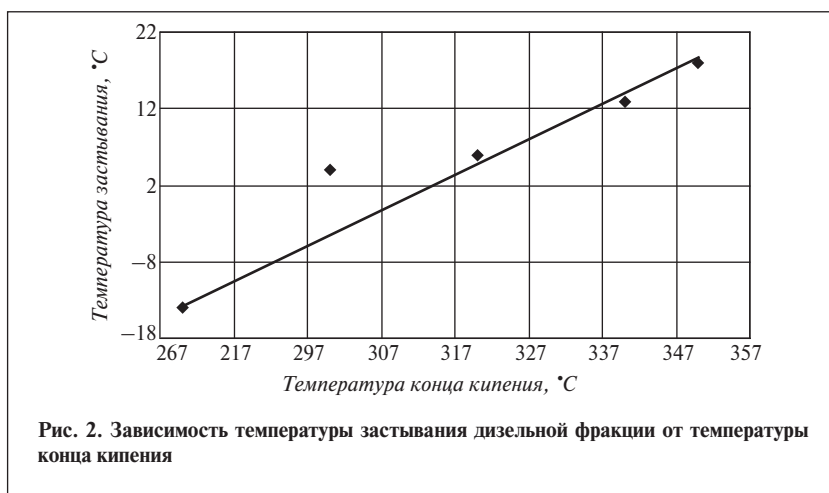


Рис. 1. Зависимость цетанового числа (а) и температуры застывания (б) от плотности

Таблица 1

ρ	$\ln(\text{ЦЧ}/\text{ЦЧ}_0)$	$\ln(\rho/\rho_0)$	k_5
0,815	0,036	0,006	6,1
0,820	0,063	0,012	5,2
0,825	0,112	0,018	6,1
0,835	0,184	0,037	6,1
0,840	0,231	0,036	6,4

Примечание. $\text{ЦЧ}_0 = 40$; $\rho_0 = 0,81$.



$$\frac{dT_3}{dT_{к.к.}} = k_6 t_{к.к.}^{-1} (T_3 + 1 - T_{3,0}),$$

где k_6 — константа повышения температуры застывания на единицу изменения температуры конца кипения дизельного топлива; $T_{3,0}$ — температура застывания дизельного топлива.

Разделяя переменные, получим:

$$\frac{dT_3}{T_3 + 1 - T_{3,0}} = k_6 \frac{dT_{к.к.}}{dT_{к.к.}}.$$

Интегрируя в интервалах от $T_{3,0}$ до T_3 и от $T_{к.к.0}$ до $T_{к.к.}$, получим:

$$\int_{T_{3,0}}^{T_3} \frac{dT_3}{T_3 + 1 - T_{3,0}} = k_6 \int_{T_{к.к.0}}^{T_{к.к.}} d \ln T_{к.к.}.$$

После завершения интегрирования получим уравнение:

$$\ln(T_3 + 1 - T_{3,0}) = k_6 \ln \frac{T_{к.к.}}{T_{к.к.0}}.$$

Расчет k_6 приведен в табл. 2.

Вычисленное значение $k_{6, \text{ср}}$ составляет 28,8. Математическое описание функции $T_3 = f(T_{к.к.})$ имеет вид:

$$\ln(T_3 + 1 - T_{3,0}) = 28,8 \cdot \ln(T_{к.к.}/T_{к.к.0}).$$

Выбор целевых бензиновых фракций для компаундирования

В связи с тем, что установки малой производительности не всегда имеют хорошо оснащенные лаборатории, актуальна разработка достаточно точных расчетных методов оценки характеристик сырья и продуктов. Разработан способ рационального выбора прямогонных бензиновых фракций (ПБФ) для компаундирования, на который получен патент РФ 2273657.

Детонационная стойкость является одним из основных показателей качества автомобильных бензинов. Характер сгорания топлива в двигателе автомобиля определяется химическим составом бензина (соотношением содержаний углеводородов различных групп), фракционным

составом бензина (полнотой испарения) и качеством топливно-воздушной смеси. Товарные бензины производят путем компаундирования различных фракций с высокооктановыми добавками и присадками. Фракцию, являющуюся основой товарного бензина (более 50% мас.) и имеющую октановое число ниже, чем у товарного бензина, называют базовым компонентом. Для определения детонационной стойкости бензинов широко применяются достаточно трудоемкие и дорогостоящие экспериментальные методы (моторный и исследовательский) с использованием установки УИТ-85.

Как правило, детонационная стойкость прямогонных бензиновых фракций газовых конденсатов относительно высокая (58–68 ед. по ММ). Для того, чтобы повысить ее до уровня требований ГОСТ Р 51105 на бензин марки Нормаль-80, необходимо повысить октановое число на 6–18 ед. Технология компаундирования ПБФ требует применения комбинации бинарной смеси антидетонаторов или высокооктановых компонентов, характеризующихся высоким синергизмом и полнотой гомогенизации среды, а также учета их предельно-допустимой концентрации (ПДК) в бензине. Содержание в бензине антидетонаторов или высокооктановых компонентов, превышающее норму ПДК, приводит к выработке некондиционной продукции и нарушению экологических требований.

Разработанный нами метод позволяет повысить детонационную стойкость товарного автомобильного бензина до требований стан-

Таблица 2

T_3 , К	$T_3 + 1 - T_{3,0}$	$\ln(T_3 + 1 - T_{3,0})$	$T_{к.к.}$	$\ln(T_{к.к.}/T_{к.к.0})$
275	3,0	1	573	0,036
278	7	1,946	593	0,070
289	18	2,890	613	0,103

Примечание. $T_{3,0} = 272$ К; $T_{к.к.} = 573$ К.

дарта благодаря оптимальному сочетанию характеристик ПБФ и антидетонаторов. Для этого из газового конденсата выделяют узкие бензиновые фракции с интервалами кипения от н.к. до 85–180°C, определяют их физико-химические характеристики, выход от потенциального содержания в сырье и детонационную стойкость. Октановое число узких фракций рассчитывают по уравнению исходя из легко определяемых физико-химических характеристик ПБФ. Затем по формуле (3) вычисляют детонационный фактор, характеризующий изменение выхода ПБФ в % мас. на единицу октанового числа по ММ:

$$ДФ = -\frac{dG}{d(ОЧ)}, \quad (3)$$

где ДФ — детонационный фактор *i*-й фракции; *dG* — изменение выхода ПБФ, % мас.; *d(ОЧ)* — изменение октанового числа (по ММ) бензиновых фракций, ед.

По формуле (4) определяют коэффициенты корреляции, характеризующие динамику изменения детонационного фактора ПБФ:

$$K_i = \frac{1 - d(ОЧ) / \int_{n=1}^i d(ОЧ)}{1 - dG / \int_{n=1}^i dG}, \quad (4)$$

где K_i — коэффициент корреляции *i*-й фракции; $n = 1$ — первая рассматриваемая бензиновая фракция н.к.–85°C; i — следующая бензиновая фракция н.к.–(100–180)°C; $\int dG$ — изменение выхода между $n=1$ и первой ПБФ, % мас.; $\int d(ОЧ)$ — изменение октанового числа (ММ) между i -й и первой ПБФ, ед.

По формуле (5) выбирают целевую ПБФ для компаундирования и производства товарного автобензина:

$$\Pi_i \geq \frac{ОЧ_2(G_i - G_1) - ОЧ_1(G_i - G_2)}{G_i(G_2 - G_1)}, \quad (5)$$

где $\Pi_i = ОЧ_i / G_i$ — удельное содержание октанового числа (ММ) на 1% мас. выхода *i*-й ПБФ; G_1, G_2, G_i — выход первой, второй, *i*-й ПБФ, % мас.; $ОЧ_1, ОЧ_2$ — октановое число (ММ) первой и второй ПБФ.

Указанный метод расчета позволяет выбрать ПБФ, фракционный состав которой соответствует оптимальной детонационной стойкости при максимально возможном выходе от потенциального содержания в сырье, а также подобрать рецептуру антидетонаторов и высокооктановых компонентов, обладающую синергизмом, который обеспечит

производство товарного бензина марки Нормаль-80.

В табл. 3 приведены физико-химические характеристики прямых бензиновых фракций газового конденсата ачимовской залежи Уренгойского газоконденсатного месторождения, в табл. 4 — показатели динамики их выхода и детонационной стойкости.

Видно, что с расширением пределов выкипания ПБФ от н.к.–85°C до н.к.–160°C ее детонационная стойкость снижается равномерно, детонационный фактор остается неизменным. При дальнейшем расширении интервала выкипания до н.к.–180°C детонационная стойкость ПБФ начинает резко снижаться, о чем свидетельствуют октановое число этой фракции (58 ед. по ММ) и детонационный фактор, который в 4,4 раза меньше этого показателя для ПБФ н.к.–(85–160)°C. В связи с этим, условиям выбора по формуле (5) отвечает фракция, выкипающая в пределах н.к.–160°C. Выход этой ПБФ на 5,3% мас. меньше выхода фракции н.к.–180°C, но ее октановое число выше октанового числа фракции н.к.–180°C на 4,8 ед.

Для того, чтобы повысить детонационную стойкость бензиновой фракции н.к.–180°C

Таблица 3

Показатели	Температура выкипания фракции, °C						Характеристики согласно ГОСТ Р 51105 на бензин Нормаль-80
	н.к.–85	н.к.–100	н.к.–120	н.к.–140	н.к.–160	н.к.–180	
Выход фракции на сырье, % мас.	7,6	17,3	28,4	34,2	42,3	47,6	—
Октановое число (ММ)	70,0	68,0	65,7	64,5	62,8	58,0	Не менее 76
Фракционный состав, °C:							
н.к.	35	35	36	35	37	38	Не менее 35
10% об.	40	42	44	45	52	70	Не более 75
50	60	64	68	74	85	115	Не более 120
90	74	86	111	132	145	164	Не более 190
к.к.	85	102	118	142	158	180	Не более 215
остаток в колбе, % об.	1,5	1,5	2,0	2,0	2,5	3,0	Не более 2
остаток + потери, % об.	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	Не более 4
Давление насыщенных паров, кПа	48	43	37	33	31	29	35–70
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³	1,0	1,0	1,2	1,5	1,7	2,0	Не более 5,0
Индукционный период, мин.			Более 360				Не менее 360
Содержание серы, % мас.	0,01	0,01	0,012	0,015	0,02	0,025	Не более 0,05
Испытание на медной пластинке					Выдерживает		

Исследования

Таблица 4

Пределы выкипания, °С	Выход, % мас.		Октановое число (ММ)	ДФ _i по формуле (3)	K _i по формуле (4)	P _i по формуле (5)
	на газоконденсат	на фракцию н.к.—180°С				
н.к.—85	7,6	12,1	70,0	—	—	9,210
н.к.—100	17,3	36,3	68,0	4,85	—	3,930
н.к.—120	28,4	59,7	65,7	4,83	1,000	2,313
н.к.—140	34,2	71,8	64,5	4,83	1,000	1,886
н.к.—160	42,3	88,8	62,8	4,76	0,997	1,485
н.к.—180	47,6	100	58,0	1,10	0,692	1,218

до требуемой стандартом, необходимо увеличить ее октановое число на 18 ед. (ММ). Для этого необходимы высокооктановые добавки, например, метил-*трет*-бутиловый эфир в количестве не менее 15% мас. на бензин и бинарная смесь антидетонаторов,

например, экстралин + протон, обладающая синергизмом.

Для того чтобы повысить детонационную стойкость бензиновой фракции н.к.—160°С до требуемой стандартом, необходимо увеличить ее октановое число на 13,2 ед. (ММ). Это можно обеспечить

введением только бинарной смеси антидетонаторов, характеризующейся синергизмом и полной гомогенизацией среды.

Представленные математические модели позволяют регулировать качество товарных нефтепродуктов расчетным методом.

Experimental density dependences of the cetane number and pour temperature of diesel fuels are presented. These dependences are described by parametric equations. Methods for optimizing gasoline compounding to increase the octane number are given.

Key words: cetane number, equation, gas condensate, pour temperature, density, octane number, compounding, optimization.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

А. 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.

А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Л. Л. Колдобская, В. В. Колесов
Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
ООО «Компания Нефти и Газа»

Получение компонента дизельного топлива многоступенчатой экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования

Исследована пятиступенчатая противоточная экстракция безводным N,N-диметилформамидом смол, гетероатомных соединений и ароматических углеводородов из легкого газойля замедленного коксования.

Приведена принципиальная технологическая схема, расход и состав материальных потоков установки экстракционной очистки легкого газойля.

Ключевые слова: легкий газойль замедленного коксования, многоступенчатая экстракция, экстракционная очистка, N,N-диметилформамид, дизельное топливо.

Выбор N,N-диметилформамида в качестве селективного растворителя для экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования от нежелательных для дизельного топлива компонентов обусловлен результатами одноступенчатой экстракции, приведенными в предыдущем сообщении [1]. Указанный растворитель проявляет достаточно высокую селективность и растворяющую способность по отношению к ароматическим углеводородам [2], гетероатомным соединениям, в частности, производным тиофена, трудно удаляемым в процессе гидроочистки [3].

Цель данной работы — получение компонента дизельного топлива многоступенчатой противоточной экстракцией N,N-диметилформамидом легкого газойля замедленного коксования и разработка принципиальной технологической схемы установки экстракции.

Характеристика используемого сырья приведена в работе [1]. Пятиступенчатую противоточную экстракционную очистку легкого газойля проводили в системе де-

лительных воронок по известной классической схеме [4].

Для определения минимального отношения ДМФА : сырье, обеспечивающего получение достаточно стабильного компонента дизельного топлива с максимальным выходом, были проведены два опыта противоточной экстракции. Число ступеней экстракции в обоих опытах было равно 5. Температура процесса по сравнению с одноступенчатой экстракцией была повышена с 20 до 40 °С в связи с необходимостью охлаждения регенерированного ДМФА по крайней мере до 50–55 °С. Массовое отношение экстрагент : сырье в опыте I составляло 0,5:1, в опыте II — 0,4:1, объемное отношение — соответственно 0,44:1 и 0,35:1.

Содержание ДМФА в рафинатной фазе составило 9,7% мас., большая (84% от его расхода) часть экстрагента переходит в экстракционную фазу. С учетом невысокого отношения ДМФА : сырье температура легкого газойля, поступающего в нижнюю часть экстрактора, может составлять 30–35 °С. При этом температурный градиент — разность температур потоков в верхней и нижней

частях экстрактора может составлять около 20°. Наличие такого температурного градиента, типичного для процессов селективной очистки масляных фракций, способствует повышению четкости разделения компонентов при экстракции.

Регенерацию ДМФА из равновесных фаз проводили сначала ректификацией в колонке, характеризующейся эффективностью разделения 20 теоретических тарелок, при этом из экстракционной фазы отгонялось небольшое количество азеотропной смеси ДМФА с насыщенными углеводородами C₁₀–C₁₄, расслаивающейся после конденсации и охлаждения. Далее основное оставшееся количество ДМФА отгоняли от экстракта простой перегонкой. Характеристика объединенного рафината и экстракта, полученных в опыте I, приведена в табл. 1.

В экстракте концентрируются смолы, гетероатомные соединения, полициклические арены, о чем свидетельствуют высокие по сравнению с сырьем значения показателя преломления, плотности, содержания сульфурюющих соединений и серы. Рафинат процесса пятиступен-

Таблица 1

Показатели	Значения для	
	рафината	экстракта
Выход		
% мас.	74,6	25,4
% об.	77,5	22,5
Показатель преломления при 20°C	1,4563	1,5595
Плотность при 20 °С, кг/м³	809	919
Вязкость при 20°C, сСт	3,35	—
Содержание сульфидирующихся		
% об.	13	—
% мас.	15	70,1
Содержание серы, % мас.	0,47	2,44
Иодное число, г I₂/100 г	25,7	—
Степень извлечения, % мас.		
сульфидирующихся	—	61,4
сераорганических соединений	—	64,4
Цетановый индекс	57,7	—

чатой противоточной экстракции характеризуется по сравнению с сырьем и рафинатом одноступенчатой экстракции (при близких отношениях ДМФА : сырье) более низкими значениями показателя преломления, плотности, содержания сульфидирующихся соединений и серы. Цетановый индекс рафината выше цетанового индекса легкого газойля более чем на 8 пунктов. Цвет рафината светло-желтый, не меняющийся в течение четырех месяцев.

Для повышения выхода рафината и большего концентрирования нежелательных компонентов в экстракте теоретически возможны следующие изменения параметров процесса экстракции:

- добавление воды к ДМФА, однако этот путь нежелателен из-за опасности гидролиза экстрагента и коррозии оборудования образующейся муравьиной кислотой;

- снижение температуры процесса, однако в летнее время проблематично охлаждение регенерированного экстрагента до температуры ниже 50°C;

- использование экстракционной системы ДМФА–неполярный растворитель (пентан, гексан или фракции C₅–C₆), который ограниченно растворим в ДМФА, но име-

ет более высокую растворимость по сравнению с насыщенными углеводородами C₁₀–C₂₀ сырья; однако этот вариант приводит к

Таблица 2

Показатели	Значения для	
	рафината	экстракта
Выход		
% мас.	83,5	16,5
% об.	85,3	14,7
Стандартная разгонка, °С		
н.к.	170	—
10% об.	196	
20	213	
30	228	
40	245	
50	260	
60	266	
Средняя молекулярная масса	213,7	—
Показатель преломления при 20°C	1,4596	1,5640
Плотность при 20°C, кг/м³	813	1020
Вязкость при 20°C	3,42	9,85
Температура, °С		
вспышки в закрытом тигле	62	—
помутнения	Ниже –15	—
застывания	То же	—
Содержание сульфидирующихся		
% об.	18	—
% мас.	20	74,5
Содержание серы, % мас.	0,51	3,3
Иодное число, г I₂/100 г	20,8	11,1
Степень извлечения, % мас.		
сульфидирующихся,	—	42,4
сераорганических соединений	—	56,1
Цетановый индекс	56,4	—

необходимости повышения отношения ДМФА : сырье, увеличению эксплуатационных затрат и капиталовложений вследствие усложнения технологической схемы регенерации растворителя;

- снижение отношения ДМФА : сырье, что приведет к уменьшению эксплуатационных затрат; однако при этом необходимо учитывать возможное ухудшение качества рафината.

Был выбран последний вариант — в опыте II массовое отношение ДМФА : сырье было снижено до 0,4:1.

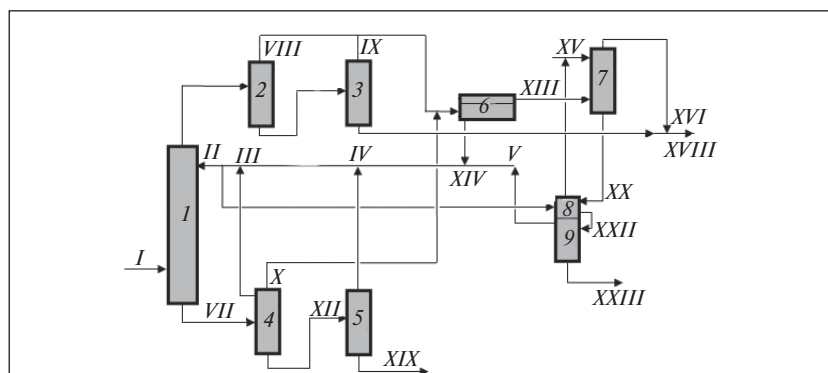
Выход экстракта в опыте II снизился до 16,5% мас. (табл. 2) по сравнению с 25,4% мас. в опыте I. Для полученного экстракта характерны более высокие значения показателя преломления, плотности, содержания сульфидирующихся

соединений и серы. Полученный рафинат имеет светло-желтый цвет, его качество, как и ожидалось, по всем показателям (кроме иодного числа) несколько хуже, чем в опыте *I*. Однако цетановый индекс рафината остается достаточно высоким — 56,4, что лишь на 1,2 пункта ниже, чем для рафината в опыте *I*.

Иодное число рафината не ниже иодного числа сырья, что объясняется сравнительно низкой степенью извлечения моноолефинов при экстракции. Растворимость в полярных растворителях углеводородов с одинаковым числом атомов углерода тем выше, чем ниже коэффициенты активности углеводородов, которые в *N,N*-диметилформамиде увеличиваются в следующем ряду [5]: арен < 1-алкин < циклоалкадиен < алкадиен < циклоалкен < алкен < циклоалкан < алкан.

Таким образом, арены, алкадиены (наиболее легко полимеризующиеся компоненты), азотсодержащие соединения, промотирующие смоло- и осадкообразование, производные тиофена, бензотиофена, дибензотиофена хорошо экстрагируются, а моноолефины — плохо. Поэтому содержание моноолефинов в рафинате может даже несколько превышать их содержание в сырье. Однако сохранение светло-желтого цвета рафината в течение четырех месяцев свидетельствует о достаточно эффективном удалении из него смол и легко полимеризующихся соединений.

Содержание серы в рафинате при низком объемном отношении ДМФА : сырье снижается лишь до 0,5% мас. При компаундировании рафината с гидроочищенной дизельной фракцией возможно получение дизельного топлива с содержанием серы 0,2% мас. и высоким цетановым индексом ввиду высокого цетанового индекса (56–58 пунктов) рафината.



Принципиальная технологическая схема установки экстракционной очистки легкого газойля *N,N*-диметилформамидом:

I – экстрактор; 2 – атмосферная колонна отгонки ДМФА из рафинатной фазы; 3 – вакуумная колонна отгонки ДМФА от рафината; 4 – атмосферная колонна отгонки ДМФА из экстракционной фазы; 5 – вакуумная колонна отгонки ДМФА от экстракта; 6 – сепаратор для разделения азеотропной смеси ДМФА–насыщенные углеводороды; 7 – экстрактор для отмывки ДМФА от углеводородов; 8 – атмосферная колонна для удаления воды из ДМФА; 9 – вакуумная колонна глубокой регенерации ДМФА; *I* – легкий газойль; *II* – регенерированный ДМФА; *III–V* – ДМФА; *VI* – рафинатная фаза; *VII* – экстракционная фаза; *VIII, IX, X* – азеотропные смеси ДМФА с насыщенными углеводородами; *XI* – рафинат с примесями ДМФА; *XII* – экстракт с примесями ДМФА; *XIII* – углеводородная фаза; *XIV* – фаза ДМФА; *XV* – вода; *XVI* – предельные углеводороды из азеотропной смеси; *XVII* – рафинат; *XVIII* – объединенный рафинат; *XIX* – экстракт; *XX* – обводненный ДМФА; *XXI* – ДМФА на глубокую регенерацию; *XXII* – ДМФА с примесями смол; *XXIII* – смолы

Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки легкого газойля *N,N*-диметилформамидом представлена на рисунке. Сырье подается в нижнюю часть экстрактора *I* при температуре 25–35°C, а регенерированный ДМФА – в верхнюю часть экстрактора при 45–50°C. Эффективность экстрактора должна соответствовать пяти или более теоретическим ступеням. Такая эффективность может быть обеспечена использованием в экстракторе структурированной насадки или, с учетом сравнительно невысокой вязкости легкого газойля и ДМФА, проведением процесса в колонных экстракторах с ситчатыми тарелками, которые применяются, в частности, на установках ЛГ-35-8/300Б для экстракции бензола и толуола из риформата.

Из рафинатной фазы в атмосферной колонне 2 сверху отбирается азеотропная смесь ДМФА и низкокипящих насыщенных углеводородов. Небольшое ко-

личество ДМФА, остающееся в рафинате, отгоняется в вакуумной рафинатной колонне 3. Для снижения парциального давления ДМФА вместо вакуума в этой колонне, как и в колонне 5, можно использовать инертный газ. Применение для этой цели в колоннах 3 и 5 острого водяного пара нежелательно из-за возможного гидролиза ДМФА при высокой температуре с образованием муравьиной кислоты, вызывающей коррозию оборудования. По той же причине в качестве экстрагента предложено использовать безводный ДМФА. Добавление воды к ДМФА повысило бы селективность растворителя и выход рафината, но привело бы к ухудшению качества последнего.

Из экстракционной фазы в атмосферной ректификационной колонне 4 сверху отбирается азеотроп ДМФА с низкокипящими предельными углеводородами. В результате происходит концентрирование нежелательных компонентов в экстракте, выход

рафината повышается. Боковым погонном колонны 4 выводится бо́льшая часть ДМФА. В вакуумной колонне 5 от экстракта отделяется остаточное количество ДМФА. Температуру в нижних частях ректификационных колонн 2–5 желательно поддерживать в пределах до 170°C для снижения потерь ДМФА в результате термического разложения и для использования в качестве теплоносителя водяного пара давлением ~1 МПа. Применение трубчатых печей для подачи тепла вниз колонн регенерации ДМФА нежелательно.

ДМФА образует азеотропные смеси с предельными углеводородами C₁₀–C₁₄ и с моноолефинами. После конденсации и охлаждения азеотропов образуется гетерогенная система, разделяющаяся в сепараторе 6. Нижний слой ДМФА возвращается в экстрактор. Из верхнего углеводородного слоя примеси ДМФА отмываются водой в экстракторе 7. Углеводороды, отводимые из верхней части экстрактора 7, объединяются с потоком рафината из колонны 3. Обводненный ДМФА снизу экстрактора 7, а также часть регенерированного ДМФА подаются в колонну глубокой регенерации, в атмосферной части 8 которой отгоняется вода, а в вакуумной части 9 — ДМФА от смол. Подобные колонны глубокой регенерации предусматриваются в технологических схемах экстракционных процессов с целью предотвращения накопления в экстрагенте воды и продуктов окисления, полимеризации и конденсации непредельных углеводородов. Производительность вакуумных колонн, например, на установках 35–8 рассчитывается таким образом, чтобы весь экстрагент, циркулирующий в системе, прошел глубокую регенерацию в течение недели.

Материальный баланс установки экстракционной очист-

Таблица 3

Номер потока (см. рисунок)	Состав потоков, % мас.				Количество потока, % мас. на сырье
	насыщенные углеводороды	сульфирующиеся соединения	ДМФА	вода	
I	71	29	—	—	100
II	—	—	40	—	40
III	—	—	32,2	—	32,2
IV	—	—	1,7	—	1,7
V	—	—	0,1	—	0,1
VI	63	20,1	6,1	—	89,2
VII	8	8,9	33,9	—	50,8
VIII	1,2	—	5	—	6,2
IX	0,3	—	1,1	—	1,4
X	0,4	—	1,6	—	2
XI	61,8	20,1	1,1	—	83
XII	7,6	8,9	1,7	—	18,2
XIII	1,9	—	0,1	—	2
XIV	—	—	7,6	—	7,6
XV	—	—	—	0,2	0,2
XVI	1,9	—	—	—	1,9
XVII	61,5	20,1	0	—	81,6
XVIII	63,4	20,1	—	—	83,5
XIX	7,6	8,9	—	—	16,5
XX	—	—	0,1	0,2	0,3
XXI*	—	—	—	—	
XXII	—	—	0,1	—	0,1
XXIII*	—	—	—	—	

* Часовой расход потока XXI составляет 1/168 от объема системы, в которой циркулирует ДМФА, из расчета, что весь ДМФА пройдет через колонну 9 в течение недели.
** Количество образующихся смол зависит от содержания в сырье легко полимеризующихся компонентов.

ки легкого газойля приведен в табл. 3.

Предложенный процесс очистки легкого газойля является, в сущности, комбинированным процессом экстракции с последующей автоазеотропной ректификацией. В связи с этим большое значение имеют вопросы азеотропии ДМФА с компонентами сырья и их взаимной растворимости.

Образование азеотропов ДМФА с предельными и ароматическими углеводородами дизельной фракции рассмотрено в работе [6]. Практически такие же по числу атомов углерода в молекулах углеводороды содержатся и в легком газойле. С использованием экспериментальных данных о предельных коэффициентах

активности γ_i^0 углеводородов в ДМФА и условий образования азеотропов $\gamma_i^0 > P_s^0/P_i^0$, где P_s^0 и P_i^0 — давления насыщенного пара растворителя и углеводорода, показано, что арены C₁₀₊ не образуют азеотропных смесей с ДМФА, а предельные углеводороды C₁₀–C₁₄ — образуют.

Взаимная растворимость при 20–30°C предельных углеводородов C₁₀–C₁₄ с ДМФА невелика, о чем свидетельствуют критические температуры растворения ДМФА, например, с деканом и додеканом — соответственно 84,8 и 94°C [7]. Растворимость декана в ДМФА при 62,2°C составляет лишь 1,53% мол. Растворимость более высокомолекулярных углеводородов еще ниже, причем она уменьшается при охлаждении системы

до 20–30°C. Поэтому количество возвращаемых в экстрактор неароматических углеводородов с нижним слоем из сепаратора очень незначительно. Отмывка ДМФА водой из углеводородного слоя XIII также не должна вызывать затруднений с учетом полной смешиваемости ДМФА с водой в результате образования стабильных межмолекулярных водородных связей. Смешение ДМФА с водой сопровождается большим экзотермическим эффектом ($\Delta H_{\min}^E \approx -2,2$ кДж/моль [7]), что свидетельствует о силь-

ных межмолекулярных взаимодействиях в этой системе.

Полученные высокоароматизированные экстракты могут использоваться в качестве сырья для производства технического углерода, растворителя для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений и для других целей [8]. Так, экстракт, полученный во втором опыте, характеризуется высоким (130) индексом корреляции, рассчитанным по формуле [9]:

$$\text{ИК} = \frac{48640}{273 + T_{50}} + 473,7\rho_{16}^{16} - 456,8,$$

где T_{50} — температура (°C) выкипания 50% сырья;

$$\rho_{16}^{16} = \rho_4^{20} + 0,0036.$$

Таким образом, экстракционной очисткой ДМФА легкого газойля замедленного коксования можно получить компонент дизельного топлива, что с учетом значительно меньшей цены легкого газойля, реализуемого как печное топливо, будет способствовать повышению прибыли нефтеперерабатывающих заводов и объема вырабатываемого дизельного топлива.

Five-step counterflow extraction of resins, heteroatomic compounds, and aromatic hydrocarbons from delayed coking light gasoil by water-free N, N-dimethylformamide is investigated. The basic diagram, consumption, and composition of the material flows in a facility for extraction purification of light gasoil are presented.

Key words: light delayed coking gasoil, multistep extraction, extraction purification, N,N-dimethylformamide, diesel fuel.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л. и др. — ХТТМ. — 2011. — № 3. — С. 7–10.
2. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. — СПб.: Химиздат, 2008. — 736 с.
3. Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П. и др. Новые технологии высокосернистых сланцев. — М.: Светлый СТАН, 2001. — 192 с.
4. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. — М.: ИЛ, 1962. — 258 с.
5. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: Справочник / Под ред. А. А. Гайле. — СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2002. — 128 с.
6. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Варшавский О. М. и др. — ЖПХ. — 2001. — Т. 74. — № 5. — С. 838–842.
7. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W. et al. Data of Selective Solvents: DMFA — NMC — NMP. — Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989. — 360 p.
8. Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок. Справочник. — СПб.: Химиздат, 2000. — 544 с.
9. Борозняк И. Г. Производство технического углерода. Процессы подготовки и термического разложения сырья. — М.: Химия, 1981. — 228 с.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, 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. И. Наумова, В. А. Тыщенко, Г. В. Суровская, В. В. Григорьев
 ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»
 (г. Новокуйбышевск)

Стабильность поли- α -олефиновых масел и способы ее повышения

Исследована стабильность поли- α -олефиновых масел с молекулярной массой 500–1000. Выявлено влияние молекулярной массы, температуры и введения различных антиокислителей на термоокислительную стабильность масел. Показана возможность использования в качестве жидких диэлектриков поли- α -олефиновых масел с антиокислителями.

Ключевые слова: поли- α -олефиновые масла, термоокислительная стабильность, антиокислители.

В процессе эксплуатации электрических аппаратов залитые в них жидкие диэлектрики подвергаются воздействию повышенных температур, окислителей, электрического поля и других негативных факторов, приводящих к изменению их физико-химических и диэлектрических характеристик. Поэтому изучение стабильности жидких диэлектриков к окислению очень важно для правильного выбора материалов для механизмов конкретных видов, условий их работы и, в конечном итоге, обеспечения надежной безаварийной работы самого аппарата [1].

Цель данной работы — исследование термоокислительной стабильности поли- α -олефиновых масел и возможности ее повышения [2]. В качестве объектов исследования были выбраны товарные поли- α -олефиновые масла с молекулярной массой \bar{M}_n от 500 до 1000, выпускаемые по ТУ 0253-014-54409843–2007 в ОАО «Нижнекамскнефтехим», в дальнейшем именуемые ПАОМ-5 ($\bar{M}_n = 500$), ПАОМ-7 ($\bar{M}_n =$

700) и ПАОМ-10 ($\bar{M}_n = 1000$). Характеристика исследуемых образцов масел приведена в табл. 1. Физико-химические свойства образцов определяли стандартными методами, молекулярную массу — криоскопическим методом.

Стабильность поли- α -олефиновых масел определяли тремя способами:

- окислением масла по ГОСТ 981 при температуре 120°C в атмосфере кислорода в присутствии медного катализатора;

- окислением масла кислородом лабораторным методом на кинетической установке, принцип действия которой основан на измерении количества кислорода, поглощенного в результате окисления масла в интервале температур 140–180°C в присутствии катализатора — электролитической меди;

- окислением масла кислородом воздуха лабораторным методом в стаканах из белой жести при температуре 200°C и непрерывном перемешивании в течение 20 ч.

Первоначально исследовали термоокислительную стабиль-

ность масел при температуре 120°C по ГОСТ 981 (табл. 2). Применение медного катализатора обусловлено тем, что медь чаще всего используется в электрических аппаратах, поэтому исследуемый процесс окисления близок к реальным условиям.

Видно, что при температуре 120°C олигомеры окисляются с образованием кислот и осадка. Молекулярная масса масла существенно влияет на его стабильность: с увеличением молекулярной массы от 500 до 1000 кислотное число окисленного масла уменьшается почти в 3 раза.

Влияние температуры на окисление поли- α -олефиновых масел исследовали на кинетической установке при температуре 140–160°C. Результаты исследования поглощения кислорода маслами представлены на рис. 1.

Как видно, повышение температуры на 20° приводит к резкому поглощению кислорода. Исследования подтвердили тенденцию повышения термоокислительной стабильности с уве-

Таблица 1

Масла	Вязкость, мм ² /с, при температуре, °С		Плотность при 20°C, кг/м ³	Показатель преломления n_D^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Тангенс угла диэлектрических потерь при 90°C и частоте 50 Гц, %	Молекулярная масса
	40	100					
ПАОМ-5	25,4	4,9	824	1,46	0,016	0,35	492
ПАОМ-7	57,7	8,9	833	1,464	0,013	0,27	746
ПАОМ-10	172,3	19,4	844	1,47	0,04	0,25	1115

Таблица 2

Масла	Стабильность к окислению по ГОСТ 981 при 120°C		
	содержание		кислотное число окисленного масла, мг КОН/г
	летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/г	осадка, %	
ПАОМ-5	0,036	0,0058	11,3
ПАОМ-7	0,0334	0,0041	4,41
ПАОМ-10	1,31	0,0007	4,3

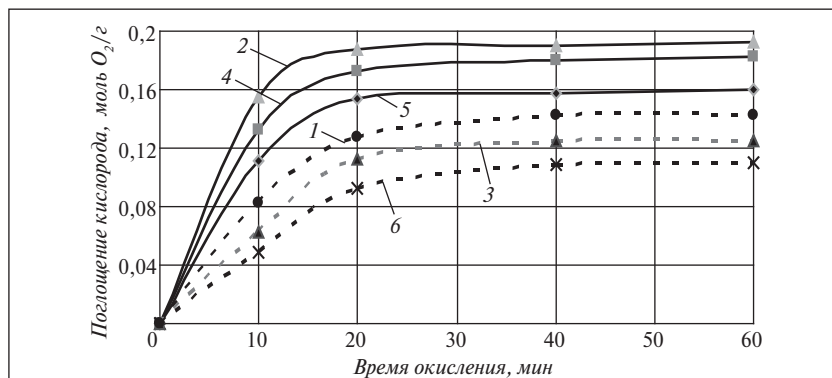


Рис. 1. Зависимость поглощения кислорода при окислении образцов поли-α-олефиновых масел от температуры и молекулярной массы:
 1 – ПАОМ-5, 140°C; 2 – ПАОМ-5, 160°C; 3 – ПАОМ-7, 140°C; 4 – ПАОМ-7, 160°C; 5 – ПАОМ-10, 140°C; 6 – ПАОМ-10, 160°C

Таблица 3

Показатели	Поли-α-олефиновые масла					
	ПАОМ-5		ПАОМ-7		ПАОМ-10	
	исходное	окисленное	исходное	окисленное	исходное	окисленное
Вязкость при 50°C, мм ² /с	17,6	30,2	38,6	55,4	106,5	120,3
Цвет, ед. ЦНТ	0,5	5,0	0,5	4,0	0,5	3,5
Кислотное число, мг КОН/г	0,016	5,2	0,017	3,3	0,04	2,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90°C и частоте 50 Гц, %	0,35	17,0	0,27	13,2	0,26	11,2

личением молекулярной массы масел.

Исследовать изменения физико-химических характеристик поли-α-олефиновых масел позволяет лабораторный метод определения стабильности окислением масел кислородом воздуха в стаканах из белой жести при температуре 200°C и непрерывном перемешивании в течение 20 ч. Стабильность масел определяли по изменению физико-химических и электрических характеристик исходных и окисленных образцов (табл. 3).

Видно, что в результате окисления характеристики всех исследуемых масел изменяются.

Кинематическая вязкость увеличивается в 1,1–1,7 раза, кислотное число повышается до 2–5,2 мг

КОН/г, цвет изменяется в 7–10 раз, тангенс угла диэлектрических потерь увеличивается почти в 50 раз.

Стабильность поли-α-олефиновых масел к окислению при введении антиокислителей повышается. Исследовали антиокислители фенольного, аминного типа, фосфорсодержащие соединения и их смеси: Агидол-1 (ГОСТ 10894–64), Неозон А (ТУ 6-14202–67), Трикрезилфосфат (ГОСТ 5728–76). Были приготовлены композиции поли-α-олефиновых масел с перечисленными присадками. Испытания проводили на лабораторной установке при температуре 180°C в присутствии катализатора – электролитической меди. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что масла без присадок недостаточно стабильны. Присадки аминного типа и композиция присадок аминного типа и фосфорсодержащей снижают скорость окисления незначительно. Наиболее стабильными к окислению оказались образцы, стабилизированные присадкой фенольного типа или композицией присадок аминного и фенольного типа. Следует отметить, что добавление фосфорсодержащих соединений к присадкам фенольного типа практически

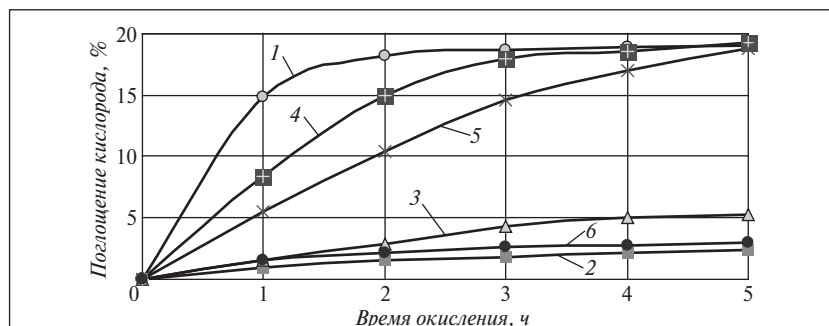


Рис. 2. Влияние введения антиокислителей на стабильность поли-α-олефиновых масел при 180°C:
 1 – без присадок; 2–6 – с присадкой соответственно фенольного типа, фенольного типа и фосфорсодержащей, аминного типа, аминного типа и фосфорсодержащей, аминного и фенольного типа

не приводит к снижению термоокислительной стабильности композиции масла.

Таким образом, проведенные

исследования показали, что товарные поли- α -олефиновые масла обладают невысокой стабильностью при высоких (выше 120–

130°C) температурах. Повышение стабильности масел достигается введением антиокислителей фенольного или аминного типов.

The stability of poly- α -olefin oils with molecular mass 500–1000 is investigated. It is found that the molecular mass, temperature, and introduction of various antioxidants affect the thermo-oxidative stability of oils. It is shown that poly- α -olefin oils with antioxidants can be used as liquid dielectrics.

Key words: *poly- α -olefin oils, thermo-oxidative stability, antioxidants.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахнович М. А. Синтетические жидкости для электрических аппаратов / Под ред. Б. В. Лосикова. — М.: Энергия, 1972. — С. 89–91.
2. Джуварлы Ч. М., Липштейн Р. А. и др. Электроизоляционные масла. — М.: ГНТИНиГТЛ, 1963. — С. 202–210.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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.

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.

М. Н. Амирасланова, Я. Г. Абдуллаев, Г. А. Гусейнова,
Н. М. Алиева, Р. А. Рустамов, А. М. Мустафаев

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

Влияние азотсодержащих фенольных олигомеров на вязкостно-температурные характеристики базового моторного масла

Исследовано влияние азотсодержащих фенольных олигомеров на вязкостно-температурные характеристики базового моторного масла. Обнаружено положительное влияние на эти характеристики продуктов оксипропилирования фенола, моноалкилфенолов (длина алкильной цепи — C_8-C_{12}) в присутствии бензогуанамина, а также оксипропилатов бензогуанамина.

Выявлено и научно обосновано влияние на вязкостно-температурные свойства композиций базового масла концентрации олигомеров в масле, их компонентного состава и загущающей способности.

Ключевые слова: фенольные олигомеры, оксид пропилена, бензогуанамин, присадки к маслам, вязкостно-температурные свойства, индекс вязкости.

Олигомеры фенола или его соединений (алкилфенолов с алкильными группами различной длины и строения) и формальдегида, содержащие гетероатомы (азот, серу, фосфор), применяют в качестве различных по назначению и многофункциональных присадок к маслам. Промышленными марками алкилфенольных моющих, антиокислительных, депрессорных присадок являются ЦИАТИМ-339, ЦИАТИМ-339с, ВНИИНП-360, ВНИИНП-370, ВНИИНП-715, Борин, ИХП-101, БФК, БФКу и др. Некоторые из них (ЦИАТИМ-339, ЦИАТИМ-339с, ВНИИНП-360, ИХП-101) обладают также противоизносными и антикоррозионными свойствами [1]. Большая часть этих присадок представляет собой различные соли (кальция, бария, цинка) продуктов конденсации алкилфенолов с формальдегидом и аминами. Как правило, присадки такого типа не обладают загущающей способностью и не улучшают вязкостно-температурные свойства базовых масел. Азот и серосодержащая присадка ИХП-

21, получаемая взаимодействием с пятисернистым фосфором продукта конденсации алкилфенола с формальдегидом, обладает антиокислительными свойствами и высокой термической стабильностью [2].

С целью поиска новых азотсодержащих фенольных олигомеров, обладающих дополнительными функциональными свойствами, нами были синтезированы маслорастворимые олигомеры взаимодействием фенола или его соединений (моноалкилфенолов с алкильными группами C_8-C_{12}) с бензогуанамином (1,3-диамин-5-фенил-2,4,6-триазином), взаимодействием бензогуанамина с оксидом пропилена, а также смеси последних с полипропиленгликолем [3, 4].

Предложенный одностадийный процесс отличается простотой с технологической точки зрения. В реактор качающегося автоклава загружается необходимое количество исходных реагентов. Нагревание, сопровождаемое перемешиванием, продолжают до начала снижения давления от достигнутого максимального

значения. Завершение процесса определяется уменьшением давления в реакционной системе до атмосферного, происходящем примерно через 2–3 ч. Конечные продукты представляют собой вязкие жидкости темно-бурого цвета.

Синтезированные олигомеры ранее были испытаны в качестве присадок различного назначения в базовых моторном (марки М-8) и индустриальном (И-40) маслах. Состав и некоторые физико-химические характеристики олигомеров, показавших удовлетворительные результаты при исследовании в качестве присадок, приведены в табл. 1.

Полученные олигомерные продукты обладают следующими функциональными свойствами:

- моющими — образцы 1–7 при содержании в базовом масле М-8 в количестве 5% мас. повышают его моющий потенциал от 60 до 80–85% (в соответствии с ГОСТ 10734–64);
- противоизносными — при содержании 1% мас. образцов 1–7 в базовом масле И-40 степень защиты металлических поверхностей

Таблица 1

Номер образца олигомера	Исходные реагенты, % мас.				Характеристики олигомеров			
	фенольные соединения	оксид пропилена	бензогуанамина	полипропиленгликоль	плотность при 20°C, кг/м ³	показатель преломления n_D^{20}	кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре, °C	
							40	100
1	Фенол – 20,3	63,5	16,2	–	1063,5	1,5023	208,8	7,0
2	–	65,2	34,8	–	1096,4	1,5118	–	–
3	–	78,9	21,1	–	1068,8	1,4955	692,7	13,9
4	–	33,3	16,4	50,3	1068,4	1,4769	71,2	5,2
5	Моноалкил-фенолы (длина алкильной цепи – C ₈ –C ₁₂) – 39,1	48,4	12,5	–	1005,6	1,4881	239,5	8,8
6	–	33,3	16,4	50,3	1068,4	1,4734	–	–
7	–	30,4	23,7	45,9	1078,1	1,4929	132,7	7,0

от трения составляет 32,9–35,6% (ГОСТ 9490–75);

- антиокислительными — при введении 1% образцов 1 и 3 в базовое масло М-8 содержание осадка после окисления составляет соответственно 0,05 и 0,51%, а прирост вязкости — соответственно 15,4 и 9,35% (согласно ГОСТ 11063–77);

- антимикробными — при содержании в базовом масле И-40 1% мас. образца 1 зона угнетения бактерий составляет 1,3 см, образца 3 — 2,1 см; зона угнетения грибов в этих случаях составляет соответственно 2,1 и 3 см; остальные олигомеры также уничтожают грибки, зона угнетения составляет 2,6–3 см (ГОСТ 9.052–88, ГОСТ 9.082–77) [5];

- слабыми антикоррозионными — защита от коррозии на свинцовой пластинке для образцов 6 и 7 составляет соответственно 52 и 40% (согласно ГОСТ 20502–75).

В данной работе исследовано влияние азотсодержащих олигомерных продуктов на основе фенолов и оксипропилатов бензогуанамина (см. табл. 1) на вязкостно-температурные свойства базового моторного масла. Для этого определяли кинематическую вязкость масла до и после добавления олигомеров в количестве 1; 3 и 5% мас. в интервале температур 40–100°C через каждые 20° (ГОСТ 33–82). Для каждой

концентрации олигомеров вычисляли индекс вязкости (ГОСТ 25371–82). Результаты испытаний приведены в табл. 2.

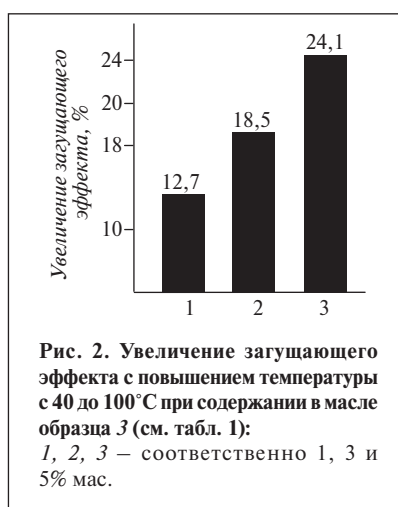
Как видно, олигомерные продукты в основном повышают (очищенные от примесей исходных реагентов образцы 1 и 6, 3, 5, 7) или практически не изменяют индекс вязкости базовой основы (образцы 1, 2, 4, 6). На вязкостно-температурные свойства базового масла влияют три параметра: концентрация олигомера, его компонентный состав, температура определения вязкости. Как правило, при повышении содержания в базовой

основе олигомера от 1 до 5% мас. индекс вязкости масла увеличивается (рис. 1).

Аналогичная зависимость, но в меньшей степени, наблюдается при введении в масло образцов 1 и 5. При этом в порядке возрастания влияния на вязкостно-температурные свойства базового масла олигомеры можно расположить в ряду: олигомеры фенола и бензогуанамина с оксидом пропилена < олигомер смеси моноалкилфенолов (длина алкильной цепи — C₈–C₁₂) и бензогуанамина с оксидом пропилена < олигомер бензогуанамина с оксидом пропилена, т. е. 1 < 5 < 3.

Таблица 2

Номер образца (см. табл. 1)	Концентрация олигомера в масле, % мас.	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре, °C				Индекс вязкости
		40	60	80	100	
Базовое масло без олигомеров	–	93,2	31,2	17,6	9,4	71
1 (очищенный)	1	98,7	43,0	18,8	10,8	91
1 (очищенный)	5	99,4	37,5	19,3	10,9	93
1	3	93,9	31,8	18,7	9,7	75
2	3	94,5	33,5	19,5	9,7	75
3	1	96,8	37,6	18,5	11,0	105
3	3	97,1	39,0	23,5	11,6	105
3	5	110,0	50,0	29,3	13,7	118
4	1	90,6	30,0	17,8	9,3	71
5	1	94,2	34,6	18,4	10,0	83
5	3	97,1	39,9	19,8	10,3	85
5	5	100,3	43,3	21,2	11,3	100
6	1	90,8	31,5	18,0	9,3	71
6 (очищенный)	1	93,9	35,1	19,1	10,6	95
7	3	85,7	31,7	18,0	9,8	92
7	5	87,4	32,6	19,0	9,9	93



нии в масле 1% мас. образца 3, загущающий эффект при 100°C на 12,7% больше, чем при 40°C. При увеличении концентрации олигомера загущающий эффект усиливается, достигая более высоких значений (рис. 2).

По-видимому, при увеличении температуры распределение олигомера в масле сопровождается изменением структуры ассоциатов, образованных в результате межмолекулярного взаимодействия макромолекул олигомера, а также раскрытием цепи самих макромолекул олигомеров с образованием новых ассоциатов с углеводородами масла. Это увеличивает вязкость масла.

Таким образом, можно сделать вывод о положительном влиянии предложенных азотсодержащих олигомеров, ранее успешно испытанных в качестве присадок различного назначения к маслам, на индекс вязкости масла. Исследованные олигомеры не только улучшают некоторые функциональные свойства масел, но и обладают загущающей способностью.

Загущающий эффект олигомеров в первую очередь зависит от их вязкости при определенной температуре. Под загущающим эффектом подразумевают отношение кинематической вязкости масла с присадкой к кинематической вязкости базовой основы при конкретной температуре. Вязкости образцов 1, 5 и 3 (см. табл. 1) увеличиваются в последовательности, аналогичной их влиянию на вязкостно-температурные свойства. Уменьшение содержания бензогуанамина в результате

введения полипропиленгликоля (образцы 4 и 6) приводит к снижению вязкости олигомеров и содержащего их базового масла. Увеличение до 5% концентрации олигомеров такого состава способствует снижению вязкости базовой основы при одновременном увеличении индекса вязкости с 71 до 93 (см. табл. 2).

Загущающий эффект олигомеров при 100°C приобретает более высокие значения по сравнению с загущающим эффектом при 40°C. Например, при содержа-

The effect of nitrogen-containing phenol oligomers on the viscosity-temperature properties of base motor oil is studied. It is found that the products of oxypropylation of phenol, monoalkylphenols (alkyl chain length – C₈–C₁₂) in the presence of benzoguanamine, as well as oxypropylated benzoguanamine have a positive effect on these properties. It is also found and scientifically validated that the viscosity-temperature properties of base-oil compositions are affected by the concentration, component composition, and thickening power of oligomers in oil.

Key words: phenol oligomers, propylene oxide, benzoguanamine, oil additives, viscosity-temperature properties, viscosity index.

Вниманию специалистов!

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.

С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, С. М. Яновский,
В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов

ОАО «ВНИИ НП», ЗАО СКБ «Хроматэк»

Хроматографический метод определения оксигенатов в товарных бензинах

На хроматографе «Кристалл 5000.2» ЗАО СКБ «Хроматэк» подобраны условия анализа, обеспечивающие количественное определение десяти оксигенатов в различных товарных бензинах.

Ключевые слова: оксигенаты, товарные бензины, хроматография, антидетонационные добавки.

В настоящее время наиболее распространенным методом определения оксигенатов в товарных бензинах является капиллярная газовая хроматография с низкотемпературным термостабилизированием (ГОСТ Р 52714, ASTM D 6729, ASTM D 6730, ASTM D 6733). Кислородсодержащие соединения, используемые в качестве антидетонационных добавок и присадок в товарных автомобильных бензинах, представлены в основном спиртами и эфирами, которые недостаточно надежно определяются данными методами. В частности, пики метанола и этанола при низких температурах размываются, малые концентрации могут теряться, возможно их перекрытие с пиками других компонентов бензина.

Другим недостатком вышеперечисленных методов является то, что они не внесены в европейский стандарт EN 228 на испытания автомобильных бензинов. Согласно EN 228, обязательными методами определения оксигенатов являются EN 1601 и EN 13132. Первый метод основан на использовании метанатора, в котором кислородсодержащие соединения превращают в метан, содержание которого определяют с помощью пламенно-ионизационного детектора. В России этот метод практически не применяют из-за ненадежной работы метанатора.

Метод EN 13132 распространяется на неэтилированный бензин, имеющий температуру конца кипения не выше 220°C. Метод предназначен для определения

содержания индивидуальных органических кислородсодержащих соединений в диапазоне от 0,17 до 15% и суммарной массовой доли органически связанного кисло-

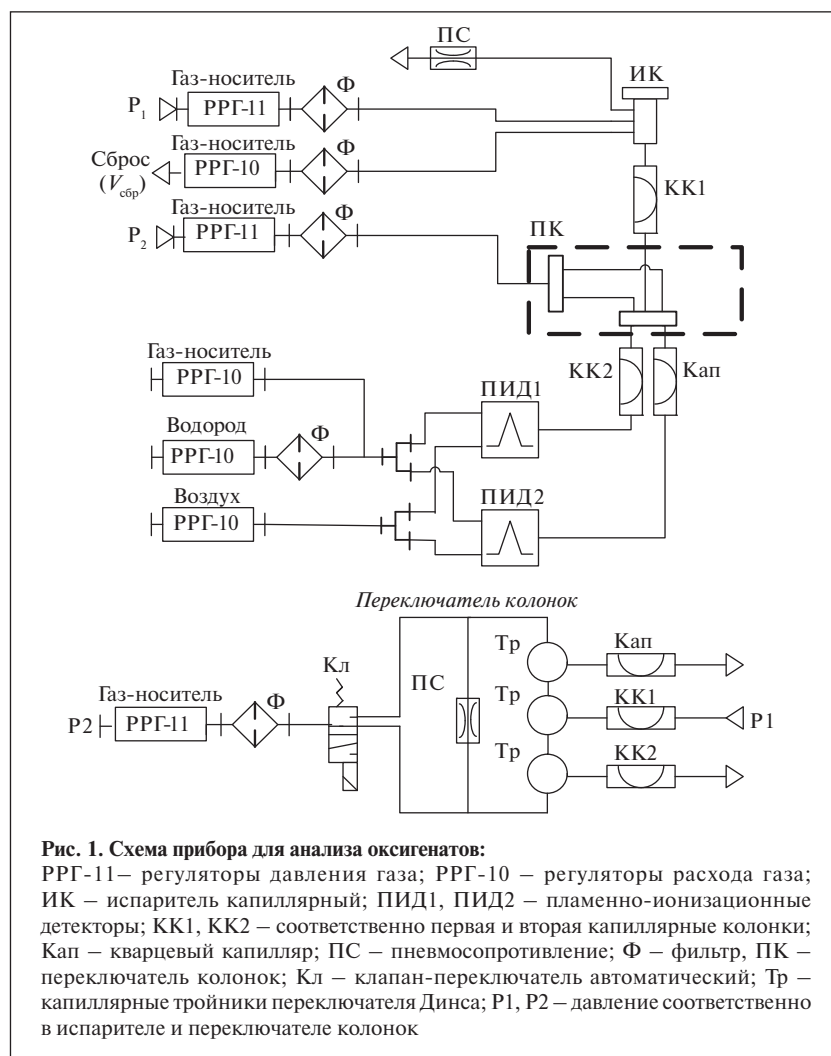


Рис. 1. Схема прибора для анализа оксигенатов:
РРГ-11 – регуляторы давления газа; РРГ-10 – регуляторы расхода газа; ИК – испаритель капиллярный; ПИД1, ПИД2 – пламенно-ионизационные детекторы; КК1, КК2 – соответственно первая и вторая капиллярные колонки; Кап – кварцевый капилляр; ПС – пневмосопротивление; Ф – фильтр; ПК – переключатель колонок; Кл – клапан-переключатель автоматический; Тр – капиллярные тройники переключателя Динса; Р1, Р2 – давление соответственно в испарителе и переключателе колонок

Таблица 1

Параметры	Значение
Температура, °С	
детекторов	200
испарителя	150
начальная термостата колонок	40
Время первой изотермы, мин	9
Скорость программирования термостата колонок, град/мин	5
Температура второй изотермы, °С	До конца анализа
Время второй изотермы, мин	Гелий
Газ-носитель	195
P_1 , кПа	120
P_2 , кПа	160
Сброс пробы с испарителя, $V_{сбр}$, мл/мин*	
Расход на ПИД, мл/мин	400 (по 200 на каждый)
воздуха	40 (по 20 на каждый)
водорода	30
Общая продолжительность анализа, мин ^{2*}	
<i>Режим обратной продувки</i> ^{3*}	
Температура термостата колонок, °С	120
P_1 , кПа	30
P_2 , кПа	160
Сброс пробы с испарителя, $V_{сбр}$, мл/мин	50
Общая продолжительность продувки, мин	25

Примечание. * Большой сброс устанавливается только в начале анализа, через 15 с сброс уменьшается до 20 мл/мин в целях экономии газа.
^{2*} Продолжительность анализа устанавливается по времени выхода последнего интересующего кислорода из второй колонки (например 30 мин для бутанола-1). С использованием обратной продувки время анализа увеличивается до 50 мин.
^{3*} Режим обратной продувки включают при анализе бензинов. При анализе градуировочных смесей его можно отключать.

рода при его содержании до 3,7%. В данном методе используют две капиллярные колонки с полярной и неполярной фазами и переключающий кран, коммутирующий их соединение. На выходе из первой колонки «вырезают» участок хроматограммы с кислородом, а затем пробу направляют во вторую колонку для детального разделения. В этой колонке происходит отделение от кислорода сопутствующих компонентов и количественное определение кислорода.

Метод EN 13132 достаточно широко используется в России в приборах различных фирм, предназначенных для анализа кислорода в автомобильных бензинах. Однако при наладке данного метода могут возникнуть серьезные трудности, связанные с подбором оптимальных параметров работы установки, используемой для переключения потоков. В зависимости от аппаратуры, условия разделения могут отличаться от

параметров, указанных в стандарте EN 13132.

Подбор оптимальных параметров разделения очень важен, так как при неудачно выбранных условиях может происходить попадание углеводородов на те участки хроматограммы, на которых должны присутствовать толь-

ко кислорода. В этом случае для каждого «вырезаемого» участка хроматограммы кислорода анализ приходится повторять.

Для исключения вышеперечисленных проблем нами было проведено испытание газового хроматографа «Кристалл 5000.2» производства ЗАО СКБ «Хроматэк» и совместно с сотрудниками СКБ подобраны оптимальные условия определения кислородсодержащих соединений и бензола в автомобильных бензинах различных производителей.

Принципиальная схема прибора для анализа кислорода приведена на рис. 1. Используется комплект капиллярных колонок: ТСЕР (50 м × 0,25 мм × 0,4 мкм) — первая колонка и CP-Sil 5CB (25 м × 0,25 мм × 0,4 мкм) — вторая колонка. Кварцевый капилляр (диаметр 0,1 мм, длина около 0,65 м) по пневмосопротивлению примерно соответствует пневмосопротивлению второй капиллярной колонки.

В начальном положении автоматического клапана-переключателя проба с выхода первой капиллярной колонки переносится газом-носителем в капилляр и далее во второй пламенно-ионизационный детектор (ПИД). В это время вторая колонка продувается чистым газом-носителем. После переключе-

Таблица 2

Номер вырезки	Компоненты	Время вырезки, (ПИД-2), мин:сек	Время удерживания (ПИД-1), мин	Концентрация в базовой смеси, % об.
1	Метил-трет-бутиловый эфир	8:33–9:12	10,542	16
1	Этил-трет-бутиловый эфир	То же	10,71	8
2	Метанол	15:00– 15:30	16,307	4
2	трет-Бутанол	То же	16,54	8
2	Ацетон	То же	16,557	—
3	Бензол	15:36–15:55	17,4	—
4	изо-Пропанол	16:00–16:24	17,42	10
5	Этанол	16:30–16:50	17,84	10
6	Метилэтилкетон	18:18–18:42	19,8	—
7	Пропанол	20:54–22:03	21,951	10
8	изо-Бутанол	22:03–22:27	23,571	10
9	Бутанол	24:42–25:00	26,273	10

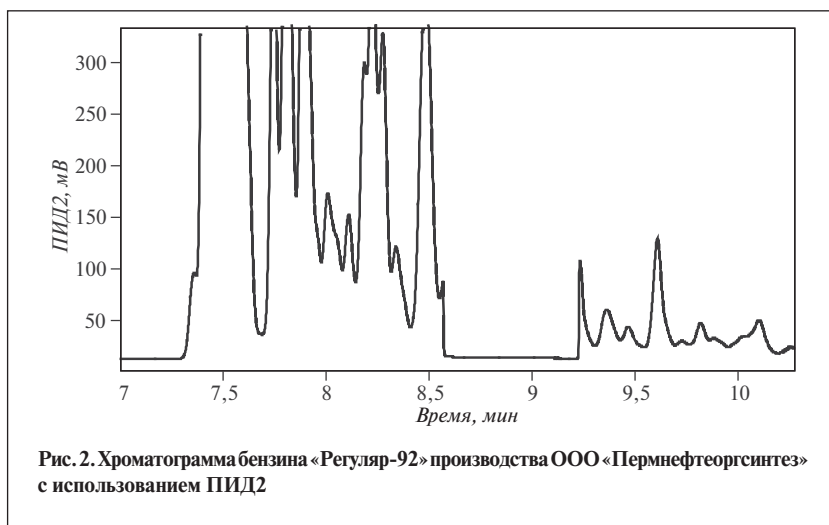


Рис. 2. Хроматограмма бензина «Регуляр-92» производства ООО «Пермнефтеоргсинтез» с использованием ПИД2

чения в другое положение автоматического клапана-переключателя проба с выхода первой капиллярной колонки переносится газом-носителем во вторую капиллярную колонку, где происходит разделение компонентов и регистрация его результатов с помощью первого ПИД. В это время капилляр продувается чистым газом-носителем. Таким образом, переключая клапан, можно «вырезать» на выходе из первой колонки интересующие фракции и проводить их разделение во второй колонке.

Параметры хроматографического анализа представлены в табл. 1.

Давление P_2 выбирают так, чтобы при начальной изотерме поток во второй колонке составлял 2 мл/мин. Давление P_1 обеспечивает при начальной изотерме поток в первой колонке, равный 1 мл/мин. При наложении пиков углеводородов на пики оксигенатов от последующих «вырезок», необходимо подобрать условия, варьируя P_1 и P_2 . Например, следует увеличить давление так, чтобы при начальной изотерме поток в первой колонке составлял 1 мл/мин, а во второй — 2,5 мл/мин. В этом случае $P_1 = 215$ кПа, $P_2 = 140$ кПа.

Результаты анализа оксигенатов при параметрах, указанных в табл. 1, приведены в табл. 2. Установлены времена проведения

«вырезки» оксигенатов на хроматограмме, получаемой в первой колонке, а также время выхода их из второй колонки.

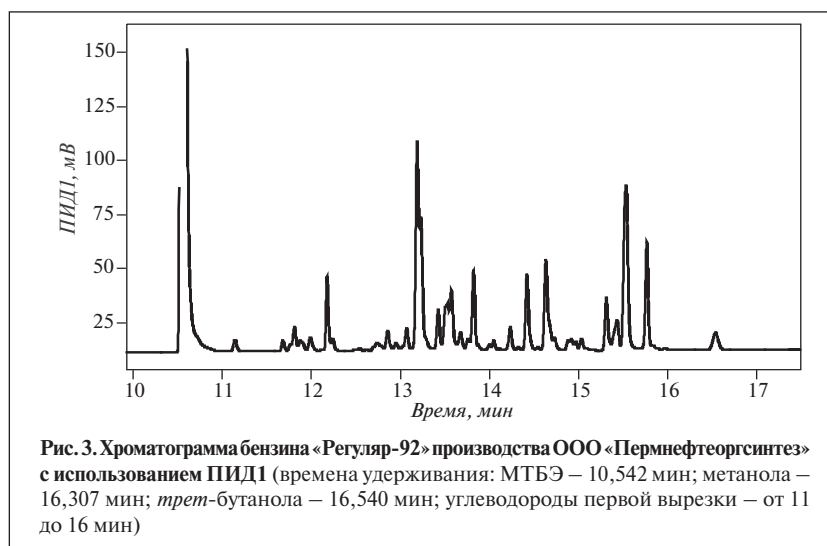


Рис. 3. Хроматограмма бензина «Регуляр-92» производства ООО «Пермнефтеоргсинтез» с использованием ПИД1 (времена удерживания: МТБЭ — 10,542 мин; метанола — 16,307 мин; трет-бутанола — 16,540 мин; углеводороды первой вырезки — от 11 до 16 мин)

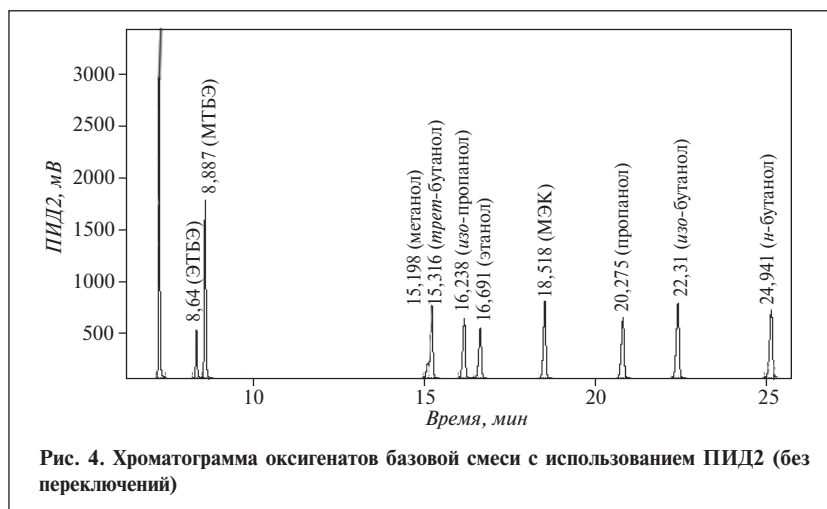


Рис. 4. Хроматограмма оксигенатов базовой смеси с использованием ПИД2 (без переключений)

При анализе товарного автомобильного бензина марки «Регуляр-92» производства ООО «Пермнефтеоргсинтез» были выполнены «вырезки» по всем компонентам, перечисленным в табл. 2 (кроме бензола). На рис. 2 показан момент «вырезки» метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) на детекторе ПИД-2, а результат «вырезки» регистрируется так, как показано на рис. 3. Хорошо видно, что МТБЭ полностью перешел во вторую колонку в результате первой «вырезки». Также на хроматограмме, полученной с помощью ПИД-1, обнаруживается примесь трет-бутанола, обычно присутствующего в бензинах, содержащих большое количество МТБЭ.

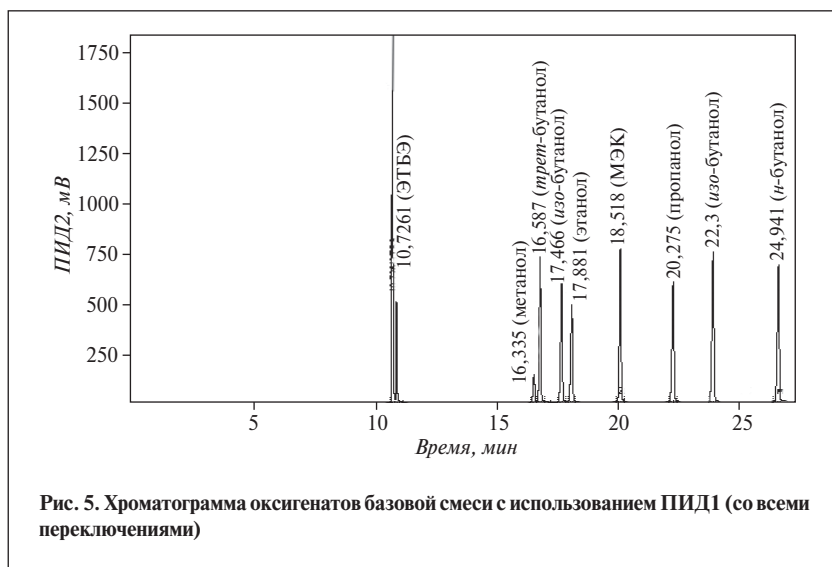


Рис. 5. Хроматограмма оксигенатов базовой смеси с использованием ПИД1 (со всеми переключениями)

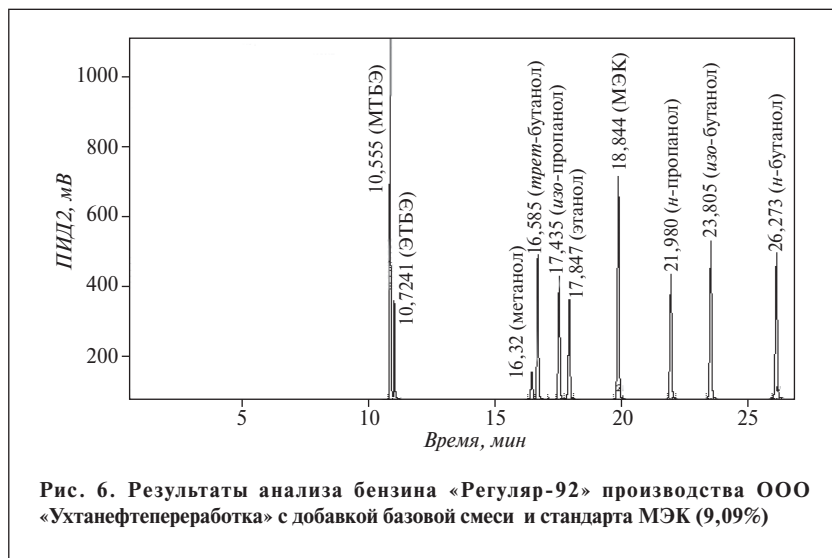


Рис. 6. Результаты анализа бензина «Регуляр-92» производства ООО «Ухтанефтепереработка» с добавкой базовой смеси и стандарта МЭК (9,09%)

Установлено, что к моменту выхода метанола, получаемого из второй «вырезки», все углеводороды, захваченные в первой «вырезке», уже выходят из колонки КК2. Точно также проверены времена выхода всех остальных оксигенатов как в случае анализа товарного бензина, так и при анализе стандартного образца прямогонного бензина. При выбранных условиях анализа углеводороды предыдущих «вырезок» не накладываются на промежутки выхода оксигенатов.

Из табл. 2 следует, что при данных условиях анализа нельзя

одновременно определять *изо*-пропанол и бензол, так как времена их удерживания после выхода из колонки КК2 совпадают. В этом случае необходимо выполнять два анализа с разными «вырезками». Из табл. 2 также следует, что *трет*-бутанол и ацетон плохо разделяются во второй колонке, поэтому при их одновременном количественном определении могут возникнуть трудности. Однако эти компоненты редко содержатся в бензине одновременно.

Для дальнейших количественных измерений были приготовле-

ны четыре градуировочных раствора в гексане. Базовую смесь, состав которой представлен в последнем столбце табл. 2, разбавляли гексаном в 2,5, 5 и 12,5 раз. Полученные концентрации определяемых компонентов соответствуют диапазону определяемых концентраций, указанному в стандарте EN 228 для бензинов марок Евро-2–4.

Для приготовления растворов объемным методом использовали мерную колбу объемом 25 мл, пипетки на 5 и 2 мл. В каждом анализе во флакон шприцем на 250 мкл вводили 1,5 мл пробы и 150 мкл стандарта — метилэтилкетона (МЭК, 9,09% об.). Анализ каждой смеси проводили дважды.

Для каждого компонента были получены градуировочные графики, экспериментальные точки на которых хорошо ложатся на прямую во всем диапазоне концентраций. Результаты анализа базовой смеси (рис. 4), полученные на детекторе ПИД2 при отсутствии переключения крана, позволяют проверить интервалы времени осуществления «вырезок».

На рис. 5 представлены результаты анализа базовой смеси после осуществления вырезки всех компонентов и регистрации на детекторе ПИД1. Предварительно проанализировали бензин «Регуляр-92» ООО «Ухтанефтепереработка»; было подтверждено отсутствие в нем оксигенатов. Затем во флакон с этим бензином добавляли базовую смесь (в отношении 1 : 2) и проводили анализ, результаты которого представлены на рис. 6. Видно, что концентрация всех определяемых компонентов уменьшилась, как и ожидалось, примерно в 1,5 раза. Это подтверждает правильность выбора рабочих условий и возможность определения в одном анализе всех указанных компонентов товарных бензинов.

The analysis conditions required to make a quantitative determination of ten oxygenates in different commercial gasolines are determined using a Kristall 5000.2 chromatograph manufactured by the Special Design Office Khromatek JSC.

Key words: oxygenates, commercial gasolines, chromatography, anti-knocking additive.

Определение оптимальной концентрации депрессорных и диспергирующих присадок в дизельных топливах

Предложен расчетно-аналитический способ определения вероятности кристаллизации дизельных топлив с депрессорно-диспергирующими присадками по их поверхностному натяжению.

Ключевые слова: дизельное топливо, температура застывания, депрессорно-диспергирующая присадка, поверхностное натяжение, гидроочистка, гидродеароматизация.

Одними из важнейших характеристик дизельных топлив, определяющих их качество, являются температуры помутнения и застывания. Снижения этих температур добиваются введением в товарный продукт от 300 до 1000 млн⁻¹ (в зависимости от способа получения базового топлива) депрессорно-диспергирующих присадок [1].

Предполагают, что введенная присадка либо адсорбируется на поверхности образующихся кристаллов [1], либо сокращается с молекулами парафиновых углеводородов [2] в топливе. В любом случае происходит модификация образующихся кристаллов с изменением их формы и размеров.

Опыт применения комплексной депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 4971 в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» при получении дизельных топлив сортов Е и F из гидрогенизата прямых фракций показал прогнозируемое улучшение их низкотемпературных свойств. В случае же получения товарного дизельного топлива на основе фракции с блока гидродеароматизации установки гидрокрекинга эффективность вводимых присадок уменьшается.

Цель данной работы — исследование возможности определе-

ния вероятности кристаллизации дизельных топлив, содержащих депрессорно-диспергирующие присадки, по поверхностному натяжению их составляющих.

Для исследований были использованы прямые фракции дизельные после гидроочистки (ГО) и с блока гидродеароматизации (ГДА) установки гидрокрекинга (ГК). В качестве присадок во фракции вводили депрессор Dodiflow 4273 и диспергатор Dodinax 4500.

Методом максимального давления в газовом пузырьке на тензиометре ВР2 были определены значения поверхностного натяжения исследуемых фракций, присадок и смесей этих фракций с каждой из присадок при температуре 20°C. Для фракций дизельного топлива после ГО и ГДА, депрессора Dodiflow 4273 и диспергатора Dodinax 4500 они

составили соответственно 18,68; 18,96; 19,99 и 19,79 мН/м.

Изменение поверхностного натяжения дизельных фракций ГО и ГДА в зависимости от концентрации присадок Dodiflow 4273 и Dodinax 4500 показано в таблице.

На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты растекания E и проникания S для обеих присадок по формулам:

$$E = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_{2,1},$$

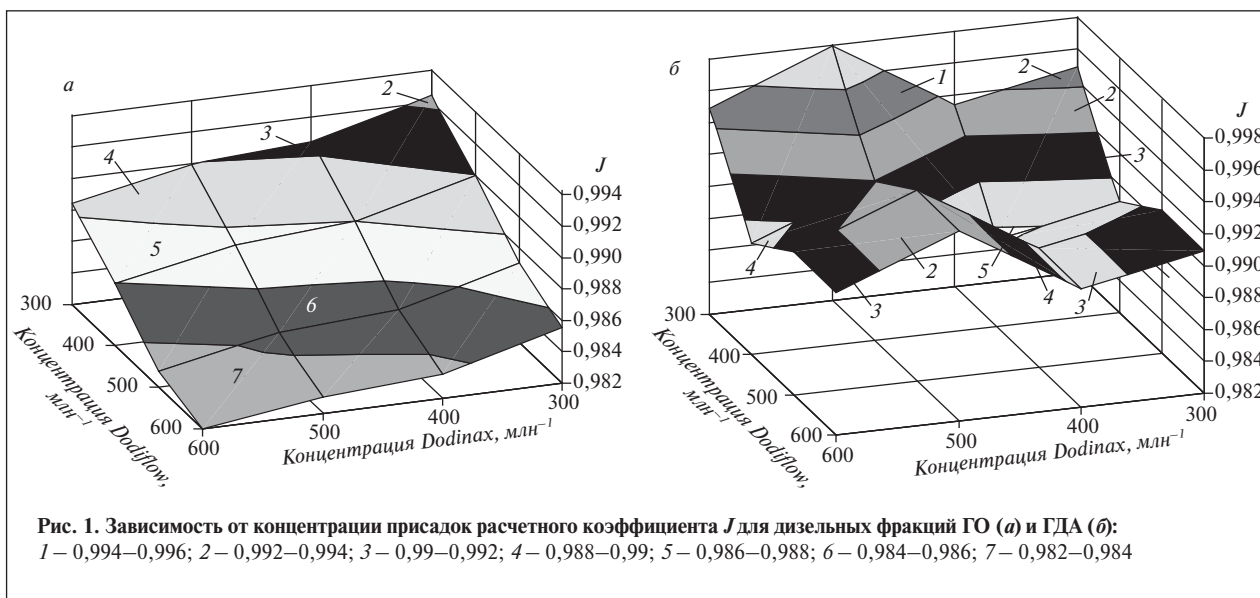
$$S = \sigma_1 - \sigma_{2,1} + \sigma_2,$$

где σ_1 , σ_2 , $\sigma_{2,1}$ — поверхностное натяжение соответственно присадки, дизельной фракции и дизельной фракции с присадкой.

Отношение K коэффициента растекания к коэффициенту проникания при добавлении каждой из присадок определяли по формуле

$$K = E/S.$$

Концентрация присадки в дизельной фракции, млн ⁻¹	Поверхностное натяжение (мН/м) дизельной фракции после добавления присадки	
	депрессора Dodiflow 4273	диспергатора Dodinax 4500
<i>Дизельная фракция ГО</i>		
300	18,67	18,54
400	18,62	18,50
500	18,56	18,49
600	18,53	18,46
<i>Дизельная фракция ГДА</i>		
300	19,07	18,75
400	18,95	18,72
500	18,99	18,81
600	18,99	18,75



Эффект смешения обеих присадок в каждой фракции рассчитывали по величине J корня квадратного из произведения отношений коэффициента растекания к коэффициенту проникания при содержании депрессора Dodiflow 4273 (K_i) и диспергатора Dodinax 4500 (K_j):

$$J_{ij} = \sqrt{K_i K_j}.$$

В дальнейшем величину J использовали в качестве расчетного коэффициента.

Для расчета вероятности кристаллизации дизельных фракций может быть применена

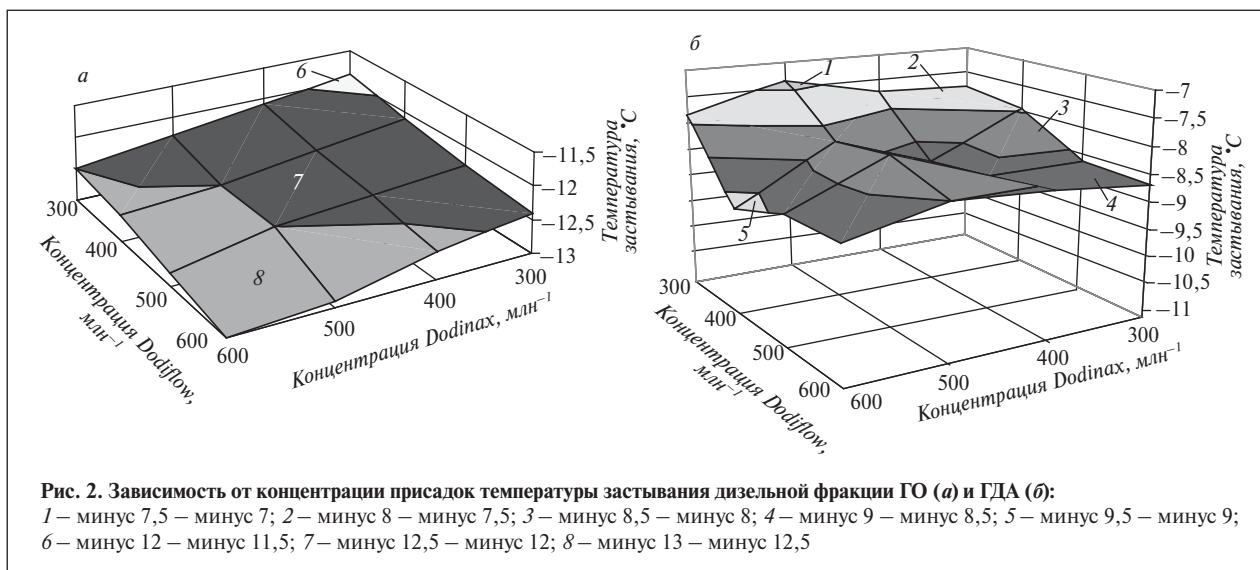
с достаточной достоверностью методика расчета вспенивания моторных масел [3], что можно обосновать следующими допущениями:

- одним из методов уменьшения вспениваемости смесей является введение твердых дисперсий (ими могут являться, в частности, и кристаллы парафинов);
- смесь с кристаллами парафинов имеет меньшую вспенивающую способность — ее коэффициент вспениваемости близок к единице;
- чем коэффициент вспениваемости больше единицы, тем

больше вероятность вспенивания смеси.

Следуя логике этих рассуждений, можно предположить, что чем меньше расчетный коэффициент J , тем меньше вероятность образования кристаллов в объеме дизельного топлива.

Результаты расчетов вероятности образования кристаллов в дизельных фракциях ГО и ГДА после добавления различных количеств обеих присадок приведены на **рис. 1**. Их анализ показывает, что увеличение суммарной концентрации присадок во фракции дизельного топлива



ГО с 600 до 1200 млн⁻¹ ведет к постепенному уменьшению расчетного коэффициента *J*. Повышение в том же интервале концентрации присадок во фракции дизельного топлива ГК приводит к появлению экстремумов на поверхности значеный расчетного коэффициента, но общая тенденция снижения коэффициента сохраняется. Это позволяет предположить, что

улучшение низкотемпературных свойств исследуемых дизельных фракций с введением присадки будет протекать по различным законам.

Действительно, поверхности температуры застывания в поле концентраций вводимых присадок (рис. 2) в точности повторяют поверхности расчетных коэффициентов для исследуемых нефтепродуктов.

Таким образом, предлагаемая методика расчета вероятности кристаллизации дизельных фракций при введении депрессорно-диспергирующих присадок позволяет прогнозировать низкотемпературные свойства товарных дизельных топлив и оптимальную концентрацию вводимой присадки на основе данных о поверхностном натяжении этих компонентов и их смесей.

A computational-analytic method of determining the crystallization probability for diesel fuels with depressor-dispersing additives according to their surface tension is proposed.

Key words: *diesel fuel, pour temperature, depressor-dispersing additive, surface tension, hydrorefining, hydrodearomatization.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашев Д. О., Фоломеева А. Г., Кондрашева Н. К. — Башкирский химический журнал. — 2002. — Т. 9. — № 4. — С. 42–44.
2. Митусова Т. Н., Полина Е. В., Калинина М. В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. — М.: Техника, 2002. — 64 с.
3. Пепеляев А. С., Пепеляев С. Н., Сдобнова И. А. и др. — В кн.: Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале». — Пермь: Пермский ГТУ, 2006. — С. 30–38.

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.

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.