

Химия и технология топлив и масел

2⁽⁵⁷⁰⁾'2012

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

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

Издаётся 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. Ишук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

Издаётся 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

- К. А. Боргес, А. К. Феррейра Батиста,
Х. де Соуза Родригес, М. Хернандес-Терронес,
А. Тирони Виейра, М. Фирмино де Оливьера.
Получение биодизеля из масла пекуи (*Caryocar brasiliensis* Camb) 3

ТЕХНОЛОГИЯ

- А. В. Журавлев, К. А. Бугай,
Г. А. Федотова, Е. А. Чернышева.
Повышение эффективности работы установки ЭЛОУ-6
в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез» 8

АППАРАТУРА

- В. А. Курицын, Д. В. Арапов, Р. Л. Горильченко.
Оптимизация процесса охлаждения циркуляционной воды
в градирнях с искусственной тягой 12

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Чан Синь Ши, Вэй Дун Лю, Бинь Цуй, Цзи Лю.
Использование нефтяных сульфонов для получения
бесщелочной системы заводнения, обеспечивающей
ультранизкое поверхностное натяжение 18

- Гуйцзян Ван, Сяолин Ии, Синьфан Фэн,
Бауго Цзин, Цзянь Оуан.
Синтез и исследование нового сополимера
для полимерного заводнения высокотемпературных пластов
с высокой минерализацией 20

- Фацзунь Чжао, Гуанмао Цу, Фулинь Ян,
Юнбинь Ву, Цзинхуа Дэн.
Лабораторное исследование технологии
внутрипластовой самогенерации диоксида углерода 25

- Х. И. Абад-заде, З. А. Гасимова, Г. С. Мухтарова,
Н. Х. Эфендиева, А. Н. Кязимова, Р. Г. Ибрагимов.
Деструктивная гидроизомеризация — способ снижения
содержания бензола в товарном бензине 31

- В. И. Топильников, М. Х. Сосна.
Моделирование процесса гидрокрекинга
парафиновых углеводородов 34

- Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, Е. Н. Шестакова,
А. А. Якубенков, А. А. Новиков.
Превращения углеводородов нефти
при механохимическом воздействии 39

- С. Ф. Ахмедбекова.
Ингибирующие свойства фотоокисленных продуктов
вторичной переработки нефти 43

- Ф. В. Юсубов, Р. К. Бабаев,
Э. А. Ахундов, Э. А. Мамедов.
Оптимизация адсорбционных процессов
в нефтегазовой промышленности 48

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- В. Т. Бугай, Е. А. Шарин, А. А. Саутенко,
М. И. Фахрутдинов.
Новый метод оценки прямоточности остаточных топлив 52

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

2⁽⁵⁷⁰⁾'2012

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

- K. A. Borges, A. C. Ferreira Batista, H. de Souza Rodrigues, M. Hernandes Terrones, A. Tironi Vieira, and M. Firmino de Oliveira.* 3
Production of Methylic and Ethylic Biodiesel from Pequi (*Cayocar brasiliensis* Camb) Oil

TECHNOLOGY

- A. V. Zhuravlev, K. A. Bugai, G. A. Fedotova, and E. A. Chernysheva.* 8
Raising Efficiency of Lukoil-Permnefteorgsintez Plant ELOU-6 (Crude Desalter Unit)

EQUIPMENT

- V. A. Kuritsyn, D. V. Arapov, and R. L. Goril'chenko.* 12
Optimization of Circulation Water Cooling Process in Forced-Draft Towers

RESEARCH

- Chang Xin Shi, Wei Dong Liu, Bin Cui, and Ji Liu.* 18
Use of Petroleum Sulfonates to Create an Alkali-Free Flooding System that Ensures Ultra-Low Interfacial Tension

- Guijiang Wang, Xiaoling Yi, Xinfang Feng, Baoguo Jing, and Jian Ouyang.* 20
Synthesis and Property Evaluation of a New Copolymer for Polymer Flooding in High-Temperature and High-Salinity Reservoirs

- Fajun Zhao, Guangmiao Qu, Fulin Yang, Yongbin Wu, and Jianhua Deng.* 25
Laboratory Study of Huff-and-Puff in-Situ CO₂ Self-Generation Technology

- Kh. I. Abad-Zade, Z. A. Gasymova, G. S. Mukhtarova, N. Kh. Efendieva, A. N. Kyazimova, and R. G. Ibragimov.* 31
Destructive Hydroisomerization — a New Method of Reducing Benzene Content in Commercial Gasoline

- V. I. Topil'nikov and M. Kh. Sosna.* 34
Modeling Paraffin Hydrocarbon Hydrocracking Process

- D. V. Dudkin, M. G. Kul'kov, E. N. Shestakova, A. A. Yakubenok, and A. A. Novikov.* 39
Mechanochemical Conversion of Petroleum Hydrocarbons

- S. F. Akhmedbekova.* 43
Inhibiting Properties Of Photooxidized Secondary Oil Refining Products

- F. V. Yusubov, R. K. Babaev, E. A. Akhundov, and E. A. Mamedov.* 48
Optimization of Adsorption Processes in Oil and Gas Industry

METHODS OF ANALYSIS

- V. T. Bugai, E. A. Sharin, A. A. Sautenko, and M. I. Fakhrutdinov.* 52
A New Method of Evaluation of Direct Distillability of Residual Fuels

К. А. Боргес, А. К. Феррейра Батиста, Х. де Соуза Родригес,
М. Хернандес-Терронес, А. Тирони Виейра, М. Фирмино де Оливейра

Laboratory of Renewable Energy and Environment of Pontal (LERMAP, Ituiutaba, MG, Brazil),
Institute of Chemistry (Uberlandia, MG, Brazil),
Department of Chemistry, Faculty of Philosophy, Sciences
and Letters of Ribeirao Preto, Ribeirao Preto (SP, Brazil)

Получение биодизеля из масла пекуи (*Caryocar brasiliensis* Camb)

Переэтерификацией масла мякоти плодов пекуи в присутствии гидроксида калия получены метиловые и этиловые эфиры исследованы их физико-химические характеристики. Плотность, кислотность, вязкость и коксуемость полученного биодизеля соответствуют требованиям стандартов Бразилии ANP. Подтверждена возможность использования пекуи для получения биодизеля.

Ключевые слова: пекуя, *Caryocar brasiliensis* Camb, биодизель, биотопливо.

Биодизель представляет собой биоразлагаемые моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из возобновляемого сырья (растительных масел и животных жиров) путем крекинга, этерификации и переэтерификации. Чаще всего биодизель получают переэтерификацией — взаимодействием масла или жира со спиртом (обычно метанолом или этанолом) в присутствии щелочного или кислотного катализатора. В этом процессе также получают глицерин, используемый в производстве мыла и других косметических средств [1–8]. Биодизель используется в дизелях в чистом виде или в виде смесей с нефтяным дизельным топливом. Так, топливо, содержащее 2% биодизеля, называют B2, чистый биодизель — B100 [9–16].

Кроме экономических и экологических преимуществ биодизеля также важен социальный аспект его производства на малых сельскохозяйственных предприятиях. Технологическая цепочка производства биодизеля может обеспечить население большим количеством рабочих мест, способствуя тем самым социальной интеграции, особенно в регионах, менее привлекательных для других отраслей экономики. Кроме

того, использование возобновляемого топлива снижает объем импорта нефти и дизельного топлива. Нельзя не упомянуть и то, что применение биотоплива сдерживает загрязнение окружающей среды.

В Бразилии произрастают десятки культур, из которых можно получить биодизель: клещевина, пальма, подсолнечник, алепское сорго, бабассу, арахис, ятрофа, соя [8, 11, 12, 15, 17–19]. Пекуя произрастает в регионе Серрадо (Бразилия), в переходных зонах между Амазонскими лесами и каатингой, а также в Амазонских и Атлантических лесах на территории Серрадо. На 1 га могут произрастать от 5 до 43 деревьев.

Пекуя может использоваться для восстановления лесных массивов и получения древесины. Это растение является медоносным и лечебным. Мякоть плодов пекуи используют в пищевых целях, а косточку выбрасывают, хотя благодаря высокому содержанию масла (~60%) из нее можно получать биодизель. Для дерева пекуи характерны длинные корни, которые могут расти горизонтально на маломощных почвах. Это растение может заселять бедные почвы, а также почвы с высоким содержанием оксида алюминия

[2]. Высокая приспособляемость пекуи к песчаным, бедным почвам, недостатку воды и питательных веществ могут сделать ее источником улучшения социальных и экологических условий в регионах с указанными почвами [2]. Несмотря на возможность использования данной культуры в производстве биодизеля, этому направлению посвящено немного работ. Цель данной работы — получение метиловых и этиловых эфиров масла пекуи путем его переэтерификации в щелочной среде и исследование свойств полученного биодизеля для выявления возможности использования пекуи как альтернативного источника топлива.

Приготовление биодизеля

В работе использовали этилацетат, ацетон, соляную и серную кислоты, крахмал, мышьяковистокислый натрий, бикарбонат натрия, этанол, гексан, гидроксид калия, метанол, метилэтилкетон, фенолфталеин (индикатор), диметиловый эфир и йоднокислый натрий. Все реактивы были квалификации «чистый для анализа».

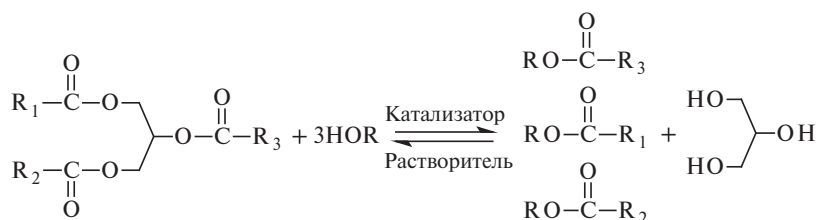
Масло экстрагировали в аппарате Сокслета (объем 205 мл) из высушенных и измельченных плодов пекуи. С целью выбора

Таблица 1

Растворитель	Требуемый объем растворителя, мл	Выход масла, мл/г плодов пекуи
Гексан	34	0,68
Ацетон	27	0,54
Этанол	21	0,42
Метанол	11	0,22

растворителя, обеспечивающего максимальный выход масла, исследовали гексан, ацетон, этанол и метанол. Выход масла при экстракции разными растворителями приведен в табл. 1. Видно, что наиболее эффективным растворителем является гексан. В аппарат Сокслета помещали ~50 г измельченных плодов и проводили экстракцию в течение 6,5 ч. Растворитель из экстрагированного масла удаляли выпариванием, а воду — с помощью высоковакуумного насоса.

Стадия переэтерификации заключалась во взаимодействии безводного низкомолекулярного спирта (метанола или этанола) со смесью триглицеридов масла пекуи в присутствии гидроксида калия:



Предварительно из масла удаляли воду посредством добавления сульфата натрия (около 5 г на 100 мл масла). Сульфат натрия готовили по крайней мере за сутки до проведения эксперимента и хранили в бутылке, закупоренной парафином. В химический стакан емкостью 250 мл аккуратно наливали 100 мл осушенного масла, не переливая соль, осевшую на дне. Стакан закрывали пластиковой пленкой.

Параллельно в стакане емкостью 100 мл готовили раствор 4 г гидроксида калия в 30 мл спирта. После полного растворения гидроксида калия раствор выдерживали 20 мин для образования алкоголята. Осушенное масло помещали в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Затем к маслу добавляли алкогольат и колбу закупоривали во избежание контактирования с атмосферой. Смесью перемешивали в течение 40 мин, после чего переливали в делительную воронку и отстаивали 30 мин для разделения биодизеля и глицерина. Отделенный биодизель промывали 4 раза дистиллированной водой при комнатной температуре с целью удаления следов мыла, побочных продуктов и реагентов, остающихся в водной (нижней) фазе. Промывную воду сливали в отдельный сосуд. Биодизель сушили, добавляя к нему 5 г сульфата натрия.

Определение физико-химических характеристик биодизеля

При определении числа омыления, плотности, кислотного числа, коксуемости, содержания свободного глицерина, стабильности к окислению и вязкости биодизеля проводили по 3 параллельных опыта.

Число омыления. Образец массой 10 г помещали в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавляли 25 мл метилэтилкетона и 25 мл спиртового раствора гидроксида калия с концентрацией 0,5 моль/л. Колбу соединяли с обратным холодильником и систему нагревали в течение 30 мин с помощью электронагревателя. Затем в колбу добавляли

3 капли фенолфталеина и раствор в колбе титровали раствором соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л до исчезновения розовой окраски. Число омыления $\text{Ч}_{\text{ом}}$ вычисляли из уравнения:

$$\text{Ч}_{\text{ом}} = DV_{\text{кон}}/W,$$

где D — разность объема (мл) 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованного при титровании образца, и среднего объема раствора, израсходованного в двух холостых опытах; $V_{\text{кон}}$ — концентрация раствора гидроксида калия, выраженная в мг КОН/мл; W — масса образца, г.

Плотность. Пикнометр сушили и взвешивали. Затем пикнометр наполняли дистиллированной водой, не пропуская внутрь пузырьки воздуха. После выдерживания в течение 15 мин для установления температурного равновесия пикнометр взвешивали. По разности общей массы и массы пустого пикнометра вычисляли объем пикнометра V_p :

$$V_p = D_m/d,$$

где D_m — разность массы пикнометра с водой и массы пустого пикнометра; d — плотность воды.

Описанную процедуру проводили с заполненным биодизелем пикнометром.

Кислотное число. Навеску (около 2 г) биодизеля помещали в колбу Эрленмейера и добавляли 25 мл смеси эфира и спирта в отношении 2:1. Образец биодизеля предварительно нейтрализовывали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л. В колбу добавляли 2 капли фенолфталеина и раствор титровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л до исчезновения розовой окраски. Кислотное число (КЧ) вычисляли из уравнения:

$$\text{КЧ} = 5,61 V_{\text{NaOH}} F/P,$$

где V_{NaOH} — объем раствора гидроксида натрия, израсходован-

ный на титрование; F — фактор раствора гидроксида натрия; P — масса образца биодизеля, г.

Для определения фактора раствора гидроксида натрия проводили реакцию 0,5105 г первичного стандарта фталата калия с 25 мл раствора гидроксида натрия. Для этого стандарт помещали в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл и разбавляли ~50 мл дистиллированной воды. Затем к раствору добавляли 2 капли фенолфталеина. Раствор соли титровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л до изменения цвета от бесцветного до розового. Корректирующий фактор раствора гидроксида натрия вычисляли из уравнения:

$$F = V_{\text{theor}} / V_{\text{spent}}$$

где V_{theor} , V_{spent} — теоретически необходимый и израсходованный объем раствора гидроксида натрия.

Коксуемость. Фарфоровый тигель выдерживали в печи при 775°C не менее 1 ч. Затем печь выключали и охлаждали до комнатной температуры. Тигель помещали в эксикатор на 1 ч и после этого взвешивали. Около 50 г образца наливали в тигель, который помещали в печь с температурой 775°C. После завершения коксования печь выключали. Тигель помещали в эксикатор на 1 ч и затем взвешивали. Коксуемость K образца вычисляли из уравнения:

$$K = (m_k - m_n)100/m_{\text{об}},$$

где m_n , m_k — масса соответственно пустого тигля и тигля с коксом; $m_{\text{об}}$ — масса образца в тигле.

Содержание свободного глицерина. Образец биодизеля массой 3 г помещали в делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляли 20 мл дистиллированной воды, 0,5 мл серной кислоты (кратность разбавления 1:4 по объему). Систему перемешивали и выдерживали до разделения на

две фазы. Нижнюю фазу сливали, помещали в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл и использовали для определения содержания свободного глицерина в образце. Для этого 50 мл йоднокислого натрия с концентрацией 5,5 г/л выдерживали при комнатных условиях 10 мин. Йоднокислый натрий, 4 г бикарбоната натрия и 1,5 г йодида калия добавляли в колбу Эрленмейера с последующим перемешиванием. Полученный раствор титровали раствором мышьяковистокислого натрия с концентрацией 0,1 моль/л до достижения более прозрачного цвета раствора. Затем в колбу добавляли 3 капли раствора крахмала и продолжали титрование до того, как раствор станет прозрачным. Содержание в образце свободного глицерина FG вычисляли из уравнения:

$$FG = (VB - V_1)0,1 T/m,$$

где VB — объем (мл) раствора мышьяковистокислого натрия, израсходованного при титровании в холостом опыте ($VB = 26,2$ мл); V_1 — объем (мл) раствора мышьяковистокислого натрия, израсходованного при титровании образца; T — титр раствора мышьяковистокислого натрия ($T = 2,22$); m — масса (г) образца биодизеля.

Стабильность к окислению определяли с помощью прибора Metrohm 743 Rancimat, в котором образец подвергается быстрому окислению посредством термодеструкции. Продукты деструкции отдуваются воздухом в измерительную ячейку, заполненную дистиллированной водой. Период индукции окисления определяется автоматически по изменению проводимости воды в ячейке.

Вязкость. Образец биодизеля объемом ~40 мл помещали в цилиндр вискозиметра объемом 100 мл. В цилиндр опускали вращающийся стержень так, чтобы объем образца в цилиндре достиг от-

метки 50 мл. Образец не содержал твердых частиц, которые могут повлиять на определение вязкости. Стержень помещали точно в центре цилиндра, так, чтобы он не касался стенок цилиндра. Цифровой вискозиметр показывал значение вязкости в сП.

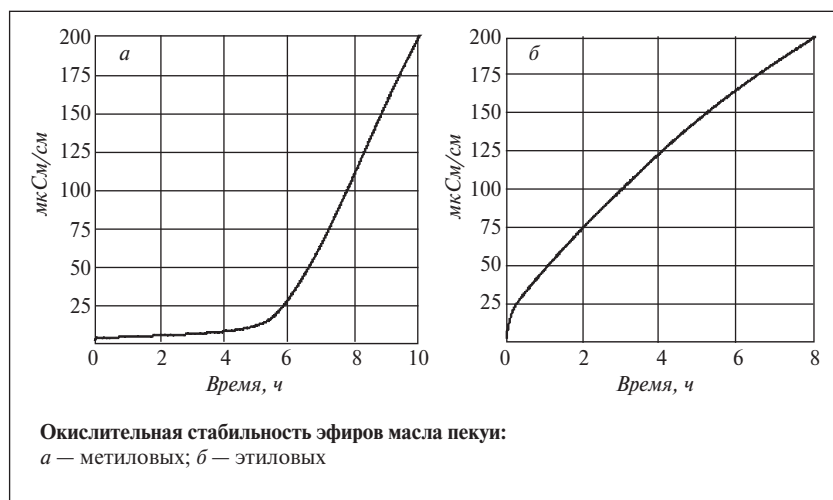
На процесс переэтерификации влияют тип катализатора (кислота или щелочь), мольное отношение спирт : масло, температура, степень чистоты реагирующих веществ, главным образом содержание в них воды и свободных жирных кислот [16]. В данной работе использовали щелочной катализатор, поскольку по некоторым данным [7, 13] он обеспечивает больший выход и селективность и меньшую продолжительность реакции. Более того, использование в качестве катализатора щелочи позволяет избежать коррозии деталей двигателя, которая происходит при наличии в биодизеле следов кислоты [5].

Обычно щелочную переэтерификацию растительных масел проводят при температурах, близких к температуре кипения спирта. Однако некоторые исследователи утверждают [7], что проведения реакции при температуре выше 60°C следует избегать, поскольку высокая температура ускоряет реакцию омыления глицеридов щелочью еще до того, как произойдет образование сложных эфиров. Для того, чтобы биодизель был конкурентоспособным на топливном рынке, необходимо снижение его себестоимости. В работе [14] переэтерификацию с удовлетворительным результатом осуществляли при комнатной температуре. С этой целью использовали безводные спирты, которые брали в избытке, поскольку реакция переэтерификации обратима [9, 13, 16].

Физико-химические характеристики метиловых и этиловых эфиров приведены в табл. 2, в ко-

Таблица 2

Показатели	Эфиры масла пекуи		Норма согласно ANP
	метиловые	этиловые	
Цвет по ASTM, не более	3,5	3,5	—
Плотность при 20°C, кг/м ³	866,3	851,5	875–900
Кислотное число, мг NaOH/г	0,7907	0,7850	Не более 0,8
Число омыления, мг KOH/г	58,52	51,26	—
Вязкость, мПа·с	5	5	—
Содержание свободного глицерина, % мас.	0,0438	0,651	Не более 0,02
Коксуемость, % мас.	0,014	0,006	Не более 0,05
Стабильность к окислению, ч	5,85	—	Не менее 6



торой также представлены требования стандартов Бразилии ANP. Непосредственное использование триглицеридов в качестве топлива не рекомендуется главным образом из-за их высокой вязкости. Метиловые и этиловые эфиры жирных кислот имеют меньшие по сравнению с триглицеридами молекулярную массу и вязкость, что позволяет использовать био-

дизель в существующих двигателях без их модифицирования [4].

Коксуемость топлива, характеризующая его склонность к образованию углерода [6], является важной характеристикой, поскольку коксуемость и образование отложений в инжекторе взаимосвязаны [10]. Коксуемость метиловых и этиловых эфиров масла пекуи ниже требуемой стан-

дартами ANP. Однако исследуемый биодизель не соответствует требованиям ANP (часть 7) по содержанию свободного глицерина и стабильности к окислению. Высокое содержание свободного глицерина может вызвать проблемы при хранении топлива, ввиду чего важна тщательная промывка топлива от глицерина.

На рисунке показана окислительная стабильность метиловых и этиловых эфиров масла пекуи. Окислительная стабильность биодизеля определяется качеством масла, используемого для его получения. В настоящей работе масло пекуи не подвергали обработке, ввиду чего окислительная стабильность продукта неудовлетворительная. Таким образом, для получения биодизеля лучшего качества необходима предварительная подготовка масла.

На основе представленных данных можно заключить, что пекуя является альтернативным сырьем для получения биодизеля, поскольку ее плоды отличаются высоким (около 60%) содержанием масла, а большая часть характеристик полученного биодизеля соответствует требованиям ANP. Проведенная работа указывает на возможность получения масла пекуи в промышленных масштабах, что обеспечит развитие регионов, благоприятных для ее культивации.

The physicochemical characteristics of methylic and ethylic biodiesel produced by transesterification of Pequi (Caryocar brasiliensis Camb) oil in presence of potassium hydroxide were studied. The oil extracted from Pequi comprises 60% of the fruit content. Such characteristics as density, acidity, viscosity, and carbon residue content of the biodiesel met the ANP (Brazil) standards. The feasibility of utilization of Pequi for biodiesel production is demonstrated experimentally.

Key words: Pequi, *Caryocar brasiliensis* Camb, biodiesel, biofuel.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alves C. T., Torres E. A. — <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/45.pdf>.
2. Antunes E. C., Zuppa T. O., Antoniosi Filho N. R. et al. — <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf>.
3. Brandao K. S. R., Maciel A. P., Louzeiro H. C. et al. — www.cpmn.embrapa.br/agrobioenergia/trabalhos/019.pdf.
4. Dantas M. B., Conceicao M. M., Silva F. C. et al. — <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/ObtencaoBiodiesel2.pdf>.
5. Dorado M. P., Ballesteros E., Lopez F. J. et al. — Energy & Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 77.

6. Dorado M. P., Ballesteros E., Arnal J. M. et al. — Ibid. — 2003. — V. 17. — P. 1560.
7. Encinar J. M., Gonzalez J. F., Rodriguez J. J. et al. — Ibid. — 2002. — V. 16. — P. 443.
8. Ferrari R. A., Oliveira V. S., Scabio A. — Quim. Nova. — 2005. — V. 28. — N. 1. — P. 19–23.
9. Freedman B., Butterfield R. O., Pryde E. H. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 1986. — V. 63. — P. 1598.
10. Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L. — Ibid. — 1984. — V. 61. — P. 1638.
11. Georgogianni K. G., Kontominas M. G., Pomonis P. J. et al. — Energy & Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 2110–2115.
12. Wyatt V. T., Haas M. J. — J. American Oil Chem. Soc. — 2009. — V. 86. — P. 1009–1016.
13. Nouredini H., Medikonduru V. — Ibid. — 1997. — V. 74. — P. 419.
14. Serdari A., Euripides L., Stournas S. — Ind. Eng. Chem. Res. — 1999. — V. 38. — P. 3543.
15. Silva C. C., Oliveira A. D., Santos J. C. O. — http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T77.pdf.
16. Shuchardt U., Sercheli R., Vargas M. — J. Braz. Chem. Soc. — 1998. — V. 9. — P. 199.
17. Umer Rashid, Farooq Anwar. — Fuel. — 2008. — V. 87. — N 3. — P. 265–273.
18. Batista A. C. F., Vieira A. T., de Oliveira M. F. et al. — J. Biomed. Biotech. — V. 2011. — Article ID 238474.
19. <http://www.biodiesel.gov.br/faq.html>.

Вниманию специалистов!

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

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

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

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

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

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. В. Журавлев, К. А. Бугай, Г. А. Федотова, Е. А. Чернышева

ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Повышение эффективности работы установки ЭЛОУ-6 в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»

Предложен комплекс мероприятий на установке ЭЛОУ-6 ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез», проведение которого позволило исключить подачу деэмульгатора и осуществить обессоливание и обезвоживание нефти в одну ступень при снижении расхода промывной воды и стабилизации качества нефти на выходе с установки.

Ключевые слова: сырая нефть, полидисперсная эмульсия, электродегидратор, деэмульгатор, промывная и дренажная вода.

Поступающая на электрообессоливающую установку (ЭЛОУ) сырая нефть представляет собой стойкую полидисперсную эмульсию, в которой вода распределена в виде глобул диаметром до 20 мкм, с преобладанием глобул диаметром 4–7 мкм. Содержание пластовой воды в поступающей на НПЗ сырой нефти обычно составляет 0,1–2% об. При низкой концентрации дисперсной фазы (воды) вероятность коалесценции капель пластовой воды под действием электрического поля очень мала. С целью более полного вымывания солей в сырую нефть на ЭЛОУ добавляют пресную воду [1].

Глубина обессоливания нефти на ЭЛОУ в значительной степени определяется эффективностью смешения капель пластовой и промывной воды. Для повышения вероятности коалесценции в настоящее время широко применяются смесительные клапаны и статические смесители, а также инжекторы, регулируемые смесители типа РСНВ, веерные смесители, смесители с форсунками и др. [1]. С проблемой обеспечения эффективного смешения промывной воды и нефти столкнулись и на установке

ЭЛОУ-6 в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез». Установка ЭЛОУ-6 типа 10/6 является двухпоточной и была введена в эксплуатацию в 1967 г. Принципиальная схема одного потока установки ЭЛОУ-6 приведена на **рис. 1**.

На установке для смешения промывной воды и нефти были опробованы статические смесители и смесительные клапаны. В настоящее время для этой цели установлены форсунки. На установке обеспечивалась подготовка обессоленной западно-сибирской нефти до содержания хлоридов не более 3 мг/л и воды не более 0,1% мас. Однако высокая степень обессоливания объяснялась, в большей степе-

ни, высоким качеством сырой нефти и большим количеством ступеней обессоливания (термохимическое отстаивание и два электродегидратора). Параметры технологического режима работы установки в 2009 г. приведены ниже.

Загрузка сырья, м ³ /ч.....	480
Расход деэмульгатора	
ФЛЭК Д003, г/т.....	3
Расход воды, м ³ /ч	
перед Д-1	8
перед Э-1	8
перед Э-2	7
общий, % об. на нефть	4,8
Температура нагрева, °С	
нефти	75
воды	65

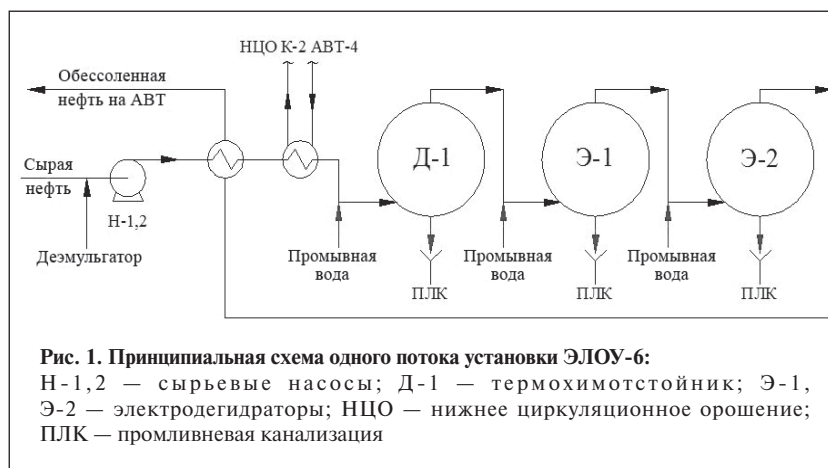


Таблица 1

Показатели	Нефть сырая	Обессоленная нефть		
		после Д-1	после Э-1	на выходе с установки
Содержание воды*, % мас.	0,02	0,04	0,03	0,02
Содержание хлористых солей ^{2*} , мг/л	12,9	10,3	5,0	3,2 (максимальное — 5,3, минимальное — 1,7)

* Здесь и далее в соответствии с ГОСТ 2477–65.

^{2*} Здесь и далее в соответствии с ГОСТ 21534–76

Результаты аналитического контроля в 2009 г. (обследование с 15 по 28 декабря) приведены в табл. 1. Исключение ступени термохимического отстаивания (ТХО), снижение расхода деэмульгатора или промывной воды приводило к систематическому увеличению содержания хлористых солей в обессоленной нефти выше 3 мг/дм³. Таким образом, учитывая высокую степень обезвоживания после каждой ступени, именно неудовлетворительное смешение промывной воды с нефтью являлось лимитирующим фактором повышения эффективности работы установки в целом.

Недостатком смесительных устройств (смесительных клапанов и статических смесителей), используемых во всем мире, является перепад давления, создаваемый ими в потоке нефти. В зависимости от типа нефти, оптимальный перепад давления находится в пределах 0,3–1,5 кгс/см². При отсутствии гидравлических ограничений технологической схемы, а также при использовании горизонтальных электродегидраторов с высоким расчетным давлением, такой перепад давления не создает каких-либо препятствий. Однако в случае блока ЭЛОУ с шаровыми электродегидраторами, разрешенное давление для которых не превышает 7,5 кгс/см², монтаж подобных смесителей может привести к снижению производительности установки. Опытным путем было установлено, что для компенсации увеличения давления в электродегидраторе на 0,1 кгс/см² (при максимальной

загрузке рабочее давление приближается к разрешенному) требуется снижение загрузки потока ЭЛОУ-6 на 10 м³/ч.

Альтернативным решением, обеспечивающим эффективное смешение промывной воды с пластовой, является подача промывной воды перед сырьевым насосом [2]. Это позволяет избежать увеличения гидравлического сопротивления потока нефти, однако может привести к образованию стойкой эмульсии ввиду сильного диспергирования капель, увеличению скорости коррозии теплообменного оборудования вследствие гидролиза хлористых солей, увеличению количества отложений в системе теплообмена.

Последние два фактора могут иметь место при температурах обессоливания более 120°C (интенсификация гидролиза хлористых солей), низкой скорости потока в теплообменных аппаратах и наличии застойных зон. Следует отметить, что некоторые зарубежные производители деэмульгаторов и электродегидраторов рекомендуют подавать до 1% промывной воды перед блоком теплообменников, объясняя это уменьшением количества отложений в системе теплообмена.

Учитывая низкую объемную скорость в шаровых электродегидраторах (0,8–0,9 м³/(м³·ч)), невысокую температуру процесса (70–80°C), а также выполненную в 2007 г. модернизацию внутренних устройств и системы электропитания по проекту НПФ «ЭИТЕК» (в каждом шаровом электродегидраторе были смон-

тированы две пары электродов, перекрывающих все сечение; источники питания были заменены экономичными ИПМ-25/15), в 2010 г. был проведен опытно-промышленный пробег с подачей промывной воды в приемную линию сырьевого насоса. Пробег проводили в три этапа, продолжительность каждого из них составила 1 неделю:

1-й этап — отключение ступени ТХО;

2-й этап — исключение подачи деэмульгатора при отключенной ступени ТХО;

3-й этап — отключение электродегидратора Э-2 при исключении ступени ТХО и подачи деэмульгатора.

Количество промывной воды G_B (% об. на нефть), добавляемой в приемную линию сырьевого насоса, определяли по формуле [2]:

$$G_B = \frac{k(B_K C_H - B_H C_K)100}{100C_K - kB_K C_B},$$

где k — коэффициент, выражающий степень отклонения от теоретических условий разбавления соленой воды пресной ($k = 0,8–0,95$); B_H , B_K — начальное и конечное содержание воды в нефти, % об.; C_H , C_K — начальное и конечное содержание солей в нефти, мг/л; C_B — содержание солей в промывной воде, мг/л.

Принимая наибольшую степень отклонения от теоретических условий разбавления соленой воды пресной ($k = 0,95$), неизменное начальное и конечное содержание воды в нефти $B_H = B_K = 0,086\%$ об. (0,1% мас.), снижение содержания солей в нефти с 20 до 1 мг/л и содержание солей в промывной воде 40 мг/л, вычисляли требуемый расход промывной воды: $G_B = 1,6\%$ об. на нефть. При более эффективном смешении ($k = 0,8$), расход промывной воды снижается до 1,33% об. на нефть.

Таким образом, исходя из вероятности менее эффективного

Таблица 2

Этап пробега	Загрузка сырья, м³/ч	Расход деэмульгатора ФЛЭК Д003, г/т	Расход промывной воды			
			перед Н-1, м³/ч	перед Э-1, м³/ч	перед Э-2, м³/ч	общий, % об. на нефть
1	513	3	9,0	0	5,0	2,7
2	509	0	8,5	0	5,0	2,7
3	500	0	8,0	0	0	1,6

Примечание. Температура нагрева нефти во всех случаях составляла 70°C, воды — 60°C.

Таблица 3

Показатели	Нефть сырая	Обессоленная нефть	
		после Э-1	на выходе с установки
1-й этап			
Содержание воды, % мас.	0,06	0,03	0,04
Содержание хлористых солей, мг/л	21,4	1,5 (1,1/1,9)	1,17 (0,4/1,9)
2-й этап			
Содержание воды, % мас.	0,06	0,1	0,05
Содержание хлористых солей, мг/л	12,2	1,8 (1,3/2,3)	0,93 (0,7/1,2)
3-й этап			
Содержание воды, % мас.	0,06	0,015	0,01
Содержание хлористых солей, мг/л	7,4	0,97 (0,5/1,4)	0,67 (0,3/1,0)
Примечание. Плотность нефти на 1-м этапе составляла 864 кг/м³, на 2-м и 3-м этапах — 863 кг/м³.			
В скобках указаны минимальные и максимальные значения.			

смешения, расход воды в приемную линию сырьевого насоса в течение пробега поддерживали в диапазоне 1,6–1,8% об. на нефть. Параметры технологического режима установки в период пробега отражены в табл. 2, усредненные результаты анализов нефти — в табл. 3, промывной и дренажной воды — в табл. 4. В табл. 5 показано

распределение промывной воды по ступеням и степень обессоливания нефти после каждой ступени.

В результате опытно-промышленного пробега была показана возможность исключения подачи деэмульгатора в систему. По видимому, это связано в том числе с использованием на промыслах нефтерастворимых

деэмульгаторов, которые продолжают «работать» и на нефтеперерабатывающем предприятии. На наш взгляд, в результате интенсивного соударения капель промывной воды с каплями пластовой воды на лопатках центробежного насоса перед ЭЛОУ происходит разрушение адсорбционного слоя на поверхности капель. Расход промывной воды был уменьшен с 5 до 2% об. на нефть. Подтверждена возможность обессоливания нефти в одну ступень. Были отключены ступень ТХО и электрочасти электродегидрататора 2-ой ступени (4 высоковольтных источника питания мощностью 22,5 кВт каждый). Кроме того, было стабилизировано качество нефти на выходе с ЭЛОУ-6.

В течение года после начала эксплуатации установки по предложенной схеме были получены удовлетворительные результаты обессоливания и обезвоживания. Из 362 выполненных анализов обессоленной нефти зафиксировано только одно превышение содержания солей — 3,2 мг/л и одно превышение содержания воды — 0,12% мас. Распределение содержания хлористых солей в сырой и обессоленной нефти за период с 1 июля 2010 г. до 1 июля 2011 г. приведено на рис. 2 (а и б), а воды — на рис. 3.

Таблица 4

Этап пробега	Промывная вода			Дренажная вода Э-1			Дренажная вода Э-2			Дренажная вода с 1-го потока ЭЛОУ-6
	рН	содержание, мг/л		рН	содержание, мг/л		рН	содержание, мг/л		содержание нефтепродуктов, мг/л
		ионов хлора	нефтепродуктов		ионов хлора	нефтепродуктов		ионов хлора	нефтепродуктов	
1	7,8	39,2	20,5	8,0	527,6	16,9	7,7	172,2	13,3	15,6
2	7,6	39,4	34,9	7,7	554,1	18,9	7,6	83,0	34,4	30,5
3	7,7	34,8	34,6	7,7	611,3	66,6	—	—	—	66,6

Таблица 5

Этап пробега	Перед Э-1 (Н-1)		Перед Э-2	
	расход воды на ступень, % об. на нефть	степень обессоливания нефти, %	расход воды на ступень, % об. на нефть	степень обессоливания нефти, %
1	1,75	92,99	1,0	22
2	1,75	91,23	1,0	13,08
3	1,6	86,9	—	—

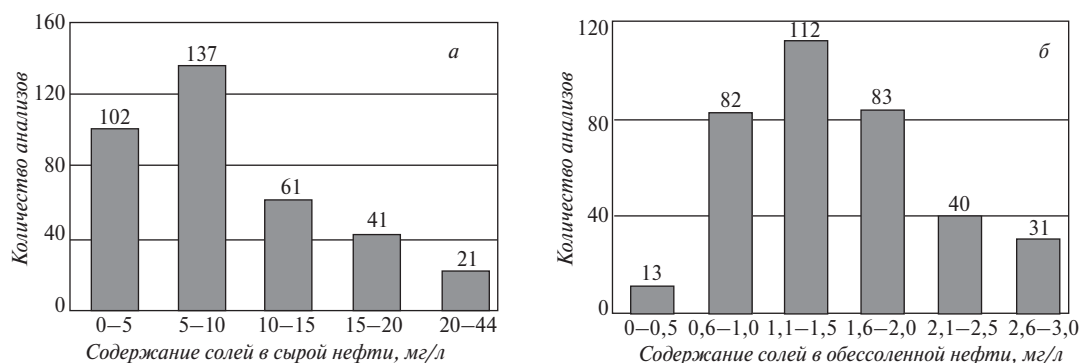


Рис. 2. Распределение содержания хлористых солей в сырой (а) и обессоленной (б) нефти

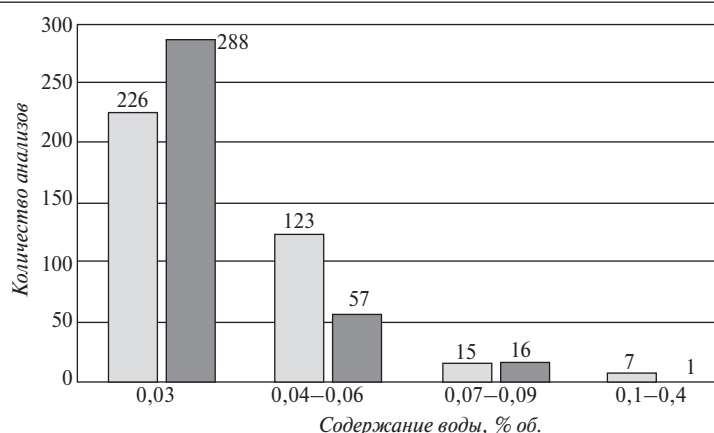


Рис. 3. Распределение содержания воды в сырой (□) обессоленной (■) нефти

Для оценки технического состояния трубного пространства теплообменных аппаратов, используемых для нагрева сырой нефти, в период капитального ремонта ЭЛОУ-6 в июле 2011 г. был проведен внутренний осмотр. Удовлетворительные результаты осмотра (следов коррозии и отложений не обнаружено) позволяют сделать заключение о возможности дальнейшей эксплуатации схемы подачи промывной воды в приемную линию сырьевых насосов ЭЛОУ-6.

A series of steps taken at LUKOIL—Perm Oil and Organic Synthesis Ltd. (ООО LUKOIL—Permnefteorgsintez) plant ELOU-6 (crude desalter unit) made it possible to dispense with demulsifier feeding and to desalt and dehydrate crude oil in a single step with reduced wash water consumption and steady oil quality at the plant outlet.

Key words: crude oil, polydisperse emulsion, electrodehydrator, wash and drainage water.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опыт совершенствования процесса подготовки нефтей к переработке на электрообессоливающих установках в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»: Сборник научных трудов ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» и ООО НИФ «ИНЖЕНЕР-СЕРВИС ВНИИ НП» (1990–2004 гг.) / Под ред. В. Е. Сомова, Ф. М. Хуторянского. — Кириши—Москва, 2005. — 200 с.
2. Гуреев А. А., Абызгильдин А. Ю., Капустин В. М. и др. Разделение водонефтяных эмульсий. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2002. — 93 стр.

Вниманию специалистов!

А. А. Гайле, В. Е. Сомов

ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

В учебном пособии изложены теоретические основы и технология физико-химических и химических процессов разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа.

Книга адресована студентам очной и заочной форм обучения, магистрантам, аспирантам химико-технологических и нефтяных вузов, интересна преподавателям, специалистам нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

СПб.: Химиздат, 2012. — 376 с.

В. А. Курицын, Д. В. Арапов, Р. Л. Горильченко

ЗАО «НПП Центравтоматика»,
Воронежская государственная технологическая академия

Оптимизация процесса охлаждения циркуляционной воды в градирнях с искусственной тягой

Приведена математическая модель процесса охлаждения оборотной воды в блоке градирен с принудительной тягой. Решена задача оптимизации данного процесса. Разработанный пакет программ позволяет рассчитать оптимальный расход воды в каждую градирню и оптимальное число оборотов каждого вентилятора. Предложенная математическая модель положена в основу типовой автоматизированной системы управления процессом охлаждения циркуляционной воды.

Ключевые слова: градирня, математическая модель, автоматизированные системы управления технологическими процессами.

На нефте- и газоперерабатывающих и нефтехимических предприятиях затраты электрической энергии на охлаждение циркуляционной воды достигают 15% от ее суммарного потребления. В условиях высоких тарифов на электроэнергию становится актуальной задача минимизации этих затрат при охлаждении оборотной воды в блоке градирен с искусственной тягой.

Типовой водоблок для охлаждения оборотной воды включает насосное отделение и блок градирен с принудительной тягой, в которых осуществляется теплообмен между водой и воздухом. Суммарный расход оборотной воды, циркулирующей от водоблока к потребителям, поддерживается постоянным. Подпитка осуществляется в зависимости от уровня воды в чаше градирни. Горячая вода разбрызгивается вверх башни и через насадку стекает в бассейн. Современная насадка собирается из пластиковых трубчатых модулей. Противотоком (или перекрестным током для насадок в виде балок, реек, рамок) движется атмосферный воздух, всасываемый (или нагнетаемый) вентиляторным блоком. Процесс теплообмена складывается из передачи теплоты испарения небольших порций воды (~80% тепла) и передачи тепла благодаря разности температур воды и воздуха (~20% тепла) [1].

Передача тепла воздуху, циркулирующему в охладительной башне, зависит от его температуры и концентрации в нем влаги. Показателем содержания влаги может служить температура воздуха, определяемая по мокрому термометру, при которой скорость теплоотдачи конвекцией к поверхности воды равна скорости массоотдачи от ее поверхности. Значение этой температуры является предельным, до которого теоретически можно охладить воду.

Фактически температура холодной воды всегда выше температуры атмосферного воздуха по мокрому термометру из-за невозможности осуществления полного контактирования воды и воздуха. Степень приближения к температуре мокрого термометра зависит от конструкции градирни. При этом большее значение имеют время контактирования воды с воздухом, степень разбрызгивания, площадь орошаемой поверхности.

Работа башенного охладителя заданной конструкции определяется отношением массовых потоков воды и воздуха. Расход воздуха через градирню зависит от скорости вращения вентилятора, которая регулируется либо вручную — переключателем скорости на гидромуфте, либо автоматически посредством частотного преобразования электропитания привода. Существенное влияние на работу градирни оказывают скорость и направление ветра, отложение льда в зимнее время на входных окнах и т. д.

Со временем поверхности орошения башен покрываются илистыми отложениями, и общие коэффициенты теплоотдачи от воды к воздуху в охладителях становятся неодинаковыми даже при их идентичной конструкции. В этой связи возникает задача оптимального распределения заданной нагрузки по горячей воде между градирнями.

Управляющими воздействиями в водоблоке являются расходы в башни горячей воды и скорости вращения валов вентиляторов. Контролируемые возмущения — температура, влажность, барометрическое давление атмосферного воздуха, температура и давление горячей воды. Неконтролируемые возмущения — изменение общих коэффициентов теплоотдачи градирен, скорости и направления ветра, отложение льда.

Ниже приведена математическая модель процесса охлаждения воды, циркулирующей в противоточной градирне с искусственной тягой.

$$\int_{t_x}^{t_s} \frac{dt}{h_s' - h_g'} = a_1 m^{0,25} + a_2 m^{0,5} + a_3 m^{0,75} + a_4 M_w; \quad (1)$$

$$\frac{df_g}{dt} = m \frac{(f_s' - f_g)}{(h_s' - h_g')(1 - h_s')}. \quad (2)$$

Начальные условия $f_s' = f_s^H$, $h_s' = h_s(t_x)$, $h_g' = h_s^K$ при $t = t_x$.

$$m = \frac{(h_s^K - h_s^H)}{4,1868(t_s - t_x)}, \quad (3)$$

где h_g' , h_s' — энтальпии (кДж/кг) воздушного потока и насыщенного воздуха при температуре t воды; h_s^H , h_s^K — энтальпии (кДж/кг) воздушного потока при температуре мокрого термометра на входе (индекс «H») и выходе (индекс «K») из насадки градирни; величины h_s^H , h_s^K рассчитывают аналогично h_s' ; m — массовое отношение воды к воздуху; f_s' , f_g — масса влаги в единице массы влажного воздуха, соответственно на поверхности раздела фаз и вблизи нее; $a_1 \dots a_4$ — регрессионные коэффициенты; t_s , t_x — температуры (°C) соответственно горячей воды и холодного воздуха; 4,1868 — удельная теплоемкость воды, кДж/(кг·град.).

$$f_s' = \frac{0,6221P_s'}{P - 0,3779P_s'};$$

$$h_s' = \left(1,01 + \frac{1,20065P_s'}{P - P_s'}\right)t + \frac{1550,0575P_s'}{P - P_s'};$$

$$h_g' = h_s^H + \frac{(t - t_x)}{t_s - t_x}(h_s^K - h_s^H);$$

$$P_s' = b_1 + b_2\theta^2 + b_3\theta^3 + b_4\theta^4 + b_5\theta^5 + b_6\theta^6 + b_7\theta^7 + b_8\theta^{0,5}, \quad (4)$$

где $\theta = 0,001(t + 273,15)$; P — барометрическое давление (Н/м²) атмосферного воздуха; P_s' , P_s^H , P_s^K — давление (Н/м²) насыщенного пара соответственно при температуре t воды и температурах (°C) мокрого термометра воздуха на входе t_s^H и выходе t_s^K из насадки; значения P_s^H , P_s^K вычисляются аналогично P_s' с заменой t на соответствующую температуру; $b_1 \dots b_8$ — регрессионные коэффициенты.

$$M_w = Q_w \rho_w' / 3600;$$

$$M_n = \frac{M_w}{m} \left(1 + \frac{f_g^K}{1 - f_g^K}\right);$$

$$\rho_w' = 1000,26 - 0,561365E - 2t_r^2 + 0,9513E - 5t_r^3 + 0,132264E - 6t_r^4 - 0,862179E - 9t_r^5 + 0,044205P_r - 5,060804P_r t_r^{-4} - 3,353914t_r^{-2}, \quad (5)$$

где Q_w , M_w — соответственно объемный (м³/ч) и массовый (кг/с) расход горячей воды в градирню; ρ_w' — плотность горячей воды при ее давлении P_r (кгс/см²) и температуре t_r (°C); M_n — количество испарившейся воды, кг/с; f_g^K — масса влаги в единице массы влажного воздуха на выходе из насадки.

$$N = k_1 \left(\frac{M_w}{m}\right)^3 + k_2 \frac{M_w}{m}; \quad (6)$$

$$N_{np} = N / n^3;$$

$$g\rho_w dx + \mu_w \frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} dx = 0, \quad (7)$$

где N — активная электрическая мощность (кВт), потребляемая электроприводом вентилятора; N_{np} — приведенная к скорости вращения активная электрическая мощность, кВт/с; n — скорость вращения вала вентилятора, с⁻¹; μ_w , ρ_w — соответственно вязкость (Па·с) и плотность (кг/м³) водной пленки; δ — толщина водной пленки, м.

Граничные условия

$$w_y = 0 \text{ при } x = 0; \quad \frac{\partial w_y}{\partial x} = -\frac{\tau_\phi}{\mu_w} \text{ при } x = \delta,$$

где τ_ϕ — напряжение трения на границе раздела фаз, определяемое по потере давления воздуха ΔP в трубке диаметром $(d - 2\delta)$ и длиной l :

$$t_\phi = (d - 2\delta)\Delta P / 4l, \text{ Н/м}^2.$$

Модель позволяет связать процессы тепло- и массообмена, происходящие в насадке градирни, с потреблением блоком вентиляторов электрической энергии. Она справедлива при следующих допущениях:

- температура воздуха на границе раздела фаз равна локальной среднемассовой температуре воды;
- воздух на поверхности раздела фаз является насыщенным;
- локальный тепловой поток от воды к воздуху по нормали к поверхности раздела зависит от разности энтальпий воздуха и воды на поверхности раздела и среднемассовой энтальпии;
- вода и воздух распределяются равномерно по горизонтальной плоскости сечения насадки.

Зависимость (1) является модифицированным уравнением Меркеля [1]. Она связывает параметры, характеризующие заданные требования к охлаждению, с характеристиками теплопередачи в насадке. Левая часть (1) рассчитывается без данных о характеристике насадки, а правая, зависящая от характери-

стик насадки, определяется [2, 3] экспериментально по данным о расходе воды и отношении массовых расходов воды и воздуха.

Уравнение (2) отражает изменение влажности воздуха при прохождении его через насадку и выводится из материального баланса по воде. Выражение (3) получено из баланса энтальпий воздуха и воды.

Регрессионные коэффициенты в формулах (4) и (5) рассчитаны методом наименьших квадратов при обработке табличных данных [1, 4] о давлении насыщенного пара и плотности воды.

Зависимость (6) получена из известной [5] формулы для расчета электрической мощности, потребляемой вентилятором

$$N = \frac{Q_{\Gamma} (\Delta P_{\text{ск}} + \Delta P_{\text{тр}} + \Delta P_{\text{мс}} + \Delta P_{\text{под}} + \Delta P_{\text{доп}})}{1000\eta} = \frac{Q_{\Gamma} \Delta P_{\text{с}}}{1000\eta}, \text{ кВт} \quad (8)$$

путем выражения объемного расхода Q_{Γ} влажного воздуха и гидравлического сопротивления градири $\Delta P_{\text{с}}$ через отношение M_w/m и проведения некоторых упрощений.

Дифференциальное уравнение гидродинамического равновесия (7) выведено из уравнения Навье—Стокса. Пленка находится под действием сил тяжести, вязкости воды и сопротивления встречного потока воздуха (см. рисунок). Дважды интегрируя (7), получим

$$\frac{dw_y}{dx} = -\frac{\rho_w g}{\mu_w} x + C_1; \quad w_y = -\frac{\rho_w g}{2\mu_w} x^2 + C_1 x + C_2.$$

С учетом констант C_1 и C_2 , вычисляемых из граничных условий, окончательное выражение для скорости пленки имеет вид (индекс «у» опущен)

$$w = \frac{\rho_w g \delta^2}{\mu_w} \left(\frac{x}{\delta} - \frac{x^2}{2\delta^2} - \frac{\tau_{\phi}}{\rho_w g \delta} \cdot \frac{x}{\delta} \right).$$

При $x = \delta$ скорость воды на поверхности раздела фаз равна

$$w_{\phi} = \frac{\rho_w g \delta^2}{\mu_w} \left(0,5 - \frac{\tau_{\phi}}{\rho_w g \delta} \right).$$

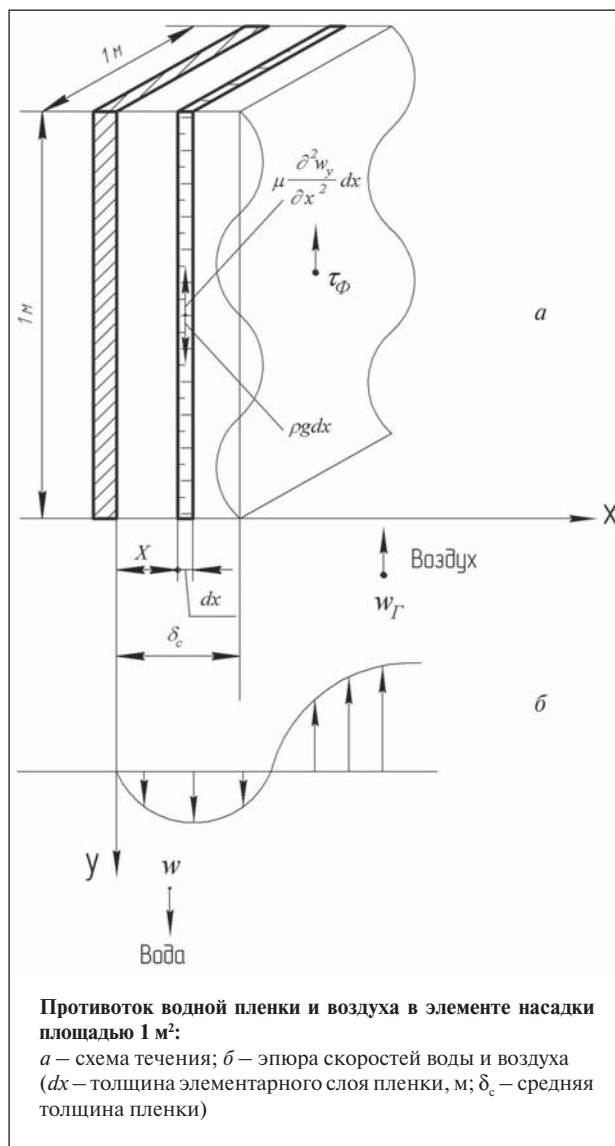
Средняя скорость течения водяной пленки

$$w_c = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} w dx = \frac{\rho_w g \delta^2}{\mu_w} \left(\frac{1}{3} - \frac{\tau_{\phi}}{2\rho_w g \delta} \right).$$

Линейная плотность L орошения насадки градири выражается следующим образом

$$L = \delta w_c = \frac{\rho_w g \delta^3}{\mu_w} \left(\frac{1}{3} - \frac{\tau_{\phi}}{2\rho_w g \delta} \right) = \frac{Q_w}{3600 K \pi d},$$

где K — количество трубок в насадке (для градири с современной трубчатой насадкой из пластика).



Потеря давления ΔP воздуха в насадке определяется по уравнению Дарси—Вейсбаха

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{(d - 2\delta)} \frac{w_{\Gamma}^2}{2} \rho_{\Gamma},$$

где w_{Γ} и ρ_{Γ} — соответственно скорость и плотность влажного воздуха; λ — коэффициент сопротивления.

По данным многочисленных экспериментов [6] для потока газа, проходящего внутри трубы навстречу жидкой пленке, коэффициент сопротивления λ равен

$$\lambda = 358\varphi^{-2} + 0,205\varphi^{-0,5},$$

$$\text{где } \varphi = 4,76 \frac{\text{Re}_{\Gamma}}{\text{Re}_w^{0,6}} \left(\frac{\rho_w}{\rho_{\Gamma}} \right)^{0,4} \left(\frac{\mu_{\Gamma}}{\mu_w} \right)^{0,65} \left(\frac{2\delta}{d} \right)^{0,5};$$

$$\text{Re}_\Gamma = \frac{w_\Gamma \rho_\Gamma (d - 2\delta)}{\mu_\Gamma};$$

$$\text{Re}_w = \frac{4L\rho_w}{\mu_w}.$$

По мере увеличения плотности орошения L и числа Рейнольдса до $\text{Re}_w > 20$ течение водной пленки переходит от ламинарного к волновому, верхний предел которого $\text{Re}_w = 1600$. Теоретический анализ волнового движения в предположении синусоидальной формы волн позволяет получить следующее значение толщины пленки δ_c воды

$$\delta_c = \left(\frac{2,4\mu_w L}{\rho_w g} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,7871E - 2 \left(\frac{\mu_w Q_w}{\rho_w Kd} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Это выражение действительно как при отсутствии, так и при наличии встречного потока газа при условии $w_\Gamma \leq 0,9w_{\text{инв}}$, где $w_{\text{инв}}$ — скорость инверсии, при которой течение пленки прекращается.

Скорость движения воздуха w_Γ на выходе из насадки вычисляется из условия неразрывности воздушного потока

$$w_\Gamma = \frac{M_w / m}{\rho_\Gamma (r - \delta)^2 0,785K},$$

где r — радиус трубки, м.

Предельное значение w_Γ^{max} скорости движения воздуха, при которой унос поверхностного слоя водной пленки происходить не будет, определяется из условия равенства нулю поверхностной скорости воды. Тогда из скорости пленки w_ϕ на границе раздела фаз следует

$$\tau_\phi = \frac{(d - 2\delta)}{4l} \Delta P = \frac{(d - 2\delta)}{4l} \lambda \frac{(w_\Gamma^{\text{max}})^2}{2(d - 2\delta)} \rho_\Gamma = 0,5\rho_w g \delta,$$

откуда $w_\Gamma^{\text{max}} = 2 \sqrt{\frac{\rho_w g \delta}{\lambda \rho_\Gamma}}.$

В этой формуле неизвестными величинами являются ρ_Γ , ρ_w и $\lambda = \lambda(\rho_\Gamma, \rho_w, \mu_\Gamma, \mu_w)$. Определим их.

Плотность насыщенного воздуха ρ_Γ , оказывающего сопротивление пленке, рассчитывается по известной [5] формуле

$$\rho_\Gamma = \frac{0,464643\Pi}{T} \left(1 - \frac{0,3779P_s'}{\Pi} \right),$$

где T — абсолютная температура воды, К.

Плотность водной пленки, зависящая только от температуры воды, определяется по регрессионной зависимости

$$\begin{aligned} \rho_w = & 999,67857 + 2,107909\Delta t^{0,5} - 63,390571\Delta t^2 + \\ & + 10,252834\Delta t^3 + 57,784271\Delta t^4 - 98,426804\Delta t^5 + \\ & + 68,988563\Delta t^6 - 18,653167\Delta t^7, \end{aligned}$$

где $\Delta t = 0,01t$. Это выражение применимо в диапазоне температур $4^\circ\text{C} \leq t \leq 90^\circ\text{C}$. Погрешность — не сколько г/м³.

Вязкость воды [1] при атмосферном давлении равна

$$\mu_w = 0,1(2,1482((t - 8,435) + \sqrt{8078,4 + (t - 8,435)^2}) - 120)^{-1}, \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Вязкость чистого газа согласно теории Чэпмена и Энскога [7] равна

$$\mu = 26,69 \frac{\sqrt{M_m T}}{\partial^2 \Omega_v} \cdot 10^{-5}, \text{ Па}\cdot\text{с},$$

где M_m — молекулярная масса; ∂ — радиус сферы, Å; Ω_v — интеграл столкновений.

Для сухого воздуха (неполярный газ)

$$\Omega_v = \Omega'_v = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,7732T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)},$$

где $T^* = T/78,6$; $\partial = 3,711 \text{ Å}$.

Для водяного пара (полярный газ)

$$\Omega_v = \Omega'_v + \frac{0,2\Delta^2}{T^*},$$

где Ω'_v рассчитывается при $T^* = T/775$; $\partial = 2,52 \text{ Å}$; $\Delta = 1$.

Вязкость смеси воздуха и водяного пара может быть определена с помощью аппроксимации Вильке

$$\begin{aligned} \mu_\Gamma &= \frac{y_B \mu_B}{y_B + y_w \Phi_{Bw}} + \frac{y_w \mu_w}{y_w + y_B \Phi_{wB}}; \\ \Phi_{Bw} &= \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_B}{\mu_w} \right)^{0,5} \left(\frac{M_{Mw}}{M_{MB}} \right)^{0,25} \right]}{\left(8 \left(1 + \frac{M_{MB}}{M_{Mw}} \right) \right)^{0,5}}; \quad \Phi_{wB} = \Phi_{Bw} \frac{\mu_w M_{MB}}{\mu_B M_{Mw}}, \end{aligned}$$

где y_B и y_w — мольные доли сухого воздуха и водяного пара в насыщенном воздухе.

$$y_B = \frac{1/M_{MB}}{d/M_{Mw} + 1/M_{MB}}; \quad y_w = \frac{d/M_{Mw}}{d/M_{Mw} + 1/M_{MB}},$$

где $d = 0,6221 \frac{P_s'}{\Pi - P_s'}.$

Для заданного расхода воды в градирню M_w^* условие отсутствия уноса воды с воздухом будет иметь вид

$$m^{\text{max}} = \frac{w_\Gamma^{\text{max}} \rho_\Gamma (r - \delta)^2 0,785K}{M_w^*}.$$

Интегрирование левой части (1) выполнено по формуле Симпсона с шагом интегрирования 0,1 град. Для решения (2) использован разностный

метод Рунге—Кутта 4-го порядка точности. Расчет скорости $w_r^{\max}$ реализован способом простой итерации [8].

Правые стороны (1) и (6) представляют собой линейные регрессии относительно $a_{1...4}$, $k_{1,2}$, поэтому текущие значения этих коэффициентов могут быть оценены в автоматизированной системе управления технологическим процессом (АСУТП) методом адаптивной идентификации. При использовании одношагового алгоритма [9, 10] формулы для оценивания $k_{1,2}$ следующие

$$k_{1i} = k_{1i-1} + A_i \left(\frac{M_{wi}}{m_i} \right)^3;$$

$$k_{2i} = k_{2i-1} + A_i \frac{M_{wi}}{m_i},$$

$$\text{где } A_i = \frac{N_i + N_p}{\left(\frac{M_{wi}}{m_i}\right)^6 + \left(\frac{M_{wi}}{m_i}\right)^2};$$

i — номер текущего шага измерения в АСУТП; N_i, M_{wi} — измеренные на i -м шаге значения соответственно активной электрической мощности и расхода воды; m_i — рассчитанное на i -м шаге отношение вода : воздух; N_p — значение активной мощности, рассчитанное по выражению

$$N_p = k_{1i-1} \left(\frac{M_{wi}}{m_i} \right)^3 + k_{2i-1} \frac{M_{wi}}{m_i}.$$

Коэффициенты $a_{1,4}$ оценивают аналогично.

Начальные значения параметров $k_{1,2}$ рассчитывают исходя из формулы (8) и паспортных характеристик вентилятора, а коэффициенты $a_{1...4}$ определяют путем обработки литературных данных [2, 3].

В качестве критерия оптимизации процесса охлаждения циркуляционной воды в блоке гради-рен с искусственной тягой принимаем суммарное значение активной электрической мощности $N_{об}$, потребляемой электроприводами вентиляторов всех гради-рен водоблока

$$\sum_{j=1}^J \left[k_{1j} \left(\frac{M_{wj}}{m_j} \right)^3 + k_{2j} \frac{M_{wj}}{m_j} \right] = N_{06}, \quad (9)$$

где j — номер градири в водоблоке; J — количество градириен.

На критерий накладываются ограничения – равенства на суммарный расход воды

$$\sum_{j=1}^J M_{wj} = M_{o6} \quad (10)$$

и на охлаждающие характеристики башен

$$\left\{ \begin{aligned} \int_{t_{x1}}^{t_{r1}} \frac{dt_1}{h'_{s1} - h'_{g1}} &= a_{11}m_1^{0,25} + a_{21}m_1^{0,5} + a_{31}m_1^{0,75} + a_{41}M_{w1}; \\ &\dots\dots\dots \\ \int_{t_{xJ}}^{t_{rJ}} \frac{dt_J}{h'_{sJ} - h'_{gJ}} &= a_{1J}m_J^{0,25} + a_{2J}m_J^{0,5} + a_{3J}m_J^{0,75} + a_{4J}M_{wJ}. \end{aligned} \right. \quad (11)$$

Конструктивное исполнение охладителей выражается ограничением на расход воды в j -ю градирню

$$M_{w_i} \leq M^{\max}. \quad (12)$$

Условие отсутствия уноса воздухом воды

$$m_j \leq m^{\max} = \frac{w_{\Gamma}^{\max} \rho_{\Gamma} (r - \delta)^2 0,785 K}{M_{wi}}. \quad (13)$$

Задача оптимизации заключается в поиске таких значений M_{wj} и m_j , которые обеспечивают минимум критерия (9) при условии охлаждения заданного количества воды $M_{об}$ (10) до требуемой температуры $t_{sj} = t_x^*$, определяемой равенствами (11), и выполнения ограничений (12) и (13). После преобразования условий (10)–(13) с помощью метода штрафных функций [11] в функцию штрафа $\Pi(m_{1..j}, M_{w1..j})$ и объединения ее с критерием (9) безусловная задача оптимизации запишется следующим образом

$$\sum_{j=1}^J \left[k_{1,j} \left(\frac{M_{wj}}{m_j} \right)^3 + k_{2,j} \frac{M_{wj}}{m_j} \right] + \text{III}(m_{1..J}, M_{w1..J}) \rightarrow \min_{m_{1..J}, M_{w1..J}}. \quad (14)$$

Решение (14) реализовано методом конфигураций Хука—Дживса [12]. Результатом являются оптимальные значения расхода M_{wj}^* воды и соотношения вода : воздух m_j^* в каждой j -й градирне.

Оптимальная величина мощности, потребляемая приводом вентилятора, равна

$$N_j^* = k_{1j} \left(\frac{M_{wj}^*}{m_i^*} \right)^3 + k_{2j} \frac{M_{wj}^*}{m_i^*}.$$

Этой мощности соответствует оптимальное число оборотов вентилятора n_i^*

$$n_j^* = \left(\frac{N_j^*}{N_{mpi}} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где N_{npj} — измеренное значение активной электрической мощности, приведенное к скорости вращения вала вентилятора.

Оптимальный объемный расход воды в j -ю градирню равен

$$Q_{wj}^* = \frac{3600 M_{wj}^*}{\rho_w'}$$

Рассчитанные значения n_j^* и Q_{wj}^* выдаются в качестве рекомендаций технологическому персоналу, отвечающему за ведение режима охлаждения циркуляционной воды, или в автоматическом ре-

жиме поступают в виде заданий соответствующим регуляторам.

Таким образом, решена задача оптимального распределения нагрузки по горячей воде между башенными охладителями с расчетом оптимальной скорости вращения вентилятора. Разработанное математическое обеспечение положено в основу типовой АСУТП охлаждения циркуляционной воды, внедряемой в ОАО «Нижекамскнефтехим».

A mathematical model of circulation water cooling process in a group of forced-draft towers is proposed. The problem of optimization of this process is solved. A program package has been developed, which allows calculation of the optimum rate of water flow into each tower and the optimum number of rotations of each blower. The proposed model has been used to build a standard automated circulation-water cooling process control system.

Key words: cooling tower, mathematical model, automated process control systems.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перри Дж. Г.* Справочник инженера-химика. Т. 1 / Пер. с англ.; Под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова — Л.: Химия, 1969.
2. *Lieberman A.* — Ph. D. Thesis. — Imperial College, University of London, 1967.
3. *Tezuka S.* — Heat Transfer, Jpn. Res. — 1973. — V. 2. — N 3. — P. 40–52.
4. РД 50-213–80. Правила измерения расхода газов и жидкостей стандартными сужающими устройствами. — М.: Изд-во стандартов, 1982. — С. 111.
5. *Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — М.: Химия, 1969.
6. *Гельперин Н. И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2-х кн. — М.: Химия, 1981.
7. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. 3-е изд. / Пер. с англ.; Под ред. Б. И. Соколова. — Л.: Химия, 1982.
8. *Кафаров В. В., Ветехин В. Н., Бояринов А. И.* Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. — М.: Наука, 1972.
9. *Растригин Л. А., Маджаров Н. Е.* Введение в идентификацию объектов управления. — М.: Энергия, 1977.
10. *Райбман Н. С., Чадеев В. М.* Построение моделей производства. — М.: Энергия, 1975.
11. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование / Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.
12. *Шуп Т.* Решение инженерных задач на ЭВМ: практическое руководство / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982.

Вниманию специалистов!

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

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

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

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

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

Использование нефтяных сульфонатов для получения бесщелочной системы заводнения, обеспечивающей ультранизкое поверхностное натяжение

Исследовано влияние концентрации сульфонатов на поверхностное натяжение между нефтью месторождения Даган и растворами смеси сульфонатов нефтей месторождений Дацинь и Келамайи. Выявлено, что система заводнения, содержащая по 0,05% указанных сульфонатов, может уменьшить поверхностное натяжение до менее 10–5 Н/м в присутствии полимера без использования щелочи и спирта. Закачка в пласт этой системы заводнения в количестве 30% от объема пор с последующей закачкой воды повышает нефтеотдачу на 17,4% по сравнению с заводнением одной лишь водой. При этом конечная нефтеотдача достигает 79,55% от балансовых запасов нефти.

Ключевые слова: ультранизкое поверхностное натяжение, нефтяные сульфонаты, бесщелочное заводнение.

Обеспечение ультранизкого (менее 10^{-5} Н/м) поверхностного натяжения между нефтью и раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ) является одним из важнейших требований к вытесняющему агенту. В качестве вытесняющих агентов предложены многие ПАВ: этоксилированные и пропоксилированные сульфаты [1], сульфонаты внутренних олефинов [2], сульфонаты алкилэфиров [3], амфотерные ПАВ — бетаины [4], нефтяные сульфонаты [5], алкилполиглюкозиды [6] и др. Наиболее доступными и самыми дешевыми среди них являются нефтяные сульфонаты [7]. Фактически, для уменьшения поверхностного натяжения в большинстве случаев в системы заводнения добавляют щелочь, что ведет к образованию твердых отложений и уменьшает вязкость полимера. Органические основания могут использоваться вместо традиционных неорганических щелочей, что решит проблему образования отложений. Тем не менее, стоимость органических оснований высока [8]. В настоящей работе для получения бес-

щелочных систем заводнения, обеспечивающих ультранизкое поверхностное натяжение, использовали сульфонаты нефтей месторождений Дацинь (ДНС) и Келамайи (КМС).

Сульфонаты нефти месторождения Дацинь были получены от Daqing Zaichuang Company. Средняя молекулярная масса этих сульфонатов составляла 360, содержание активного вещества — 50%. Сульфонаты нефти месторождения Келамайи были получены от Kelamay Chemical Plant. Средняя молекулярная масса этих сульфонатов составляла 486, содержание активного вещества — 46,62%. Частично гидролизированный полиакриламид был получен от Dagang Bohong Petroleum Chemical Company. Степень гидролиза полимера

составляла 28%, молекулярная масса — $2,5 \cdot 10^7$. В экспериментах использовали пластовую воду с общей минерализацией 13 454 мг/л. Вода содержала 350 мг/л ионов кальция и 180 мг/л ионов магния. В экспериментах по заводнению кернов температуру, соответствующую температуре внутри коллектора, поддерживали равной 53,2°C. Поверхностное натяжение определяли с помощью тензиометра DataPhysics при температуре 53,2°C.

Концентрацию нефтяных сульфонатов в системе заводнения изменяли от 0 до 0,3% мас. Влияние на поверхностное натяжение суммарной концентрации сульфонатов и отношения содержаний КНС : DNS показано в таблице. Видно, что исследованные сульфонаты ока-

Концентрация в системе заводнения, %		Поверхностное натяжение $\times 10^{-6}$, Н/м
КНС	ДНС	
0,05	0,05	1,31
0,05	0,10	6,62
0,1	0,05	8,42
0,1	0,1	9,43
0,15	0,05	4,43
0,20	0,05	9,43
0,25	0,15	8,41



Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от времени:
1, 2 — в присутствии и отсутствии гидролизованного полиакриламида

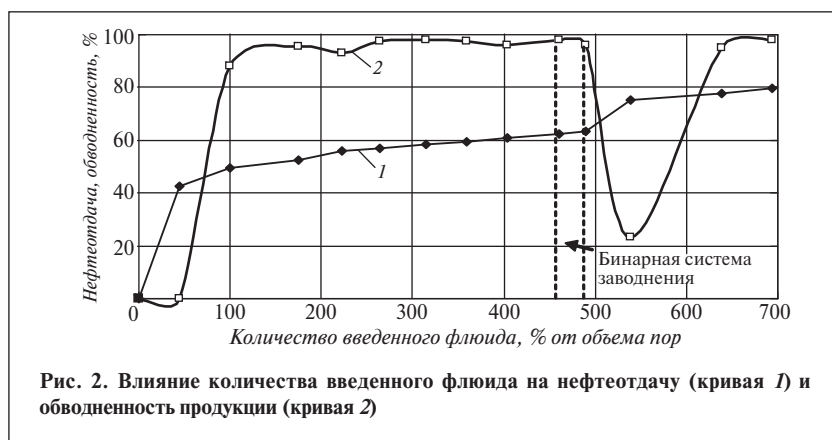


Рис. 2. Влияние количества введенного флюида на нефтеотдачу (кривая 1) и обводненность продукции (кривая 2)

зывают синергическое действие на поверхностное натяжение. Минимальное поверхностное натяжение обеспечивает смесь 0,05% КНС и 0,05% ДНС.

Далее исследовали влияние гидролизованного полиакриламида на поверхностное натяжение на границе раздела нефти и растворов ПАВ. Готовили раствор с содержанием 1200 мг/л

гидролизованного полиакриламида в пластовой воде. Строили графики зависимости поверхностного натяжения от времени для растворов с полиакриламидом и без него (рис. 1).

Видно, что в присутствии гидролизованного полиакриламида поверхностное натяжение немного увеличивается, хотя по-прежнему находится на ультра-

низком уровне. Через 100 мин капли нефти разрушались. Смеси нефтяных сульфонатов с успехом могут использоваться в бинарных системах заводнения полимер/ПАВ.

Эксперименты по заводнению кернов проводили с использованием искусственных кернов диаметром 25,2 мм и длиной 121,4 мм. Проницаемость кернов составляла 130 мД, объем пор — 17,86 мл. Керна насыщали нефтью месторождения Даган. В насыщенный нефтью керн закачивали воду со скоростью 0,6 мл/мин до тех пор, пока обводненность продукции не достигала 98%. Затем в керн в количестве 30% от объема пор вводили бинарную систему заводнения, содержащую 1200 мг/л гидролизованного полиакриламида, 0,05% КНС и 0,05% ДНС. После этого осуществляли заводнение водой до тех пор, пока обводненность продукции не достигнет 98%. Все описанные процедуры проводили при температуре 53,2°C. Результаты экспериментов по заводнению представлены на рис. 2.

Видно, что нефтеотдача при заводнении водой составила 62,15%, а введение нефтяных сульфонатов и полимера — бинарной системы заводнения — в количестве 30% от объема пор обеспечило дополнительное увеличение нефтеотдачи на 17,4%. Таким образом, суммарная нефтеотдача достигла 79,55%.

The influence of sulfonate concentration on the interfacial tension between Dagang crude oil and solutions of mixtures of Daqing and Kelamayi petroleum sulfonates (DPS and KPS) was studied. It was found that the flooding system (mixed solution) was capable of reducing interfacial tension to an ultra-low value ($<10^{-5}$ N/m) in the presence of polymer, without alkali and alcohol, when it contained 0.05% of DPS and KPS each. The oil recovery by injection of this flooding system (solution) into the oil reservoir, followed by water injection, was 17.40% higher than the recovery by water flooding alone. The final recovery was as high as 79.55% of the proven oil reserve.

Key words: ultra-low interfacial tension, petroleum sulfonate, alkali-free flooding.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirasaki G., Zhang D. L. — SPE Journal. — 2004. — N 6. — P. 151.
2. Buijse M. A., Prelicz R. M., Julian B. V. — In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010, Tulsa, Oklahoma, USA.
3. Aoudia M., Al-Maamari R. S., Nabipour M. — Energy & Fuels. — 2010. — V. 24. — P. 3655.
4. Wang D. M., Liu C. D., Wu W. X. — In: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2008, Tulsa, Oklahoma, USA.
5. Zhu Y. Y., Hou Q. F., Hong Y. — In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 2010, Brisbane, Queensland, Australia.
6. Iglaier S., Wu Y. Y., Shuler P. — Colloids Surf. A. — 2009. — V. 339. — P. 48.
7. Xiong S., Liu X., Liu W. — Pet. Sci. Technol. — 2009. — V. 27. — P. 357.
8. Guerra E., Valero E., Rodriguez D. — In: Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, 2007, Buenos Aires, Argentina.

Гуйцзян Ван, Сяолин Ии, Синьфан Фэн, Бауго Цзин, Цзянь Оуан
Research Institute of Petroleum Exploration and Development of Petrochina,
Jinzhou Oil Production Factory of Liaohe Oilfield Petrochina (China)

Синтез и исследование нового сополимера для полимерного заводнения высокотемпературных пластов с высокой минерализацией

Терполимер для полимерного заводнения синтезирован из акриламида, гидрофобного мономера — N-додецилакриламида и полярного мономера — 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты посредством мицеллярной полимеризации в воде. Исследовано влияние температуры инициации цепи и концентрации инициатора на молекулярную массу терполимера.

Проанализированы солестойкость и термическая стабильность терполимера, а также его способность повышать нефтеотдачу в сравнении с заводнением. Показано, что лучшие характеристики терполимера обеспечиваются при температуре иницирования цепи 9 °С и концентрации в реакционной среде инициатора, равной 150 мг/л. В таких условиях получают терполимер молекулярной массы 22 млн. Вязкость раствора терполимера концентрацией 1500 млн⁻¹ составляет 18,7 мПа·с и остается постоянной в течение 1 мес при 85 °С и солёности пластовой воды 32 000 мг/л. Выявлено, что новый терполимер по эффективности повышения нефтеотдачи превосходит известные в промышленности образцы.

Ключевые слова: полимерное заводнение, сополимер, высокая температура, высокая минерализация.

Полимерное заводнение является одним из наиболее эффективных способов значительного повышения нефтеотдачи. Однако традиционные полимеры не могут применяться в высокотемпературных пластах с высокой минерализацией. Нами был синтезирован и исследован новый терполимер НКР-85, который может использоваться в жестких температурных условиях при высокой минерализации, что определяет перспективы его широкого применения в нефтедобыче.

В работе использовали акриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, пероксодисульфат калия, гидросульфит натрия, карбонат натрия, поверхностно-активное вещество (ПАВ) Triton X-100. Гидрофобный мономер N-додецилакриламид (АМС₁₂) и инициатор, названный нами МР, синтезировали самостоятельно.

Синтез мономера АМС₁₂. 1-Додецен и акрилонитрил смешивали в определенном мольном

отношении и помещали смесь в трехгорлую колбу, оборудованную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Необходимое количество серной кислоты добавляли в колбу постепенно во избежание сильного повышения температуры. Реакционную массу выдерживали при температуре 0 °С в течение 3 ч, а затем — при комнатной температуре в течение 5 ч. Продукт реакции промывали и сушили в печи.

Синтез терполимера НКР-85. Навески карбоната натрия, АМС₁₂ и ПАВ Triton X-100 помещали в деионизированную воду и перемешивали в течение 0,5 ч. При определенной температуре к смеси добавляли кристаллы акриламида, смесь переливали в колбу, помещенную в изотермическую водяную баню. После продувки колбы азотом в воздухонепроницаемую колбу добавляли раствор аммиака, карбамида и инициатора. Колбу продолжали продувать азотом

в течение 20 мин. Затем в колбу вводили навеску пероксодисульфата калия и гидросульфита натрия. Продувку азотом продолжали еще в течение 10 мин, после чего температуру в колбе повышали до 80 °С. Реакция гидролиза протекала в течение 8 ч. Полученный гель извлекали из колбы и нарезали полосками. Последние прокачивали, измельчали и просеивали [1]. Терполимер НКР-85 представляет собой белый порошок.

Результаты ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье мономера АМС₁₂ и терполимера НКР-85 приведены на рис. 1, а и б.

Сополимеризация акриламида является типичной радикальной реакцией. Низкая температура иницирования цепи благоприятствует увеличению молекулярной массы сополимера. Зависимость молекулярной массы терполимера НКР-85 от температуры иницирования цепи представлена на рис. 2. При очень низкой температуре реакционная способность

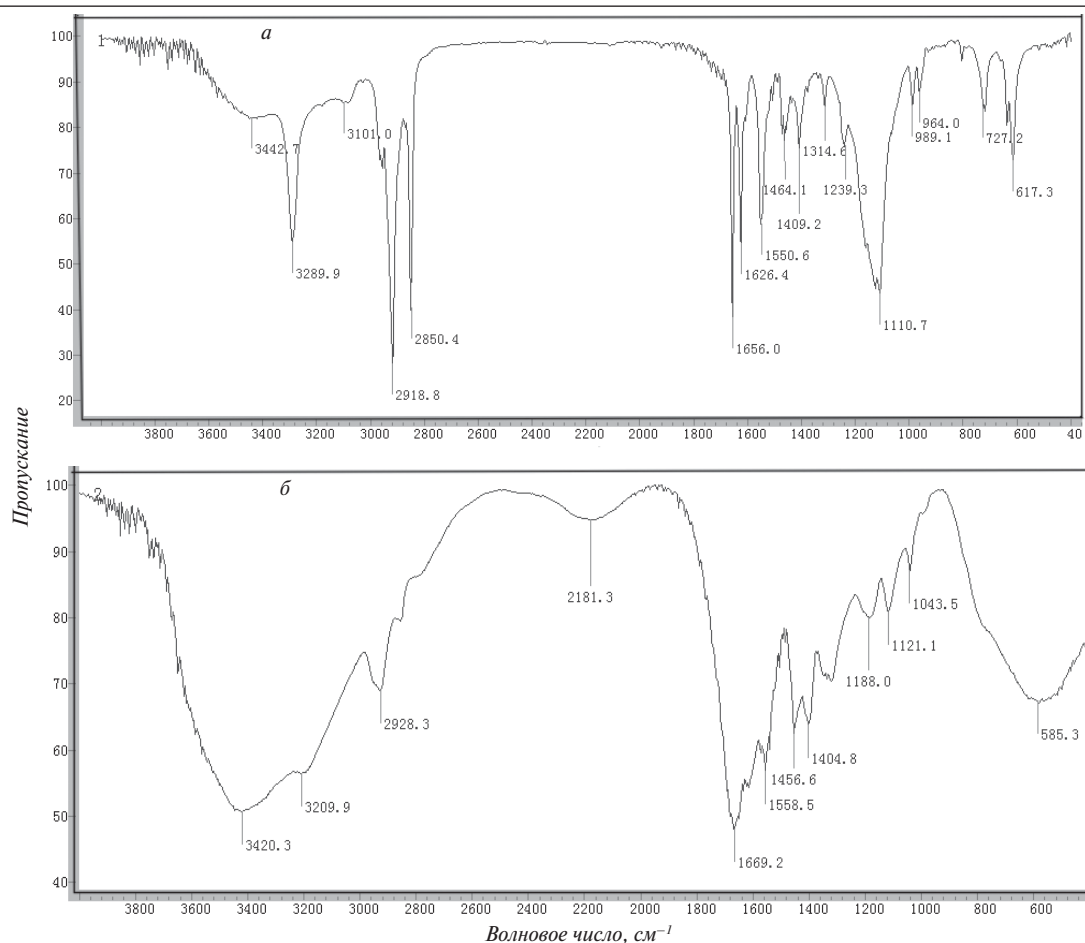


Рис. 1. Результаты Фурье-ИК спектроскопии мономера АМС12 (а) и терполимера НКР-85 (б)

радикалов уменьшается, поэтому лишь небольшое число радикалов может преодолеть энергетический барьер и инициировать реакцию сополимеризации. Реакция передачи цепи протекает с трудом, поэтому конечный продукт имеет высокое содержание мономеров. При слишком высокой температуре преодолеть энергетический барьер может большая часть радикалов, тогда как кинетические цепи не могут достигнуть необходимой длины, поскольку они обрываются. Более того, при высокой температуре константа скорости реакции передачи цепи превышает константу скорости реакции развития цепи. Эти обстоятельства обуславливают уменьшение молекулярной массы сополимера при высокой

температуре. Как видно из рис. 2, для получения терполимера с максимальной молекулярной массой необходимо поддерживать температуру инициирования цепи равной 9°C.

Реакция окислительно-восстановительного инициирования цепи в среде пероксодисульфата калия и гидросульфита натрия имеет низкую энергию активации. Реакция полимеризации может быть инициирована при относительно низкой температуре (0–50°C) посредством переноса электрона с образованием промежуточных свободных радикалов. При образовании в реакционной системе свободных радикалов увеличивается скорость реакций инициирования и роста цепи. Однако на поздней стадии по-

лимеризации концентрация свободных радикалов быстро уменьшается, ввиду чего значительно повышается скорость обрыва цепи. Для сдерживания обрыва цепи в реакционную массу добавляли инициатор МР. Обычно

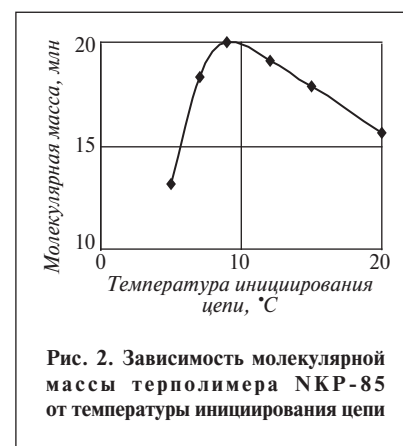


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы терполимера НКР-85 от температуры инициирования цепи

этот инициатор распадается на свободные радикалы одного вида при 40°C. Распад МР является реакцией первого порядка и не инициирует передачу цепи. Таким образом, вначале при низкой температуре происходит окислительно-восстановительное инициирование цепи, а МР распадается на свободные радикалы под влиянием тепла реакции полимеризации, увеличивая скорость инициирования цепи на поздней стадии реакции. В этом случае полимеризация протекает ровно с образованием терполимера высокой молекулярной массы. На **рис. 3** показано влияние концентрации МР в реакционной среде на молекулярную массу терполимера НКР-85. Видно, что оптимальная концентрация МР, равная 150 мг/л.

Растворимость полимеров в воде можно улучшить путем введения в их состав соответствующих ПАВ [2]. Однако ПАВ обычно увеличивают молекулярную массу и вязкость полимеров. В настоящей работе использовали ПАВ Triton X-100, молекулы которого содержат цепи этокси-групп. Эти группы имеют зигзагообразную структуру, внешние атомы кислорода частично отрицательно заряжены в результате смещения электронной плотности от соседних групп $-\text{CH}_2-$. Такая структура благоприятствует взаимодействию атомов кислорода и молекул воды с образованием



Рис. 3. Влияние концентрации инициатора МР в реакционной среде на молекулярную массу терполимера НКР-85

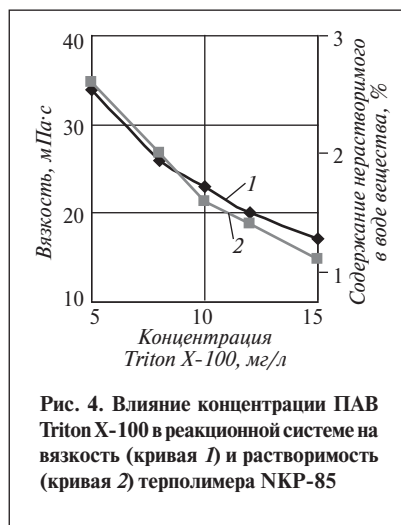


Рис. 4. Влияние концентрации ПАВ Triton X-100 в реакционной системе на вязкость (кривая 1) и растворимость (кривая 2) терполимера НКР-85

водородных связей, что обуславливает гидрофильность. Более длинные цепи этокси-групп имеют еще большую гидрофильность, поскольку они более гибкие и содержат больше атомов кислорода, образующих водородные связи. На **рис. 4** показано влияние концентрации ПАВ Triton X-100 в реакционной системе на вязкость и растворимость терполимера. Видно, что вязкость терполимера с увеличением концентрации ПАВ снижается, уменьшается и содержание нерастворимого в воде вещества, что свидетельствует об улучшении растворимости терполимера в воде.

Вязкость раствора полимера обычно нелинейно увеличивается с концентрацией, что обусловлено усилением переплетения цепей полимера. На **рис. 5** отображена зависимость вязкости водных растворов терполимера НКР-85 и полимера НРАМ-25 (молекулярная масса 25 млн) от концентрации. Видно, что вязкость раствора терполимера НКР-85 сильнее увеличивается с концентрацией. Это обусловлено интенсивным физическим переплетением цепей терполимера НКР-85, поскольку его молекулы могут формировать в растворе трехмерную структуру в результате сильного, но обратимого физического взаимодействия с образованием электро-



Рис. 5. Влияние на вязкость водных растворов концентрации терполимера НКР-85 (кривая 1) и полимера НРАМ-25 (кривая 2)

статических, водородных и ван-дер-ваальсовых связей [3–6].

Молекулы терполимера НКР-85 имеют неупругие цепи с полярными группами, склонными к образованию водородных связей, а также гидрофобные группы. Это в совокупности обуславливает повышенную устойчивость терполимера НКР-85 к катионам солей. При увеличении солёности воды физическое переплетение цепей макромолекул усиливается, что может препятствовать снижению вязкости раствора терполимера из-за увеличения содержания катионов в растворе. На **рис. 6** приведено сопоставление снижения вязкости растворов терполимера НКР-85 и полимера НРАМ-15 с увеличением солёности воды. Видно, что

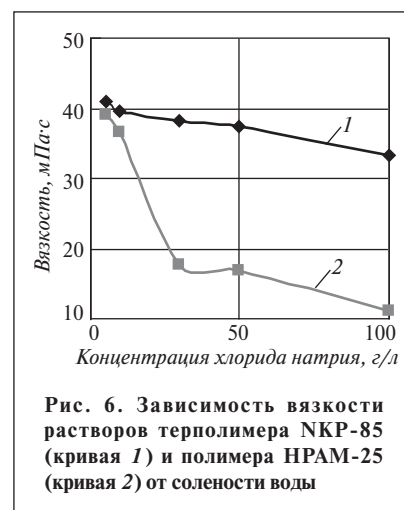


Рис. 6. Зависимость вязкости растворов терполимера НКР-85 (кривая 1) и полимера НРАМ-25 (кривая 2) от солёности воды



Рис. 7. Восстановление вязкости растворов полимеров НКР-85 (кривая 1) и НРАМ-25 (кривая 2) после прекращения действия сдвигающей силы

сополимер НКР-85 отличается большей солейстойкостью.

На рис. 7 приведены кривые сдвиговой релаксации терполимера НКР-85 и полимера НРАМ-25. Эксперимент проводили с использованием высокоскоростной мешалки при частоте вращения 1500 мин^{-1} в течение 10 мин. Вязкость раствора полимера НРАМ-25 до воздействия сдвигающей силы составляла $5,4 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, после — $4 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, т. е. необратимая потеря вязкости составила 25,9%. Вязкость раствора терполимера НКР-85 до воздействия сдвигающей силы составляла $23 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, после действия этой силы она резко снизилась до $18 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Однако вязкость частично восстанавливается — через 10 мин она увеличилась до $21,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Таким образом, потеря вязкости составила всего 5,2%.

Результаты описанного эксперимента свидетельствуют о том, что физическое переплетение молекул терполимера НКР-85 обратимо. Под действием сдвигающей силы молекулы временно раскручиваются. После прекращения действия этой силы физическое взаимодействие молекул терполимера возобновляется, молекулы вновь формируют пространственную структуру, что способствует увеличению вязкости.

Вышеуказанные характеристики терполимера НКР-85 име-

ют большое значение для его применения на месторождениях. Вязкость раствора при его движении в перфорационных отверстиях значительно снизится. Таким образом, давление нагнетания может быть снижено, а текучесть системы заводнения в забое добывающей скважины улучшится. В результате затраты на оборудование для нагнетания системы заводнения могут быть значительно уменьшены.

Для определения термической стабильности полимеров НКР-85 и НРАМ-25 готовили их водные растворы с использованием минерализованной воды с общим содержанием солей $32\,000 \text{ мг/л}$, в том числе 870 мг/л ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Оба водных раствора содержали 1500 мг/л соответствующего полимера. Растворы разливали в несколько бутылок емкостью 50 мл. После продувки азотом бутылки герметично закупоривали и помещали в изотермическую (85°C) сухую камеру. После определенных промежутков времени измеряли вязкость растворов (рис. 8). Через 30 сут. вязкость раствора НКР-85 составила 81,5% от его исходной вязкости, а вязкость раствора

НРАМ-25 — лишь 56,4% от его исходной вязкости.

Известно, что вязкость линейных полимеров, к которым относится НРАМ-25, при повышенной температуре уменьшается. Это обусловлено ускорением движения сегментов цепи и ослаблением взаимодействия между цепями, в результате чего физическое переплетение цепей уменьшается. Между тем, скорость диффузии растворителя увеличивается с температурой. Растворитель легче проникает в клубки полимерных молекул и раскручивает их. Эти факторы приводят к снижению вязкости раствора полимера НРАМ-25.

Для терполимера НКР-85, молекулы которого содержат сильные полярные группы и небольшое число гидрофобных групп, влияние температуры на вязкость не столь однозначно. С одной стороны, с повышением температуры физическое переплетение молекул сополимера ослабляется в результате увеличения подвижности сегментов цепей. Очевидно, вязкость при этом снижается. С другой стороны, наличие сильных полярных групп и небольшого количества гидрофобных групп обуславливает большую термическую стабильность молекул НКР-85, чем полимера НРАМ-25. Прежде всего, цепи НКР-85 более жесткие благодаря наличию сильных полярных групп. Жесткость цепей, а также образование водородных связей, делает этот терполимер менее подверженным воздействию высоких температур. Гидрофобные группы в водном растворе ассоциируют. Физическая ассоциация гидрофобных групп — эндотермический процесс, усиливающийся с повышением температуры. Поэтому этот процесс может увеличивать вязкость раствора сополимера НКР-85. Таким образом, на вязкость раствора влияют все перечисленные факторы.

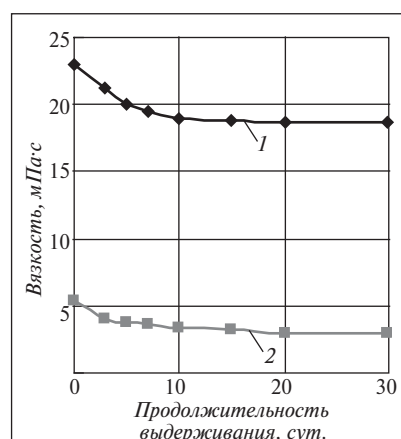


Рис. 8. Сравнение уменьшения вязкости растворов терполимера НКР-85 (кривая 1) и полимера НРАМ-25 (кривая 2) в процессе выдерживания при повышенной температуре

В результате, при повышении температуры вязкость раствора терполимера НКР-85 все-таки снижается, но менее значительно, чем раствора НРАМ-25.

Для определения эффективности вытеснения нефти под действием полимера НРАМ-25 и терполимера НКР-85 проводили экспериментальное заводнение кернов проницаемостью около 800 мД при температуре 85°C. Длина кернов составляла 10 см, диаметр — 2,5 см. Эксперименты включали следующие процедуры:

- насыщение керна минерализованной водой (соленость 32 000 мг/л);

- введение нефти для вытеснения воды до тех пор, пока вода не перестанет выходить; при этом вычисляли первоначальную нефтенасыщенность;

- введение воды для вытеснения нефти до тех пор, пока обводненность продукции не достигнет 98%;

- введение раствора терполимера НКР-85 до тех пор, пока добыча нефти не прекратится.

Как показали результаты, неф-

теотдача при заводнении водой составила 53,2%, раствором сополимера НРАМ-25 — 63%, раствором терполимера НКР-85 — 65,3%, т. е. увеличилась на 12,1% по сравнению с заводнением водой.

Таким образом, гидрофобные и полярные группы терполимера НКР-85 определяют его солестойкость и термическую стабильность, превышающие аналогичные характеристики полимера НРАМ-25. Это обуславливает перспективность применения терполимера НКР-85 в жестких пластовых условиях.

A new terpolymer suitable for polymer flooding was synthesized from acrylamide, a hydrophobic monomer N-dodecyl acrylamide, and a polar monomer 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid via micellar polymerization in water. The effect of chain initiation temperature and initiator concentration on the molecular weight of the polymer was studied. The salt tolerance and heat resistance of the terpolymer and its ability to improve oil recovery vis-a-vis water flooding were evaluated. The results show that the terpolymer performs best at a chain initiation temperature of 9°C and an initiator concentration of 150 mg/liter in the reaction solution. Under such conditions, terpolymer with a molecular weight of $22 \cdot 10^6$ is obtained. The viscosity of terpolymer solution with a concentration of 1500 ppm is 18.7 mPa·sec and it remains constant for one month at 85°C and formation water salinity of 32,000 mg/liter. The new terpolymer is superior to known commercial products in terms of oil recovery efficiency.

Key words: polymer flooding, copolymer, high temperature, high salinity.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Guijiang. Ph.D. Dissertation. — Beijing: Research Institute of Petroleum Exploration & Development, 2003.
2. McCormick C. L., Chang Y. — Polymer. — 1994. — V. 35 (16). — P. 3503–3512.
3. Pat. 4728696 (US).
4. Bock J., Valint P. L., Pace S. J. et al. Hydrophobically Associating Polymers. Water-soluble Polymer for Petroleum Recovery. — New York: NY Plenum Press, 1988. — P. 147–160.
5. Pat. 5089578 (US).
6. Wang T. K., Audebert R. — Langmuir. — 1991. — V. 7. — N 4. — P. 617–619.

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.

Фацзунь Чжао, Гуанмао Цу, Фулинь Ян, Юнбинь Ву, Цзинхуа Дэн

Northeast Petroleum University (Daqing, Heilongjiang),
Post-Doctoral Scientific Research Station of Daqing Oilfield of PetroChina (Daqing, Heilongjiang),
Jiangsu Petroleum Exploration Bureau of SINOPEC (Yangzhou, Jiangsu),
Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Petrochina (Beijing, China)

Лабораторное исследование технологии внутрипластовой самогенерации диоксида углерода

Технология самогенерации диоксида углерода состоит в закачке в пласт реагентов, образующих при взаимодействии друг с другом. Выявлена возможность применения этой технологии на поздней стадии разработки месторождения Цзиансу с использованием заводнения. Исследованы факторы, влияющие на нефтеотдачу при циклической самогенерации диоксида углерода. Изучен механизм повышения нефтеотдачи.

Показано, что эффективность технологии циклической самогенерации диоксида углерода с последующим заводнением выше, чем заводнения с последующей самогенерацией диоксида углерода. Эффективность циклической самогенерации диоксида углерода выше в коллекторах с низкой проницаемостью.

Ключевые слова: внутрипластовая самогенерация диоксида углерода, циклический, заводнение, методы повышения нефтеотдачи.

В 1920-х гг. для поддержания внутрипластового давления и повышения нефтеотдачи, особенно коллекторов с низкой проницаемостью, был предложен метод закачки газа в пласт. В настоящее время основными проблемами, характерными для всех методов закачки газа в пласт, являются выбор способа получения газа и метод его подачи в пласт. Так, диоксид углерода вызывает коррозию труб. Самогенерация газа в пласте является новым методом повышения нефтеотдачи, который обеспечивает циклическую обработку пласта и позволяет решить многие проблемы, присущие методам повышения нефтеотдачи [1].

Метод самогенерации газа в пласте был предложен в 1970-х гг. [2]. Компания Shell Petroleum стала первой, применившей эту технологию. В настоящее время эта технология исследуется и успешно применяется на большей части нефтяных месторождений Китая. Главным образом описываемая технология используется для разблокирования добывающих

скважин и скважин для нагнетания воды [3], а также для промывки стволов скважин. Иногда самогенерацию газов используют для трамбования скважин и для гидроразрыва [4–8].

Вытеснение нефти диоксидом углерода считается одним из трех важнейших третичных методов повышения нефтеотдачи. Двумя другими являются термические методы и обработка коллекторов растворами полимеров. Публикации по технологии внутрипластовой генерации диоксида углерода [9–11] вызвали большой интерес. Эта технология состоит в закачке в пласт реагентов, между которыми в пластовых условиях протекают реакции с выделением диоксида углерода. В сверхкритических условиях диоксид углерода проникает в слои пласта, в которые многие растворы проникнуть не могут. Диоксид углерода растворяется в нефти, поэтому, помимо повышения внутрипластового давления, происходит вытеснение нефти, снижение ее вязкости и поверхностного натяжения. Технология

внутрипластовой самогенерации диоксида углерода лишена недостатков, характерных для метода закачки в пласт диоксида углерода, и сочетает все преимущества этого метода. По сравнению с другими методами повышения нефтеотдачи, самогенерация газа в пласте отличается неоспоримыми преимуществами: простотой реализации, невысокой стоимостью, значительными возможностями повышения нефтеотдачи.

В экспериментах использовали реометр Anton Paar MCR301 (Austria Anton Paar Co, LTD), систему HA-II (Jiangsu Hua An Co, LTD) вытеснения углеводородов из керна, работающую при высоких температуре и давлении. Эксперименты проводили на укомплектованной модели, воспроизводящей внутрипластовые условия и петрофизические свойства пласта. Длина модели составляла 30 см, диаметр — 2,5 см. Использовали нефть, полученную с месторождения Цзиансу. Образец нефти фильтровали через ситчатый нержавеющий фильтр толщиной 0,045 мм, по-

сле чего нефть обезвоживали до остаточного содержания воды менее 0,5%. Вязкость дегазированной нефти при температуре 50°C составляла 69,8 мПа·с, при 80°C — 7,8 мПа·с. Для насыщения керна и заводнения использовали фильтрованную воду с месторождения.

Схема лабораторной установки приведена на **рис. 1**. Трубки заполняли кварцевым песком. Проницаемость песка соответствовала проницаемости породы на месторождении. После измерения порозности песка в трубки нагнетали нефть так, чтобы песок был полностью насыщен нефтью. Для нагнетания воды открывали краны A1 и A2 и закрывали кран B1. Для нагнетания реагентов открывали кран A1 и закрывали краны A2 и B1. В период внутрипластовой генерации диоксида углерода все краны должны быть закрыты. При извлечении нефти открывали краны A2 и B2 и закрывали A1.

Основные реагенты системы самогенерации диоксида углерода. Самогенерация диоксида углерода может осуществляться двумя методами: одно- и двухжидкостным. В первом случае в пласт закачивается раствор соли с низкой термической стабильностью. При температуре пласта данная соль разлагается с выделением диоксида углерода. Во втором случае в пласт закачивается фазовая пробка — соляной раствор, раствор кислоты низкой концентрации, две смешивающиеся жидкости, образующие при взаимодействии диоксид углерода, и вспомогательные вещества. При взаимодействии двух смешивающихся жидкостей протекает экзотермическая реакция с выделением диоксида углерода. Ниже описаны некоторые системы, взаимодействие компонентов которых происходит с выделением диоксида углерода.

Карбамид и нитриты взаимодействуют в кислой среде с выде-

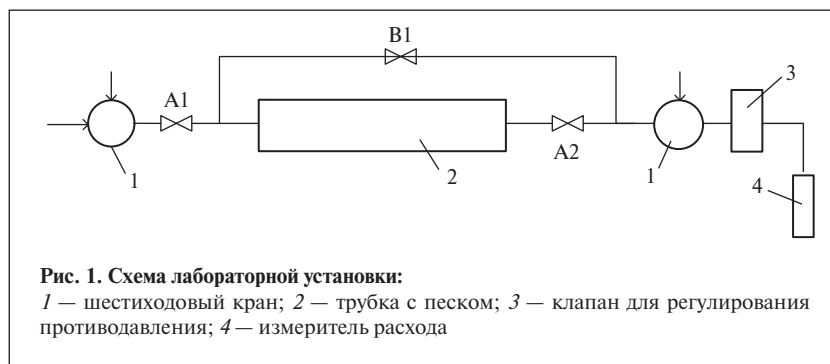
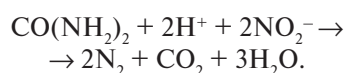


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

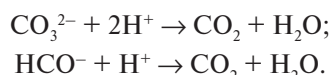
1 — шестиходовый кран; 2 — трубка с песком; 3 — клапан для регулирования противодавления; 4 — измеритель расхода

лением тепла, диоксида углерода и азота [10]:



Одновременно, карбамид в кислой среде может подвергаться гидролизу с выделением диоксида углерода.

Активные кислоты (органические ангидриды) реагируют с карбонатами (бикарбонатами):



Согласно теории кислот и оснований Льюиса, сильные кислоты взаимодействуют с солями слабых кислот с образованием соли сильной кислоты и слабой кислоты (угольной). Последняя разлагается с выделением диоксида углерода и воды. В работе [9] исследована система, состоящая из карбоната натрия и раствора соляной кислоты низкой концентрации.

Разложение бикарбоната аммония протекает с выделением диоксида углерода, аммиака и воды:



Скорость реакции определяется температурой и концентрацией раствора бикарбоната аммония.

Вспомогательные реагенты системы самогенерации диоксида углерода. Поскольку пласт как правило не является гомогенным, обычный газонапорный режим приводит к проскальзыванию газа или образованию языков

обводнения. Поэтому в растворы реагирующих веществ добавляют вспомогательные реагенты, в частности поверхностно-активные вещества (ПАВ), обеспечивающие формирование стабильной пены, более благоприятной для повышения нефтеотдачи. В настоящей работе использовали сульфатное ПАВ. Поскольку кислоты и окислители вызывают коррозию скважинного оборудования, к используемой в работе смеси кислот, состоящей из соляной, уксусной и 1-гидроксид-1,1-дифосфоновой кислот, добавляли ингибитор коррозии.

Моделирование циклической обработки пласта. Поскольку при равных условиях эффективность двухжидкостного метода выше, чем одножидкостного, в данной работе исследовали первый метод. С помощью моделирования изучено влияние на нефтеотдачу объема закачиваемой системы реагентов, скорости ее нагнетания, времени выдерживания диоксида углерода в пласте, разной последовательности заводнения и самогенерации и проницаемости породы.

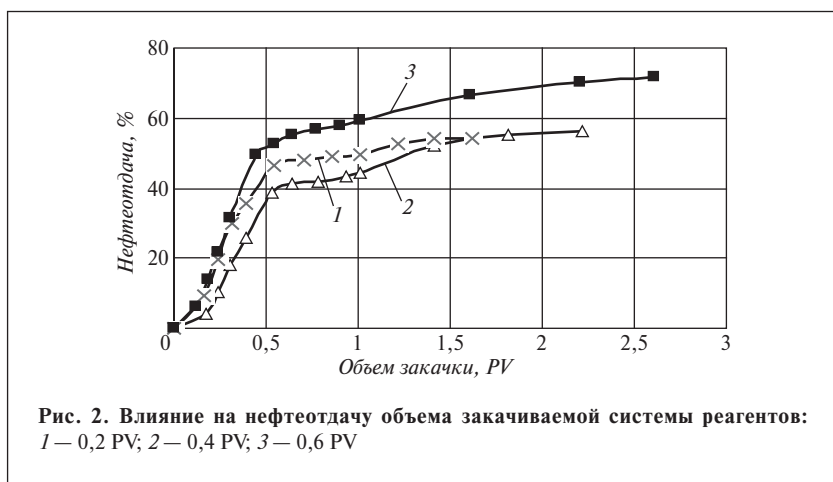
Влияние на нефтеотдачу объема закачиваемой системы реагентов. Система реагентов содержала ПАВ, смесь кислот, карбамид и нитрит натрия. Концентрация раствора смеси кислот составляла 0,8 моль/л, карбамида и нитрита натрия — по 0,8 моль/л, ПАВ — 0,3% мас. В качестве метода нагнетания был выбран метод фазовой пробки. Вначале закачивали ПАВ, затем смесь кислот +

Таблица 1

Номер трубки с песком	Проницаемость песка, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$	Порозность, %	Нефтенасыщенность, %	Водонасыщенность, %	Суммарный объем закачиваемых реагентов, PV
JS-38	115,51	32,64	84,89	15,11	0,2
JS-30	336,63	37,72	88,85	11,85	0,4
JS-39	204,63	37,17	83,95	16,05	0,6

Таблица 2

Номер трубки с песком	Суммарный объем закачиваемых реагентов, PV	Повышение нефтеотдачи, %		
		в первый цикл	во второй цикл	в третий цикл
JS-38	0,2	3,22	1,38	0
JS-30	0,4	7,47	3,44	1,14
JS-39	0,6	7,61	3,62	1,45



карбамид, после этого — нитрит натрия. В дальнейшем закачивали смесь кислот и карбамид с последующим введением нитрита натрия в виде фазовой пробки. Суммарный объем закачиваемых реагентов варьировали как показано ниже.

1. ПАВ — 0,1 PV*, смесь кислот + карбамид — 0,025 PV, нитрит натрия — 0,025 PV, суммарный объем закачиваемых реагентов — 0,2 PV.

2. ПАВ — 0,2 PV, смесь кислот + карбамид — 0,05 PV, нитрит натрия — 0,05 PV, суммарный объем закачиваемых реагентов — 0,4 PV.

3. ПАВ — 0,2 PV, смесь кислот + карбамид — 0,075 PV, нитрит натрия — 0,075 PV, суммарный объем закачиваемых реагентов — 0,6 PV.

*PV — объем пор.

Основные параметры моделей приведены в табл. 1. Эксперименты проводили при температуре 80°C. Противодавление устанавливали равным 6 МПа, скорость нагнетания — 1 мл/мин, время выдерживания диоксида углерода в пласте — 2 ч. Вначале эксперимента вытесняли воду нефтью до

Таблица 3

Номер трубки с песком	Проницаемость песка, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$	Порозность, %	Нефтенасыщенность, %	Водонасыщенность, %	Скорость нагнетания системы, мл/мин
JS-33	503,78	37,59	84,03	15,97	0,5
JS-30	336,63	37,72	88,85	11,85	1
JS-34	378,26	37,4	79,7	20,3	2

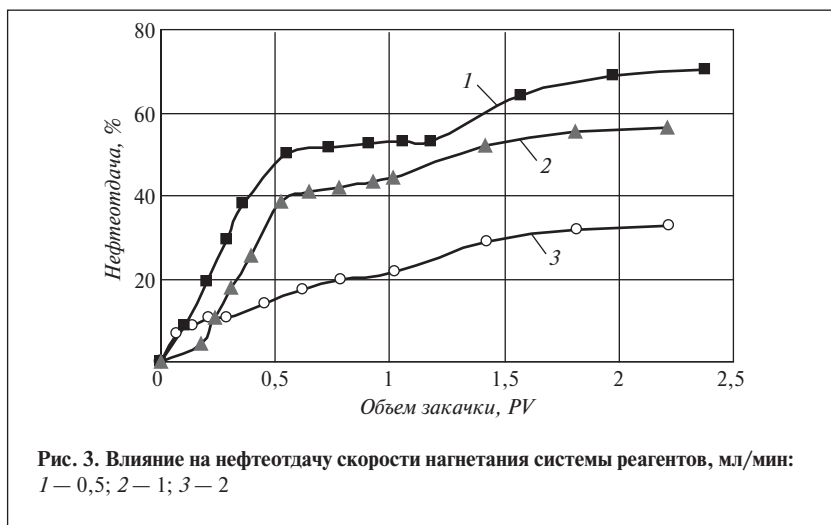
Таблица 4

Номер трубки с песком	Скорость нагнетания системы, мл/мин	Повышение нефтеотдачи, %		
		в первый цикл	во второй цикл	в третий цикл
JS-33	0,5	11,09	4,57	1,66
JS-30	1	7,47	3,44	1,14
JS-34	2	7,26	2,7	1,25

1 PV, нагнетали систему реагентов и осуществляли первый цикл обработки скважины. После этого осуществляли второй и третий циклы обработки. Результаты исследования влияния параметров нагнетания реагентов на нефтеотдачу приведены в табл. 2 и на рис. 2. Видно, что нефтеотдача возрастает с объемом закачиваемой системы реагентов.

Влияние на нефтеотдачу скорости нагнетания системы реагентов. Концентрация реагентов была такой же, как в предыдущем опыте. Количество нагнетаемых реагентов соответствовало варианту 2. Остальные параметры не отличались от параметров предыдущего опыта. Параметры моделей приведены в табл. 3, а результаты экспериментов — в табл. 4 и на рис. 3. Видно, что увеличение скорости нагнетания реагентов снижает нефтеотдачу. Это обусловлено тем, что только при низкой скорости нагнетания диоксид углерода растворяется в нефти и распространяется по всему коллектору.

Влияние на нефтеотдачу времени выдерживания диоксида углерода в пласте. Концентрация реагентов была такой же, как в предыдущем опыте. Количество нагнетаемых реагентов соответствовало варианту 2. Остальные параметры не отличались от параметров предыдущего опыта. Параметры



моделей приведены в табл. 5, а результаты экспериментов — в табл. 6 и на рис. 4. Видно, что с увеличением времени выдерживания нефтеотдача и, соответственно, эффективность технологии самогенерации диоксида углерода повышаются.

Влияние на нефтеотдачу последовательности заводнения и самогенерации диоксида углерода. Концентрация реагентов была такой же, как в предыдущем опыте. Количество нагнетаемых реагентов соответствовало варианту 2. Согласно варианту 1 проведения эксперимента, вначале нефтеотдачу повышали с помощью заводнения до 1 PV, затем последовательно закачивали ПАВ в качестве фазой пробки, нагнетали смесь кислот и карбамид, и закачивали нитрит натрия. Впоследствии нагнетали смесь кислот и карбамид, а также нитрит натрия. В варианте II проведения эксперимента нефтеотдачу сначала повышали с помощью самогенерации диоксида углерода, а затем — заводнением. Вначале закачивали ПАВ, смесь кислот, карбамид и нитрит натрия, после чего нагнетали воду.

Эксперименты проводили при температуре 80°C, противодавлении 6 МПа, времени выдерживания диоксида углерода в пласте 2 ч. Для корректного

сравнения результатов двух вариантов проведения экспериментов осуществляли только один цикл самогенерации диоксида углерода. Параметры моделей приведены в табл. 7, а результаты

экспериментов — на рис. 5. В варианте I нефтеотдача в первый цикл увеличилась на 7,47%, в варианте II — на 14,86%. Очевидно, эффективность самогенерации диоксида углерода с последующим заводнением выше, чем обратной последовательности этих стадий. Таким образом, самогенерацию диоксида углерода целесообразно применять перед заводнением или вовсе без заводнения. Преимуществом технологии самогенерации диоксида углерода является возможность ее применения на месторождениях, которые не могут разрабатываться с помощью заводнения.

Влияние на нефтеотдачу проницаемости породы. Концентрация реагентов была такой же, как в предыдущем опыте. Количество нагнетаемых реагентов соответ-

Таблица 5

Номер трубки с песком	Проницаемость песка, мкм ² ·10 ⁻³	Порозность, %	Нефтенасыщенность, %	Водонасыщенность, %	Время выдерживания диоксида углерода в пласте, ч
JS-38	336,63	37,72	88,85	11,85	2
JS-36	234,43	34,6	88,72	11,28	4
JS-37	107,49	36	64,58	35,42	16,5

Таблица 6

Номер трубки с песком	Время выдерживания, ч	Повышение нефтеотдачи, %		
		в первый цикл	во второй цикл	в третий цикл
JS-30	2	7,47	3,44	1,14
JS-36	4	14,94	4,15	1,87
JS-37	16,5	16,98	7,67	3,83

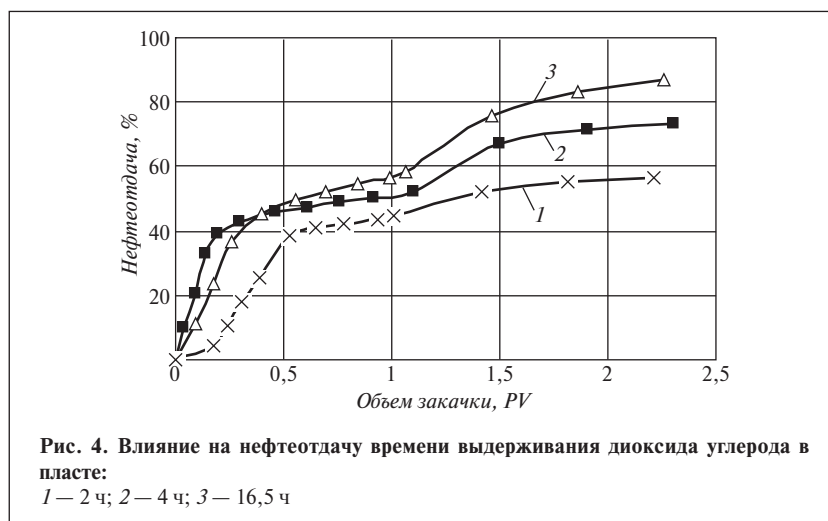


Таблица 7

Номер трубки с песком	Проницае- мость песка, мкм ² ·10 ⁻³	Пороз- ность, %	Нефтенасы- щенность, %	Водонасы- щенность, %	Вариант осуществления эксперимента
JS-30	336,63	37,72	88,85	11,85	I
JS-45	622,36	38,67	73,78	26,22	II

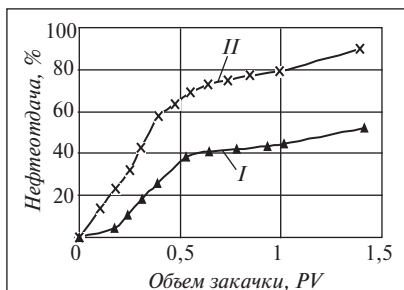


Рис. 5. Влияние на нефтеотдачу последовательности заводнения и самогенерации диоксида углерода (I и II — варианты осуществления эксперимента)

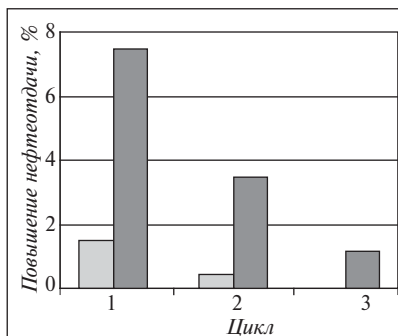


Рис. 6. Влияние на нефтеотдачу проницаемости:
□ — высокая; ■ — низкая

ствовало варианту 2. Остальные параметры не отличались от параметров предыдущих экспериментов. Параметры моделей приведены в табл. 8, а результаты экспериментов — на рис. 6. Видно, что после первого цикла нефтеотдача модели с низкой проницаемостью возрастает на 7,47%, а модели с высокой проницаемостью — лишь на 1,49%. Таким образом, технология самогенерации диоксида углерода в большей степени подходит для коллекторов с низкой проницаемостью.

Механизм самогенерации диоксида углерода. Как уже было отмечено, технология самогенерации диоксида углерода состоит в закачке в пласт в определенной последовательности растворов ПАВ и смешивающихся жидкостей, реагирующих с выделением диоксида углерода и тепла. Раствор ПАВ в воде повышает липофильность порового пространства.

Кроме того, ПАВ уменьшает коррозию скважинного оборудования. Выделяющиеся газы выталкивают нефть из пор породы. В работах [9, 11] показано, что реагирующие растворы являются ньютоновскими жидкостями, которые вначале проникают в горизонт с высокой проницаемостью и реагируют с выделением диоксида углерода под действием тепла пласта. Растворенное в реагирующих жидкостях ПАВ образует стабильную пену, блокирующую слои с высокой проницаемостью. Пена представляет собой систему микрочастиц с аномальной текучестью. Проникая в пласт с низкой проницаемостью, пена проявляет вязкоупругие свойства и обеспечивает вытеснение нефти и повышение нефтеотдачи на 20–30% по сравнению с заводнением.

Увеличение объема нефти вследствие растворения диоксида углерода. Диоксид углерода

быстро растворяется при контактировании с водой, тогда как растворение в нефти протекает медленнее. Однако растворимость диоксида углерода в нефти в 3–9 раз выше, чем в воде. Следовательно, диоксид углерода может поступать в нефть из воды. При растворении диоксида углерода в нефти ее объем увеличивается на 10–30%. При увеличении объема нефти, с одной стороны, возрастает энергия упругости пласта, а с другой стороны, нефть отделяется от пластовой воды и становится подвижной [12]. При растворении диоксида углерода в нефти текучесть последней повышается, а вязкость, соответственно, снижается. Чем больше вязкость исходной нефти, тем больше степень снижения ее вязкости в результате растворения диоксида углерода. При этом диоксид углерода лучше растворяется в тяжелой нефти, чем в легкой.

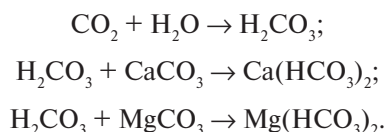
Увеличение отношения подвижностей нефти и воды и снижение поверхностного натяжения. В исследовательском институте разведки и эксплуатации нефтяных месторождений в г. Дацинь были проведены сравнительные эксперименты по изучению растворимости диоксида углерода в нефти и воде при 45°C и давлении 12,7 МПа. Выявлено, что растворимость диоксида углерода в воде в этих условиях составляет 5%, в нефти — 15%. В результате растворения диоксида углерода в нефти ее вязкость снизилась в 3,4 раза, а объем увеличился на 17,2% [13]. Текучесть нефти увеличилась. Вязкость воды после растворения в ней диоксида углерода повысилась примерно на 20%, а текучесть снизилась. Таким образом, в результате растворения диоксида углерода отношение подвижностей нефти и воды увеличивается.

Уменьшение закупоривания. Смесь диоксида углерода и

Таблица 8

Номер трубки с песком	Проницаемость песка, мкм ² ·10 ⁻³	Пороз- ность, %	Нефтенасы- щенность, %	Водонасы- щенность, %	Проницае- мость
JS-30	336,63	37,72	88,85	11,85	Низкая
JS-44	853,13	38,99	76,45	23,55	Высокая

воды — угольная кислота — может реагировать со скелетной породой пласта:



Образующиеся бикарбонаты хорошо растворяются в воде, что приводит к повышению проницаемости карбонатита, особенно вблизи устья скважины. В дополнение, угольная кислота может ослабить закупоривание, вызванное неорганическими солевыми отложениями, драгировать канал для прохождения нефти и тем

самым увеличить продуктивность скважины [14].

Влияние тепла реакции. Выделение тепла в результате протекания экзотермической реакции образования диоксида углерода повышает температуру участков, близкорасположенных к скважине, через которую закачивают реагенты. В результате вязкость нефти снижается, а ее текучесть возрастает.

Влияние пены. ПАВ смешивается с диоксидом углерода с образованием пены. При этом регулируется профиль приемистости скважины при закачивании воды, стабилизируется рубеж

нефтьевытеснения и повышается нефтеотдача.

Таким образом, технология внутрискважинной самогенерации диоксида углерода позволяет повысить дебит и очень эффективна в коллекторах с низкой проницаемостью, в которых неэффективно или неприменимо заводнение водой.

Работа выполнена при поддержке национального фонда естественных наук Китая (проект 2146002), в рамках приоритетных специальных национальных проектов в области нефти и газа (проект 2008ZX05012-001).

The huff-and-puff CO₂ self-generation technology consists in injecting interreacting reagents into oil-bearing beds. The feasibility of application of this technology at the late stage of Jiangsu oilfield exploitation by flooding is shown. The factors affecting oil recovery by huff-and-puff (cyclic) CO₂ self-generation and the mechanism of improving oil recovery are studied. It is demonstrated that the technology of huff-and-puff CO₂ self-generation followed by water-flooding is more efficient than water-flooding followed by CO₂ self-generation. Huff-and-puff CO₂ self-generation is more effective in low-permeability reservoirs.

Key words: *in-situ (intrastratal) CO₂ self-generation, huff and puff (cyclic), water-flooding, methods of enhancing oil recovery (EOR).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu X. F. — Advances in Energy Science. — 2007. — V. 4. — N 2. — P. 58–65.
2. Pat. 4178993 (US).
3. Xie J. J., Li S. H., Zhou Y. — Henan Petroleum. — 1995. — V. 9. — N 4. — P. 14–18.
4. Xie J. J., Xu B. X. — Special Oil & Gas Reservoirs. — 1997. — V. 4. — N 1. — P. 54–56.
5. Liu J., Wu J. Q., Zhang N. S. et al. — Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition). — 2004. — V. 19. — N 3. — P. 39–41.
6. Khalil C. N., Zhang J. C. — Foreign Oilfield Engineering. — 1997. — V. 5. — P. 17–18.
7. Pan Y. L., Cao J. D. — Oil Drilling & Production Technology. — 1998. — V. 20. — N 5. — P. 99–101.
8. Peng X., Liu Shu Z., Liu F. J. — Special Oil & Gas Reservoirs. — 2003. — V. 10. — N 2. — P. 80–81.
9. Gumersky K. K., Shakhverdiev A. K., Yu G. — In: SPE European Petroleum Conference, Paris, October 2000. — SPE 65170.
10. Shen D. H., Xie J. J., Wang X. C. — Special Oil & Gas Reservoirs. — 2005. — V. 2. — N 2. — P. 85–87.
11. Bakhtiyarov S. I. Technology on In-Situ Gas Generation to Recover Residual Oil Reserves. Technical Report. New Mexico Institute of Mining and Technology, Santa Fe, July, 2008.
12. Kheshgi H., Cappelen F., Lee A. et al. — In: SPE International Health, Safety & Environment Conference, Abu Dhabi, April 2006. — SPE 98583.
13. Xie S. X. — Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing. — 1991. — V. 10. — N 4. — P. 32–35.
14. Wang S. L., Sun B. C., Wang L. et al. — Drilling & Production Technology. — 2004. — V. 27. — N 1. — P. 91–94.

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.

Х. И. Абад-заде, З. А. Гасимова, Г. С. Мухтарова,
Н. Х. Эфендиева, А. Н. Кязимова, Р. Г. Ибрагимов

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана (г. Баку)

Деструктивная гидроизомеризация — способ снижения содержания бензола в товарном бензине

Предложен процесс деструктивной гидроизомеризации прямогонной бензиновой фракции 85–185°С с последующим четким фракционированием продуктов на высокооктановый изокомпонент н.к.–85°С и фракцию 85°С–к.к. Последняя не содержит бензолаобразующих углеводородов и подвергается каталитическому риформингу в мягком режиме. Компаундированием изокомпонента и риформата в отношении 25:75 получают бензин с октановым числом 86 (по ММ), содержащий около 51% мас. ароматических углеводородов, в том числе менее 0,5% мас. бензола.

Ключевые слова: деструктивная гидроизомеризация, изокомпонент, риформинг, риформат, высокооктановый бензин.

Ужесточение требований к содержанию токсичных веществ в выхлопах автомобилей обуславливает необходимость изменения состава моторных топлив — снижения содержания серы и ароматических углеводородов, особенно бензола, при одновременном улучшении эксплуатационных характеристик — повышении октанового числа, улучшении испаряемости и снижении разности октанового числа всего бензина и фракции, выкипающей до 100°С. Это требует серьезных изменений технологии производства компонентов бензинов и баланса их компаундирования.

Обеспечение требований к содержанию в бензине бензола и суммы ароматических углеводородов представляет большую проблему, так как основным высокооктановым компонентом автомобильных бензинов, вырабатываемых на большей части НПЗ, является риформат, содержание бензола и суммы ароматических углеводородов в котором достигает соответственно 7 и 70% мас. Кроме того, ароматические углеводороды концентрируются в высококипящих фракциях ри-

формата. Фракция риформата, выкипающая до 100°С, имеет октановое число 71–73 (ММ), поэтому октановое число по температурам кипения распределено неравномерно. При переходных режимах работы двигателя на таком бензине может наблюдаться детонация, хотя бензин в целом оценивается как высокооктановый.

Для обеспечения качественного бензинового фонда необходимо определить пути снижения суммарного содержания ароматических углеводородов в бензине. В этом контексте единственным способом разбавления риформатов является значительное повышение содержания в товарных бензинах разветвленных парафиновых углеводородов. Для этого в рамках традиционного дорогостоящего подхода необходимо существенно пересмотреть структуру действующих НПЗ с тем, чтобы изыскать возможности многократного увеличения производительности установок изомеризации легких бензиновых фракций с одновременным увеличением производительности процессов производства оксигенатов. В условиях продолжающейся

мировой рецессии осуществить подобный цикл мероприятий в ближайшем будущем вряд ли возможно.

Перспективные высокооктановые бензины должны содержать 20–30% мас. изопарафиновых углеводородов, введение которых повышает октановое число легких фракций (40–85°С), улучшает равномерность распределения антидетонационных характеристик по фракционному составу, обеспечивает снижение содержания в бензинах ароматических и олефиновых углеводородов.

Однако сформированный в мировой переработке за многие годы набор технологических процессов не позволит даже в перспективе обеспечить постоянно расширяющийся автомобильный парк высококачественными бензинами, содержащими значительное количество изопарафиновых компонентов. В настоящее время и в ближайшей перспективе базовым процессом производства основного объема высокооктановых бензинов в России и за рубежом остается риформинг [1]. Для перехода к автомобильным бензинам с улучшенными экологическими характеристика-

ми необходимо реформировать бензиновый фонд, поскольку выпускаемые в настоящее время бензины характеризуются высоким содержанием риформатов и низкооктановых компонентов.

Риформат на 60–65% мас. состоит из ароматических углеводородов, и только на 30–40 % мас. из парафиновых. Вследствие этого в соответствии с нормами Евро-5 и жесткими экологическими нормами США содержание ароматических углеводородов в бензине не должно превышать 25% мас. [2].

Для выполнения этих экологических требований необходима существенная переориентация на процессы получения изопарафиновых углеводородов. Одним из таких приоритетных процессов, обеспечивающим получение изопарафинов C_5-C_8 , является деструктивная гидроизомеризация низкооктановых бензиновых фракций. Этот процесс может использоваться как для получения легкого высокооктанового компонента автомобильных бензинов, так и сырья для нефтехимии. Данный процесс был разработан в ИНХП АН Азербайджанской ССР. Для его промышленной реализации был разработан цеолитсодержащий катализатор Ni–Al–Si с высокодисперсным распределением никеля [3].

Перед проведением экспериментов загруженный в реактор катализатор активировали в токе сухого воздуха в течение 3 ч при 550°C и восстанавливали водородом в течение 8–10 ч при 480°C и давлении 2 МПа. В качестве сырья использовали низкооктановую прямогонную фракцию 85–195°C, характеристики которой приведены ниже. Непредельные углеводороды, бензол и *n*-гексан в сырье не содержались.

Плотность при 20°C,
кг/м³ 748
Фракционный состав, °C
Н.К. 87

10% 100
50% 127
90% 167
к.к. 196
Средняя молекулярная
масса 112,04
Углеводородный состав,
% мас
ароматические 14,06
нафтеновые 35,58
в том числе C_6 0,67
парафиновые 50,35
Содержание серы,
% мас. 0,03
Октановое число по ММ 43

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 200 см³ при температуре 340–400°C, давлении 6 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, отношении водород : сырье 1000 м³/м³. Газ и фракцию н.к.–85°C анализировали хроматографическим методом.

Данные о влиянии температуры реакции на результаты деструктив-

ной гидроизомеризации фракции 85–195°C (табл. 1) показывают, что при повышении температуры до 380°C выход изокомпонента достигает 32,2% мас., затем несколько снижается; выход газообразных углеводородов увеличивается непрерывно с повышением температуры; отношение разветвленных и нормальных углеводородов C_4-C_6 уменьшается.

Благодаря высокому содержанию изопарафиновых углеводородов C_5-C_6 октановое число изокомпонента достигает 86,5 (по ММ). Изокомпонент может использоваться как высокооктановый компонент автомобильного бензина АИ-93. При оптимальных условиях (температура 360°C, давление 6 МПа, объемная скорость 1 ч⁻¹) наряду с изокомпонентом образуется значительное количество (22,3% мас.) углеводородов C_1-C_4 , в том числе 11,7% мас. изобутана, который можно использовать для производства метил-*трет*-бутилового эфира.

Таблица 1

Показатели	Температура, °C			
	340	360	380	400
Выход продуктов, % мас.				
газ	16,1	22,3	37,4	42,2
в том числе				
метан, этан	0	0,1	0,6	1,0
пропан	4,4	6,0	14,0	17,2
изобутан	8,9	11,7	15,9	16,0
<i>n</i> -бутан	2,8	4,5	6,9	8,0
изокомпонент (н.к.–85°C)	19,5	26,4	32,2	31,2
в том числе				
изопентан	9,0	12,8	16,9	16,6
<i>n</i> -пентан	0,9	1,4	2,0	2,1
2,3-диметилбутан + 2-метилпентан	3,9	4,6	4,8	4,9
3-метилпентан	1,3	2,7	3,0	2,9
<i>n</i> -гексан	0,7	1,0	1,3	1,4
2,4-диметилпентан	0,3	0,3	0,6	0,5
метилциклопентан	3,4	3,6	3,5	2,7
бензол	0	0	0,1	0,1
остаток >85°C	64,4	51,3	30,4	26,6
Отношение				
изобутан : <i>n</i> -бутан	3,2	2,6	2,3	2,0
изопентан : <i>n</i> -пентан	10,0	9,1	8,5	7,9
изогексан : <i>n</i> -гексан	7,4	6,8	5,7	5,2
Октановое число изокомпонента (по ММ)	86,5	86	86	85,5

Таблица 2

Показатели	Температура, °C		
	475	500	520
<i>Выход продуктов, % мас.</i>			
Стабильный риформат	88	85	78
Водород	2,3	2,4	2,55
<i>Характеристики риформата</i>			
Плотность при 20°C, кг/м³	793	807	829
<i>Фракционный состав, °C</i>			
н.к.	58	58	54
10%	103	99	95
50%	129	128	130
90%	170	175	180
к.к.	209	210	220
Молекулярная масса	102,64	102	99
<i>Углеводородный состав, % мас.</i>			
непредельные	0	0	0
ароматические	68,5	74,0	86,9
в том числе			
бензол	0,6	0,75	2,6
толуол	17,71	16,38	27,99
нафтеновые	2,9	2,5	0,77
в том числе C ₆	0,85	0,4	0,23
парафиновые (n-гексан)	28,6 (0,91)	23,5 (0,9)	12,33 (0,88)
<i>Октановое число</i>			
по ММ	85,5	89	95
по ИМ	95,5	99	101

Таблица 3

Компоненты	Содержание компонентов в компаунде, % мас.	Содержание, % мас.		Плотность, кг/м³	Октановое число	
		ароматических углеводородов	бензола		по ИМ	по ММ
Риформат	75	68,5	0,6	793	95	85,5
Изокомпонент	25	0	0	700		86,5
Компаунд	100	51,26	0,45	769,6	95	85,8

Остаток >85°C, выделенный четкой ректификацией, характеризуется высоким содержанием нафтеновых углеводородов (42% мас.) и низким содержанием серы (0,001% мас.) и, следовательно, является качественным

сырьем каталитического риформинга.

В табл. 2 приведены материальный баланс и характеристики продукта, полученного в процессе риформинга остатка >85°C четкой ректификации гидроизомеризата.

A destructive process of hydroisomerization of straight-run 85–185°C gasoline fraction, followed by close fractionation of the products into a high-octane low-boiling (i.b.p.—85°C) isocomponent and a fraction 85°C—f.b.p. is proposed. The latter is free of benzene-forming hydrocarbons and is submitted to catalytic reforming under mild conditions. Gasoline with octane number 86 (ММ) and containing ~51 wt. % of aromatic hydrocarbons, including less than 0.5 wt. % of benzene, is obtained by compounding the isocomponent and the reformat in 25:75 ratio.

Key words: *destructive hydroisomerization, isocomponent, reforming, reformat, high-octane gasoline.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинбук М. И., Каминский Э. Ф., Глаголева О. Ф. — ХТТМ. — 2000. — № 2. — С. 6–11
2. Нефедов Б. К. — Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — № 5. — С. 343–352.
3. А.с. 727213 (СССР).

Как видно, с увеличением температуры с 475 до 520°C (остальные параметры процесса не меняются) выход ароматических углеводородов и бензола увеличивается соответственно с 68,5 до 87% мас. и с 0,6 до 2,6% мас.

Таким образом, для снижения содержания в товарных бензинах ароматических углеводородов, а также содержания бензола до 0,5% мас. предлагается осуществлять:

- деструктивную гидроизомеризацию прямогонной бензиновой фракции 85–185°C с последующим разделением гидроизомеризата на изокомпонент (фракция н.к.—85°C) и остаток >85°C;

- риформинг остатка гидроизомеризации >85°C в мягком режиме (при температуре 475°C) для исключения деметилирования алкилароматических углеводородов, приводящего к образованию бензола;

- компаундирование изокомпонента и риформата в отношении 25:75 с получением высокооктанового бензина с содержанием бензола менее 0,5% мас. и ароматических углеводородов ~51% мас.

Результаты компаундирования изокомпонента и риформата приведены в табл. 3. Предложенная технология может быть внедрена на всех нефтеперерабатывающих предприятиях. Осуществление деструктивной гидроизомеризации фракции 85–195°C может заменить предварительную гидроочистку сырья риформинга.

В. И. Топильников, М. Х. Сосна
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Моделирование процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов

На основе литературных данных создана математическая модель процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов, выполнена проверка ее адекватности.

Ключевые слова: гидрокрекинг, математическая модель, парафиновые углеводороды, синтез Фишера–Тропша.

Необходимость частичной замены нефти альтернативными источниками сырья: природным и попутным газами, углем, биомассой и т. д., стала импульсом для развития процессов получения альтернативных топлив: метанола, диметилового эфира (ДМЭ) и синтетических жидких углеводородов (СЖУ). Метанол и ДМЭ имеют высокие октановое (ОЧ) и цетановое (ЦЧ) числа, но для их использования необходимо изменение конструкции двигателя и топливной системы. Топлива, полученные синтезом Фишера–Тропша (ФТ), по физико-химическим характеристикам не отличаются от традиционных топлив, но обладают низкими эксплуатационными характеристиками: бензины — низким ОЧ, дизельные топлива — неудовлетворительными низкотемпературными свойствами. Таким образом, для использования продуктов синтеза ФТ в качестве моторных топлив необходимо химическое преобразование структуры углеводородов, приводящее к улучшению эксплуатационных характеристик топлив.

Проведение риформинга и гидрокрекинга позволяет улучшить эксплуатационные характеристики продуктов синтеза ФТ [1]. При риформинге образуются гомологи бензола, увеличивающие ОЧ бензина. При гидрокрекинге ОЧ и низкотемператур-

ные характеристики улучшаются благодаря появлению метильных заместителей в цепи парафиновых углеводородов.

Ввиду ужесточения требований к содержанию ароматических углеводородов в топливах риформинг теряет свое значение. Поэтому процессы гидрокрекинга и гидроизомеризации выходят на первый план как методы улучшения эксплуатационных характеристик как традиционных топлив, так и продуктов синтеза ФТ.

Несмотря на то, что углеводороды, полученные синтезом ФТ, идентичны парафиновым углеводородам нефти, они имеют ряд особенностей: однородный групповой состав (преимущественно парафины), отсутствие серы, возможность получения из парафинов компонентов масел, выделение которых из реакционной смеси с нефтепродуктами затруднительно. В этой связи смешивать синтетические углеводороды с нефтью для дальнейшей переработки нерационально. Таким образом, продукты синтеза ФТ требуют индивидуальной квалифицированной переработки.

С помощью современных программных продуктов не составляет большого труда спроектировать схему первичной переработки нефти и аналогичных ей продуктов синтеза ФТ, поэтому самым ответственным и трудоемким является расчет размеров и условий работы реактора гидрокрекинга.

Цель данной работы — разработать математическую модель процесса гидрокрекинга парафинов, учитывающую все стадии процесса. В литературе представлены различные подходы к моделированию процесса гидрокрекинга парафинов, но некоторые из них весьма поверхностны [2] и могут быть использованы лишь для составления материального баланса процесса. Более подробные модели [3, 4] рассматривают все стадии гидрокрекинга, но они ориентированы на конкретный катализатор. Поскольку основная задача разработчика — проектирование реактора для работы на собственном катализаторе с индивидуальными характеристиками скоростей реакций, использование моделей с другими кинетическими характеристиками бессмысленно.

Сложность существующих моделей обуславливает значительные затраты времени, что не позволяет эффективно использовать эти модели для обработки экспериментальных данных и значительно усложняет отработку модели и конструкции реактора.

В данной работе рассмотрены выбор схемы реакций процесса гидрокрекинга и последовательность создания модели гидрокрекинга парафинов, отличающейся возможностью введения корректировок и подбора коэффициентов. Модель упрощена по

сравнению с представленными в литературе [3, 4], но химически адекватна. С ее помощью можно будет эффективно обрабатывать экспериментальные данные.

Стадии гидрокрекинга. Известно, что гидрокрекинг парафинов — сложный многостадийный процесс, протекающий на поверхности гетерогенного катализатора. Последовательность стадий и реакций, протекающих в процессе гидрокрекинга парафинов, представлена на рис. 1 [3].

Парафины из газовой фазы переходят в жидкую, растворяясь в смеси жидких парафинов. Жидкие парафины адсорбируются на поверхности катализатора. Адсорбированные парафины дегидрируются на металлических центрах бифункционального катализатора, образуя олефины, которые взаимодействуют с брэнстедовскими протонными центрами на поверхности катализатора, превращаясь в положительно заряженные карбокатионы. Последние подвергаются превращениям: изомеризации (гидридный перенос, метильный перенос, реакция протонирования циклоалкана) и крекингу по β-связи. В результате крекинга образуются новые карбокатионы и олефины меньшей молекулярной массы. Карбокатионы депротонируются с образованием олефинов, которые, в свою очередь, гидрируются на поверхности катализатора до парафинов. Последние десорбируются с поверхности цеолита и далее могут перейти в жидкую фазу или остаться в газовой фазе и подвергнуться дальнейшим превращениям.

Реакции и процессы гидрокрекинга парафиновых углеводородов протекают по следующим закономерностям: адсорбция парафинов на поверхности катализатора — лэнгмюровская адсорбция; дегидрирование парафинов в олефины, протонирование олефинов в карбокатионы,

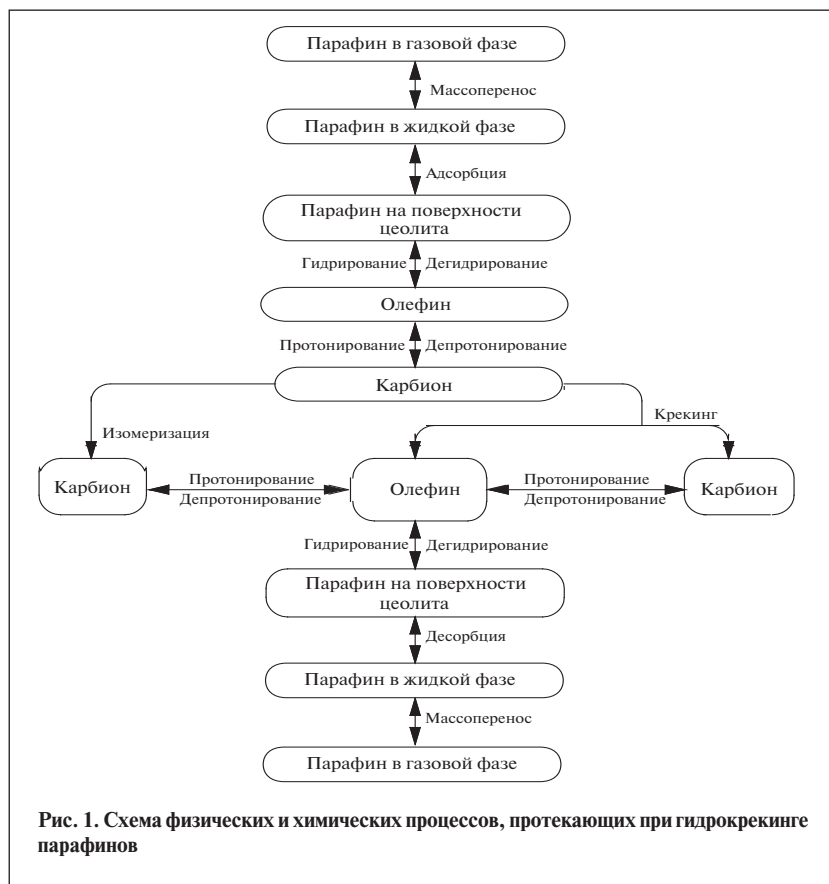


Рис. 1. Схема физических и химических процессов, протекающих при гидрокрекинге парафинов

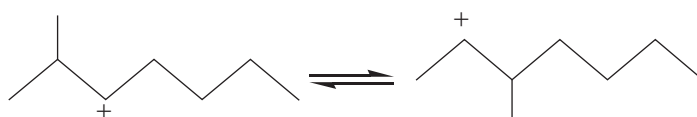
депротонирование карбокатионов и гидрирование олефинов — равновесные процессы; гидроизомеризация и гидрокрекинг — кинетические процессы.

Химизм гидрокрекинга. Реакции изомеризации подразделяют на два типа [5]. В реакциях первого типа степень изомеризации углеводорода не меняется — это реакции метильного и гидридного переноса.

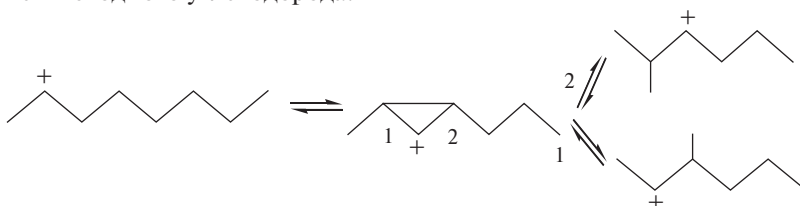
Реакция гидридного переноса:



Реакция метильного переноса:



Ко второму типу относится реакция протонированного циклопропана, в результате которой степень изомеризации продукта больше, чем исходного углеводорода:



Экспериментальные данные показывают, что помимо циклопропана, изомеризация может идти так же через циклы большего размера

(циклобутан и циклопентан), однако скорость изомеризации через них быстро уменьшается с увеличением размера цикла.

Крекинг карбокатионов протекает через так называемый β -разрыв [5], который сопровождается переносом двух электронов связи С—С из β -положения по отношению к атому углерода, имеющему заряд, к связи С—С в α -положении. В результате фрагмент, содержащий α -связь С—С, превращается в олефин, в то время как другой фрагмент становится карбокатионом, поскольку атом углерода в γ -положении теряет электрон. В зависимости от начальной структуры карбокатиона, различают пять типов β -разрыва, представленных на рис. 2.

Составление кинетической модели. Предварительно рассчитывается газожидкостное равновесие при условиях процесса. Дальнейшая задача сводится к определению концентрации соответствующего карбокатиона на поверхности цеолита. В качестве основы для моделирования была взята модель процесса гидрокрекинга парафинов, подробно описанная в работе [3]. Для сокращения расчетов в модель было внесено следующее упрощение — ввиду того, что константы равновесия реакции протонирования очень велики, предполагается, что соответствующий вторичный или третичный олефины стехиометрически переходят в соответствующие катионы, и далее каждый из них учитывается в кинетической модели процесса. Учитывая упрощение, окончательное уравнение концентрации соответствующего карбокатиона имеет следующий вид:

$$C_{R_{ik}^+} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_{P_i}^{gl}}{\sigma_{R_{ik}^+}^{gl} \sigma_{H_2}^{gl}} \right) \frac{K_{pr/de} K_{DH} C_{sat} C_{H^+} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{C_{H_2}^{liq} (1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq})},$$

где $\sigma_{R_{ik}^+}^{gl}$ — глобальное число симметрии карбокатиона (i — число атомов углерода в молекуле, k — тип карбокатиона); $\sigma_{P_i}^{gl}$ и $\sigma_{H_2}^{gl}$ — глобальное число симметрии соответственно парафина (может быть 18 для n -парафина, 27, 81, 162, 243 для изопарафина) и водорода (равно 2); n — параметр, зависящий от типа карбокатиона (для вторичного

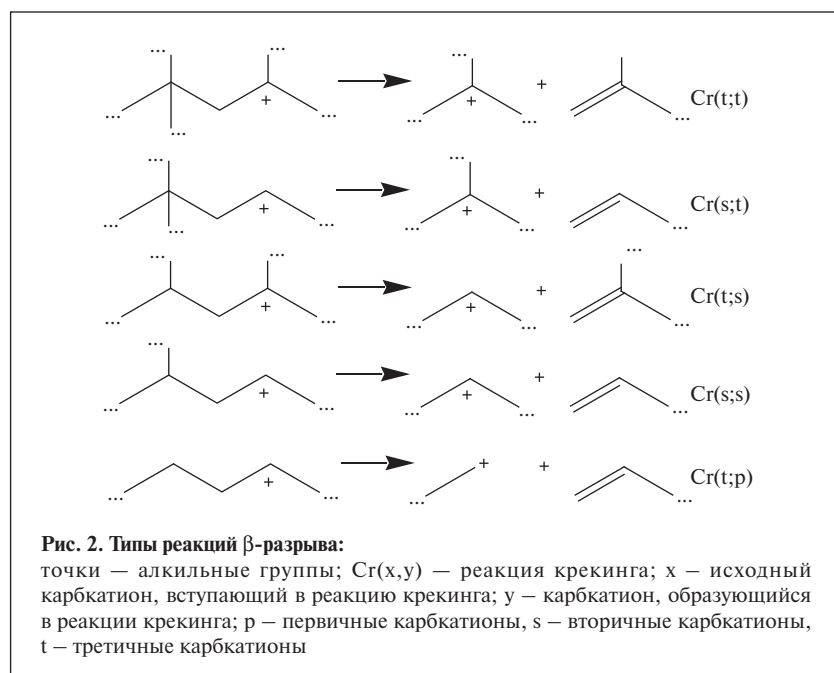
$n = 2$, для третичного $n = 3$); $K_{pr/de}$ и K_{DH} — константы соответственно (де)протонирования и (де)гидрирования; C_{sat} — насыщенная поверхность катализатора; $K_{L_{P_i}}$ — ленгмюровские равновесные коэффициенты адсорбции; C_{H^+} — концентрация протонных центров на поверхности катализатора; $C_{P_i}^{liq}$, $C_{H_2}^{liq}$ — концентрация соответственно парафина и водорода в жидкой фазе.

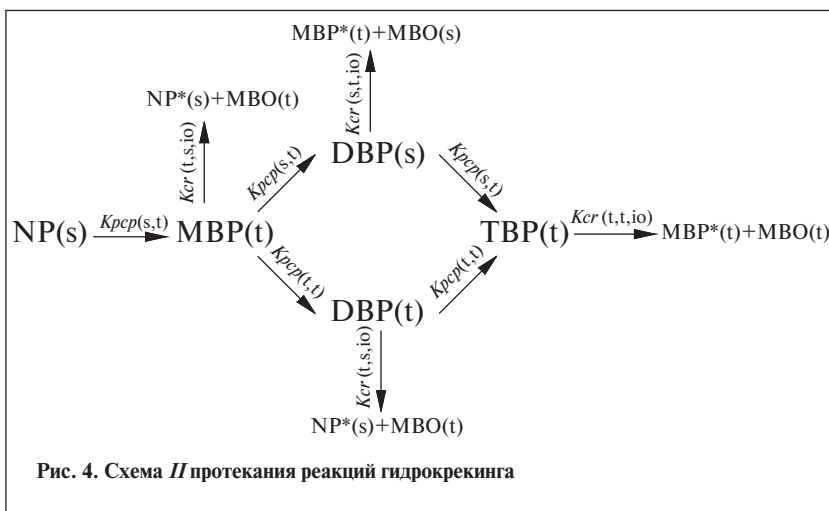
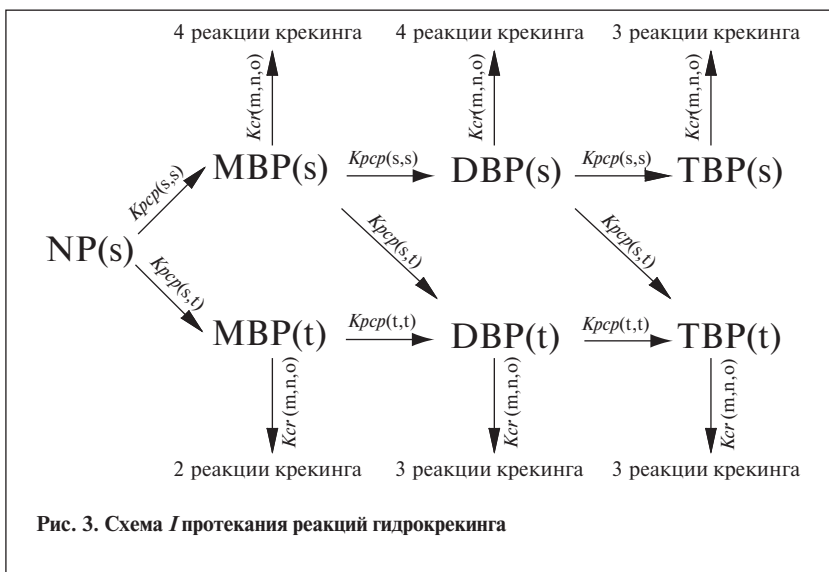
Коэффициенты физической адсорбции изомеров различных типов и константы скорости реакции взяты из работ [3, 4, 6]. Коэффициенты массопереноса рассчитывали по уравнениям, представленным в работах [7–11].

Составление схемы кинетических уравнений. Суммарное количество реакций, протекающих при гидрокрекинге парафинов, велико, поэтому создание системы кинетических уравнений, в которой бы присутствовали все реакции гидрокрекинга и изомеризации каждого изомера, невозможно. Поэтому для упрощения системы и сокращения числа уравнений все изомеры, имеющие одинаковые молекулярную массу и количество метильных заместителей, объединяли в группы.

При составлении системы кинетических уравнений рассматривали следующие группы объединений (для карбокатионов, парафинов и олефинов): N(s) — нормальные, MB(s) — моноразветвленные вторичные, MB(t) — моноразветвленные третичные, DB(s) — дивергетные вторичные, DB(t) — дивергетные третичные, TB(s) — триразветвленные вторичные, TB(t) — триразветвленные третичные. Буквами «Р» и «О» обозначали парафиновые и олефиновые углеводороды.

В литературе приведены схемы реакций, протекающих при гидрокрекинге (см. рис. 1) и наиболее вероятные направления

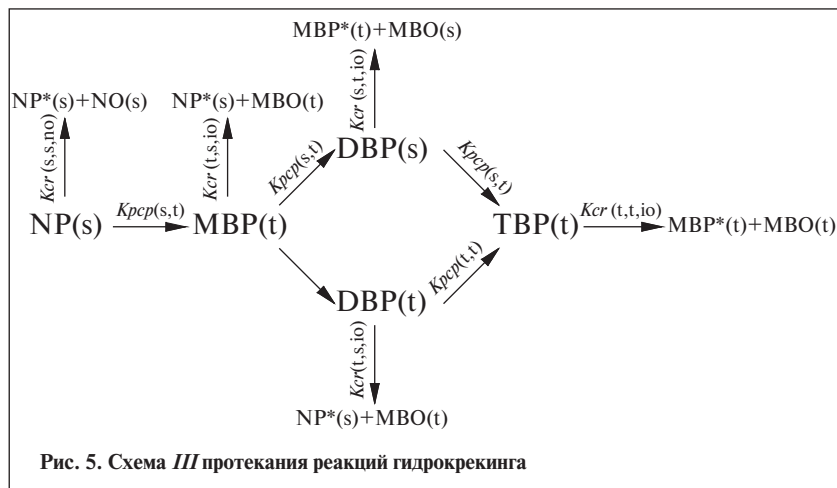




протекания реакций (см. рис. 2) [5], но не представлены конкретные реакции, поэтому нами предложены три варианта схемы протекания процесса.

Схема I (рис. 3) реакций процесса гидрокрекинга учитывает множество направлений изомеризации и крекинга каждого участника процесса. Обозначения на схеме: $K_{crp}(X,Y)$ — константа скорости реакции протонированного циклопропана, в результате которой из карбкатиона X образуется карбкатион Y с большей степенью разветвленности, X и Y могут быть как вторичными (s), так и третичными (t); $K_{cr}(m,n,o)$ — константа скорости одной из реакций крекинга, возможной для данного

карбкатиона, m — карбкатион, подвергающийся крекингу, n — карбкатион, образующийся в результате крекинга, o — олефин,



образующийся в результате крекинга (может быть нормальным и разветвленным), m и n могут быть как вторичными так и третичными. Необходимо отметить, что нормальные карбкатионы в данной схеме подвергаются только реакции изомеризации.

Схема II реакций (рис. 4) значительно проще по сравнению со схемой I. Она составлена при следующих допущениях: в моно- и триразветвленных группах соединений существуют только третичные карбкатионы, все участники процесса крекируются только по одному направлению (за исключением нормального карбкатиона, который крекингу не подвергается). На схеме «io» соответствует олефину с одним метильным заместителем, знаком «*» обозначены получаемые в результате гидрокрекинга карбкатионы, имеющие меньшую молекулярную массу, но схожую с одним из реагирующих компонентов структуру.

Схема III реакций (рис. 5) аналогична схеме II, но в нее добавлена реакция крекинга нормального карбкатиона.

Результаты моделирования. Моделирование проводили для следующих условий: температура — 332,4°C, давление — 3,55 МПа, отношение водород : углеводороды — 9, объемная скорость — 1 ч⁻¹, кислотность катализатора — 5·10⁻⁵

Фракции	Выход, % мас.			
	по литературным данным	по результатам моделирования для схемы протекания реакций		
		I	II	III
C ₁ –C ₁₀	45,16	55,95	32,97	43,51
C ₁₁ –C ₂₀	44,29	31,86	5,16	42,22
C ₂₁ –C ₃₃	10,55	12,19	61,86	14,28

кмоль/кг. Состав сырья был взят из работы [4], моделирование проводили для каждой схемы. Результаты в интегральном виде по фракциям представлены в **таблице**.

Как видно, лучше всего с литературными данными согла-

суется схема *III*. Схема *I* хорошо согласуется по остаточной фракции C₂₁–C₃₃, но дает слишком высокий выход фракции C₁–C₁₀. По схеме *II* преимущественно получается легкая фракция, выход дизельной фракции низ-

кий при невысокой конверсии сырья по сравнению со схемами *II* и *III*.

Таким образом, с помощью созданной модели были получены данные, согласующиеся с литературными. Однако из-за ограниченности литературных данных невозможно проверить применимость модели в различных диапазонах рабочих условий. Поэтому для уточнения скоростей и схемы реакций гидрокрекинга необходима проверка созданной модели на экспериментальных данных для конкретного катализатора.

Based on published data, a mathematical model of paraffin hydrocarbon hydrocracking process has been built and its adequacy has been tested.

Key words: hydrocracking, mathematical model, paraffin hydrocarbons, Fischer-Tropsch synthesis.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. — М.: Техника, 2004. — 234 с.
2. Teles U. M., Fernandes F. A. N. — Chem. Biochem. Eng. — 2008. — Q. 22 (2). — P. 227–231.
3. Kumar H. Post Master Work. — Texas, 2004.
4. Govindhakannan J. Post Doctoral Work. — Texas, 2003.
5. Gauw Franciscus J. M. M. — Ph.D. Dissertation. — The Netherlands, 2002.
6. Глестон С. Теоретическая химия. — М.: ИИЛ, 1950. — 153 с.
7. Benson S. W., Smikshank F. R., Golden D. M. et al. — Chem. Rev. — 1969. — V. 69. — P. 279–323.
8. Svoboda G. D., Vynckier E., Debrabandere B. et al. — Ind. Eng. Chem. Res. — 1995. — V. 34. — P. 3793.
9. Ермолаев В. С. Канд. дисс. — М., 2006.
10. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 204 с.
11. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. — М.: Химия, 1971. — С. 263.

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.

Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, Е. Н. Шестакова, А. А. Якубенко, А. А. Новиков

Югорский государственный университет

Превращения углеводородов нефти при механохимическом воздействии

Исследованы превращения парафиновых и ароматических углеводородов при механохимическом воздействии. Показано, что процессы деструкции и конденсации углеводородов протекают в равной степени. Установлено, что ароматические углеводороды в условиях механохимического воздействия в основном вступают в реакции свободно-радикального алкилирования продуктами деструкции.

Ключевые слова: нефть, крекинг, деструкция, конденсация, парафины, ароматические углеводороды, тяжелые нефтяные остатки, мазут, механохимия.

Комплексная переработка нефтяного сырья требует совершенствования существующих и разработки новых методов переработки остатков, направленных на увеличение выхода светлых дистиллятов. Существующие методы переработки нефти являются энерго- и металлоемкими.

Для рациональной переработки нефтяных остатков практический интерес представляет механохимический подход. По сравнению с классическим тепловым подведением энергии для инициирования реакций, механохимия позволяет многократно снизить энергетические затраты и проводить процессы в существенно меньшее время в компактной аппаратуре.

Ранее проведенные исследования позволили установить, что при механохимическом воздействии в присутствии оксида алюминия протекают процессы деструкции, конкурирующие с процессами конденсации. В процессе механохимической деструкции парафинов происходит накопление парафинов с углеродным скелетом более 16 атомов. Процессы конденсации связаны с алкилированием ароматических углеводородов продуктами деструкции парафинов.

Для более детального понимания химизма превращений парафиновых и ароматических углеводородов исследовали совместные превращения химически чистых этилбензола и декана. Механохимическое воздействие осуществляли в трибореакторе — планетарной мельнице АГО-3. Степень заполнения помольной камеры составляла 25%. В качестве мелящих тел использовали металлические шары диаметром 10 мм, изготовленные из углеродистой стали марки ШХ. Катализатором служил химически чистый оксид алюминия. В процессе механохимического воздействия реактор термостатировали.

Разделение и анализ продуктов реакции осуществляли методами газовой хроматографии, масс-спектро스코пии и инфракрасной спектроскопии.

Условия хроматографического анализа с детектором ионизации пламени: аналитическая колонка Elite-1 (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм), программирование температуры колонок от 40 до 310°C, термостатирование при 40°C в течение 5 мин, при 310°C — 10 мин, скорость нагревания 5 град./мин, газ-носитель — азот, температура инжектора и детектора — 250°C. Для сбора и обработки данных использовали программу TotalChrom.

Хроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектором проводили при тех же условиях, но продолжительность выдерживания конечной температуры составляла 20 мин, начальной — 5 мин, в качестве газ-носителя использовали гелий, температура инжектора — 220°C, источника электронов — 250°C, трансферлайна — 300°C.

Условия регистрации масс-спектров: энергия электронов — 70 эВ, задержка включения филамента — 4 мин, диапазон регистрируемых масс — 41–450 m/z , продолжительность сканирования спектра — 0,2 с, задержка между сканированием — 0,05 с. Для сбора и обработки данных использовали программу Turbomass.

Содержание *n*-парафинов, ароматических и кислородсодержащих соединений в растворе, подвергнутом механохимическому воздействию, определенное методом газовой хромато-масс-спектроскопии, приведено в табл. 1.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что наряду с процессами деструкции декана протекают и процессы конденсации. Наиболее интенсивно протекают реакции деструкции декана по первому и пятому атомам углерода. Иными

Таблица 1

Брутто-формула	Название	Время удерживания, мин	Содержание в механохимически обработанном растворе, %
<i>n-Парафины</i>			
C ₇ H ₁₆	Гептан	5,319	0,004
C ₈ H ₁₈	Октан	9,147	0,002
C ₉ H ₂₀	Нонан	13,218	0,075
C ₁₀ H ₂₂	Декан	17,019	34,338
C ₁₁ H ₂₄	Ундекан	20,522	0,037
C ₁₂ H ₂₆	Додекан	23,779	0,012
C ₁₃ H ₂₈	Тридекан	26,794	0,005
C ₁₄ H ₃₀	Тетрадекан	29,630	0,011
C ₁₅ H ₃₂	Пентадекан	32,291	0,010
C ₁₆ H ₃₄	Гексадекан	34,802	0,008
C ₁₇ H ₃₆	Гептадекан	37,180	0,008
C ₁₈ H ₃₈	Октадекан	39,433	0,006
C ₁₉ H ₄₀	Нанодекан	41,583	0,004
C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	43,632	0,002
C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан	45,576	0,002
C ₂₂ H ₄₆	Докозан	47,448	0,002
C ₂₃ H ₄₈	Трикозан	49,228	0,001
C ₂₄ H ₅₀	Тетракозан	50,937	0,001
C ₂₅ H ₅₂	Пентакозан	52,583	0,001
C ₂₆ H ₅₄	Гексакозан	54,171	0,001
C ₂₇ H ₅₆	Гептакозан	55,705	0,001
C ₂₈ H ₅₈	Октакозан	57,156	0,001
C ₂₉ H ₆₀	Нанокотан	58,619	0,001
C ₃₀ H ₆₂	Триаконтан	60,030	0,001
C ₃₁ H ₆₄	Гентриаконтан	61,622	0,000
Сумма			34,534
<i>Ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения и n-парафины</i>			
C ₈ H ₁₀	<i>m</i> -Ксилол	6,95	7,378
C ₈ H ₁₀	<i>n</i> -Ксилол	7,07	7,052
C ₈ H ₁₀	<i>o</i> -Ксилол	8,08	0,013
C ₈ H ₁₀	Этилбензол	6,85	4,042
C ₈ H ₈ O ₂	2-Окси-2-фенилэтанол-1	14,62	1,129
C ₁₀ H ₁₄	1-Метилпропилбензол	11,49	0,003
C ₁₀ H ₂₂ O	Деканон-5	14,82	0,021
C ₁₁ H ₂₄	2,5,6-Триметилотан	8,31	0,047
Сумма			19,684
Примечание. Содержание в исходном растворе декана — 36,3%, этилбензола — 63,7%.			

словами, наиболее вероятен разрыв молекулы декана у конца и посередине молекулы.

Видно, что парафины не участвуют в процессе алкилирования бензольного кольца. Единственными продуктами превращения этилбензола являются ксилолы. Преимущественно алкилирование идет в *m*- и *n*-положение. Так как вероятность образования *m*-ксилола в 2 раза

больше, чем *n*-ксилола, можно предположить, что ориентация алкильного замещения определяется пространственными затруднениями в бензольном кольце. Отсутствие иных алкилзамещенных производных бензола можно объяснить малым временем жизни алкильных радикалов.

При механокрекинге раствора этилбензола и декана образовалась новая фаза — графитоподобный

Таблица 2

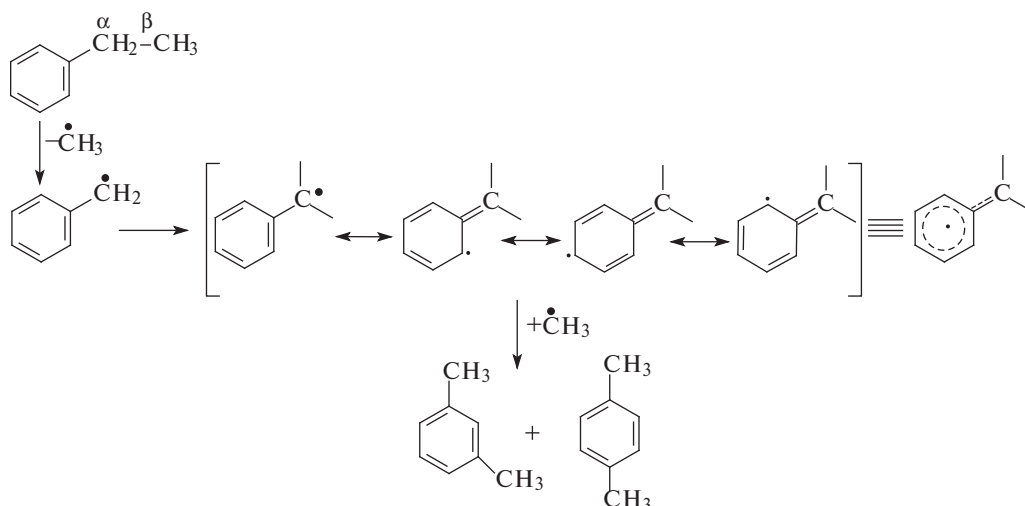
Полосы поглощения, см ⁻¹	Расшифровка полос поглощения
3457	ν O—H ароматического кольца
2961	То же
2922	ν C—H, CH ₂ , CH ₃ метильных и метиленовых групп
2853	ν C—H парафинов и алкильных групп ароматических соединений
1797	ν C=O эфиров фенолов
1605	δ CH ₃ (плоскостные) в составе ароматических соединений
1493	То же
1452	То же
1625	δ C=C—C=C сопряженных двойных связей
1460	ν C—C бензольного кольца
1376	δ CH ₃ в составе ароматических соединений и парафинов
1260	ν C—O ацетатов
1170	ν C—O—C ароматических эфиров
1071	δ C—H (плоскостные) ароматического кольца
1021	То же
736	δ C—H (внеплоскостные) ароматического кольца
Примечание. ν, δ — соответственно валентные и деформационные колебания химической связи.	

мелкодисперсный осадок черного цвета, выход которого весьма значителен — 45% мас. В табл. 2 приведена расшифровка полос поглощения ИК-спектра осадка.

Видно, что осадок имеет ароматическую природу, содержит большое количество метильных, ацетатных и сложноэфирных групп, связанных с ароматическим кольцом. Можно предположить, что осадок образовался в результате ряда превращений этилбензола и состоит из полициклических ароматических соединений, содержащих на периферии перечисленные группы.

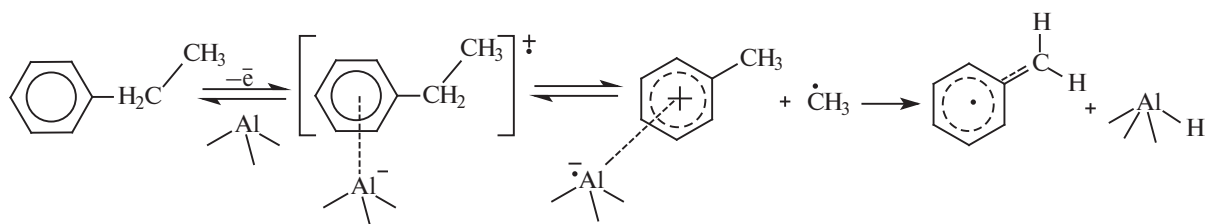
Проведенные исследования позволяют сделать следующие заключения относительно основных химических превращений углеводородов нефти в процессе механохимического воздействия.

Поскольку прочность связи С–Н при α -атоме углерода составляет 314 кДж/моль, а при β -атоме углерода — 376 кДж/моль, то для алкилбензолов термодинамически более вероятен разрыв наименее прочной β -связи С–С, прочность которой для этилбензола составляет 272 кДж/моль*. Так как свободнорадикальные процессы протекают с участием наиболее долгоживущих частиц, можно предположить делокализацию свободнорадикального состояния в бензольном кольце с участием π -электронной системы ароматического углеводорода:



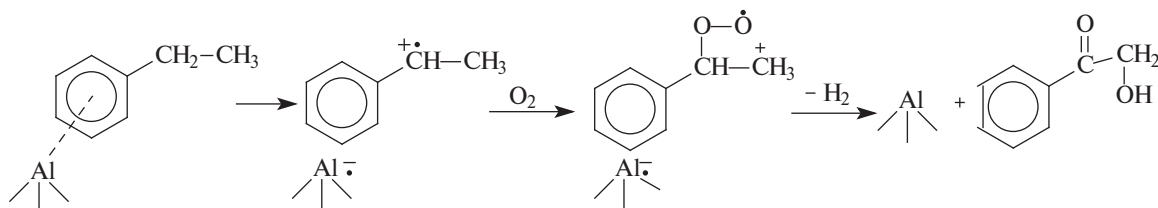
При механохимическом воздействии возможно локальное повышение температуры реакционной массы до 1000°C. С повышением температуры время жизни свободнорадикальных фрагментов уменьшается. Из экспериментальных данных видно, что происходит обрыв кинетической цепи с наиболее близко расположенными метильными радикалами, в результате чего протекает изомеризация этилбензола до ксилолов. Наибольшее количество *m*- и *p*-изомеров ксилола объясняется тем, что эти положения пространственно более доступны для атаки алкильного радикала. При этом уменьшение содержания ксилолов в продуктах реакции происходит в ряду *n*-, *m*-, *o*-изомеров.

Предполагаемое влияние катализатора сводится к образованию катион-радикалов благодаря переходу π -электрона на вакантную $3d$ -орбиталь атома алюминия. В соответствии с представлениями об одноэлектронном переносе и теорией полиэдров И. М. Колесникова*, механизм каталитического крекинга алкилбензолов с участием апротонного центра катализатора можно представить следующими схемами:



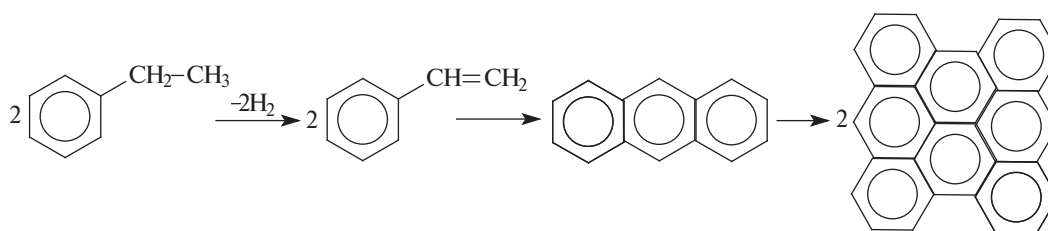
Далее карборадикал вступает в реакции алкилирования по ранее описанному механизму.

Присутствие в реакционной системе кислорода воздуха обуславливает протекание окислительных процессов. В частности, в продуктах реакции обнаружен 2-окси-2-фенилэтанол-1 (см. табл. 1), механизм образования которого можно описать следующей схемой:



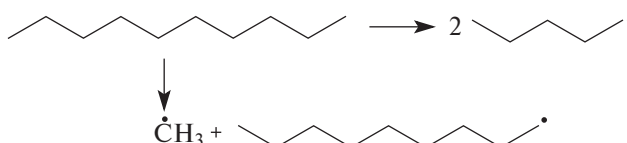
Образование твердого графитоподобного осадка — нефтяного кокса, содержащего большое количество кислородсодержащих функциональных групп, можно описать схемой:

* Рябов В. Д. Химия нефти и газа. — М.: Техника, 2004. — 288 с.



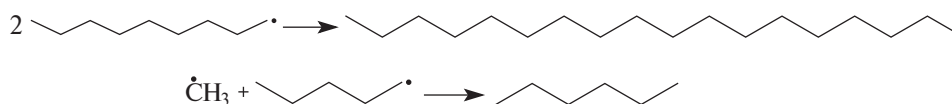
Характеризуя превращения парафинов при механохимическом воздействии, на примере превращения *n*-декана можно отметить следующее.

1. Первоначально протекает процесс деструкции по свободнорадикальному механизму, инициируемый подводимой механической энергией. Наиболее интенсивно происходит разрыв связи C–C в середине молекулы и при первом атоме углерода:



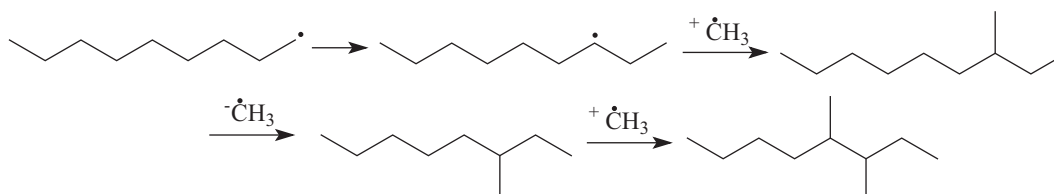
Оксид алюминия в деструкции не участвует, так как чистый оксид алюминия не обладает каталитической активностью по отношению к реакциям данной группы.

2. Время жизни образовавшихся радикалов крайне мало, предполагаемый обрыв кинетической цепи протекает согласно схеме:



В результате многократно повторяющихся стадий роста и обрыва цепи в реакционной системе накапливается ряд жидких *n*-парафинов.

Наряду с образованием *n*-парафинов возможна изомеризация, обусловленная перемещением свободнорадикального состояния по углеродному скелету молекулы:



Однако доля обнаруженных изопарафинов невелика, что объясняется малым временем жизни радикалов в условиях механохимического воздействия.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- при механохимическом воздействии наряду с процессами деструкции углеводородов протекают процессы конденсации;
- основным химическим превращением ароматических углеводородов в условиях механохимического воздействия является свободно-радикальное алкилирование продуктами деструкции.

Mechanochemical conversions of paraffinic and aromatic hydrocarbons are studied. It is shown that hydrocarbon destruction and condensation processes occur in equal measure and that under mechanochemical impact aromatic hydrocarbons enter essentially into free-radical alkylation reactions with the destruction products.

Key words: petroleum, cracking, destruction, condensation, paraffins, aromatic hydrocarbons, heavy resids, residual fuel oil, mechanochemistry.



Ингибирующие свойства фотоокисленных продуктов вторичной переработки нефти

Методом деасфальтизации и обессмоливания остатков перегонки тяжелого газойля каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза получены нефтяные люминофоры, смолы и асфальтены. Исследованы превращения нефтяных люминофоров, смол, асфальтенов и тяжелых нефтяных остатков в процессе фотоокисления. Показано, что в результате фотооблучения антиокислительная активность остатков, смол и асфальтенов возрастает. Выявлено, что исследуемые объекты являются светостабилизаторами, действующими по трем механизмам: УФ-абсорберы, тушители возбужденных состояний, ингибиторы окисления.

Ключевые слова: нефтяные люминофоры, смолы, асфальтены, ингибиторы окисления, светостабилизаторы, УФ-абсорберы.

В работах [1, 2] доказано существование люминесценции определенных компонентов нефти. Однако термо- и фотоокислительная резистентность нефтяных люминофоров (НЛ) ограничивает их люминесценцию. Поэтому требуется подобрать стабилизатор НЛ, не интерферирующий с компонентами, ответственными за люминесценцию. Предстоит количественно оценить исходный уровень окислительной стабильности исследуемых нефтяных объектов.

Представляет интерес исследование изменения структуры и наличия антиокислительных свойств тяжелых нефтяных остатков (ТНО) после светового воздействия.

Цель данной работы — исследование превращений, происходящих при фотооблучении в НЛ, смолах и асфальтенах, рассмотрение их термоокислительной стабильности и ингибирующих свойств до и после фотооблучения.

Объектами исследования служили тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК) вакуумного дистиллята, получен-

ный с НПЗ «Азернефтянадж» (г. Баку), и тяжелая смола пиролиза (ТСП) прямогонного бензина, полученная с завода «Этилен-Полиэтилен» (г. Сумгаит). Вакуумной перегонкой из ТГКК и ТСП были выделены остатки >400°C. НЛ, смолы, асфальтены получали деасфальтизацией и обессмоливанием полученных остатков. Эти методы выделения НЛ, смол и асфальтенов основаны на различиях их растворимости и сорбционной способности [3].

Антиокислительную активность исследуемых объектов исследовали в реакциях инициированного окисления кумола (тест на ингибирование термоокисления) и аэробного фотоокисления полистирола (ПС) (тест на ингибирование фотоокисления). Исследование антиокислительной активности при термоокислении предполагало выявление способности структур, входящих в состав ТНО, обрывать процесс окисления в окисляющей кумол среде. В качестве инициатора использовали азобис-изобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования $W_{\text{АИБН}}$ была равна $6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с),

температура реакции — 60°C, концентрация всех исследуемых образцов — 0,2 г/л [4].

Композиции готовили добавлением в ПС 1% мас. остатков, смол или асфальтенов. Были приготовлены следующие композиции: ПС + 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; ПС + $O_{\text{ТГКК}}$; ПС + $C_{\text{ТГКК}}$; ПС + $A_{\text{ТГКК}}$; ПС + $O_{\text{ТСП}}$; ПС + $C_{\text{ТСП}}$; ПС + $A_{\text{ТСП}}$; ПС + $O_{\text{ТГКК}}-1$; ПС + $C_{\text{ТГКК}}-1$; ПС + $A_{\text{ТГКК}}-1$; ПС + $O_{\text{ТСП}}-1$; ПС + $C_{\text{ТСП}}-1$; ПС + $A_{\text{ТСП}}-1$; ПС + $O_{\text{ТГКК}}-3$; ПС + $C_{\text{ТГКК}}-3$; ПС + $A_{\text{ТГКК}}-3$; ПС + $O_{\text{ТСП}}-3$; ПС + $C_{\text{ТСП}}-3$; ПС + $A_{\text{ТСП}}-3$, где $O_{\text{ТГКК}}$, $O_{\text{ТСП}}$ — остатки ТГКК и ТСП; $C_{\text{ТГКК}}$, $C_{\text{ТСП}}$ — смолы ТГКК и ТСП; $A_{\text{ТГКК}}$, $A_{\text{ТСП}}$ — асфальтены ТГКК и ТСП; цифры обозначают продолжительность фотооблучения, ч.

В качестве эталона был взят 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол. Пленки остатков ТГКК и ТСП, смол, асфальтенов, ПС, а также композиций на их основе получали путем медленного выпаривания бензольных растворов. Пленки толщиной ~30 мкм фотооблучали ртутно-кварцевой лампой ДРШ-1000 в течение 1–5 ч (остатки, смолы и асфальтены) и 1–10 ч (композиции). Расстояние

между лампой и образцом составляло 20 см.

Структуру и свойства образцов исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ), термogrавиметрии (ТГ) и дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ) [5–7].

Анализ ИК-спектров остатка ТГКК до фотооблучения показал, что в состав остатка входят олефиновые, алкилзамещенные конденсированные ароматические углеводороды и гетероциклические азот-, серо- и кислородсодержащие нафтенно-ароматические соединения. В состав остатка ТСП входят конденсированные ароматические и нафтенные углеводороды, а также гетероциклические кислородсодержащие соединения с алкильными и алкенильными заместителями. Отметим, что процесс фотоокисления остатка ТГКК протекает интенсивнее, чем остатка ТСП, о чем свидетельствует увеличение на ИК-спектрах максимумов полос поглощения карбонильной (1720 см^{-1}) и гидроксильной (3440 см^{-1}) групп и уменьшение — метильной (1380 см^{-1}) и метиленовой (1480 см^{-1}) групп [8].

Соотношение интенсивностей максимумов соответствующих полос поглощения показывает, что в структуру люминофоров ТГКК входят нафтенопарафиновые, алкилзамещенные конденсированные ароматические и олефиновые углеводороды, а в структуру люминофоров ТСП — полициклические конденсированные ароматические и нафтенопарафиновые углеводороды как с алкильными и алкенильными заместителями, так и без них.

Анализ ИК-спектров показал, что в структуру смол и асфальтенов ТГКК входят алкилзамещенные конденсированные ароматические углеводороды и гетероциклические азот-, серо- и кислородсодержащие нафтенно-

ароматические соединения. В спектрах асфальтенов полосы поглощения конденсированных ароматических углеводородов, азот- и серосодержащих гетероциклов интенсивнее, чем в спектрах смол. В составе асфальтенов имеются циклические сложные эфиры (1780 и 1850 см^{-1}), а в составе смол — ароматические кетоны (1720 см^{-1}) [9].

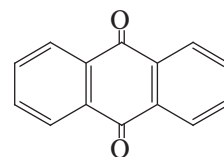
Рассмотрение ИК-спектров смол и асфальтенов ТСП показало, что в их состав входят алкилзамещенные конденсированные ароматические углеводороды и гетероциклические кислородсодержащие нафтенно-ароматические соединения. Полосы поглощения характерных функциональных групп в ИК-спектрах смол интенсивнее, чем в ИК-спектрах асфальтенов. В состав асфальтенов ТСП входят более конденсированные ароматические углеводороды и циклические сложные эфиры (1780 , 1820 см^{-1}), а в состав смол — более алкилзамещенные ароматические углеводороды и ароматические кетоны (1720 см^{-1}) [9].

Анализ пиков ГЖХ и ИК-спектров исходных и фотооблученных люминофоров ТГКК и ТСП [8] показал, что при фотооблучении НЛ происходит образование низкомолекулярных парафинов, что подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения при 1380 и 1480 см^{-1} , характерных соответственно для групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$.

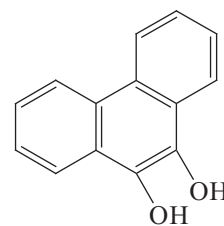
По данным ГЖХ и ИК-спектров выявлено, что в процессе фотоокисления в смолах и асфальтенах, с одной стороны, протекают процессы дегидрирования и деалкилизации алкилароматических углеводородов с образованием водорода, метана, этана, пропана, формальдегида и оксидов углерода, а с другой стороны — конденсации спиртов и кислот, которая приводит к образованию ароматических сложных

эфиров. В ИК-спектрах появляются полосы в области 1750 см^{-1} , характерные для группы $\text{C}=\text{O}$ сложных эфиров и уменьшается интенсивность полос поглощения в области 1380 и 1480 см^{-1} , характерных соответственно для групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ [9].

В процессе фотоокисления антраценовый фрагмент полициклических ароматических углеводородов смол и асфальтенов, поглощая квант света, переходит в бирадикал антрацена. Дальнейшее поглощение квантов света приводит к образованию алкоксильного бирадикала, который в результате внутримолекулярной перегруппировки переходит в фенол. Поглощение следующего кванта света приводит к образованию хиноидной структуры



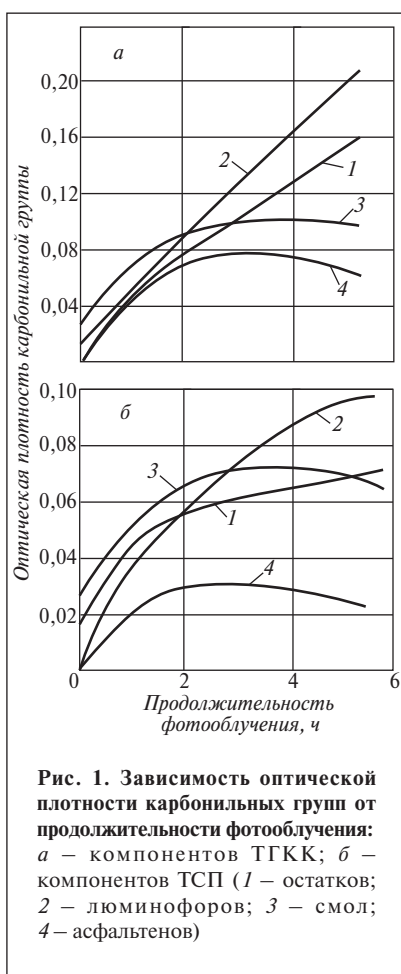
Аналогично фенантреновый фрагмент полициклических ароматических углеводородов приводит к образованию структуры



Это подтверждено увеличением в ИК-спектрах интенсивности полос поглощения в области 1700 и 1200 см^{-1} , характерных соответственно для хиноидной ($\text{C}=\text{O}$) и фенольной ($-\text{OH}$) групп [10, 11].

Таким образом, при фотооблучении смол и асфальтенов, полученных из ТНО, образуются дополнительные ингибирующие центры (группы $-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$), приводящие к увеличению эффекта ингибирования.

Для анализа кинетики фотоокислительных превращений в остатках ТГКК, ТСП, нефтяных



люминофорах, смолах и асфальтенах исследовали зависимость оптической плотности карбонильных групп (полосы в области 1720 см^{-1}) от продолжительности фотооблучения (рис. 1). Как видно, оптическая плотность карбонильных групп остатков и люминофоров возрастает с увеличением длительности фотоокисления, а смол и асфальтенов — резко повышается в течение первого часа фотоокисления, с увеличением длительности фотооблучения до 3 ч увеличивается медленно, а после 3 ч начинает уменьшаться.

ТГ- и ДТГ-анализ остатка ТСП показывает, что фотооблучение вызывает некоторое ослабление его термической стабильности, очевидно, за счет образования в системе лабильных пероксидных группировок [12].

Иная картина наблюдается при ТГ- и ДТГ-анализе остатка ТГКК. В целом, остаток ТГКК по сравнению с остатком ТСП менее стабилен — температура его полного разложения составляет 500°C (для остатка ТСП — 950°C). Это можно объяснить особенностями компонентного состава остатка ТГКК, содержащего значительное количество олефиновых углеводородов [12].

ТГ- и ДТГ-анализ смол и асфальтенов свидетельствует о том, что после часового фотооблучения в них произошли структурные изменения, обусловившие увеличение их термической стабильности [13–16]. Высокие значения энергии диссоциации (для исходных и фотооблученных асфальтенов соответственно 434 и 493 кДж/моль , для смол — соответственно 365 и 427 кДж/моль), превышающие 350 кДж/моль , подтверждают наличие в их составе ароматических колец [17].

ТГ- и ДТГ-анализ нефтяных люминофоров показал, что фотооблучение не влияет на их термическую стабильность.

По данным ТГ-анализа для исследуемых образцов были определены конверсия α , время τ и температура T термоокислительной деструкции. Энергию активации E_a и предэкспоненту A_0 рассчитывали из уравнения:

$$d\alpha/d\tau = A_0 \exp(-E_a/RT),$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Анализ кинетических параметров термоокислительной деструкции исследуемых образцов показал, что в основном деструкция описывается уравнениями ускоряющегося сигмоидного типа Аврами–Ерофеева:

$$d\alpha/d\tau = K(1-\alpha)^n,$$

где $n = 2/3; 1; 1,5...$

Наряду с этим, деструкция в ряде случаев описывается уравнениями Праута–Томпкинса:

$$d\alpha/d\tau = K\sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha}}$$

и Гистлинга–Браунштейна:

$$d\alpha/d\tau = K\sqrt{(1-\alpha)^n / 1-(1-\alpha)^3},$$

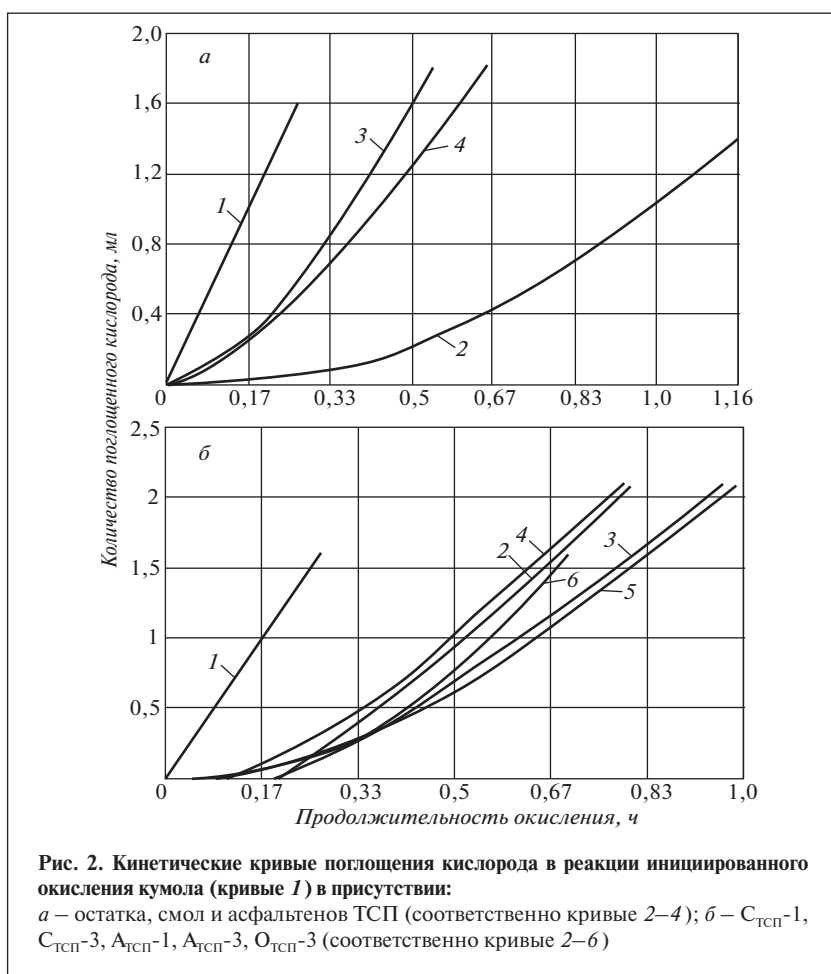
где $n = 2/3, 1,5; 2...$ [18].

Кинетический анализ наличия антиокислительной активности показал, что НЛ не обладают такой активностью — кинетические зависимости поглощения кислорода в реакции инициированного окисления кумола не содержат периода торможения; реакция протекает со скоростью, практически равной скорости не ингибированной реакции.

Эксперименты с использованием модельной реакции инициированного АИБН окисления кумола показали, что ингибирующие параметры смол и асфальтенов ТСП приблизительно одинаковы. Остаток ТСП содержит в 2 раза больше акцепторов пероксидных радикалов, его средняя константа скорости ингибирования в 5 раз больше, чем у смол и асфальтенов ТСП, а общая ингибирующая активность в 10 раз больше.

Анализ профиля кинетических кривых поглощения кислорода в реакции инициированного окисления кумола (рис. 2) показывает, что исследуемые нефтяные объекты содержат природные ингибиторы-антиоксиданты: акцепторы пероксидных и алкильных радикалов. Из сравнения результатов кинетических экспериментов отчетливо виден эффект вторичного ингибирования при фотооблучении остатка, смол и асфальтенов ТСП. Во всех случаях при фотооблучении возрастают эффективная концентрация ингибирующих центров (в среднем в 1,5 раза), общая ингибирующая активность (в среднем в 1,6 раза) и константа скорости ингибирования (в среднем в 1,2 раза).

Фотооблучение остатка ТСП почти в 2 раза снижает концен-



Ингибиторы	ЭСД	Ингибиторы	ЭСД	Ингибиторы	ЭСД
$O_{\text{ТГКК}}$	1,35	$C_{\text{ТГКК}}$	2,50	$A_{\text{ТГКК}}$	3,0
$O_{\text{ТГКК-1}}$	1,42	$C_{\text{ТГКК-1}}$	2,78	$A_{\text{ТГКК-1}}$	3,85
$O_{\text{ТГКК-3}}$	1,55	$C_{\text{ТГКК-3}}$	2,81	$A_{\text{ТГКК-3}}$	3,89
$O_{\text{ТСП}}$	2,45	$C_{\text{ТСП}}$	3,09	$A_{\text{ТСП}}$	4,25
$O_{\text{ТСП-1}}$	2,63	$C_{\text{ТСП-1}}$	3,30	$A_{\text{ТСП-1}}$	4,96
$O_{\text{ТСП-3}}$	2,68	$C_{\text{ТСП-3}}$	3,36	$A_{\text{ТСП-3}}$	5,02

* Продолжительность фотоокисления ПС – 10 ч.

трацию природных ингибиторов и во столько же раз увеличивает константу скорости ингибирования. При этом общая ингибирующая активность остается на прежнем уровне. Это свидетельствует о том, что часть природных ингибиторов в процессе фотооблучения фракции расходуется, однако оставшаяся часть в результате

молекулярных трансформаций структуры приобретает дополнительный антиокислительный потенциал [8]. Следовательно, можно сделать вывод об эффекте вторичного ингибирования при фотооблучении остатка, смол и асфальтенов ТСП. Аналогичные данные получены для остатка, смол и асфальтенов ТГКК, как

не облученных, так и фотооблученных.

Исследование эффективности стабилизирующего действия (ЭСД) остатков, смол и асфальтенов ТГКК и ТСП в концентрации 1% мас. на процесс фотоокисления ПС показало, что фотооблученные образцы проявляют большую эффективность ингибирования (см. таблицу) по сравнению с неокисленными [11]. Аналогичные данные получены при фотоокислении нефтяных люминофоров.

Электронный спектр поглощения остатков, смол и асфальтенов охватывает излучение в области 200–500 нм, их поглощающая способность $\epsilon_{\text{max}} = 8 \cdot 10^5$ л/(моль·см) значительно выше, чем у карбоцепных полимеров. Следовательно, рассматриваемые объекты могут быть УФ-абсорберами. Кроме того, энергия триплетного состояния ($\sim 1,12$ эВ) у изучаемых объектов меньше, чем у карбоцепных полимеров. Поэтому можно предположить, что остатки ТГКК и ТСП, смолы и асфальтены могут использоваться в качестве тушителей возбужденных состояний карбоцепных полимеров. Следовательно, изучаемые нефтяные объекты являются светостабилизаторами, действующими по трем механизмам: УФ-абсорберы, тушители возбужденных состояний, ингибиторы окисления. Отметим, что синтетические ингибиторы, имеющие в своей структуре фенольные и аминные группы, являются только ингибиторами окисления. Таким образом, исследованные фотооблученные и не облученные нефтяные объекты могут быть рекомендованы как ингибиторы термоокисления и светостабилизаторы.

Petroleum luminophores, resins, and asphaltenes are obtained by deasphalting and deresination of residues of heavy catalytic cracking gas oil and heavy pyrolysis tar. Photooxidation conversions of petroleum luminophores, resins, asphaltenes, and heavy resins are investigated. It is demonstrated that photoradiation enhances antioxidative activity of resins, resins, and asphaltenes. It is proved that the test objects are photostabilizers acting via three mechanisms: UV absorbers, excited state quenchers, and oxidation inhibitors.

Key words: *petroleum luminophores, resins, asphaltenes, oxidation inhibitors, photostabilizers, excitation quenchers, UV absorbers.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamedov A. P., Rustamov M. I. — Processes of Petrochemistry and Oil Refining. — 2002. — V. 3. — N 10. — P. 47–56.
2. Арешидзе Г. Х., Гаджиев М. К. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2001. — № 3. — С. 6–10.
3. Нефтепродукты. Методы испытаний. — М.: Стандарты, 1977.
4. Зейналов Э. Б., Васнецова О. А. Кинетический скрининг ингибиторов радикальных реакций. — Баку: Элм, 1993. — 228 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1985. — 210 с.
6. Богомолов Л. И., Темянко М. Б., Хотынцева Л. И. Современные методы исследования нефтей. — Л.: Недра, 1984. — 472 с.
7. Алигулиев Р. М., Мартынова Г. С., Гасанов Х. А. Краткие очерки по теплофизическим исследованиям полимеров. — Баку: Элм, 1994. — 134 с.
8. Ахмедбекова С. Ф. — Канд. дисс. — Баку, 2008.
9. Салманова Ч. К., Ахмедбекова С. Ф., Мамедов А. П. — ХТТМ. — 2007. — № 5. — С. 39–42.
10. Кричевский Г. Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. — М.: Химия, 1986. — 248 с.
11. Ахмедбекова С. Ф., Салманова Ч. К., Зейналов Э. Б. и др. — Нефтехимия. — 2009. — Т. 49. — № 3. — С. 253–257.
12. Ахмедбекова С. Ф. — Нефтепереработка нефтехимия. — 2009. — № 3. — С. 13–17.
13. Салманова Ч. К., Мартынова Г. С., Ахмедбекова С. Ф. и др. — Грузинский химический журнал. — 2006. — Т. 6. — № 2 — С. 149–153.
14. Ахмедбекова С. Ф., Салманова Ч. К., Зейналов Э. Б. и др. — В кн.: Тезисы докладов VI Международной конференции по химии нефти, Томск, сентябрь 2006. — С. 470–472.
15. Салманова Ч. К., Зейналов Э. Б., Ахмедбекова С. Ф. и др. — Нефтепереработка нефтехимия. — 2006. — № 9. — С. 21–25.
16. Ахмедбекова С. Ф. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2009. — № 7. — С. 63–66.
17. Ван Кривелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. — М.: Химия, 1976. — 414 с.
18. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 359 с.

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.

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.

Ф. В. Юсубов, Р. К. Бабаев, Э. А. Ахундов, Э. А. Мамедов
Азербайджанская государственная нефтяная академия

Оптимизация адсорбционных процессов в нефтегазовой промышленности

С помощью разработанной математической модели рассчитаны коэффициенты массопередачи для адсорбции многокомпонентной смеси n -октан–тиофен–бензол в неподвижном слое цеолита NaX. Выявлено, что размер гранул цеолита оказывает определяющее влияние на массообмен при адсорбции смеси. Уменьшение размеров гранул приводит к увеличению поверхности контактирования фаз, резкому сокращению времени отработки зерна адсорбента, т. е. времени поглощения вещества с его поверхности, повышению коэффициента массопередачи примерно в 4 раза.

Ключевые слова: адсорбция, цеолиты, математическая модель.

Защита окружающей среды от вредных выбросов является важной задачей, решение которой требует создания экологически безопасных производств, что обеспечивается изменением технологии, строительством новых и реконструкцией существующих установок [1]. В этой связи большое значение представляют повышение экологической эффективности и интенсификация адсорбционных процессов. Обзор периодической литературы показывает, что число работ, посвященных интенсификации разных адсорбционных процессов, невелико [1–9]. Рассмотрим некоторые из них.

В работе [7] рассмотрен ряд технологических и конструктивных приемов, направленных на снижение внешне- и внутридиффузионного сопротивления при адсорбционном разделении смесей. Обоснована эффективность секционирования адсорбционных колонн. Рассмотрено также ресурсосбережение при проведении стадий адсорбции и регенерации, достигаемое уменьшением загрузки адсорбента в аппарат. Снижение энергозатрат на стадии десорбции может составлять 10–50%. В ряде случаев при выполнении всех рекомендаций эффективность адсорбционного процесса может возрасти в 1,5–2 раза. В работе

[8] обоснована возможность повышения эффективности за счет секционирования адсорбционных аппаратов. Выполнено моделирование секционированного адсорбера, проанализирована его работа. Экспериментально подтверждена эффективность секционирования адсорберов для разделения смеси толуол– n -гептан на цеолите NaX.

В работе [9] с помощью решения системы уравнений математической модели разработаны масштабные рекомендации, направленные на улучшение производительности адсорбента и, соответственно, уменьшение размера адсорбера. При этом основные технологические характеристики процесса остаются неизменными. Исследовано влияние температуры, начальной концентрации поглощаемого вещества на изотермы адсорбции. Разработанные рекомендации не зависят от конструктивных особенностей адсорбера.

Исследования, посвященные интенсификации адсорбционных процессов, показывают, что эти процессы недостаточно изучены. Необходима разработка более совершенных технологических схем и аппаратов, позволяющих эффективно использовать имеющиеся в нефтегазовой промышленности адсорбенты.

При использовании известных в промышленности распределительных и переточных устройств внутри адсорбера возможно возникновение в переходном режиме застойных зон между разделительными устройствами, что приводит к неустойчивому гидравлическому режиму работы всего аппарата [10, 11]. Таким образом, одна из основных причин неудовлетворительной степени очистки выбросов и стоков на промышленных установках заключается в неудовлетворительной селективности стадии адсорбции.

Адсорбционным установкам присущи большие энергетические затраты на преодоление гидравлического сопротивления адсорбента в аппарате. При продолжительном многоцикловом использовании цеолита гидравлическое сопротивление в результате уплотнения слоя постепенно увеличивается. Кроме того, для адсорбционных установок характерна неполная степень отработки адсорбционной емкости адсорбента в слое и неэффективное использование полезного объема адсорбера.

Успешное использование адсорбционных процессов в промышленности во многом зависит от надежности инженерных методов расчета адсорбера.

Стремление к интенсификации промышленных адсорбционных процессов приводит к повышению скорости движения фаз и увеличению локальных и средних градиентов температур и концентраций в неподвижном слое адсорбента в аппаратах. Процессы с сильно неоднородными гидродинамическими и концентрационными полями характеризуются различными локальными флуктуациями, что приводит к необходимости применения новых подходов при математическом описании таких процессов [12].

В частности, адсорбционные процессы в нестационарных условиях являются сложными нелинейными системами. Для решения задач идентификации нелинейных систем с использованием экспериментальных данных целесообразно использовать нелинейные дифференциальные уравнения.

При движении смеси через адсорбер, заполненный пористым адсорбентом (неподвижная фаза), образуются фронты концентраций каждого компонента смеси. Разделение смеси осуществляется благодаря различным временам удерживания в неподвижной фазе компонентов смеси. Характер движения и размывания фронтов зависит от изотерм адсорбции и от факторов неидеальности процесса: конечной скорости установления равновесия между веществом в подвижной и неподвижной фазах (кинетическое торможение) и продольной диффузии вещества в подвижной фазе, обусловленной различными нерегулярностями потока в пористой среде [13, 14].

Дифференциальное уравнение баланса сорбирующегося вещества можно записать в виде:

$$\frac{\partial(c+a)}{\partial t} + U \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где x — высота слоя адсорбента; t — время, с; a — концентрация сорбирующегося вещества в твердой фазе, % мас.; c — концентрация компонента в подвижной фазе, % мас.; D — эффективный коэффициент продольной диффузии, учитывающий продольную диффузию и конвективное перемешивание вдоль адсорбера, м²/с; U — линейная скорость потока, м/с.

Граничные и начальные условия для уравнения (1):

$$x = 0; c = c_0; a = a_0; \quad \partial c / \partial x = 0; \quad (2)$$

$$t = 0; c = 0; a = 0; \partial c / \partial x = 0, \quad (3)$$

где a_0 — начальная концентрация адсорбата; c_0 — начальная концентрация адсорбтива.

Уравнение, учитывающее кинетику процесса (предполагается наличие физической адсорбции), запишется следующим образом:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - a), \quad (4)$$

где β — кинетическая константа, с⁻¹; a — концентрация адсорбата, % мас.

Экспериментальные данные о динамике сорбции дают при выпуклой изотерме четкую картину установления режима параллельного переноса [15–17], поэтому для практических целей достаточно воспользоваться асимптотическим решением системы (1–4). При этом переменные c и a становятся функциями расстояния:

$$\xi = x - vt,$$

где ξ — скорость перемещения сорбционной волны, м/с.

При малой скорости β диффузии сорбирующегося вещества и при малой продольной диффузии из (2) получаем:

$$a = \frac{a_0}{c_0} c.$$

Изотерма адсорбции Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{c}{b + c},$$

где a_{∞} — равновесная предельная концентрация адсорбата; b — коэффициент уравнения.

Обозначим $c/c_0 = \gamma$. В результате решения системы (1–4) получим:

$$\gamma = \left(1 - \frac{a}{a_0}\right)^{\frac{b}{b+c_0}} \cdot e^{-\frac{\beta}{4} \frac{c_0}{b+c_0} \xi}.$$

При практических расчетах, оптимизации и проектировании адсорбционных процессов важную роль играет интенсификация массообмена (расчет коэффициентов массопередачи и отношения диаметра адсорбера к диаметру гранул). С помощью вышеприведенной модели для адсорбции смеси *n*-октан–тиофен–бензол в неподвижном слое цеолита NaX рассчитаны коэффициенты массопередачи [18–24].

Размер гранул адсорбента оказывает определяющее влияние на массообмен при адсорбции смеси. Уменьшение размеров гранул приводит к увеличению поверхности контактирования фаз, резкому сокращению времени отработки зерна адсорбента, повышению коэффициента массопередачи примерно в 4 раза. Расчетные значения коэффициентов массопередачи в цеолите NaX с разным размером гранул приведены в **таблице**.

Экспериментально исследовали корреляционное соотношение:

$$Nu = a_1 Re^{a_2} Pr^{a_3},$$

где Nu — критерий Нуссельта; Re — число Рейнольдса; Eu — число Эйлера; Pr — число Прандтля; a_1, a_2, a_3 — коэффициенты уравнения.

Параметры уравнения a_1, a_2, a_3 определяют обработкой экспериментальных данных. Для адсорбции *n*-октана в подвижном слое цеолита NaX эти параметры равны соответственно 0,288; 0,496; 0,415.

Известно, что гидравлическое сопротивление слоя адсорбента

Диаметр гранул, мм	Температура, °C	Отношение диаметров адсор- бера и гранул	Коэффициенты массопердачи		
			n-октана	тиофена	бензола
3,6±0,4	25	25	12,5	10,3	9,3
2,9±0,3	25	31	25,2	20,6	17,5
2,0±0,2	25	45	36,4	32,1	28,2
1,6±0,2	25	56	48,7	41,2	37,8
3,6±0,4	30	25	12,3	10,2	9,1
2,9±0,3	30	31	25,1	20,3	17,3
2,0±0,2	30	45	36,2	32,0	28,1
1,6±0,2	30	56	48,4	41,0	37,5
3,6±0,4	35	25	12,1	10,0	9,0
2,9±0,3	35	31	24,8	20,1	17,1
2,0±0,2	35	45	36,0	31,9	28,0
1,6±0,2	35	56	48,2	40,8	37,3
3,6±0,4	40	25	11,8	9,9	8,7
2,9±0,3	40	31	24,5	19,8	16,8
2,0±0,2	40	45	35,7	31,6	27,9
1,6±0,2	40	56	47,8	40,5	37,1
3,6±0,4	45	25	11,7	9,7	8,5
2,9±0,3	45	31	24,5	19,6	16,6
2,0±0,2	45	45	35,4	31,5	27,6
1,6±0,2	45	56	47,5	40,2	36,7

при прохождении через него потока жидкости, выражаемое разностью давлений до (P) и после (P_c) слоя, приводит к неустойчивому гидравлическому режиму работы адсорбера. Если отношение P/P_c остается постоянным внутри адсорбера, в переходном режиме застойные зоны между распределительными устройствами не возникают. Другими словами, процесс массообмена улучшается [25–30].

По результатам работы установлено, что при адсорбции многокомпонентной смеси при отношении диаметров адсорбера и гранул адсорбента, равном 30 и более, массообмен улучшается. Это приводит к устойчивому гидравлическому режиму работы адсорбера, застойные зоны между распределительными устройствами внутри адсорбера не возникают.

The mass transfer coefficients for adsorption of a multicomponent n-octane–thiophene–benzene mixture in a fixed NaX zeolite bed are calculated using a mathematical model. The zeolite particle size is found to have the decisive effect on mass transfer in the mixture adsorption process. Reduced particle size increases phase contact surface, drastically curtails adsorbent particle use-up time, i.e., time of absorption of a substance from its surface, and raises mass transfer coefficient fourfold.

Key words: adsorption, zeolites, mathematical model.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 598 с.
2. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. — Л.: Химия, 1979. — 208 с.
3. Ибрагимов Ч. Ш. К методу проектирования и управления адсорбционными процессами. — Баку: Элм, 1989. — 236 с.
4. Романков П. Г., Фролов В. Ф. Массообменные процессы химической технологии. — Л.: Химия, 1990. — 384 с.
5. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М.: Химия, 1976. — 584 с.
6. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. — Л.: Химия, 1980. — 804 с.
7. Repato R., Phillip W. — Aiche Journal. — 1990. — V. 36. — N 9. — P. 1299–1312.
8. Самойлов Н. А. — Журнал прикладной химии. — 1998. — Т. 71. — С. 99–103.
9. Айништейн В. Г., Захаров М. К., Носов Г. А. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. — М.: Логос; Высшая школа, 2002. — 872 с.
10. Селин М. Е., Лаврухин Д. С., Кулемина Л. Б. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. — М.: Наука, 1982. — 306 с.
11. Плановский А. Н., Николаев П. А. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. — М.: Химия, 1987. — 496 с.
12. Венецианов Е. В., Рубенштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. — М.: Наука, 1983. — 237 с.
13. Гельперин Н. И., Фролов В. Ф. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1981. — 812 с.
14. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. — Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — №2 — С. 59–62.
15. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. — Там же. — 1994. — Т. 67 — № 7. — С. 1121–1123.
16. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. — Там же. — 1993. — Т. 66. — № 3. — С. 694–696.
17. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. — Там же. — 1994. — Т. 67. — № 5. — С. 861–863.
18. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. — ХТТМ. — 2001. — № 1. — С. 41–42.
19. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Ибрагимов Ч. Ш. и др. — Там же. — 2006. — № 4. — С. 45–46.
20. Юсубов Ф. В. — Там же. — 2007. — № 4. — С. 16–19.
21. Юсубов Ф. В., Ибрагимов Ч. Ш. — В кн.: Тезисы научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика М. Ф. Нагиева. — Баку: Издательство Института нефтехимических процессов, 2008. — С. 228–229.
22. Юсубов Ф. В., Гулиева Л. Э. — Известия Вузов Азербайджана. — 2007. — № 6 (52). — С. 20–22.

23. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И. — В кн.: Тезисы научно-практической конференции «Оценка природных богатств и их использование». — Баку: Нурлан, 2003. — С. 307–308.
24. Юсубов Ф. В. — Научные известия Сумгаитского государственного университета. — 2007. — Т. 7. — № 4. — С. 68–77.
25. Юсубов Ф. В. — Известия Вузов Азербайджана. — 2008. — № 1 (53). — С. 29–35.
26. Юсубов Ф. В. — Научные известия Сумгаитского государственного университета. — 2006. — № 1. — С. 40–42.
27. Юсубов Ф. В., Гулиева Л. Э. — Журнал химических проблем. — 2007. — № 4. — С. 725–727.
28. Юсубов Ф. В., Зейналов Р. И., Салимов А. Н. — Известия педагогического Университета. — 2003. — № 5. — С. 297–301.
29. Акулов А. К. — Теоретические основы химической технологии. — 1997. — Т. 31. — № 6. — С. 591–598.
30. Алексащенко А. А. — Там же. — 1997. — Т. 31. — № 2. — С. 126–131.

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.

В. Т. Бугай, Е. А. Шарин, А. А. Саутенко, М. И. Фахрутдинов
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

Новый метод оценки прямогонности остаточных топлив

Рассмотрены проблемы оценки прямогонности остаточных топлив, т. е. наличия в них остатков деструктивных процессов переработки нефти. Показаны недостатки существующих методов оценки прямогонности.

Предложен новый метод оценки прямогонности, основанный на выделении из остаточных топлив осадков и определении содержания в осадках асфальтенов. Метод предоставляет достоверную информацию о наличии в топливах остатков деструктивного происхождения.

Ключевые слова: остаточные топлива, методы оценки, стабильность, прямогонность, выделение осадков, асфальтены.

Остаточные топлива: мазуты (ГОСТ 10585), судовые топлива (ТУ 38.401-58-302-2001) — аналоги топлив, соответствующих международному стандарту ИСО 8217, судовые топлива (ТУ 38.1011314-90) и др. могут содержать прямогонные остатки переработки нефти (мазут, гудрон), вторичные остатки термического крекинга или висбрекинга мазута и гудрона и дистиллятные продукты прямой перегонки нефти и вторичных процессов (каталитического и термического крекинга, замедленного коксования и др.).

Остаточные топлива, содержащие остатки термического крекинга (ОТК) или висбрекинга (ОВБ), в отличие от топлив, содержащих только прямогонные остатки, характеризуются низкой стабильностью при хранении (склонностью к выпадению осадков асфальтенов) и повышенной склонностью к нагарообразованию, приводящими к существенному усложнению эксплуатации техники и загрязнению окружающей среды [1–3]. В связи с этим особую актуальность приобретают вопросы выявления наличия ОТК и ОВБ в остаточных топливах, т. е. определение прямогонности этих топлив. Это особенно важно для мазута Ф5 (ГОСТ 10585), который

должен содержать только прямогонные остатки.

Применяемые в настоящее время методы (ГОСТ Р 50837.3, ГОСТ Р 50837.4, ГОСТ Р 50837.6, ГОСТ Р 50837.7) определения прямогонности остаточных топлив характеризуются неудовлетворительной точностью. В ряде случаев топлива, содержащие ОТК и (или) ОВБ, согласно этим методам относятся к прямогонным. Методы также не позволяют однозначно дифференцировать топлива по степени непрямогонности, т. е. по увеличению непрямогонности с содержанием в них ОТК (ОВБ).

В табл. 1 приведены результаты определения квалификационными методами прямогонности ряда остаточных топлив.

Видно, что в ряде случаев по результатам существующих методов испытаний нельзя сделать вывод о прямогонности остаточных топлив. Так, по показателю «номер пятна» (ГОСТ Р 50837.7) все испытанные топлива являются прямогонными, поскольку значение этого показателя меньше 3, что является признаком прямогонности. Только при значении этого показателя, равном 3, по требованию заказчика прямогонность топлива может быть подтверждена методом определения показателя

«общий осадок» согласно ГОСТ Р 50837.6. В соответствии с этим документом значение показателя «общий осадок» $\leq 0,15\%$ мас. является критерием прямогонности. В соответствии с представленными в табл. 1 значениями показателя «общий осадок» подтверждается прямогонность всех образцов, для которых он определялся. Это противоречит компонентному составу образцов 7 и 14, содержащих вторичные остатки переработки нефти в количестве до 34,5% мас. (образец 14). Значения показателя «общий осадок» противоречат значениям показателей «толуольный эквивалент» (кроме образца 7) и «ксилольный эквивалент» (для образцов 3, 6, 14 и 15), по которым эти образцы являются непрямогонными.

Таким образом, данные разных методов определения прямогонности в большинстве случаев противоречат друг другу. Это не позволяет однозначно дифференцировать топлива по прямогонности. Так, для образцов 2 и 6; 3 и 16 больший толуольный эквивалент (ТЭ) соответствует меньшему ксилольному эквиваленту (КЭ). Это не согласуется с сущностью этих методов, в соответствии с которой увеличение показателей ТЭ и КЭ свидетельствует о повышении содержания в образце асфальтенов.

Таблица 1

Номер образца	Марка топлива и предприятие-изготовитель	Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	Содержание ОТК и (или) ОВБ ^{1*} , % мас.	Показатели прямогонности			
				номер пятна по ГОСТ 50837.7 ^{2*}	толуольный эквивалент по ГОСТ Р 50837.3, % ^{3*}	ксилольный эквивалент по ГОСТ 50837.4 ^{4*}	массовая доля общего осадка по ГОСТ 50837.6, % ^{5*}
1	Ф5, Сызранский НПЗ	3,0	Отсутствие	2	25	20/25	— ^{6*}
2	РМА-10, ЗАО «Гаваньбункер»	9,6	— ^{7*}	1	39	25/30	0,01
3	ИФО-30, ЗАО «ПНК «Росбункер»	7,3	—	2	45	40/45	0,03
4	СВС, ЗАО «Балтик Петролеум»	50,0	—	2	30	25/30	—
5	Ф5, Киришский НПЗ	7,9	Отсутствие	2	24	25/30	—
6	РМА-10, ООО «РЭМГАРТ»	8,4	—	1	35	30/35	0,04
7	ИФО-180, ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»	17,0	Присутствует ОТК ^{8*}	1	26	20/25	0,01
8	СВС, ФТС	49,7	—	2	27	25/30	—
9	СВТ, ОАО «Топливные технологии»	25,0	—	2	18	15/20	—
10	СВТ, ЗАО «ПНТ-ГСМ»	25,1	—	1	28	30/35	—
11	СВТ, Сызранский НПЗ	25,2	ОВБ — 70	2	44	55/60	—
12	СВТ, ОАО «Нафтан»	25,7	ОТК — 23 ОВБ — 63	2	69	70/75	—
13	РМН-35, ОАО «Топливные технологии»	28,4	—	2	23	20/25	—
14	СВТ, Новокуйбышевский НПЗ	32,0	ОТК — 34,5	2	70	70/75	0,04 ^{9*}
15	ИФО-380, ЗАО «ПНК «Росбункер»	32,5	—	2	41	40/45	0,05
16	СВС, ООО «СТРИМ»	38,1	—	2	44	55/60	—
17	СВЛ, Сызранский НПЗ	7,5	ОВБ — 25	2	40	40/45	—

^{1*} По данным изготовителя.
^{2*} Топливо является прямогонным (стабильным), если показатель «номер пятна» менее 3.
^{3*} Топливо является прямогонным (стабильным), если показатель «толуольный эквивалент» не более 30.
^{4*} Топливо является прямогонным (стабильным), если показатель «ксилольный эквивалент» не более 25/30.
^{5*} Топливо является прямогонным (стабильным), если массовая доля осадка с предварительным старением или без него не более 0,15 %. Данный критерий определяют в том случае, если один из результатов, полученных при определении ксилольного и толуольного эквивалентов, превышает 30.
^{6*} Прочерк означает, что показатель не определяли.
^{7*} Нет данных.
^{8*} Содержание ОТК не приводится.
^{9*} После термического старения.

Содержание асфальтенов в ОТК (ОВБ) может превышать содержание асфальтенов в прямогонных мазутах на порядок и более [1]. Для образцов 2, 6 и 10 показатель «номер пятна» меньше, чем для образцов 1 и 9, а ТЭ и КЭ больше. Для образца 5 номер пятна и КЭ больше, чем для образца 7, а ТЭ меньше. По содержанию общего осадка образец 15 является более прямогонным, чем образцы 3 и 14, а по ТЭ (а для образца 14 и по КЭ), наоборот, более прямогонным. В ряде случаев, при одинаковом КЭ (образцы 2, 4, 5 и 8; 1, 7 и 13; 12 и 14; 3, 15 и 17) их ТЭ различны. Образцы 11 и 17 различаются по содержанию ОВБ в 2,8 раза, а по ТЭ — лишь на 10%.

С учетом выявленных противоречий, все 17 образцов не могут быть однозначно дифференцированы по прямогонности. Указанные противоречия существующих методов связаны с тем, что значения перечисленных показателей оцениваются однотипно и субъективно — по внешнему виду (т. е. визуально) пятен на фильтрах. Исключением является показатель «общий осадок», определяемый взвешиванием. Но он также связан с использованием в методике качественных отличий и отклонений и, соответственно, с относительно большой погрешностью.

Визуальная оценка диаметров более темных частей пятен при общей затемненности этих пятен

на фильтрах практически невыполнима. Кроме того, более темная часть пятен, по параметрам которой пятну присваивается номер и определяются значения ТЭ и КЭ, может иметь разную насыщенность в зависимости от количества задержанных фильтром асфальтенов. Погрешность в оценку «пятен» после фильтрования топлив вносят и присутствующие в них механические примеси, содержание которых в топливе может быть различным.

О низкой точности указанных методов определения прямогонности свидетельствуют данные, полученные для мазута Ф5 (образцы 1 и 5) и топлива ИФО-180 (образец 7). Мазут Ф5 согласно требованиям ГОСТ 10585 явля-

ется прямогонным топливом, а топливо ИФО-180 содержит ОТК, т. е. не является прямогонным. В то же время значение показателя «номер пятна» для мазута Ф5 равно 2, а для топлива ИФО-180 — 1, а показатели КЭ — соответственно 25/30 (образец 5) и 20/25, что свидетельствует об их прямогонности, хотя в ИФО-180 по данным изготовителя содержится ОТК.

Авторами разработан новый количественный метод определения прямогонности топлив по содержанию в них асфальтенов, выделяющихся при центрифугировании топлив. Влияние наличия в топливе механических примесей на количество выделившихся в осадок асфальтенов исключается благодаря промывке осадков двумя растворителями. Это позволяет однозначно дифференцировать топлива по прямогонности, поскольку разработанный показатель прямогонности учитывает только содержание асфальтенов.

Постоянство условий при выделении осадков из остаточных топлив различной вязкости обеспечивали доведением их вязкости до одного уровня — $1,75 \pm 0,05$ мм²/с при 100°С путем разбавления топлив с большей вязкостью дизельным топливом Л-0,2-62. Указанную вязкость выбрали как минимальную (по статистическим данным) вязкость флотского мазута Ф5, получаемого без использования депрессорной присадки (образец с Ангарского НПЗ). Из остаточных топлив при нагревании выделяли твердые парафиновые углеводороды, которые также могут образовывать осадок.

Выделение из разбавленного топлива твердых парафинов осуществляли известным методом — нагреванием топлива до температуры выше 100°С при выдерживании его непосредственно в кюветах для центрифугирования в термощкафу при температуре

145–150°С в течение 50 мин [1]. Для этого использовали специально изготовленные металлические кюветы, аналогичные по размерам пластмассовым кюветам (рабочий объем 110 см³), используемым в центрифуге ЦЛС-3 (ТУ 5-375-4170–73). Последнюю применяют при определении стабильности остаточных топлив [4].

Как известно, обратная кристаллизация твердых парафинов при охлаждении происходит медленно (не менее суток). Поэтому в процессе центрифугирования, производимого в течение 40 мин при температуре 60°С непосредственно после охлаждения топлива до указанной температуры, кристаллизация парафинов практически не происходит [1]. После центрифугирования жидкость выливали из кюветы. Осадок промывали от остатков топлива петролейным эфиром при перемешивании с последующими центрифугированием в течение 15 мин и сливанием жидкости с осадка. Количество осадка («петролейный» осадок), состоящего в основном из асфальтенов и механических примесей, определяли (с погрешностью $\pm 0,0002$ г) по разности масс кюветы с осадком и пустой кюветы. Кювету с осадком предварительно доводили до постоянной массы при температуре 100 ± 2 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Для исключения влияния на результаты экспериментов меха-

нических примесей осадок промывали в кювете толуолом при перемешивании с последующими кратковременным центрифугированием, сливанием жидкости, сушкой при температуре 140°С до постоянной массы кюветы с осадком. Полученный «толуольный» осадок содержал в основном механические примеси, растворенные в толуоле асфальтены отделялись от него при сливании жидкости из кюветы. Вычитанием из массы «петролейного» осадка массы «толуольного» осадка исключали содержание механических примесей в осадке. Содержание A (% мас.) асфальтенов определяли по уравнению:

$$A = \frac{m_2 - m_3}{m_1} 100,$$

где m_1 , m_2 , m_3 — масса (г) соответственно образца топлива, «петролейного» осадка и «толуольного» осадка.

Для установления по значению показателя A критерия прямогонности остаточных компонентов топлив провели испытания контрольных образцов топлив, состав которых приведен в табл. 2. Результаты испытаний по разработанному методу этих образцов, охватывающих по вязкости весь диапазон остаточных судовых топлив, представлены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 2 и 3 данных следует, что при использовании в качестве компонентов топлив только прямогонных

Таблица 2

Компоненты	Содержание компонентов в образцах топлив, % мас.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Прямогонные остатки</i>										
Мазут	—	100	—	—	90	80	50	—	60	—
Гудрон	100	—	79	77	—	—	—	17	—	—
<i>Вторичные остатки</i>										
ОТК	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
ОВБ	—	—	—	2	10	20	50	80	—	100
<i>Дистиллятный продукт</i>										
Дизельное топливо для судовых дизелей	—	—	20	21	—	—	—	3	40	0

Таблица 3

Номера образца (см. табл. 2)	Вязкость кинематическая при 100°С, мм²/с		Масса осадка, г		Значение показателя А, % мас.
	топлив	разбавленных смесей	петролейного	толуольного	
1	600	1,80	0,0058	0,0023	0,0050
2	25	1,70	0,0053	0,0022	0,0044
3	50	1,76	0,0063	0,0030	0,0047
4	45	1,78	0,0082	0,0044	0,0054
5	28	1,78	0,1445	0,0045	0,1929
6	32	1,72	0,3402	0,0204	0,4569
7	40	1,77	0,8271	0,0215	1,1509
8	55	1,77	1,5283	0,1703	1,9400
9	10	1,79	0,0032	0,0019	0,0040
10	150	1,78	1,9208	0,2516	2,3846

Примечание. Масса разбавленных смесей при анализе всех образцов составляла 70 г.

остатков показатель А не превышает 0,005% мас. (образцы 1, 2 и 9). С учетом этого, критерием прямогонности топлив, содержащих остатки переработки нефти, является значение $A \leq 0,005\%$ мас.

Разработанный метод позволяет выявлять наличие остатков деструктивной переработки нефти при их содержании 2% мас. (образец 4) и более (чувствительность метода). Известно, что асфальтены присутствуют и в прямогонных остатках в концентрации более 2% мас. [1]. Однако в условиях метода они не выделяются в осадок. Это позволяет предполагать, что в топливе они находятся в мелкодисперсном состоянии, а в ОТК (ОВБ) — в виде более крупных ассоциатов [5].

Предложенный метод позволяет дифференцировать топлива по содержанию в них вторичных остатков. При изменении их содержания с 2 до 100% мас. показатель А увеличивается с 0,0054 до 2,3846% мас. Таким образом, по значению показателя А при испытании товарных топлив можно ориентировочно судить о содержании в них ОТК (ОВБ).

На рисунке показана зависимость содержания ОТК (ОВБ) в топливе от показателя А, полученная по результатам испытаний контрольных образцов топлив согласно разработанному методу.

В соответствии с разработанным методом были испытаны образцы товарных топлив, прошедших межведомственные испытания (см. табл. 1). Результаты экспериментов представлены в табл. 4. Видно, что образцы товарных топлив при испытании согласно разработанному методу отчетливо различаются по содержанию ОТК (ОВБ). Показатель А изменяется от 0,004 до 1,7554% мас., т. е. практически на 3 порядка.

Установленному критерию отсутствия (в пределах чувствительности метода) в топливе ОТК или ОВБ ($A \leq 0,005\%$ мас.) отвечают образцы 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 и

13, которые могут быть отнесены к прямогонным. Это подтверждается, в частности, данными о компонентном составе образцов 1 и 5 (мазут Ф5), которые содержат только прямогонные остатки переработки нефти. К прямогонным относятся образцы 2 и 6, хотя по ТЭ и (или) КЭ они не относятся к прямогонным. В образцах 10, 7, 17, 3, 15, 14, 16, 11 и 12 содержание ОТК/ОВБ превышает 2% мас.

В соответствии с данными табл. 4 и рисунка ориентировочное содержание вторичных остатков в топливах составляет: в образцах 10 и 7 — 2–4% мас., в образцах 17, 3, 15, 14, 16, 11 и 12 — соответственно 24; 28; 32; 39; 49; 67; и 74% мас. Полученное ориентировочное содержание в образцах 17, 11 и 14 ОТК (ОВБ) мало отличается от их содержания по паспортным данным: соответственно на 1; 4,5 и 3% мас. Большее отклонение (12% мас.) наблюдается для образца 12. На наш взгляд, это связано с тем, что в нем содержится 23% мас. ОТК, полученного из дистиллятного продукта (вакуумного газойля), содержание асфальтенов в котором намного ниже, чем в прямогонных остатках (мазуте, гудроне), используемых в качестве сырья процессов термического

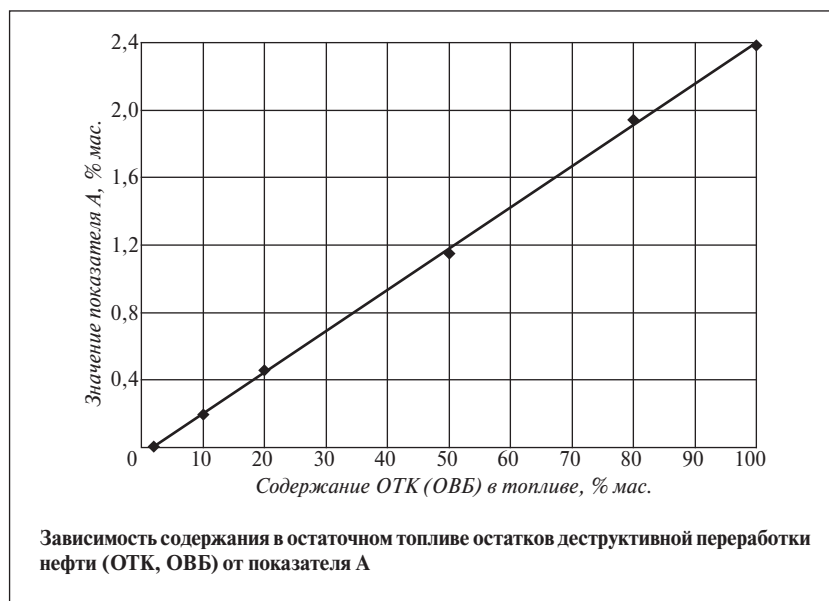


Таблица 4

Номер образца (см. табл. 1)	Масса осадка, г		Значение показателя <i>A</i> , % мас.
	петролейного	толуольного	
1	0,0049	0,0020	0,0041
2	0,0066	0,0032	0,0049
3	0,4560	0,0105	0,6364
4	0,0051	0,0018	0,0047
5	0,0060	0,0030	0,0043
6	0,0064	0,0031	0,0047
7	0,0453	0,0050	0,0576
8	0,0063	0,0031	0,0045
9	0,0052	0,0020	0,0046
10	0,0193	0,0070	0,0176
11	1,1317	0,0087	1,6043
12	1,2378	0,0090	1,7554
13	0,0044	0,0016	0,0040
14	0,6512	0,0095	0,9167
15	0,5272	0,0077	0,7421
16	0,8158	0,0083	1,1536
17	0,3910	0,0045	0,5521

Примечания. 1. Вязкость разбавленных смесей при 100°С составляла 1,75±0,05 мм²/с. 2. Масса разбавленных смесей во всех случаях составляла 70 г.

крекинга и висбрекинга при получении компонентов других образцов топлив.

Все образцы товарных топлив, в том числе образцы, в которых наличие ОТК (ОВБ) не указывается, разработанным количественным методом однозначно оцениваются по степени их прямогонности, что устраняет противоречия, связанные с использованием других методов.

Таким образом, разработанный метод позволяет отличать прямогонные топлива от непрямогонных, дифференцировать топлива по степени непрямогонности и ориентировочно судить о содержании в них ОТК (ОВБ). Это, в свою очередь, позволяет выбирать остаточные топлива исходя из их стоимости и возможности применения в конкретной технике.

Problems of evaluation of direct distillability of residual fuels, i.e., presence in them of residues of oil refining destructive processes, are discussed. The shortcomings of the current methods of evaluation of direct distillability are shown.

A new method of evaluation of direct distillability, which is based on separation of residues from residual fuels and determination of asphaltene content in the residues, is proposed. This method provides reliable information about the presence of residues of destructive origin in the fuels.

Key words: residual oils, evaluation methods, stability, direct distillability, separation of residues, asphaltenes.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосиков Б. В., Фатьянов А. Д., Микулин Ю. В. и др. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин. — М.: Химия, 1970. — С. 68–69, 92–97.
2. Митусова Т. Н., Пугач И. А., Аверина Н. П. — ХТТМ. — 2001. — № 2. — С. 6–7.
3. Камкин С. В., Возницкий И. В., Большаков Ф. В. и др. Эксплуатация судовых дизельных энергетических установок. Учебник для вузов. — М.: Транспорт, 1996. — С. 238–250.
4. Гуреев А. А., Серёгин Е. П., Азев В. С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. — М.: Химия, 1984. — С. 192.
5. Сергеев С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. — М.: Наука, 1979. — 270 с.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

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

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

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