

Химия и технология топлив и масел

6(574)'2012

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

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

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

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия

И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лаши
А. Лукса
А. М. Мазгаров
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

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

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

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Альтернативные топлива

В. И. Захарчук, В. В. Ткачук. 3
Технология получения и эксплуатационные характеристики
изопрпилового эфира рапсового масла

Новые технологии и процессы

*Чжунлинь Янь, Чуньфан Чжан, Шанлун Гу,
Пинфан Хань, Сяопин Лу.* 7
Облагораживание гудрона при совместном действии
ультразвука и донора водорода

ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. Сиротенко. 13
Выбор масляной основы для пластичной смазки ЦИАТИМ-201

ИССЛЕДОВАНИЯ

*Ян Чжаопэн, Гао Шушен, Ван Иинин,
Фан Личунь, Шень Сихай, Лю Цзянькунь.* 16
Исследование тампонирования азотной пеной
перетока обсадной колонны нефтяных скважин

Хай Бу, Цзиньшен Сун, Ченбяо Ван, Пин Ву. 22
Реологические характеристики буровых растворов
на основе полимерных гелей при высоких
температуре и давлении

С. Б. Остроухов, В. А. Бочкарёв, Н. Д. Соболева. 29
Состав углеводородов нефти Терсинского месторождения
Волгоградского Поволжья

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов, Д. З. Валиев. 34
Научно-практические аспекты создания
ультратонких дисперсий модифицированных
нефтяных топлив

Н. К. Кондрашева. 39
Влияние синтетических и природных депрессорных присадок
на низкотемпературные свойства
дизельных топлив разного состава

*А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев,
А. А. Хайбуллин, Э. Г. Теляшев.* 41
О роли перегретого водяного пара в процессе
термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза бензина

Ю. В. Поконова. 46
Смолисто-асфальтеновые концентраты как основа
для получения углеродных сорбентов

Ф. М. Велиева. 50
Математическое моделирование динамики процесса
дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин, А. Н. Туранов. 54
Люминесценция трансформаторного масла марки ГК

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6⁽⁵⁷⁴⁾'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

- V. I. Zakharchuk and V. V. Tkachuk.* 3
Technology of Production and Performance Properties
of Isopropyl Ester of Rapeseed Oil

New Technologies and Processes

- Zhonglin Yang, Chunfang Zhang, Shanlong Gu,
Pingfang Han, and Xiaoping Lu.* 7
Upgrading of Vacuum Residuum by Synergy of Ultrasound
and Tetralin as Hydrogen Donor

TECHNOLOGY

- A. A. Sirotenko.* 13
Selection of Oil Base for Lubricating Grease TslATIM-201

RESEARCH

- Yang Zhaopeng, Gao Shusheng, Wang Yining,
Fang Lichun, Shen Xihai, and Liu Jiankun.* 16
Experimental Research on Plugging Crossflow Outside Oil Well
Casing by Nitrogen Foam

- Hai Bu, Jinsheng Sun, Chengbiao Wang, and Ping Bu.* 22
Rheological Properties of Polymer-Gel Drilling Fluids
at High Temperature and Pressure

- S. B. Ostroukhov, V. A. Bochkaryov, and N. D. Soboleva.* 29
Composition of Hydrocarbons in Crude Oil of Tersa Field
of Volgograd Volga Region

- A. F. Kemalov, R. A. Kemalov, and D. Z. Valiev.* 34
Scientific-Practical Aspects of Creating Ultrafine Dispersions
of Modified Petroleum Fuels

- N. K. Kondrasheva.* 39
Influence of Synthetic and Natural Depressing Additives
on Low-Temperature Properties of Diesel Oils
of Various Compositions

- A. A. Mykhamedzyanova, R. N. Gimaev,
A. A. Khaibullin, and E. G. Telyashev.* 41
Role of Superheated Steam in Thermopolycondensation
of Gasoline Pyrolysis Heavy Resins

- Yu. V. Pokonova.* 46
Resin-Asphaltene Concentrates as Base
for Carbon Sorbent Production

- F. M. Velieva.* 50
Mathematical Modeling of The Dynamics
of Methyl Cyclohexane Dehydroalkylation with Methanol

METHODS OF ANALYSIS

- V. K. Kozlov, M. Sh. Garifullin, and A. N. Turanov.* 54
Luminescence of Transformer Oil of Trademark GK

В. И. Захарчук, В. В. Ткачук

Луцкий национальный технический университет (Украина)

Технология получения и эксплуатационные характеристики изопропилового эфира рапсового масла

Описан синтез нового биодизельного топлива — изопропилового эфира рапсового масла. Приведена сравнительная характеристика эксплуатационных свойств синтезированного продукта, других биодизельных, а также нефтяного топлив. Представлены результаты расчетных исследований эффективных показателей дизеля при работе на разных топливах. Сделан вывод о высоком качестве синтезированного биотоплива и возможности его применения в дизелях.

Ключевые слова: биодизельное топливо, изопропиловый эфир рапсового масла, эксплуатационные свойства.

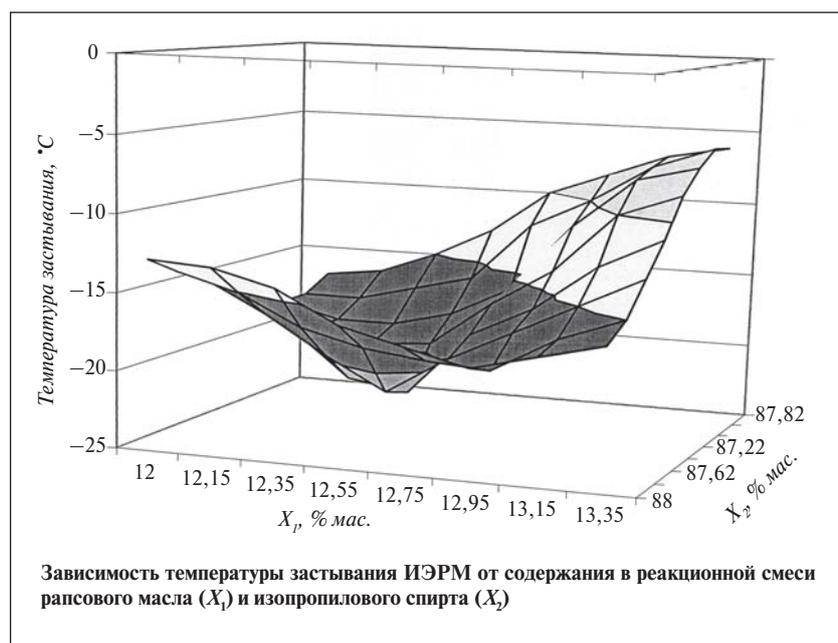
Проблема исчерпания нефтяных ресурсов вызывает споры лишь по поводу сроков: пессимисты считают, что это произойдет через 20–25 лет, оптимисты называют срок 50–70 лет. Но все соглашаются в одном — развитие человечества возможно только при условиях привлечения к использованию новых источников энергии и реализации новых энергосберегающих биотехнологий. Недостаточное обеспечение экономики Украины местными энергоносителями остро ставит проблему поиска альтернативных видов топлива. Кроме того, экологический ущерб от выбросов техники, работающей на дизельном топливе, становится все более ощутимым. Поэтому производство и применение биотоплив в Украине чрезвычайно актуально.

Исследование топлив, полученных из растительных масел, проводят известные моторостроительные фирмы США, Великобритании, Германии, Швеции, Японии. В настоящее время в Европе производится более 6,5 млн т биотоплива. Исследуется возможность применения эфиров растительных масел в качестве дизельного топлива на территории бывшего

СССР. Следует отметить работы, выполненные в МВТУ им. Баумана, МГАУ им. Горькина, Клайпедском университете, Национальном университете биоресурсов и природопользования Украины, Харьковском политехническом институте и др. [1].

Традиционное биодизельное топливо производится с использованием метилового спирта, который является высокотоксичным. С точки зрения экологической безопасности применение метанола при производстве биотоплива (особенно в условиях сельскохозяйственного производства) и его использовании — существенный негативный фактор. При деструкции биотоплива возможно выделение метанола, особенно при отклонении работы топливной системы двигателя от нормальной. Другим недостатком метиловых эфиров является их агрессивность по отношению к материалам деталей двигателя (металлам, резине). Поэтому при использовании биотоплива требуется замена топливных баков, топливных шлангов и прокладок на изготовленные из материала, стойкого к метилому эфиру рапсового масла (МЭРМ), а также более частая замена моторного масла [1].

В Луцком национальном техническом университете разработано новое биодизельное топливо, получаемое на основе рапсового масла и изопропилового спирта. Для подтверждения технологической эффективности и целесообразности использования нового биодизельного топлива были проведены экспериментальные исследования температур застывания изопропиловых эфиров рапсового масла (ИЭРМ) разного состава на основе построения матрицы плана и реализации многофакторного эксперимента. В качестве параметра оптимизации была выбрана температура застывания, поскольку данная характеристика важна при использовании биодизельного топлива в зимний период. На основе разработанной математической модели был построен график (см. **рисунок**) зависимости температуры застывания биодизельного топлива от содержания в реакционной смеси при получении рапсового масла и изопропилового спирта. Видно, что минимальная температура застывания достигается при следующем соотношении компонентов реакционной смеси (% мас.): рапсовое масло — 87,43, изопропиловый спирт — 12,5, катализатор — 0,07.



Таким образом, математическая обработка экспериментальных данных подтверждает, что предложенное соотношение компонентов при получении ИЭРМ является оптимальным; полученное биотопливо имеет самую низкую температуру застывания (-22°C) среди известных биодизельных топлив.

В основе процесса получения нового биотоплива — реакция переэтерификации рапсового масла изопропиловым спиртом с использованием щелочного катализатора — алкоголята калия. Реакция переэтерификации заключается в добавлении изопропилового спирта к триглицериду в присутствии щелочного катализатора, при этом образуются изопропиловые эфиры и глицерин. Последний с эфирами практически не смешивается.

Переэтерификацию проводили в стеклянном реакторе с отделением глицериновой фракции снизу. Реакционную смесь при температуре 60°C перемешивали стеклянной мешалкой с помощью электродвигателя. Температуру поддерживали посредством водяной бани с электроподогревом. По окончании реакции проис-

ходит гравитационное разделение смеси на два слоя: биодизельное топливо и глицерин, оседающий на дне колбы. По химическому составу новое биодизельное топливо является изопропиловыми эфирами рапсового масла и представляет собой жидкость желто-лимонного цвета с резким запахом спирта.

Структуру и химическое строение полученного биотоплива анализировали диэлектрическим методом, методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии. Было также проведено реологическое исследование. Эксплуатационные характеристики полученного биодизельного топлива исследовали в центральной лаборатории НПК «Галичина» (г. Дрогобыч). Полученные результаты сравнивали со значениями соответствующих показателей эталона — метилового эфира рапсового масла (МЭРМ), а также со значениями показателей нефтяного дизельного топлива и требованиями действующей нормативной документации — ДСТУ 3868–99 (табл. 1).

Оптимальное значение цетанового числа (ЦЧ) для современных дизельных двигателей составляет

45–55. Таким образом, ЦЧ предложенного биотоплива и эталона находятся в пределах нормы, что обеспечит легкий пуск двигателя и режим «мягкой» работы.

Вязкость биотоплива определяет процессы испарения и смесеобразования в дизельном двигателе. Низкая вязкость обеспечивает лучшее распыление и более полное сгорание топлива. Кроме того, вязкость определяет прокачиваемость по трубопроводам и смазывающие свойства топлива. С уменьшением вязкости прокачиваемость улучшается, но смазывание прецизионных деталей топливного насоса и форсунки ухудшается. Необходимо отметить, что вязкость полученного биотоплива значительно больше значения, указанного в ДСТУ 3868–99, что затрудняет подачу топлива и смесеобразование. Это является недостатком ИЭРМ. Однако повышенная вязкость обеспечит хорошую смазку поверхностей трения двигателя, предупреждая изнашивание дорогих высокоточных деталей топливной аппаратуры.

Исходя из вышеизложенного, новое биодизельное топливо можно рекомендовать для эксплуатации в смеси с дизельным топливом. Кроме того, эксплуатационные характеристики биодизеля можно улучшить, если предварительно провести очистку рапсового масла от высших жирных кислот, а также очистку биотоплива от остатков глицерина, мыла и спирта.

Сера образует в парах трения сульфидные «мостики», которые быстро формируются и легко разрушаются, предупреждая задиры, схватывания и заедания. Содержание в новом биотопливе серы очень незначительно, что делает его коррозионно-неагрессивным. Нефтяное дизельное топливо с низким содержанием серы теряет смазывающие свойства. Благодаря хорошей мас-

Таблица 1

Показатели	Методы испытания	Норма согласно ДСТУ 3868–99	Результаты испытаний		
			нефтяного дизельного топлива	ИЭРМ	МЭРМ (эталон)
Цетановое число	ДСТУ 3868–99	Не ниже 45	47	49	48
Плотность при 20°С, кг/м ³	ГОСТ 3900–99	Не более 860	840	880	880
Температура конца кипения, °С	ГОСТ 2177–99	370±2	363	322	367
Вязкость кинематическая при 40°С, мм ² /с	ДСТУ 33–00	3–6 (при 20°С)	5,4	16,1	5,6
Содержание серы, % мас.	ГОСТ 13380–81	Не более 0,5	0,54	0,009	0,007
Кислотность, мг КОН/100 мл	ГОСТ 5985–79	Не более 5	2,7	0	0
Температура, °С застывания	ГОСТ 20287–91	Не выше –10	–14	–22	–12
предельная фильтруемости	ГОСТ 22254–92	Не выше –5	–5	–1	–2
Коэффициент фильтруемости	ГОСТ 19006–73	Не более 3	2,3	1,3	1,3
Зольность, %	ГОСТ 1461–75	Не более 0,01	0,002	0,012	0,011

лянистости и высокой вязкости биодизельного топлива, введение его в очищенное от серы нефтяное топливо в количестве 10% об. доводит смазывающие свойства нефтяного топлива до нормы.

Очень важными эксплуатационными характеристиками биотоплив являются их низкотемпературные свойства, которые определяются, в первую очередь, температурой застывания и предельной температурой фильтруемости. Низкотемпературные свойства обеспечивают прокачиваемость топлива по трубопроводным магистралям, легкость проведения сливно-наливных операций в холодное время года. Температура застывания ИЭРМ вдвое ниже, чем МЭРМ, и в 2,2 раза ниже, чем требуется для нефтяного дизельного топлива марки «Л» согласно ДСТУ. Низкая температура застывания нового продукта позволяет использовать его в зимний период при температуре до –22°С, тогда как МЭРМ — до –12°С.

Надежность и эффективность работы топливной аппаратуры

определяется чистотой биотоплива, которая оценивается коэффициентом фильтруемости. Он не должен превышать 3. ИЭРМ и МЭРМ имеют показатель фильтруемости в пределах нормы.

Особенностью ИЭРМ является узкий температурный интервал выкипания рабочей фракции — 260–322°С, который согласно стандарту на нефтяное дизельное топливо составляет 280–370°С. Это может вызывать затрудненный запуск двигателя из-за недостаточного количества легкокипящих пусковых фракций, однако обеспечит хорошую полноту и скорость сгорания топлива.

Кислотность исследуемого биотоплива очень низкая, т. е. топливо не является коррозионно-агрессивным. Все кислые соединения рапсового масла нейтрализуются используемым при синтезе щелочным катализатором. Зольность ИЭРМ и МЭРМ находится в пределах нормы, что свидетельствует об отсутствии в биодизельных топливах минеральной золы. Топлива раститель-

ного происхождения сгорают без остатка.

На основании проведенных исследований было разработано ТУ У 23.2–22340203–041:2010 «Биодизельное топливо на основе изопропиловых эфиров рапсового масла. Технические условия».

Для сравнения теплоэнергетических свойств биодизельных топлив был выполнен расчет рабочего цикла дизеля Д-240 при его работе на разных топливах, в том числе на ИЭРМ и этиловом эфире рапсового масла (ЭЭРМ). Для этого был определен элементный состав (содержание углерода, водорода и кислорода) ИЭРМ в соответствии с содержанием кислот в рапсовом масле [2]. Все исходные данные, за исключением состава топлив, приняты одинаковыми. Результаты расчета рабочего цикла дизеля приведены в табл. 2.

Видно, что меньшая доля углерода в молекулах биодизельных топлив приводит к уменьшению их нижней теплоты сгорания. Поэтому при одинаковой эффективной мощности дизеля удельный эффективный расход топлива в случае использования биотоплив будет больше. Среди биодизельных топлив наибольшая теплота сгорания и наименьший расход топлива характерны для ИЭРМ, что выгодно отличает их от МЭРМ и ЭЭРМ. Другие эффективные показатели работы дизеля при неизменном коэффициенте избытка воздуха одинаковы.

ИЭРМ экологически безопасны. Как показали результаты исследований, биодизель при попадании в воду не причиняет вреда живым организмам. Кроме того, он полностью биологически разлагается микроорганизмами в почве или воде за 28 суток. Проведенные токсикологические и гигиенические исследования ИЭРМ позволили сделать вывод о том, что это топливо в целом

Таблица 2

Показатели	Нефтяное дизельное топливо	МЭРМ	ЭЭРМ	ИЭРМ
Элементный состав, %				
углерод	87,0	77,5	77,54	76,28
водород	12,6	12,0	12,04	13,16
кислород	0,4	10,5	10,42	10,05
Теоретически необходимое количество воздуха (кг) для сгорания 1 кг топлива	14,45	12,70	12,73	12,98
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	42,44	37,50	37,56	38,33
Содержание диоксида углерода в отработавших газах, кмоль/кг топлива	0,0725	0,0646	0,0646	0,0636
Коэффициент избытка воздуха	1,5	1,5	1,5	1,5
Эффективная мощность дизеля, кВт	60,43	60,76	60,76	60,88
Удельный эффективный расход топлива, г/(кВт·ч)	242,63	274,54	274,06	268,05

относится к 4 классу опасности (самые малоопасные вещества) [3].

В биодизельном топливе практически не содержится сера, благодаря чему двигатель, работающий на этом топливе, практически не выбрасывает диоксид серы. Важным преимуществом двигателей, работающих на биодизельном топливе, являются

малые выбросы в атмосферу диоксида углерода. Это объясняется тем, что в биодизельном топливе содержится меньше углерода, чем в нефтяных топливах.

Были проведены стендовые испытания дизеля Д-240 при его работе на ИЭРМ и нефтяном дизельном топливе, в результате которых получены нагрузочные характеристики. В результа-

те меньшей теплоты сгорания мощность дизеля при работе на ИЭРМ примерно на 5% меньше мощности дизеля при работе на нефтяном топливе. Имеет место увеличение удельного расхода топлива в пределах 4–6% и повышение концентрации оксидов азота в отработавших газах, что обусловлено большим содержанием в биотопливе кислорода. Запах отработавших газов при работе дизеля на ИЭРМ менее раздражающий, чем при работе на нефтяном дизельном топливе.

Из приведенных данных можно сделать выводы, что эксплуатационные характеристики ИЭРМ не хуже аналогичных характеристик минерального дизельного топлива и МЭРМ, за исключением вязкости, а температура застывания ИЭРМ вдвое ниже, чем у последнего. Полученные результаты свидетельствуют о высоком качестве нового биотоплива и о возможности его применения в дизелях.

Synthesis of a new biodiesel fuel, namely, isopropyl ester of rapeseed oil, is described. The performance properties of the synthesized product, other diesel fuels, and petroleum fuels are compared. The results of computational studies of the efficiency indices of diesel engine running on various fuels are furnished. It is concluded that the synthesized biofuel is of a high quality and can be used in diesel engines.

Key words: *biodiesel fuel, isopropyl ester of rapeseed oil, performance properties.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девянин С. Н., Марков В. А., Семенов В. Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. — Харьков: Новое слово, 2007. — 452 с.
2. Физер Л., Физер М. Органическая химия. — М.: Химия, 1966. — 782 с.
3. Захарчук В. И. — Энергосбережение. — 2010. — № 2. — С. 26–28.

Научно-технический журнал «Химия и технология топлив и масел» в Сети

<http://www.nitu.ru>

он-лайн подписка через редакцию открыта в течение года без ограничений	
содержание вышедших выпусков журнала	
аннотации к опубликованным статьям	
правила публикации	
и многое другое...	

Чжунлинь Янь, Чуньфан Чжан, Шанлун Гу, Пинфан Хань, Сяопин Лу
Nanjing University of Technology (Nanjing, China)

Облагораживание гудрона при совместном действии ультразвука и донора водорода

Облагораживание гудрона осуществляли в сконструированном авторами ультразвуковом реакторе. Выявлено, что в процессе ультразвуковой обработки в отсутствие донора водорода вязкость гудрона снижается на 10,98%, без ультразвуковой обработки, но в присутствии тетралина — на 30,9%, а при совместном действии тетралина и ультразвука — на 39,27%. Синергическое действие ультразвука и тетралина обеспечивает получение продукта со стабильной вязкостью, большим содержанием легких компонентов, меньшими плотностью и температурой застывания, чем применение данных технологий в отдельности.

Ключевые слова: ультразвук, гудрон, донор водорода, снижение вязкости, облагораживание.

Количество гудрона, вырабатываемого на нефтеперерабатывающих предприятиях, непрерывно возрастает и может достигать 50% от сырой нефти [1–4]. Гудрон характеризуется высокими плотностью, вязкостью, молекулярной массой, зольностью и низким отношением Н:С [5–7], что препятствует его переработке на установках каталитического крекинга остаточного сырья. Таким образом, необходима разработка экономически эффективной технологии переработки гудрона, лишенной ограничений, присущих каталитическому крекингу.

Многочисленные публикации, в частности [8–11], посвященные исследованию энергии ультразвуковой кавитации, свидетельствуют о том, что кавитационная технология может эффективно применяться для снижения вязкости гудрона. Ультразвуковой генератор превращает электрическую энергию в механические колебания, которые распространяются в гудроне как ультразвуковые волны [9, 12]. Пульсация давления приводит к зарождению в гудроне микроскопических пустот, которые расширяются и с силой схлопываются, генерируя удар-

ные волны и тепловую энергию. Тепловая энергия и интенсивное перемешивание благоприятствуют разрыву связей в молекулах гудрона и образованию свободных радикалов из молекул воды [8, 13]. Реакции крекинга приводят к образованию легких фракций, а распад молекул воды на радикалы обеспечивает реакционную массу водородом [11].

Ультразвук также способствует изменению коллоидной структуры гудрона [8], в частности высвобождению низкомолекулярных углеводородов из структуры асфальтенов. Под действием кавитации ослабляются межмолекулярные взаимодействия, в результате чего снижается вязкость гудрона.

Для облагораживания тяжелых нефтей и природных битумов в процессах акватермолиза и пиролиза предлагается использовать доноры водорода: циклогексан, метилциклогексан, тетралин [1, 14–17]. Донор водорода образует свободные радикалы водорода, которые реагируют с радикалами сырья [15, 16], обеспечивая снижение вязкости продуктов в результате блокирования реакций полимеризации. В работе [16] показано, что в процессе

термообработки асфальтенов в присутствии донора водорода большая часть асфальтенов превращается в легкие фракции и лишь незначительная часть образует кокс. С увеличением содержания донора водорода в реакционной массе количество образующегося кокса снижается. Однако исследованию совместного влияния на процесс облагораживания гудрона донора водорода и кавитации, в частности в ультразвуковом реакторе, не посвящено ни одной работы.

Цель данной работы — проверка гипотезы о синергическом действии ультразвука и донора водорода на процесс облагораживания гудрона. В качестве донора водорода был выбран тетралин, проявляющий, кроме донорных свойств, способность снижать вязкость гудрона [18]. Эксперименты проводили в сконструированном авторами ультразвуковом реакторе, снабженном ультразвуковым преобразователем.

Тетралин (чистота 99,9%) был получен от Growingchem Co., Ltd (Шанхай, Китай). Гудрон был получен от Пекинской нефтехимической корпорации Яншан. Характеристики гудрона приведены ниже.

Плотность при 40°С, кг/м ³	934
Вязкость при 40°С, Па·с.....	8,2
Температура застывания, °С.....	35
Коксуемость, % мас.....	9,66
Содержание (%) фракций, выкипающих до 500°С при давлении 1,33 кПа в течение 24 ч.....	5
Групповой состав, % мас. парафино- нафтеновые	38,95
ароматические.....	37,96
смолы.....	22,99
асфальтены	0,10

Схема лабораторной установки представлена на **рис. 1**. Цилиндрический реактор 4 имеет внутренний диаметр дна 80 мм и рабочий объем 400 мл. Реактор оборудован ультразвуковым генератором 1 (DGC-1200)

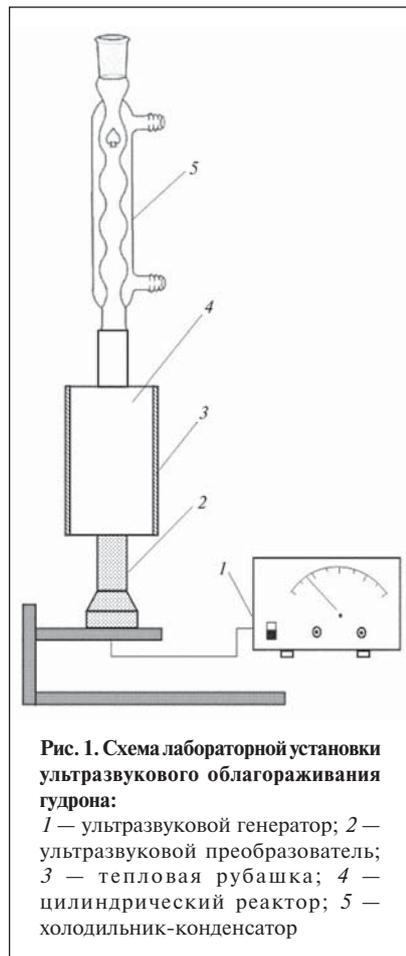


Рис. 1. Схема лабораторной установки ультразвукового облагораживания гудрона:
1 — ультразвуковой генератор; 2 — ультразвуковой преобразователь; 3 — тепловая рубашка; 4 — цилиндрический реактор; 5 — холодильник-конденсатор

и ультразвуковым преобразователем 2 (диаметр 21 мм, частота 40 кГц, 0~250 Вт), вмонтированным в центр дна реактора. Для измерения интенсивности ультразвука в реакционной массе были предусмотрены гидроакустический микроприемник (CS-3) и осциллограф (SR8), описанные в работе [19] (на схеме не показаны). Снаружи реактор оборудован тепловой рубашкой 3.

Для определения оптимальных условий процесса ультразвукового облагораживания в ультразвуковой реактор загружали 200 мл гудрона и проводили процесс в интервале температур 120–220°С, продолжительности облагораживания 10–80 мин и интенсивности ультразвука 1,36–7,2 Вт/см². Определяли вязкость, стабильность вязкости и групповой состав продукта.

В экспериментах по исследованию синергического действия тетралина и ультразвука в реактор загружали 200 мл гудрона и добавляли от 1 до 5% мас. тетралина. Параллельно проводили облагораживание гудрона в присутствии тетралина, но без воздействия ультразвука. В этом случае для перемешивания реакционной массы использовали электромагнитную мешалку.

При анализе характеристик продуктов облагораживания проводили по три параллельных определения. Вязкость определяли с помощью ротационного вискозиметра NDJ-1 (Shanghai Jiehu Instrument Co., Ltd, Китай) согласно методике, описанной в работе [18]. Содержание фракции н.к.—500°С определяли в соответствии с ASTM D1160. Температуру застывания гудрона измеряли согласно методике, приведенной в работе [20]. Коксуемость определяли в соответствии с ASTM D-4530 [16]. Групповой состав определяли согласно методу SH/T0509-92 [21]. Степень сни-

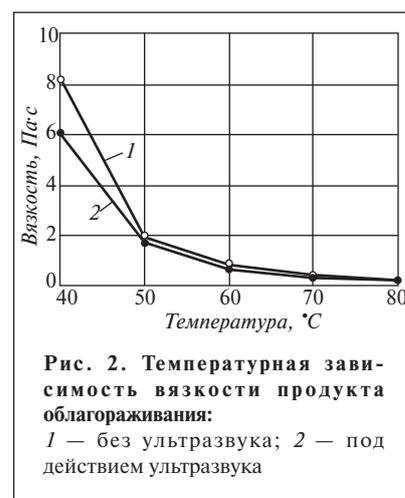


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости продукта облагораживания:
1 — без ультразвука; 2 — под действием ультразвука

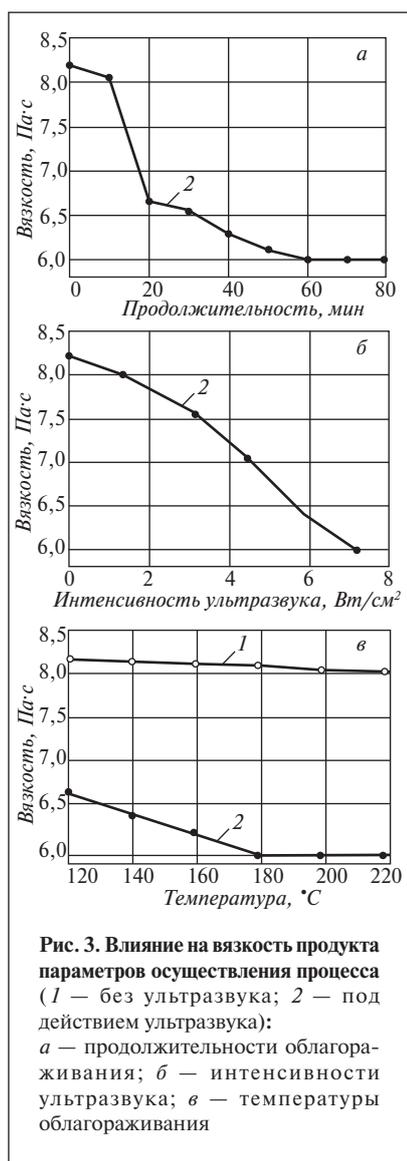
жения вязкости $\Delta\mu$ гудрона вычисляли по формуле:

$$\Delta\mu = 100(\mu_0 - \mu)/\mu_0,$$

где μ_0 , μ — соответственно исходная вязкость гудрона и вязкость продукта облагораживания, Па·с.

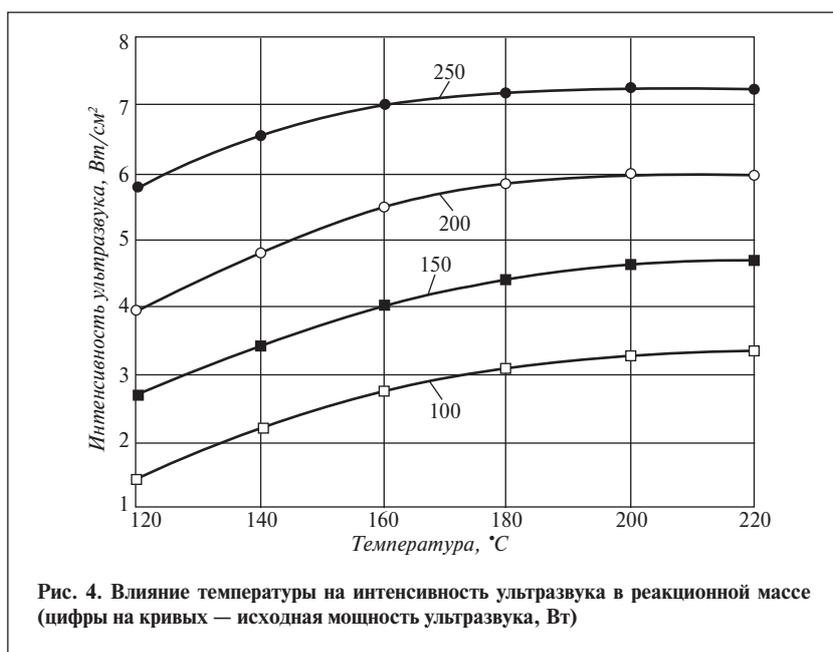
На **рис. 2** представлена температурная зависимость вязкости продукта облагораживания. Видно, что вязкость гудрона, обработанного под действием ультразвука и без него, различается, причем при температуре 40°С это различие максимально. При 80°С вязкость различается всего на 0,4%. Поэтому в дальнейшем вязкость продуктов облагораживания измеряли при 40°С.

Облагораживание в отсутствие тетралина. Влияние на вязкость продукта параметров облагораживания под действием ультразвука и без него в отсутствие тетралина представлено на **рис. 3**. На рис. 3, а отображено влияние на вязкость продукта продолжительности облагораживания при 180°С и интенсивности ультразвука 7,2 Вт/см². Вязкость резко снижается в течение первых 20 мин обработки. Затем наблюдается плавное снижение вязкости до продолжительности обработки 60 мин, после чего вязкость не изменяется. Степень снижения вязкости после 60 мин ультразвуковой обработки со-



ставляет 18,9%. Таким образом, оптимальна ультразвуковая обработка гудрона в течение 60 мин.

Зависимость вязкости продукта от интенсивности ультразвука при 180°C и продолжительности обработки 60 мин представлена на рис. 3, б. Вначале при интенсивности ультразвука от 0 до 1,36 Вт/см² вязкость снижается незначительно. Однако при увеличении интенсивности с 1,36 до 5,85 Вт/см² вязкость резко снижается с 8 до 6,4 Па·с. При интенсивности ультразвука выше 7,2 Вт/см² вязкость практически не изменяется. Таким образом, наиболее эффективно вязкость гудрона снижается



при интенсивности ультразвука 7,2 Вт/см².

Из данной серии экспериментов можно сделать вывод о том, что увеличение интенсивности ультразвука усиливает развитие цепной реакции. Это, в свою очередь, повышает выход дистиллятов. При увеличении интенсивности ультразвука к реакционной массе подводится больше энергии, в результате эффект кавитации усиливается [12]. Кроме того, под влиянием вторичных механических воздействий (перемешивание и вибрация), обусловленных ультразвуком, улучшается перемешивание реакционной массы. Таким образом, с повышением интенсивности ультразвука кавитация усиливается и способствует крекингу молекул сырья и расщеплению структуры асфальтенов.

На рис. 2, в показано влияние на вязкость продукта температуры осуществления процесса при его продолжительности 60 мин и интенсивности ультразвука 7,2 Вт/см², а также без ультразвука. С увеличением температуры вязкость продукта снижается. Важно отметить, что снижение вязкости наблюдается лишь при повышении температуры от 120

до 180°C. При дальнейшем повышении температуры вязкость продукта не изменяется.

Как отмечено в работе [22], высоковязкие гудроны отличаются высокой способностью поглощать ультразвук, что приводит к ослаблению его интенсивности в реакционной массе. Повышение температуры осуществления процесса обеспечивает значительное снижение вязкости реакционной массы, что, в свою очередь, несколько снижает способность гудрона поглощать ультразвук. Этот вывод подтверждается данными рис. 4. Интенсивность ультразвука вначале, с повышением температуры от 120 до 180°C, увеличивается, а при дальнейшем увеличении температуры до 220°C остается постоянной. В целом, повышение температуры и снижение вязкости благоприятствуют кавитации в результате снижения порога кавитации [23]. Однако при чрезмерно высокой температуре может происходить унос маленьких пузырьков из реакционной системы, что противодействует ультразвуковой кавитации [24]. Исходя из этого, оптимальная температура ультразвуковой обработки составляет 180°C.

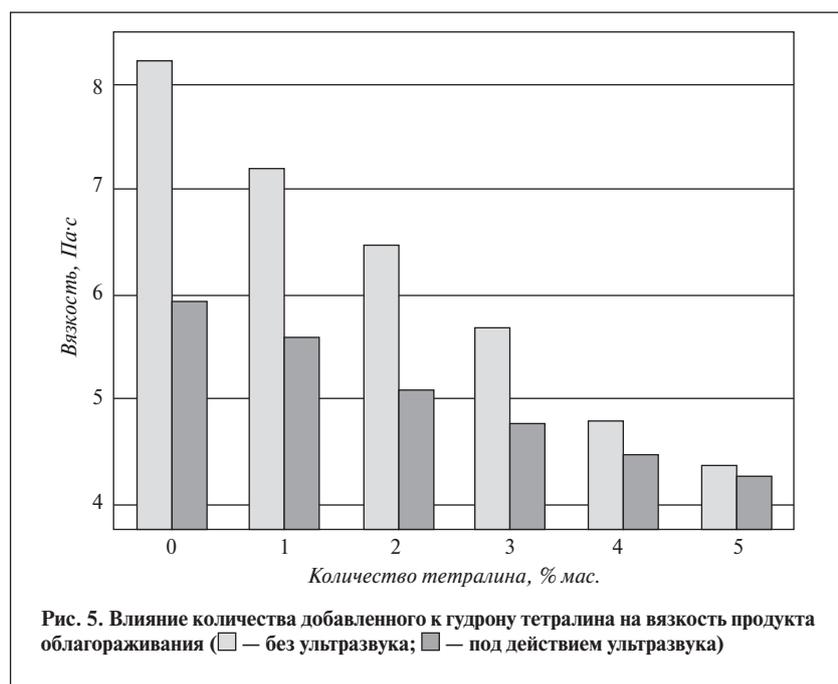


Рис. 5. Влияние количества добавленного к гудрону тетралина на вязкость продукта облагораживания (□ — без ультразвука; ■ — под действием ультразвука)

Облагораживание в присутствии тетралина. Влияние количества добавляемого к гудрону тетралина на вязкость продукта облагораживания при оптимальных условиях (интенсивность ультразвука 7,2 Вт/см², температура 180°C, продолжительность облагораживания 60 мин) представлено на рис. 5. Как видно, в присутствии 5% мас. тетралина и осуществлении облагораживания без ультразвукового воздействия вязкость гудрона снижается с 8,2 до 4,3 Па·с. В присутствии 5% тетралина под действием ультразвука вязкость гудрона снижается более значительно: с 8,2 до 4,27 Па·с. Это подтверждает большую эффективность облагораживания гудрона при совместном действии ультразвука и донора водорода.

Высокие давление и температура, являющиеся следствием эффекта кавитации [25], способствуют крекингу высокомолекулярных углеводородов гудрона с образованием радикалов [13, 26]. Согласно механизму цепных реакций, предложенному Райсом [26], свободные радикалы участвуют в реакциях развития и обрыва цепи. Тетралин в ре-

акционной системе генерирует радикалы водорода [16, 18], взаимодействующие со свободными радикалами углеводородов (обрыв цепи) с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, чем молекулы исходного гудрона. Указанные реакции обрыва цепи обеспечивают снижение вязкости гудрона.

Характеристики продукта облагораживания. В дальнейшей серии экспериментов исследовали влияние технологии облагораживания на стабильность вязкости продукта. Последний выдерживали в течение 11 сут. при 40°C и определяли его вяз-

кость с интервалом 2 сут. (табл. 1). Вязкость гудрона после ультразвуковой обработки без добавления тетралина снижается на 27,3%. Но по прошествии времени вязкость начинает повышаться, а после 11 сут. степень снижения вязкости относительно вязкости исходного гудрона составляет лишь 10,98%. В противоположность этому, вязкость продукта облагораживания в присутствии тетралина (под действием ультразвука или без него), остается практически постоянной.

При ультразвуковой обработке гудрона в отсутствие тетралина свободные радикалы, образующиеся при разрыве связей С–S, С–О и С–С [9], быстро взаимодействуют друг с другом. Продукты их взаимодействия при выдерживании гудрона в течение нескольких суток вступают в реакции полимеризации, образуя высокомолекулярные соединения, что и приводит к увеличению вязкости. Свободные радикалы водорода, образующиеся из тетралина [1, 18], взаимодействуют с радикалами углеводородов и таким образом препятствуют повышению вязкости продукта облагораживания.

Основные характеристики продуктов разных методов облагораживания представлены в табл. 2. Содержание фракции н.к.—500°C при ультразвуковой обработке без тетралина увеличи-

Таблица 1

Технология облагораживания	Вязкость (Па·с) при температуре 40°C, измеренная по прошествии времени после облагораживания, сут.							Дц, через 11 сут., %
	0	1	3	5	7	9	11	
Ультразвуковая обработка без тетралина	5,96	6,19	6,84	7,15	7,21	7,28	7,30	10,98
Облагораживание в присутствии 3% тетралина без действия ультразвука	5,65	5,65	5,65	5,66	5,66	5,67	5,67	30,90
Ультразвуковая обработка в присутствии 3% тетралина	4,76	4,83	4,89	4,96	4,98	4,98	4,98	39,27

Примечание. Вязкость исходного гудрона при 40°C — 8,2 Па·с.

Таблица 2

Показатели	Технология облагораживания		
	ультразвуковая обработка без тетралина	облагораживание в присутствии 3% тетралина без действия ультразвука	ультразвуковая обработка в присутствии 3% тетралина
Плотность при 40°С, кг/м ³	927	921	912
Вязкость при 40°С, Па·с	7,30	5,67	4,98
Температура застывания, °С	34	31	32
Коксуемость, % мас.	9,65	9,24	9,16
Содержание (%) фракций выкипающих до 500°С при давлении 1,33 кПа в течение 24 ч	6,0	8,5	11,0
Групповой состав, % мас.			
парафино-нафтеновые	38,75	37,36	35,20
ароматические	37,42	42,02	42,83
смолы	23,70	20,55	21,90
асфальтены	0,13	0,07	0,07

вается на 1%, при облагораживании в присутствии тетралина — на 3,5%, а при ультразвуковой обработке в присутствии тетралина возрастает уже на 6%. То же самое можно отметить в отношении плотности, температуры застывания и коксуемости гудрона. Это свидетельствует о синергическом действии ультразвука и донора водорода.

При ультразвуковой обработке гудрона без тетралина содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов

снижается, а смол и асфальтенов — возрастает. Напротив, при совместном действии ультразвука и тетралина содержание парафино-нафтеновых углеводородов, смол и асфальтенов снижается, а ароматических — увеличивается.

В работе [27] показано, что при ультразвуковой обработке молекулярная масса асфальтенов значительно снижается. В свою очередь, донор водорода участвует в реакциях обрыва цепей [1, 16, 18], обеспечивая образование легких углеводоро-

дов. Следовательно, плотность и температура застывания гудрона наиболее эффективно снижаются при совместном действии донора водорода и ультразвука. Проведение облагораживания в среде донора водорода и под действием ультразвука, обеспечивающее протекание реакций разрыва связей в асфальтенах и молекулах полициклических ароматических углеводородов [11], приводит к увеличению содержания ароматических углеводородов в продукте облагораживания по сравнению с исходным сырьем.

Таким образом, при совместном действии донора водорода и ультразвука обеспечивается значительное снижение вязкости, плотности и температуры застывания гудрона. Комбинирование ультразвуковой кавитации и введения в реакционную массу донора водорода является перспективной технологией переработки тяжелых нефтяных остатков.

Работа выполнена при поддержке развития приоритетных академических программ высших учебных заведений г. Джиансу.

Vacuum residuum was upgraded in a cylindrical ultrasonic reactor designed by the authors. It is shown that the viscosity of the vacuum residuum is reduced by 10.98% upon ultrasonic treatment without tetralin (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) as hydrogen donor, by 30.9% in the presence of tetralin but without ultrasonic treatment, and by 39.27% upon combined action of tetralin and ultrasonic treatment. A product with a stable viscosity, higher content of light components, reduced density, and lower pour point is obtained by synergic action of ultrasound and tetralin than by application of these technologies individually.

Key words: *ultrasound, vacuum residuum, hydrogen donor, viscosity reduction, upgrading.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maity S. K., Ancheyta J., Marroquin G. — Energy & Fuels. — 2010. — V. 24. — P. 2809–2816.
2. Shen Z., Cao Z., Zhu X. et al. — Pet. Sci. Technol. — 2008. — V. 26. — N 14. — P. 1676–1683.
3. Cheng Z.-M., Ding Y., Zhao L.-Q. et al. — Energy & Fuels. — 2009. — V. 23. — P. 3178–3183.
4. Dehkissia S., Larachi F., Rodrigue D. et al. — Fuel. — 2004. — V. 83. — N 16. — P. 2157–2168.
5. Schabron J. F., Pauli A. T., Rovani J. F. et al. — Ibid. — 2001. — V. 80. — N 10. — P. 1435–1446.
6. Martinez-Boza F., Fernandez-Latorre F., Gallegos C. — Ibid. — 2009. — V. 88. — N 9. — P. 1595–1601.
7. Li S. H., Liu C. G., Que G. H. et al. — J. Petrol. Sci. Eng. — 1999. — V. 22. — N 1–3. — P. 37–45.
8. Minchenya V. T., Purets M. Y., Lipkin N. A. et al. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2003. — V. 39. — N 6. — P. 334–338.
9. Gopinath R., Dalai A. K., Adjaye J. — Energy & Fuels. — 2006. — V. 20. — N 1. — P. 271–277.
10. Behrend O., Ax K., Schubert H. — Ultrason. Sonochem. — 2000. — V. 7. — N 2. — P. 77–85.
11. Lin J. R., Yen T. F. — Energy & Fuels. — 1993. — V. 7. — N 1. — P. 111–118.
12. Lauterborn W., Ohl C. D. — Ultrason. Sonochem. — 1997. — V. 4. — N 2. — P. 65–75.
13. Suslick K. S., Gawienowski J. J., Schubert P. F. et al. — J. Phys. Chem. — 1983. — V. 87. — N 13. — P. 2299–2301.
14. Belokon N. Y., Kompaneets V. G., Stepanova T. M. et al. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2001. — V. 37. — N 6. — P. 388–392.

15. *Ovalles C., Filgueiras E., Morales A. et al.* — Fuel. — 2003. — V. 82. — N 8. — P. 887–892.
16. *Ovalles C., Vallejos C., Vasquez T. et al.* — Pet. Sci. Technol. — 2003. — V. 21. — N 1–2. — P. 255–274.
17. *Kang N., Hua I., Xiao C.* — Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — N 15. — P. 5239–5245.
18. *Liu Y. J., Fan H. F.* — Energy & Fuels. — 2002. — V. 16. — N 4. — P. 842–846.
19. *Liu Y.-N., Jin D., Lu X.-P. et al.* — Ultrason. Sonochem. — 2008. — V. 15. — N 5. — P. 755–760.
20. *Torres-Jimenez E., Jerman M. S., Gregorc A. et al.* — Fuel. — 2011. — V. 90. — N 2. — P. 795–802.
21. *Zhao L.-Q., Cheng Z.-M., Ding Y. et al.* — Energy & Fuels. — 2006. — V. 20. — N 5. — P. 2067–2071.
22. *Hawley S. A., Kessler L. W., Dunn F.* — The Journal of the Acoustical Society of America. — 1965. — V. 38. — N 4. — P. 521–523.
23. *Brabec K., Mornstein V.* — Cent. Eur. J. Biol. — 2007. — V. 2. — N 2. — P. 213–221.
24. *Wang J., Jiang Y., Zhang Z. et al.* — Desalination. — 2007. — V. 216. — N 1–3. — P. 196–208.
25. *Chitra S., Paramasivan K., Sinha P. K. et al.* — J. Clean Prod. — 2004. — V. 12. — N 4. — P. 429–435.
26. *Rice F. O., Herzfeld K. F.* — J. Am. Chem. Soc. — 1934. — V. 56. — N 2. — P. 284–289.
27. *Sanchez Berna A. C., Camacho Moran V., Romero Guzman E. T. et al.* — Pet. Sci. Technol. — 2006. — V. 24. — N 9. — P. 1055–1066.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. Материалы для публикации представляются в виде файла в формате Microsoft Word for Windows — по электронной почте.
2. Титульный лист статьи, заверенный подписью автора, следует прислать по факсу или электронной почте (скан).
3. Материалы для публикации обязательно должны содержать аннотацию и ключевые слова на русском и (желательно) английском языках.
4. К материалам для публикации прилагаются сведения обо всех авторах: фамилия, имя, отчество, место работы полностью, e-mail, адрес (с индексом), телефон.
5. Статья должна быть написана хорошим литературным языком. В ней не должны содержаться банальные, общеизвестные, сведения по профильной научной тематике.
6. Объем материала не должен превышать 14 страниц, включая рисунки и таблицы. Рекомендуется использовать 12 шрифт с полуторным межстрочным интервалом.
7. При использовании единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ (давление — в МПа, плотность — в кг/м³ и т. д.).
8. Дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках недопустимо.
9. Если авторы статьи ссылаются на собственные труды, то их общее количество не может превышать 50% списка литературы.
10. Ссылки на литературу приводятся в тексте в квадратных скобках, например [1, 2], [4–6]. Список литературы формируется в соответствии с очередностью упоминания цитируемых источников в тексте статьи (а НЕ в алфавитном порядке).
11. Графическая информация должна быть черно-белой (за исключением фотографий). Графики, диаграммы, схемы и др. рекомендуется представлять в файлах формата 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. Рисунки должны быть четкими и выполняться на белом фоне. Каждый рисунок должен быть снабжен подрисуночной подписью. Оси графиков должны иметь подписи без сокращений. Элементы схем, чертежей и др. должны иметь подписи или обозначения, расшифровка которых должна содержаться в подрисуночной подписи.
12. Таблицы выполняются в форматах Microsoft Word или Excel. Каждая строка таблицы должна оформляться именно как отдельная строка. Разделение строк и столбцов таблицы с помощью знаков «пробел», «Enter» не допускается.
13. Простые формулы рекомендуется выполнять в Microsoft Word, более сложные — в Редакторе формул Microsoft Equation Editor или аналогичном редакторе. Все входящие в формулу параметры должны быть расшифрованы. Расшифровку приводят один раз, когда параметр встречается впервые. Выполнение формул в виде рисунков не допускается.

Подробнее о правилах публикации — на сайте www.nitu.ru.

Выбор масляной основы для пластичной смазки ЦИАТИМ-201

Показана возможность замены дефицитного масла МВП более доступными маслами при изготовлении смазки ЦИАТИМ-201. Оценены потери реакционной массы на разных стадиях процесса.

Ключевые слова: смазка ЦИАТИМ-201, масляная основа смазки, влияние масла на свойства смазки ЦИАТИМ-201.

Пластичная смазка ЦИАТИМ-201 в настоящее время выпускается согласно ГОСТ 6267–74 с изменениями 1–4. Ранее в ГОСТ 6267–74 указывался состав смазки. В качестве масляной основы смазки ЦИАТИМ-201 должно было использоваться масло приборное МВП. Это масло, выпускаемое по ГОСТ 1805–76, в настоящее время в России дефицитно. Изменение 4 исключило из ГОСТ 6267–74 информацию о составе смазки ЦИАТИМ-201, что позволяет начать работы по замене масла МВП менее дефицитными маслами.

В качестве замены масла МВП в работе использовали следующие масла: веретенное масло АУ

из малосернистых нефтей (ТУ 38.1011232–89), трансформаторное масло Т-750 (ГОСТ 982–80, оба масла выделены из парафиновой нефти), базовые масла NS8, Т9, Т22 фирмы Nynas, выделенные из нафтеновой нефти (эти масла были предоставлены СП «Единая торговая система», г. Санкт-Петербург), а также базовое поли- α -олефиновое масло ПАОМ-2 (ТУ 0253-004-54409843–2004), предоставленное ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл». Характеристики исследуемых масел приведены в табл. 1. Для изготовления образца сравнения смазки ЦИАТИМ-201 использовали масло приборное МВП (ГОСТ 1805–76 с изм. 1, 2). Масло

МВП было произведено в августе 2004 г. в ОАО «Славнефть-ЯОНЗ им. Д. И. Менделеева».

Варки смазки ЦИАТИМ-201 проводили в лабораторном перемешивающем устройстве ЛПУ-3, позволяющем готовить образцы высокотемпературных смазок массой до 3 кг. Скорость вращения вала трехлопастной мешалки этого устройства — не более 70 мин⁻¹. Реакционная масса при варке может закрываться плоской крышкой. Реакционная масса нагревается по днищу и по цилиндрической стенке реактора электронагревателями, подача тока к которым регулируются автотрансформатором. Температура реакционной массы контролируется

Таблица 1

Показатели	Нафтеновые масла фирмы Nynas			Парафиновые масла			ПАОМ-2
	T22	T9	NS8	веретенное АУ	T-750	МВП	
Вязкость, мм²/с, при температуре							
40°С	21,0	9,33	—	17,2	—	9,69	5,76
50°С	15,2	7,08	—	12,0	7,14	7,14	4,49
Температура, °С,							
вспышки							
в открытом тигле	164	150	—	175	154	150	154
в закрытом тигле		193				144	
застывания	–54	–61	—	–45	–62	–54	–62
<i>Потери реакционной массы при варке в условиях лабораторного эксперимента*</i>							
При омылении и обезвоживании, %	–/1,9	5,1/2,5	4,95/–	3,4/2,0	2,9/–	–/2,05	3,1/–
При термообработке, %	–/1,0	10,8/1,1	4,96/–	2,7/1,3	6,4/–	–/2,35	5,8/–
Общие, %	–/2,9	15,9/3,6	9,91/–	6,1/3,3	9,3/–	–/4,4	8,9/–
Уменьшение содержания свободной щелочи при термообработке, % NaOH	–/0,02	0,05/0,02	0,06/–	0,034/0,02	0,01/–	–/0,02	0,06/–

* В числителе — при загрузке на 0,5 кг, в знаменателе — при загрузке на 2 кг.

Потери реакционной массы оценивали по суммарной загрузке всех компонентов, без учета воды для приготовления раствора щелочи.

ется техническим термометром с погрешностью 2°.

В условиях эксперимента готовили образцы смазок массой 0,5 и 2 кг. Соотношение компонентов в смазках было постоянным: отношение масло : стеариновая кислота составляло 6,109; присадку дифениламин добавляли в количестве 0,3%. Для приготовления всех смазок применяли стеариновую кислоту, гидроксид лития 1-водный квалификации «хч» и дифениламин квалификации «ч». Количество щелочи, добавляемое в реакционную массу для омыления стеариновой кислоты, составляло 2,3 % мас. от общей загрузки для 0,5 кг и для 2 кг. Это позволяло оценить окисление исследуемых масел при термообработке смазки.

Технология изготовления смазки заключалась в следую-

щем. В части исследуемого масла проводили реакцию омыления стеариновой кислоты водным раствором гидрата оксида лития. Дополнительного подщелачивания в процессе варки не проводили. После обезвоживания основы смазки при 120°C продукт разбавляли исследуемым маслом и добавляли дифениламин. Продукт взвешивали для определения потерь при термообработке. Затем смазку при перемешивании нагревали до 207±3°C (для получения гомогенного расплава) и быстро охлаждали от 207 до 130°C со скоростью 5–5,1 град./мин. После охлаждения смазку повторно взвешивали. Затем проводили механическую обработку смазки при температуре 25±3°C в перемешивающем устройстве для определения пенетрации смазок (1000 двойных

ходов поршня). Готовую смазку анализировали через 50–70 ч после механической обработки в Центральной заводской лаборатории ОАО «Завод им. Шаумяна».

В табл. 1 приведены данные о потерях смазки от испарения исследуемого масла при термообработке для загрузок 0,5 и 2 кг. На стадии омыления и обезвоживания реакционной массы потери составляют в среднем 3,1%. Эти потери связаны в основном с испарением воды, выделяющейся в реакции нейтрализации стеариновой кислоты, а также кристаллизационной воды гидрата оксида лития. На стадии термообработки (нагревание до 207°C, термообработка, охлаждение до 130°C) потери реакционной массы зависят от температуры вспышки масла. Кроме того, чем меньше загрузка (в условиях эксперимента),

Таблица 2

Показатели	Норма*	Нафтенновые масла			Парафиновые масла			ПАОМ-2
		T22	T9	NS8	веретенное АУ	T-750	МВП	
Эффективная вязкость, Па·с								
при –50°C, среднем градиенте скорости деформации 10 с ⁻¹ на приборе АКВ (ГОСТ 7163)	Не более 1100	–/1098	901/774	697/–	707,5/788,6	943/–	–/631,3	306,2/–
то же, на приборе «Реотест» (ГОСТ 26581)	Не нормируется	–/н.о.	64,3/96,3	104,3/–	330,4/н.о.	н.о./–	–/169,7	114,3/–
при –40°C, среднем градиенте скорости деформации 10 с ⁻¹ на приборе «Реотест» (ГОСТ 26581)	Не нормируется	–/н.о.	28,7/86,3	68,5/–	98/155	67,8/–	–/79,3	73,7/–
Предел прочности при 50°C, Па (ГОСТ 7143, метод Б)	250–500	–/402	656/480	460/–	426/314	559/–	–/432	274/–
Стабильность против окисления, мг КОН/г (ГОСТ 5734)	Не более 3	–/0,14	1,26/0,28	0,13/–	1,62/0,14	0,14/–	–/0,98	0,42/–
Испаряемость при 120°C, % (ГОСТ 9566)	Не более 25	–/5,85	17,0/25,3	22,7/–	5,3/5,08	17,4/–	–/19,2	12,1/–
Содержание свободной щелочи, % NaOH (ГОСТ 6707)	Не более 0,1	–/0,15	0,09/0,08	0,13/–	0,11/0,14	0,085/–	–/0,19	0,14/–
Коллоидная стабильность, % (ГОСТ 7142)	Не более 26	–/14,9	11,1/19,8	14,9/–	14,27/15,05	13,5/–	–/17,8	24,2/–
Температура каплепадения, °C (ГОСТ 6793)	Не менее 175	–/197	193/195	192/–	203/195	195/–	–/192	201/–
Пенетрация при 25°C, 10⁻¹ мм с перемешиванием 60 дв. (ГОСТ 5346)	Не нормируется	–/285	250/288	260/–	280/268	–	–/282	315/–
Цвет образца смазки в таре**	3–4	–/1	6/2	5/–	3/3	5/–	–/4	5/–
Примечание. В числителе — загрузка на 0,5 кг, в знаменателе — загрузка на 2 кг. н.о. — невозможно определить, смазка застыла. * Приводятся нормы ГОСТ 6267–74 с изменениями 1–4. ** Цвет смазки в таре обозначен условно цифрами: 1 — белый, 2 — светло-серый, 3 — светло-желтый, 4 — светло-коричневый, 5 — желто-коричневый, 6 — коричневый.								

тем больше потери от испарения. Цвет готовой смазки, определяемый окислением масла кислородом воздуха при термообработке, зависит от загрузки и марки масла. При термообработке содержание свободной щелочи в реакционной массе уменьшается в результате окисления дисперсионной среды смазки и нейтрализации кислых продуктов окисления.

В табл. 2 приведены характеристики полученных образцов смазки ЦИАТИМ-201. При анализе результатов можно сделать следующие выводы.

Эффективная вязкость при -50°C , определяемая в соответствии с ГОСТ 7163 на капилляр-

ном вискозиметре АКВ, практически не зависит от температуры застывания масла. При этом эффективная вязкость, определяемая на ротационном вискозиметре «Реотест» согласно ГОСТ 26581, зависит от температуры застывания дисперсионной среды смазки.

При изготовлении смазки ЦИАТИМ-201 масла из нефтяных нефтей не имеют преимущества перед маслами из парафиновых нефтей. Среди масел из нефтяных нефтей наиболее пригодны для варки смазки ЦИАТИМ-201 масло Т22. По данным поставщика, содержание в масле Т22 нефтяных

углеводородов составляет 42%, парафиновых — 47%, ароматических — 11%. При термообработке окисление и испарение масла Т22 незначительны.

Возможной заменой маслу МВП может быть веретенное масло АУ. В условиях эксперимента окисление этого масла не приводит к ухудшению свойств смазки, несмотря на то, что температура застывания веретенного масла среди исследованных масел самая высокая.

Автор выражает искреннюю благодарность Л. В. Братчиковой за финансовую поддержку при проведении исследований.

The possibility of substituting more easily available oils for scarce MVP oil to produce TsIATIM-201 lubricating grease is shown. The losses of the reaction mass at various stages of the process are estimated.

Key words: *lubricating grease TsIATIM-201, oil base of lubricating grease, influence of oil on TsIATIM-201 grease properties.*

Вниманию специалистов!

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов

ПРОИЗВОДСТВО ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ: УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

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

Казань: КГТУ, 2010. — 116 с.

Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов

БИТУМНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены основные принципы проведения испытаний по оценке степени отверждения и декоративных свойств битумных лакокрасочных материалов. Детально рассмотрены механизм отверждения покрытий, методы определения цвета, блеска, меления и грязеудержания.

Казань: КГТУ, 2008. — 112 с.

Ян Чжаопэн, Гао Шушен, Ван Иинин, Фан Личунь, Шень Сихай, Лю Цзянькунь
Institute of Porous Flow & Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences (Langfang, China)
Research Institute of Petroleum Exploration and Development-Langfang (Langfang, China),
China University of Petroleum (Beijing, China),
PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development (Beijing, China),
CNPC Research Institute of Engineering Technology (Tianjin, China),
Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering (Beijing, China)

Исследование тампонирувания азотной пеной перетока обсадной колонны нефтяных скважин

В пластовых условиях исследовано тампонирувание азотной пеной перетока обсадной колонны нефтяных скважин. Экспериментально доказана осуществимость газо-жидкостного режима закачки, предполагающего закачку пены в водоносный горизонт. Если закачка азота осуществляется вначале, давление в нефтеносном горизонте превысит давление в водоносном горизонте. Азот может вытеснить часть воды из пор, снижая разбавление пенообразующего агента.

Как показывают результаты экспериментов, прочность тампонирувания пеной, закачиваемой в водоносный горизонт, снижается с увеличением продолжительности тампонирувания. Когда продолжительность тампонирувания превышает 200 ч, градиент давления может превышать 1,22 МПа/м, в результате чего азотная пена продолжает функционировать в тампонажной воде. Однако время существования азотной пены в нефтеносном горизонте ограничено. Экспериментальное исследование тампонирувания азотной пеной перетока обсадной колонны и проведенные испытания на месторождении подтвердили возможность тампонирувания азотной пеной перетока обсадной колонны.

Ключевые слова: азотная пена, переток, режим нагнетания, тампонирувание, перепад давления при тампонирувании.

В процессе добычи нефти по причине низкого качества тампонажа цементом, высокого давления гидроразрыва становится серьезной проблема образования перетока обсадной колонны. В результате межслоевая вода может проникнуть в нефтяную скважину по образующимся протокам. Это приводит к повышению обводненности продукции и снижению объема добываемой нефти и серьезно влияет на эксплуатацию месторождения [1–3].

В целом, каналообразование блокируют посредством нагнетания в скважину цемента, обеспечивая тем самым снижение обводненности и увеличение дебита. Хотя данный метод эффективен и недорог, дальнейшие работы, включая перфорирование, будут иметь повышенную стоимость и приведут к загрязнению кол-

лектора по причине проникновения цемента. В особенности это касается скважин с тонким слоем между пластами, которые в этом случае не могут работать по причине загрязнения цементом [4–11].

Азот является негорючим, нетоксичным, не коррозионно-агрессивным газом, имеющим низкую растворимость в воде и нефти. Кроме того, кажущаяся вязкость азотной пены в пористых средах высока, поэтому азотная пена может эффективно препятствовать перетоку жидкости и газа. Технология тампонирувания воды азотной пеной подразумевает добавление азота к раствору пенообразующего агента. Пена закупоривает водоносные горизонты в результате возникновения эффекта Жамена. Тампонирувание водоносного горизонта пеной заключается в закачке азотной пены

одновременно в нефтеносные и водоносные горизонты так, чтобы пена заблокировала водоносный горизонт около ствола скважины на длительный период, а нефтеносный горизонт — временно. В этот состоит отличие от тампонирувания цементом. Однако селективное тампонирувание водоносного горизонта азотной пеной мало изучено. В данной работе исследована применимость метода тампонирувания азотной пеной перетока обсадной колонны.

Режим нагнетания является одним из важнейших параметров тампонирувания азотной пеной перетоков обсадной колонны. Пена должна проникать в водоносный горизонт и тампонирувать его, не влияя при этом на нефтеносный горизонт. Прежде всего, необходимо исследовать особенности перетока. Когда

переток имеет место в обсадной колонне, давление в водоносном горизонте выше, чем в нефтеносном. Вследствие этого вода проникает в ствол скважины через переток, что приводит к повышению обводненности продукции и влияет на работу скважины. Поскольку водоносный и нефтеносные горизонты имеют разные проницаемости и давления, режим нагнетания азотной пены влияет на приемистость и прочность тампонажа.

Результаты исследований переброса пены в параллельные трубы [12–15] показывают, что скорость переброса пены в коллекторах с разной проницаемостью одинакова. Поскольку слои с высокой проницаемостью заполнены пеной, пена перетекает в слои с низкой проницаемостью. Однако в работах [12–15] не исследовано влияние пластового давления на переброс пены.

Тампонажное действие пены в пористых средах может проявляться только при определенном эффективном расстоянии. Ограниченная длина керна влияет на характер течения пены. В то

же время, результаты тампонирувания и стабильность пены в значительной степени зависят от насыщенности газа и жидкости. Во избежание влияния длины керна на течение пены в данной работе использовали длинный керн. Применяли кернодержатели с несколькими патрубками для отбора давления. Керны были изготовлены из природного песка, каждый керн имел размеры $80 \times 4,5 \times 4,5$ см. Эксперименты проводили при условиях, аналогичных пластовым: температуре 60°C и солёности пластовой воды $1,7$ г/л. Керны предварительно сушили при 80°C в течение 24 ч.

Схема лабораторной установки показана на рис. 1. После вакуумирования керн в кернодержателе 1, который использовали для моделирования водоносного горизонта, насыщали пластовой водой, водопроницаемость составляла $200 \cdot 10^{-3}$ мкм². Водопроницаемость керна в кернодержателе 2 составляла $200 \cdot 10^{-3}$ мкм². Этот керн использовали для моделирования нефтеносного горизонта. Данный керн вначале насыщали пластовой водой, за-

тем воду вытесняли нефтью до нефтенасыщенности 30%. Трубку длиной 100 см и внутренним диаметром 2,5 см, заполненную песком, использовали для моделирования образования перетоков. В экспериментах использовали электронные весы, термостат, насосы Teledyne Isco, датчики давления, клапаны для регулирования противодействия.

Давление поддерживали с помощью клапанов для регулирования противодействия. В соответствии с данными о работе скважины, на которой зарегистрирован переток, давление в водоносном горизонте модели поддерживали равным 7,5 МПа, в нефтеносном горизонте — 7 МПа. Параметры нагнетания азотной пены подбирали экспериментально. Концентрация пенообразующего агента составляла 0,8%, отношение газ : жидкость — 3:1. Исследовали два режима нагнетания: газ–жидкость и жидкость–газ. Давление нагнетания газа и жидкости превышало 7,5 МПа. Когда нагнетание пены завершалось, пластовую воду нагнетали в керны. Разность давлений тампонажа измеряли

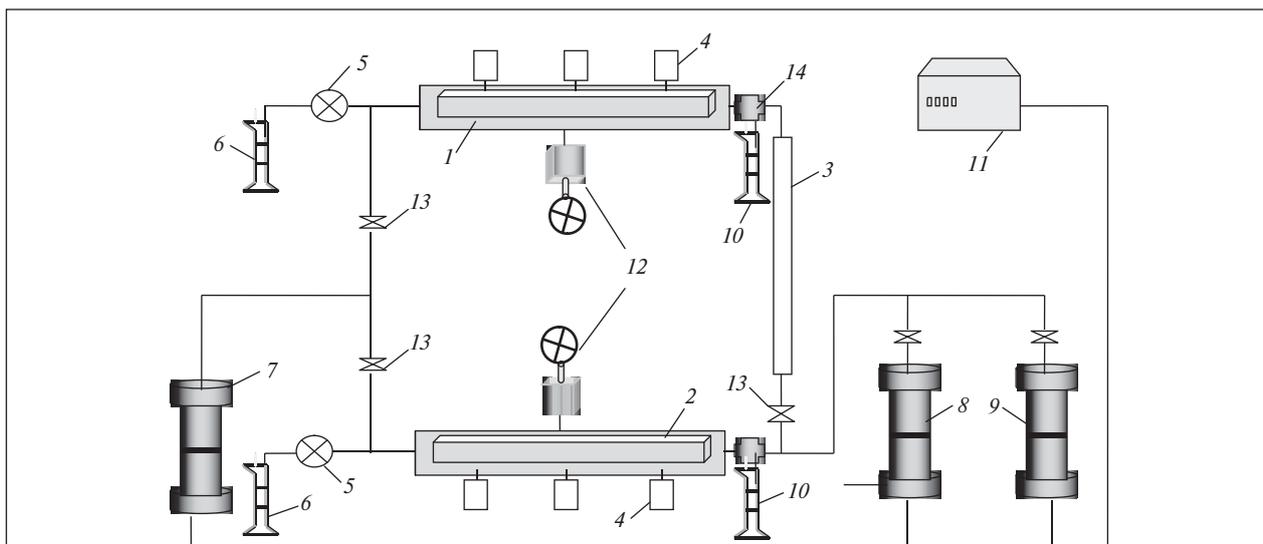


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования тампонирувания перетока обсадной колонны азотной пеной:
 1, 2 — кернодержатели; 3 — трубка с песком для моделирования образования перетоков; 4 — патрубки для отбора давления; 5 — клапаны для регулирования противодействия; 6 — измерительные емкости; 7 — емкость с пластовой водой; 8 — баллон с азотом; 9 — емкость с пенообразующим агентом; 10 — промежуточные емкости; 11 — насос Isco; 12 — ручные насосы; 13 — V-образные краны; 14 — трехходовый кран

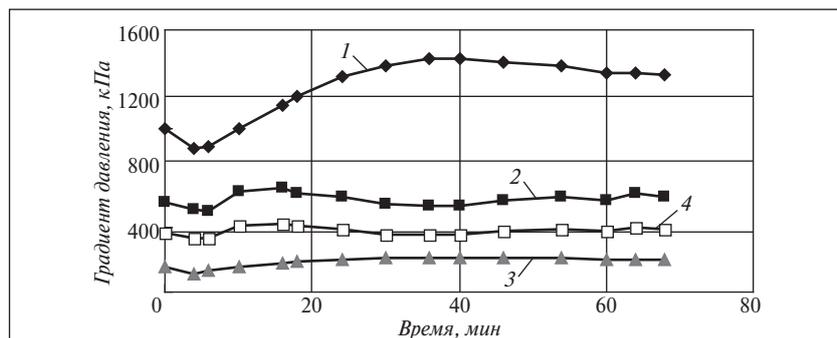


Рис. 2. Влияние режима нагнетания азотной пены на разность давлений тампонажа:

1 — водоносный горизонт, режим нагнетания газ–жидкость; 2 — нефтеносный горизонт, режим нагнетания газ–жидкость; 3 — водоносный горизонт, режим нагнетания жидкость–газ; 4 — нефтеносный горизонт, режим нагнетания жидкость–газ

посредством датчиков давления. Результаты эксперимента представлены на **рис. 2**.

Как видно при режиме нагнетания газ–жидкость разность давлений тампонажа в водоносном горизонте (1,4 МПа) была выше, чем в нефтеносном (0,65 МПа). Когда азот нагнетают вначале, давление нагнетания азота выше, чем давление в водоносном и нефтеносном горизонтах. Таким образом, азот поступает в нефтеносный горизонт, давление в котором ниже. Давление в нефтеносном горизонте повышается вследствие нагнетания газа под высоким давлением. Когда давление в нефтеносном горизонте достигнет давления в водоносном горизонте, азот начнет одновременно поступать в оба горизонта. Часть пластовой воды и нефти при этом будет вытеснена из кернов азотом. В этот момент времени давление в нефтеносном и водоносном горизонтах одинаковое, азот находится в поровом объеме кернов. Затем в оба керна нагнетают пенообразующий агент, при этом формируется пена, оказывающая тампонажное действие на поровую среду.

В случае, если азотная пена нагнетается в режиме жидкость–газ, пенообразующий агент закачивается вначале. Жидкость поступает в нефтеносный горизонт,

давление в котором ниже. После контактирования с нефтью часть пенообразующего агента безвозвратно расходуется, вследствие чего пенообразующая способность снижается. Когда давление в нефтеносном горизонте достигает давления в водоносном, пенообразующий агент начинает поступать в водоносный горизонт. Вода растворяет пенообразующий агент, в результате чего пенообразующая способность еще больше снижается. По сравнению с режимом газ–жидкость, режим жидкость–газ не может обеспечить поступление достаточного количества пены в водоносный горизонт. Это связано с меньшим количеством поступающего в водоносный горизонт пенообразующего агента и уменьшением пенообразующей способности в обоих горизонтах. Поэтому образующаяся пена не может эффективно тампонировать водоносный горизонт.

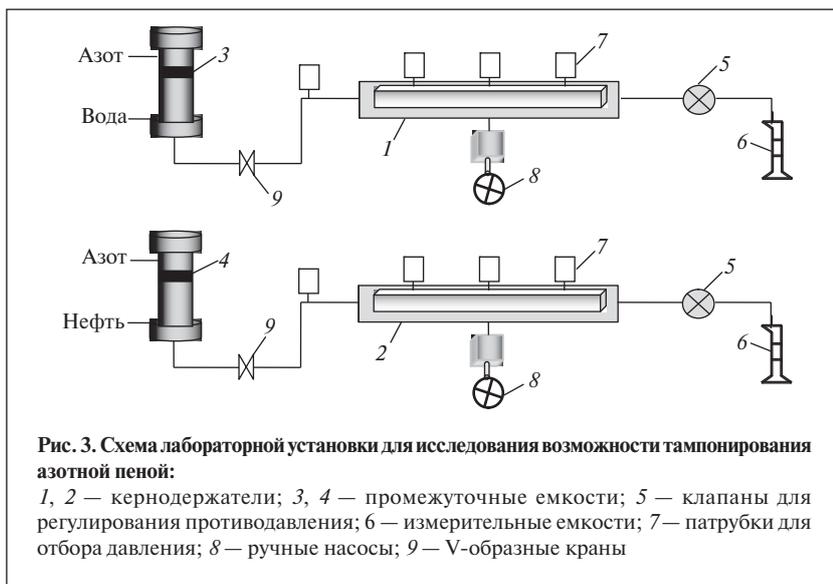
Таким образом, режим нагнетания газ–жидкость обеспечивает поступление достаточного количества пенообразующего агента в водоносный горизонт, давление в котором выше, чем в нефтеносном горизонте. Кроме того, при этом режиме нагнетания избегается накопление пенообразующего агента в пласте. В этой связи, режим нагнетания газ–жидкость

оптимален для закачки азотной пены при тампонировании перетока в обсадной колонне.

Для отсеечения воды азотной пеной важнейшее значение имеет стабильность пены, которая, главным образом, зависит от скорости осаждения жидкости и от прочности жидкостной мембраны. Факторы, влияющие на стабильность пены, включают свойства пенообразующего агента, внешнее давление, температуру и др. [16].

Для исследования стабильности пены в лаборатории чаще всего применяют статические методы. Стабильность пены в объемной фазе определяется свойствами пенообразующего агента и качеством пены. Однако механизм разрушения пены, образовавшейся в поровой среде, отличается от механизма разрушения пены, сформированной в открытом пространстве. На пену в поровом пространстве влияют давление и температура в коллекторе.

Далее в работе исследовали стабильность азотной пены в водоносном и нефтеносном горизонтах, при температуре и давлении, аналогичным температуре и давлению в реальном коллекторе. Азотную пену закачивали в модель перетока в обсадной колонне (**рис. 3**) в режиме нагнетания газ–жидкость. Краны на обоих концах кернодержателей, моделирующих водоносный и нефтеносный горизонты, были закрыты. Кернодержатели поменяли местами. Концы кернодержателей, через которые в предыдущих экспериментах производилось нагнетание (см. **рис. 1**), подсоединяли к клапанам для регулирования противодавления. Противоположные концы кернодержателей были соединены с промежуточными емкостями. Таким образом, пластовую воду и нефть можно было закачивать обратным током в керны, тампонированные пеной.



Модель (см. рис. 3) воспроизводит реальные условия на месторождении после тампонирувания водоносного горизонта. Объем промежуточных емкостей был равен 1000 мл. Емкость пространства над поршнем составляла 800 мл и была заполнена пластовой водой (емкость 3) или нефтью (емкость 4). Эксперименты проводили при температуре 60°C, давление в кернодержателях поддерживали с помощью клапанов на уровне 6,5 МПа. Вначале проводили эксперимент по выявлению возможности тампонирувания водоносного горизонта азотной пеной.

Под действием газа высокого давления пластовая вода поступает в водоносный горизонт, тампонируванный пеной. Давление нагнетания воды устанавливали равным 7,9 МПа путем регулирования давления азота в емкости 3. Изменение в процессе эксперимента давления нагнетания воды фиксировалось датчиками давления. По мере нагнетания в керн воды поршень в емкости 3 опускался вниз, объем азота увеличивался, а его давление, соответственно, снижалось. В результате давление нагнетания воды уменьшалось. Поскольку исходный объем азота высокого давления был относительно мал,

давление газа сильно изменяется при изменении его объема. Давление нагнетания воды также значительно изменяется с увеличением объема закачанной в керн воды. Это исключает влияние на оценку возможности тампонирувания пеной чрезвычайно высокого давления нагнетания и большого объема закачанной воды. Таким образом, эксперимент приближается к реальным условиям на месторождении. Период эффективного тампонирувания будет наибольшим при условиях, обеспечивающих высокую прочность тампонажной пены.

Аналогичным образом оценивали возможность тампонирувания азотной пеной нефтеносного горизонта. Исходное давление нагнетания нефти (7,15 МПа) поддерживали с помощью давления азота в емкости 4. Изменение давления нагнетания нефти в ходе эксперимента фиксировали датчиками давления.

Результаты описанных экспериментов представлены на рис. 4. Как видно, на начальной стадии нагнетания воды в керн градиент тампонажного давления, создаваемого пеной, был равен 1,76 МПа/м. Градиент тампонажного давления с увеличением продолжительности нагнетания постепенно уменьшался. Когда вода достигает передней границы пены, объем пены уменьшается, тогда как ее давление возрастает. Кроме того, пенообразующая способность вспенивающего агента уменьшается вследствие разбавления водой. Это обуславливает перераспределение пены и уменьшение давления тампонажа. Тем временем, давление нагнетания воды также снижается, т. е. влияние воды на пену постепенно ослабевает. Через 10 ч процесс взаимодействия воды и пены достигает равновесия. По этой причине азотная пена относительно стабильна. Через 200 ч градиент тампонажного давления,



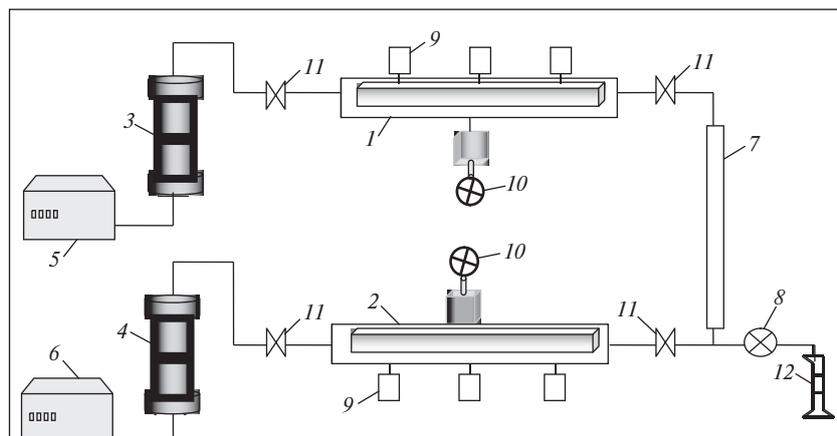


Рис. 5. Схема лабораторной установки для определения эффективности тампонирующей азотной пены:

1, 2 — кернодержатели; 3, 4 — промежуточные емкости; 5, 6 — насосы Isco; 7 — трубка с песком для моделирования образования перетоков; 8 — клапан для регулирования противодействия; 9 — патрубки для отбора давления; 10 — ручные насосы; 11 — V-образные краны; 12 — измерительная емкость

создаваемого пеной в керне, равен 1,22 МПа/м. Такой градиент достаточен для эффективного тампонирующего водонасыщенного горизонта.

Однако на начальной стадии нагнетания нефти в керн градиент тампонажного давления, создаваемого пеной, составлял 0,9 МПа/м. За небольшой промежуток времени градиент тампонажного давления резко снизился. Так, через 12 ч градиент тампонажного давления был равен 0,1 МПа/м. Таким образом, пена теряет способность тампонировать нефтеносный горизонт и не влияет на процесс добычи нефти из нефтеносного горизонта.

Из результатов эксперимента видно, что продолжительность тампонирующей азотной пены водонасыщенного горизонта превышает 200 ч. На нефтяных месторождениях пена радиально распределяется вокруг скважины. Обычно радиус распределения пены составляет 10–20 м, что, очевидно, намного превышает длину керна, использованного в экспериментах. Поэтому тампонирующая азотная пена на реальном месторождении будет более эффективной, чем в лабораторном эксперименте.

В следующей серии экспериментов исследовали эффективность тампонирующей азотной пены. В соответствии с реальными условиями образования перетоков в скважинах, лабораторная модель, была разработана с использованием оборудования, использованного в предыдущих экспериментах (см. рис. 1 и 3). Условия проведения экспериментов были аналогичны условиям проведения предыдущих опытов. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5. Керн в кернодержателе 1 использовали для моделирования

водоносного горизонта, емкость 3 содержала пластовую воду. Керн в кернодержателе 2 был предназначен для моделирования нефтеносного горизонта, емкость 4 была наполнена нефтью. Жидкости в обе емкости нагнетали насосами 5 и 6 под постоянным давлением.

Дебит воды в перетоке обсадной колонны моделировали посредством лабораторного эксперимента. В соответствии с реальным давлением в водоносном и нефтеносном горизонтах, давление вытеснения в кернодержателе 1 было равно 7,5 МПа, в кернодержателе 2 — 7 МПа. Давление на клапане, регулирующем противодействие, было установлено на уровне 6,5 МПа, что соответствует гидродинамическому забойному давлению. Выходные концы кернодержателей открывали, и пластовая вода и нефть вытекали в мерную емкость. Регистрировали изменение обводненности продукции во времени (рис. 6).

Как видно из рис. 6 (кривая 1), в начале эксперимента, когда давление в водоносном и нефтеносном горизонтах выше, чем гидродинамическое забойное давление, вода и нефть свободно вытекают из кернов, обводненность продукции составляет 79%. Однако давление в водоносном горизонте выше, чем в нефтеносном, поэтому вода перете-

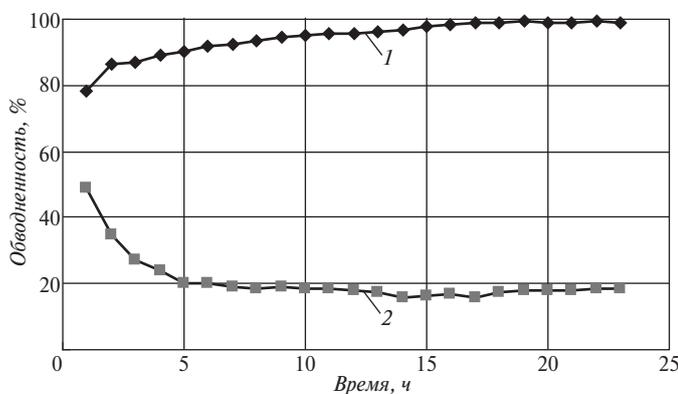


Рис. 6. Зависимость обводненности продукции от продолжительности эксперимента:

1 — до тампонирующей пены; 2 — после тампонирующей пены

Номер скважины	До тампонирования			После тампонирования			Общий дебит нефти, т
	дебит нефти, т	дебит воды, м ³	обводненность, %	дебит нефти, т	дебит воды, м ³	обводненность, %	
W10	0,01	12,8	99,5	3,34	14,8	81,6	1162
W3229	0,64	13,2	95,5	3,45	9,8	74,1	801
W2943	—*	—*	—*	2,88	19,2	86,9	190
W3042	0,55	24,3	97,6	4,43	20,4	82,1	279
W3139	0,76	17,6	95,7	1,66	15,7	90,5	101
W3141	0,27	19,7	98,5	1,36	14,3	91,5	99
Сумма	2,2	87,6	97,6	17,1	94,2	84,6	2632

* Скважина была остановлена по причине высокой обводненности.

кает в нефтеносный горизонт через клапан для регулирования противодавления. В результате обводненность продукции резко возрастает до 95%. Вследствие высокой обводненности нефтеносный горизонт разрабатывается неэффективно.

Далее переток тампонируют азотной пеной. После нагнетания пены описанный выше эксперимент повторяли. Выходные концы кернов открывали и регистрировали изменение обводненности

продукции во времени (кривая 2 на рис. 6). Поскольку водоносный и нефтеносный горизонты были тампонируются пеной, обводненность продукции составляла лишь 49,5%. Через некоторое время тампонажное действие азотной пены в нефтеносном горизонте прекратилось, и нефтеносный горизонт начал работать в обычном режиме. Водоносный горизонт оставался по-прежнему тампонируемым пеной, поэтому обводненность продукции снизилась до

20%. Результаты данного эксперимента подтверждают эффективность тампонирующего перетока азотной пеной.

В следующей серии экспериментов исследовали применение тампонирующей азотной пеной на реальном месторождении. На данном месторождении существует проблема высокой обводненности продукции и образования перетоков, поскольку при разработке месторождения применяется циклическая закачка в пласт пара. Тампонирующая азотная пена исследовали на шести скважинах. Основные результаты представлены в **таблице**. Видно, что общий дебит нефти увеличился на 2632 т, а обводненность продукции снизилась на 13%.

Таким образом, при проведении испытаний на месторождении доказано, что азотная пена эффективно тампонирует перетоки воды и снижает обводненность продукции.

Plugging of crossflow outside oil well casing by nitrogen foam was investigated under reservoir conditions. The feasibility of achieving the gas-liquid injection condition in which the foam is injected into the water stratum is proved experimentally. If nitrogen is injected at the beginning, the pressure in the oil stratum exceeds the pressure in the water stratum. Nitrogen may displace a part of the water from the pores, reducing thereby dilution of the foaming agent. The experimental data show that the plugging strength of the foam injected into the water stratum decreases with increase in plugging time. If the plugging time is more than 200 h, the pressure gradient may exceed 1.22 MPa/m with the result that the nitrogen foam continues to function in the plugging water, but the plugging validity of nitrogen foam injected into the oil stratum is very short. The experimental research on crossflow plugging and the performed field tests confirmed that it is feasible to plug crossflow outside oil well casing by nitrogen foam.

Key words: *nitrogen foam, crossflow, injection mode, plugging validity, plugging pressure difference.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perez D. — SPE Drilling Completion . — 2001 . — V. 16 . — N 3 . — P. 182–189.
2. Doan L. T. — In: 48th Annual Technical Meeting, 8–11 Jun e 1997, Calgary, Canada, 1997.
3. He Y. — In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, 13–15 September 2004, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Hartfield G. D. — Global Exploration & Production News Technology Updated, Analysis. — 2006. — V. 79 . — N 7 . — P. 55–57.
5. Mbaba P. E. — SPE Production Engineering. — 1986 . — V. 1 . — N 6 . — P. 467–470.
6. Kuehne D. L. — Journal of Petroleum Technology . — 1990. — V. 42. — N 4. — P. 504–512.
7. Serighr S. — In: SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, 23–26 March 1998, Midland, Texas. — SPE 39802.
8. Fanguy C. J. — In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 26–29 September 2004, Houston, Texas. — SPE 90923.
9. Morris T. C. — In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, 13–15 September 2004, Kuala Lumpur, Malaysia. — IADC/SPE 88017.
10. Nowak T. W. — In: SPE Production Operations Symposium, 2–4 April 1995, Oklahoma City, Oklahoma. — SPE 29474.
11. Portman L. — SPE/ ICoTA Coiled Tubing Conference and Exhibition, 23–24 March 2004, Houston, Texas. — SPE 89599.
12. Wu W., Jiang H. — Oilfield Chemistry. — 2002 . — V. 19 . — N 2 . — P. 173–177.
13. Li Z., Li B., Xu Y. et al. — Journal of Xi an Shi you University (Natural Science Edition) . — 2007 . — V. 22 . — N 2 . — P. 100–102, 106.
14. Zhong S., Gou X. — Journal of Southwest Petroleum Institute . — 2003 . — V. 25 . — N 1 . — P. 65–66, 76.
15. Li Z., Sun M., Lin R. et al. — Acta Petrolei Sinica . — 2007 . — V. 28 . — N 4 . — P. 115–118.
16. Wang Z. EOR of . — Beijing: China Science Press, 2007 . — P. 20–23.

Хай Бу, Цзиньшен Сун, Ченбяо Ван, Пин Ву

School of Engineering & Technology in China University of Geosciences (Beijing),
Research Institute of Drilling Engineering, CNPC (Beijing),
School of Business Administration in China University of Petroleum (Beijing)

Реологические характеристики буровых растворов на основе полимерных гелей при высоких температуре и давлении

Методом свободнорадикальной полимеризации в растворе синтезирован терполимер, состоящий из акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и стиролсульфоната. На основе терполимера готовили буровые растворы для применения в скважинах с высокими температурой и давлением. Реологические характеристики буровых растворов на основе терполимера анализировали регрессионным методом.

Выявлено, что реологические характеристики буровых растворов при высоких температуре и давлении могут быть описаны моделью Кассона. Предложена математическая модель для прогнозирования вязкости буровых растворов, содержащих терполимер, в забое скважины при высоких температуре и давлении.

Ключевые слова: буровые растворы, водорастворимый полимер, реологическая модель, кажущаяся вязкость, многомерная статистика.

Буровые растворы главным образом представляют собой суспензии бентонита в воде [1]. Данные растворы выполняют следующие функции: транспортировка обломков породы на поверхность, смазывание бурового долота, наложение гидростатического давления на ствол скважины для обеспечения безопасной работы скважины и минимизации потери флюида в горизонтах с высокой проницаемостью [2].

В предыдущие годы в связи с бурением глубоких скважин возросло количество скважин с высокими температурой и давлением [3]. Реологические свойства буровых растворов влияют на механическую скорость бурения, промывку ствола, устойчивость стенок скважины [4]. Данные свойства бурового раствора сложно регулировать. В настоящее время наблюдается тенденция замены натуральных добавок для снижения водоотдачи (модифицированная целлюлоза, гуминовая кислота, лигнин), ко-

торые могут применяться только при температуре ниже 180°C, синтетическими продуктами [5]. В состав добавок, используемых при высокой температуре, часто вводят соли хрома. Ионы Cr⁶⁺ и Cr³⁺ и полимерные добавки для снижения водоотдачи, имеющие много функциональных групп, формируют комплексы [6]. Для обеспечения безопасности глубокого и сверхглубокого бурения необходимо регулировать реологические характеристики буровых растворов в процессе бурения [7]. В данной работе исследованы реологические характеристики буровых растворов на водной основе, содержащих полимерные гели.

Между комплексами металлов и частицами глины возникают силы электростатического притяжения, не зависящие от температуры. В результате частицы глины могут адсорбировать цепи полимерных добавок и при высокой температуре, что благоприятствует поддержанию постоянной концентрации мелких частиц глины в водной суспензии бентонита

[8]. На стенках скважины формируется проницаемая глинистая корка. Однако применение добавок на основе солей хрома может иметь серьезные экологические последствия. Большое значение имеет разработка новых синтетических добавок для снижения водоотдачи, обеспечивающих стабильность буровых растворов на водной основе при высоких температурах и давлениях.

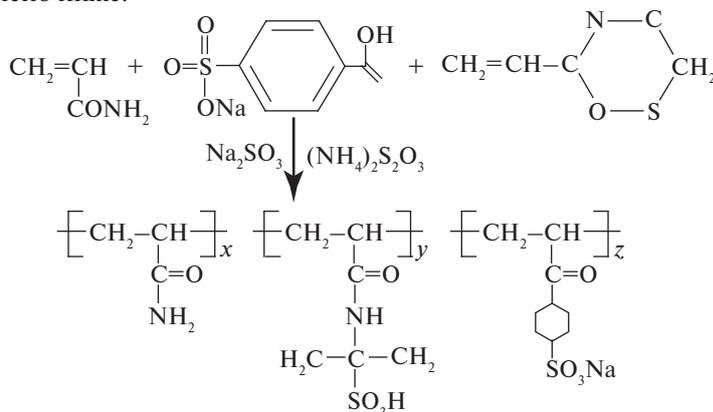
Важнейшими компонентами полимерных добавок являются бинарный сополимер или терполимер, содержащие 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПС). Литературные данные, в частности [9], свидетельствуют о том, что сегменты пирролидона и сульфонатов устойчивы к высоким температурам и действию солей. Поэтому буровые растворы, которые содержат сополимеры, имеющие группы пирролидона и сульфонатов, могут использоваться в жестких условиях. До настоящего времени исследования применения в суспензиях бентонита в воде

сульфонатных полимеров в качестве добавок для снижения водоотдачи не проводились [10].

Методы анализов. ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье проводили на спектрометре Nicolet FTIR NEXUS-470 (США). Термогравиметрию выполняли на анализаторе TA5000-DSC2910 (США) в атмосфере азота, повышая температуру со скоростью 10 град./мин от 50 до 800°C. Реологические характеристики буровых растворов исследовали с помощью вискозиметра Fann50SL HT-HP (U.S. Fann Company). Максимальное рабочее давление составляло 5 МПа, максимальная температура — 260°C, напряжение сдвига изменяли в пределах от 0 до 1022 с⁻¹.

Синтез полимера. Стиролсульфонат перегоняли при пониженном давлении и перед использованием хранили в холодильнике при температуре 4°C. Акриламид перекристаллизовывали из хлороформа и сушили в вакууме. 2-Акриламидо-2метилпропансульфоновую кислоту использовали без предварительной очистки.

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, оборудованную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали навески стиролсульфоната, акриламида, 2-акриламидо-2метилпропансульфоновой кислоты и дистиллированной воды. Колбу продували азотом в течение 30 мин для удаления кислорода. К содержимому колбы при температуре 60°C добавляли регулятор молекулярной массы и инициатор, реакцию проводили при постоянной температуре в течение нескольких часов и получали целевой продукт — полимер. Уравнение реакции представлено ниже.



Последовательность процедур исследования влияния температуры и давления на реологические свойства буровых растворов [11]. Вначале буровой раствор, содержащий синтезированный полимер, перемешивали в течение часа при небольшой скорости вращения мешалки.

Таблица 1

Компоненты	Содержание, г/л, в буровом растворе		
	1	2	3
Вода	777,8	777,8	777,8
Бентонит	15,6	15,6	15,6
Полимер	70,0	87,8	87,8
Сульфированные асфальтены	23,3	0	23,3
Гидроксид калия	11,7	11,7	11,7
Хлорид калия	62,2	62,2	62,2
Барит	1000,0	1000,0	1066,7

Устанавливали требуемую температуру ячейки для исследования образца. Когда температура ячейки становилась постоянной, буровой раствор загружали в ячейку и нагревали в течение часа до достижения требуемой температуры образца. Затем буровой раствор перемешивали при скорости вращения 1022 с⁻¹ в течение 30 мин. После этого давление в системе повышали до 5 МПа и измеряли реологические характеристики бурового раствора при разных температурах и скоростях сдвига. Аналогичным образом проводили измерения при постоянной температуре и разных давлениях и скоростях сдвига.

Состав буровых растворов, приготовленных с использованием синтезированного полимера, приведен в табл. 1. Плотность буровых растворов 1 и 2 составляла 1850 кг/м³, раствора 3 — 2000 кг/м³.

Структура полимера. Наиболее часто для анализа функциональных групп вещества используется ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье [12]. ИК-спектр синтезированного полимера показан на рис. 1. Полоса поглощения в области 3420 см⁻¹ соответствует группе —NH₂, 3207 см⁻¹ — группе —NH, 2920 см⁻¹ — ассиметричным валентным колебаниям группы —CH₃, 2900 см⁻¹ — валентным колебаниям группы —CH₂— в цепи полимера, 1650 см⁻¹ — валентным колебаниям связи C=O в ацильной группе, 1460 см⁻¹ — ассиметричным деформационным колебаниям метиленовых звеньев, 1040 и 1220 см⁻¹ — симметричным и ассиметричным вибрационным колебаниям группы —SO₃, 699 см⁻¹ — заместителям в бензольном кольце, 627 см⁻¹ — валентным колебаниям связи C—S.

Термическая стабильность полимера. Кривые термогравиметрии полимера приведены на рис. 2. Термическая стабильность полимера достигает 330°C.

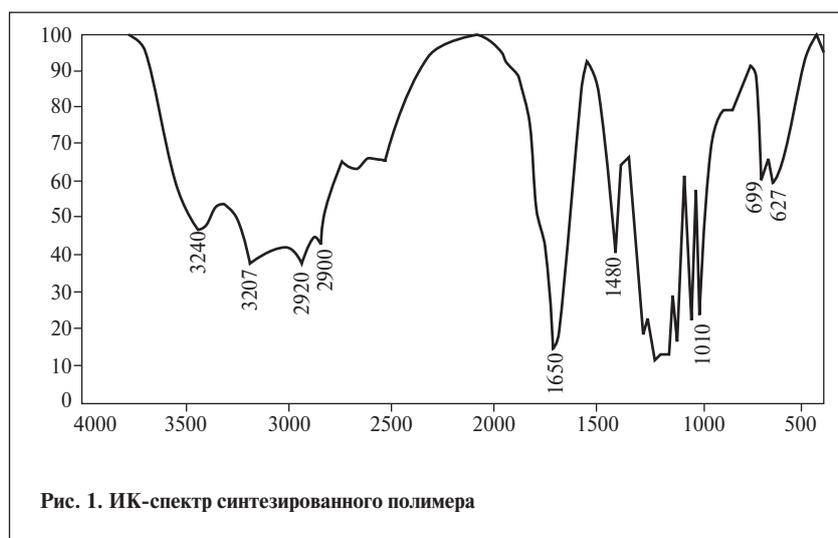


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного полимера

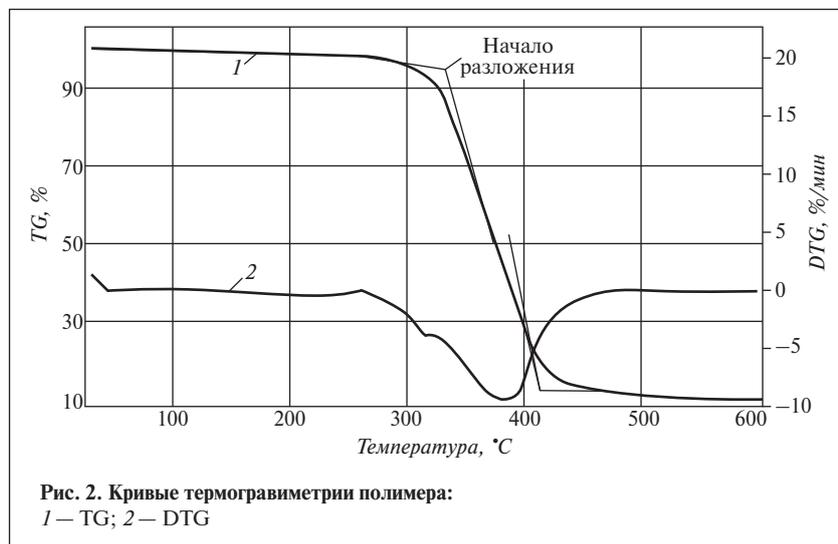


Рис. 2. Кривые термогравиметрии полимера: 1 – TG; 2 – DTG

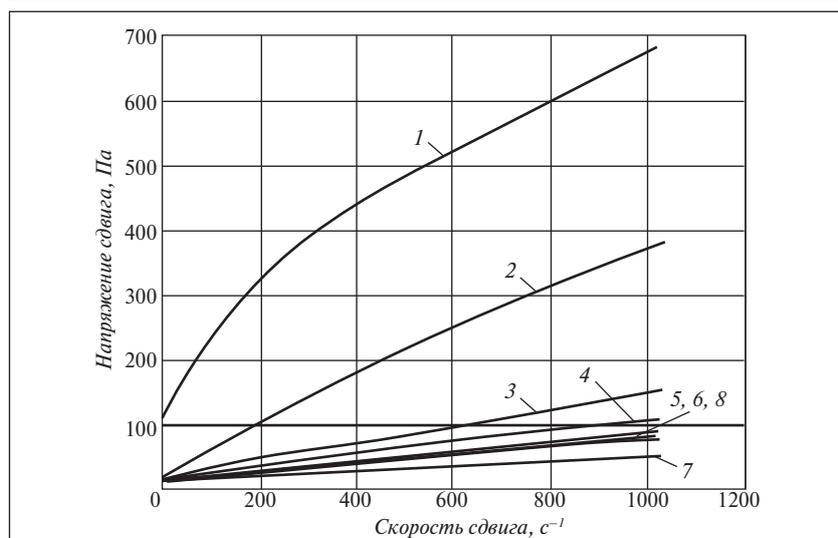


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига бурового раствора при давлении 5 МПа и температуре, °С: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 120; 5 – 150; 6 – 180; 7 – 210; 8 – 240

Из рис. 1 видно, что полимер содержит сульфонатную группу $-\text{SO}_3$, которая сохраняет подвижность при высокой температуре. Более сильные связи за счет функциональных групп обеспечивают не только высокую адсорбционную способность, но и могут приводить к изменению конформации полимера [13].

Реологические характеристики буровых растворов при разных температурах. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига бурового раствора, содержащего полимер, при разных температурах и давлении 5 МПа приведена на рис. 3. Видно, что напряжение сдвига возрастает со скоростью сдвига. При одинаковой скорости сдвига напряжение сдвига уменьшается с увеличением температуры. Минимальное напряжение сдвига наблюдается при 210°C, а при повышении температуры до 240°C напряжение сдвига немного возрастает.

Реологические характеристики буровых растворов при разных давлениях. На реологические характеристики водных буровых растворов, содержащих полимер, давление оказывает меньшее влияние, чем температура. Высокое давление может лишь немного уменьшить объем раствора, что повлияет на его плотность и вязкость [14]. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при разных давлениях и температурах 180 и 240°C показана на рис. 4, а и б. Как видно, ввиду низкой сжимаемости бурового раствора давление незначительно влияет на напряжение сдвига. При одинаковой температуре и повышении давления напряжение сдвига немного увеличивается. При увеличении температуры от 180 до 240°C влияние давления на напряжение сдвига несколько усиливается.

Зависимость вязкости бурового раствора от температуры и давления. По экспериментальным данным вычисляли кажущуюся

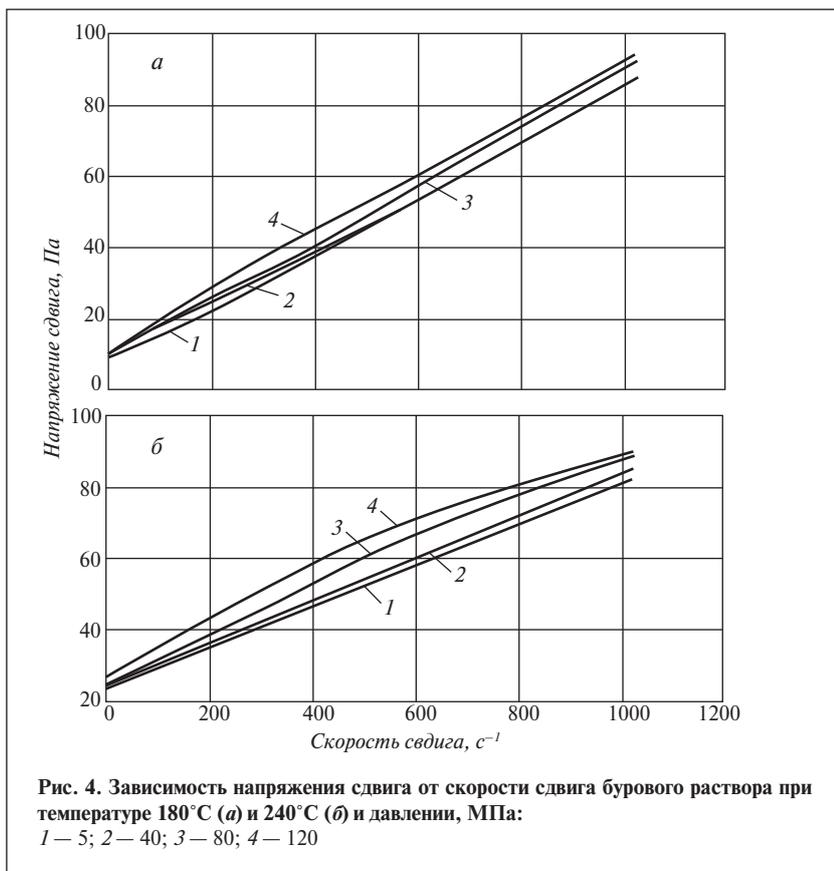


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига бурового раствора при температуре 180°С (а) и 240°С (б) и давлении, МПа: 1 — 5; 2 — 40; 3 — 80; 4 — 120

и структурную вязкость буровых растворов, содержащих полимер, при разных температурах (рис. 5). Как видно, кажущаяся и структурная вязкость бурового раствора снижается с повышением температуры. Внешний вид кривых зависимости от температуры кажущейся и структурной вязкости аналогичен. В интервале температур 90–180°С вязкость снижается относительно сильно, затем до температуры 210°С вязкость снижается плавно, достигая минимального значения при 210°С. Выше этой температуры структурная и кажущаяся вязкость немного увеличивается.

Повышение температуры влияет на молекулярную структуру полимера. Высокая температура может вызвать окислительную деструкцию, конформационные изменения или разрыв водородных связей. Это, в свою очередь, приводит к снижению вязкости бурового раствора. При температуре

240°С кажущаяся и структурная вязкость бурового раствора, содержащего синтезированный полимер, превышает соответственно 20 и 15 мПа·с. Как показывают исследования [15], буровой раствор имеет высокую способность выносить обломки породы, если он имеет кажущуюся и структурную вязкость не ниже соответственно 20 и 15 мПа·с. Исходя из этого, буровой раствор, содержащий синтезированный полимер, может успешно применяться в сква-

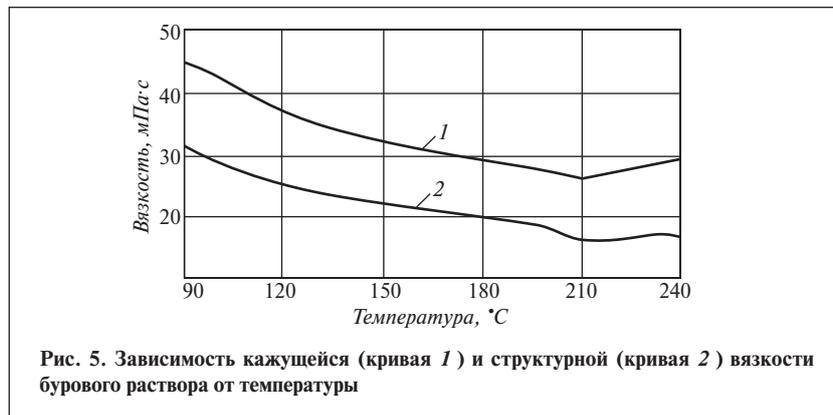


Рис. 5. Зависимость кажущейся (кривая 1) и структурной (кривая 2) вязкости бурового раствора от температуры

жинах с высокими температурой и давлением.

Реологическая модель поведения бурового раствора при высоких температуре и давлении. Реологические характеристики бурового раствора могут быть описаны моделью Бингама ($\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$), степенной моделью ($\tau = K\dot{\gamma}^n$), моделью Кассона ($\tau = \tau_0^{1/2} + \eta_\infty^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$) и моделью Гершеля–Бакли ($\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$) [16]. В этих уравнениях τ — напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; τ_0 — предельное напряжение сдвига; η — структурная вязкость; K — показатель консистенции; n — показатель текучести; η_∞ — максимальная скорость сдвига; τ_y — предельное напряжение сдвига в модели Гершеля–Бакли.

Для описания экспериментальных данных о реологических характеристиках буровых растворов использовали линейную регрессию. Четыре вышеуказанных уравнения приводили к линейному виду. Затем вычисляли коэффициенты уравнений регрессии методом наименьших квадратов [17]. Полученные уравнения регрессии для расчета напряжения сдвига буровых растворов при разных температурах приведены в табл. 2, а коэффициенты корреляции для этих уравнений — на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что наилучшим образом экспериментальные данные описывает модель Кассона. Коэффициент корреляции при разных температурах

Таблица 2

Реологическая модель	Температура, °С				
	120	150	180	210	240
Бингама	$\tau = 16,6012 + 0,0271\gamma$	$\tau = 13,863 + 0,0226\gamma$	$\tau = 10,5212 + 0,0188\gamma$	$\tau = 8,2015 + 0,0184\gamma$	$\tau = 14,1545 + 0,0284\gamma$
Степенная	$\tau = 0,2135\gamma^{0,8298}$	$\tau = 0,2491\gamma^{0,7820}$	$\tau = 0,2752\gamma^{0,7626}$	$\tau = 0,2814\gamma^{0,7264}$	$\tau = 0,2214\gamma^{0,7864}$
Гершеля–Бакли	$\tau = 0,7762 + 0,1658\gamma^{0,86737}$	$\tau = 0,7576 + 0,1193\gamma^{0,8897}$	$\tau = 0,7175 + 0,0895\gamma^{0,9146}$	$\tau = 0,5365 + 0,0764\gamma^{0,9028}$	$\tau = 0,6365 + 0,0764\gamma^{0,9028}$
Кассона	$\tau^{1/2} = 0,4522^{1/2} + 0,0589^{1/2}\gamma^{1/2}$	$\tau^{1/2} = 0,3958^{1/2} + 0,0483^{1/2}\gamma^{1/2}$	$\tau^{1/2} = 0,3659^{1/2} + 0,0428^{1/2}\gamma^{1/2}$	$\tau^{1/2} = 0,2983^{1/2} + 0,0330^{1/2}\gamma^{1/2}$	$\tau^{1/2} = 0,3983^{1/2} + 0,0460^{1/2}\gamma^{1/2}$

превышает 0,995, что подтверждает возможность точного расчета реологических характеристик бурового раствора при высокой температуре. Коэффициенты корреляции модели Гершеля–Бакли, особенно при высоких температурах, немного ниже, чем модели Кассона. Модель Бингама не применима для расчета реологических характеристик при высоких температурах, поскольку с повышением температуры коэффициент корреляции значительно снижается. Степенная модель среди четырех моделей наихудшим образом описывает экспериментальные данные, коэффициент корреляции во всем исследованном интервале температур не превышает 0,99 [18]. Таким образом, модель Кассона обеспечивает максимальную точность расчета реологических характеристик бурового раствора, содержащего полимер, при высоких температурах.

Математическая модель кажущейся вязкости бурового раствора. Для расчета кажущейся вязкости бурового раствора в забое скважины необходимо разработать математическую модель, основанную на известной кажущейся вязкости раствора в устье скважины [19]. На основе функционального уравнения, рекомендованного API и описывающего зависимость кажущейся вязкости от температуры и давления, предложена новая математическая модель [20]. Уравнение, рекомендованное API, записывается следующим образом:

$$\mu_e(T_2) = \mu_e(T_1) \exp \left[a \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right]; \quad (1)$$

$$\mu_e(P_2) = \mu_e(P_1) \exp [\beta (P_2 - P_1)], \quad (2)$$

где $\mu_e(T_1)$ и $\mu_e(T_2)$ — кажущаяся вязкость при температурах T_1 и T_2 , мПа·с; a — постоянная температуры; $\mu_e(P_1)$ и $\mu_e(P_2)$ — кажущаяся вязкость при давлениях

P_1 и P_2 , мПа·с; β — постоянная давления.

Объединяя уравнения (1) и (2), получаем уравнение, применимое для практических расчетов. Путем упрощения получаем линейные зависимости $\ln AV_{(p)}$ от $1/T$ и $\ln AV_{(T)}$ от P :

$$\ln AV_{(p)} = a/T + b; \quad (3)$$

$$\ln AV_{(T)} = cP + d, \quad (4)$$

где AV — кажущаяся вязкость; a , b , c , d — константы.

Объединяя уравнения (3) и (4), получаем

$$\ln AV_{(T,P)} = a/T + cP + e; \quad (5)$$

$$AV_{(T,P)} = C \exp(A/T + BP), \quad (6)$$

где A , B , e , C — константы.

На месторождениях необходимо предсказывать кажущуюся вязкость бурового раствора на определенной глубине по известной кажущейся вязкости в устье скважины. Очевидно, необходимо уравнение, связывающее кажущуюся вязкость в забое скважины с вязкостью в устье скважины. В скважинах с высокой температурой и давлением буровые растворы, возвращаемые в устье скважины, имеют высокую температуру. Поэтому кажущуюся вязкость бурового раствора при 80°С принимали равной кажущейся вязкости AV_0 раствора в устье скважины. В уравнении (6) константу C можно заменить на AV_0 . Тогда уравнение (6) примет вид:

$$AV_{(T,P)} = AV_0 \exp(A/T + BP), \quad (7)$$

где $AV_{(T,P)}$ — кажущаяся вязкость, мПа·с, при давлении и темпе-

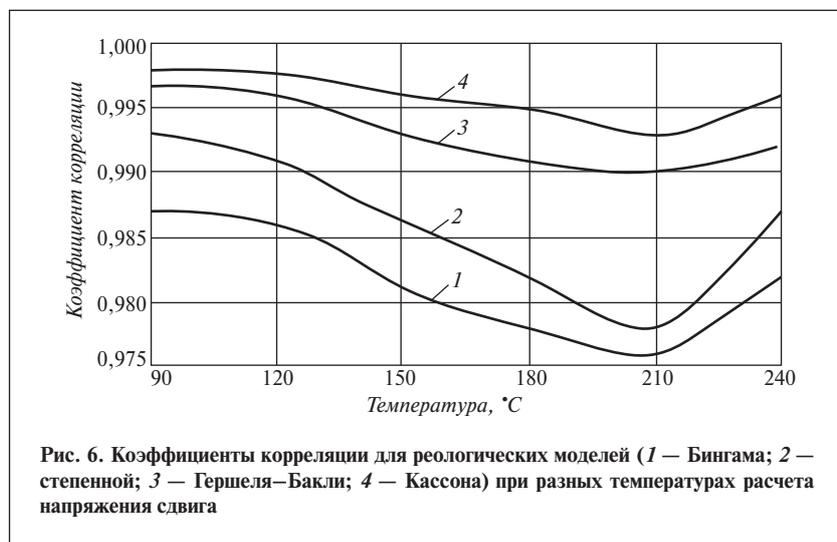


Рис. 6. Коэффициенты корреляции для реологических моделей (1 — Бингама; 2 — степенной; 3 — Гершеля–Бакли; 4 — Кассона) при разных температурах расчета напряжения сдвига

Таблица 3

Номер бурового раствора (см. табл. 1)	Плотность, кг/м ³	A, °C	B, МПа ⁻¹	Коэффициент корреляции
1	1850	74,1068	-0,1667	0,9916
2	1850	86,5324	-0,1815	0,9935
3	2000	90,6988	-0,2167	0,9947

Таблица 4

Температура, °C	Кажущаяся вязкость, мПа·с		Относительная погрешность, %
	измеренная	вычисленная	
90	45,2	44,8	0,94
120	37,1	36,4	1,77
150	32,7	32,2	1,51
180	29,6	29,7	0,21
210	25,5	27,0	5,23
240	28,4	28,8	1,27

ратуре в забое скважины; AV_0 — кажущаяся вязкость бурового раствора, мПа·с, при температуре и давлении в устье скважины; P — допустимое давление для данного раствора, МПа; A и B — характеристические параметры бурового раствора.

Характеристические параметры A и B бурового раствора могут быть вычислены методом множественной линейной регрессии. Характеристические параметры приготовленных буровых растворов приведены в табл. 3.

По уравнению (7) при известных характеристических параметрах были вычислены значения кажущейся вязкости бурового раствора I при разных температурах. Вычисленные и измеренные значения кажущейся

вязкости при давлении 5 МПа сопоставлены в табл. 4. Видно, что максимальная относительная погрешность составляет 5,23%. На точность измерения кажущейся вязкости влияют продолжительность и скорость перемешивания, напряжение и скорость сдвига и другие факторы. Относительная погрешность измерения кажущейся вязкости составляет около 10%, а коэффициент корреляции математической модели превышает 0,99. Таким образом, математическая модель обеспечивает очень высокую точность расчета. В том случае, если состав полимера, содержащегося в буровом растворе, аналогичен синтезированному нами полимеру, полученная математическая модель может применяться для расчета

кажущейся вязкости буровых растворов в забое скважины [21].

Коэффициенты модели — постоянная температуры A и постоянная давления B количественно характеризуют зависимость кажущейся вязкости бурового раствора от температуры и давления и показывают изменение реологических характеристик раствора с температурой и давлением. При анализе математической модели можно сделать следующие выводы:

- постоянная A показывает, что влияние температуры на кажущуюся вязкость бурового раствора определяется его составом;
- постоянная B свидетельствует о том, что при постоянной температуре давление незначительно влияет на кажущуюся вязкость бурового раствора;
- полученная модель применима для расчета кажущейся вязкости буровых растворов, содержащих полимеры, на любой глубине при известных параметрах A и B и кажущейся вязкости раствора в устье скважины.

Работа выполнена при поддержке Федеральных целевых программ «Технологии разработки месторождений битуминозных сланцев в скважинах с высокой температурой» (ORS-04-07) и «Исследование устойчивости стенок глубоких скважин» (201011082) (Kumai).

A terpolymer consisting of acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, and styrene sulfonate was synthesized by free-radical polymerization in solution. Drilling fluids based on the terpolymer were prepared for use in high-temperature and high-pressure wells. The rheological properties of the terpolymer-based drilling fluids were analyzed using regression method. Regression analysis shows that the rheological properties of the drilling fluids under high-temperature and high-pressure conditions can be described by the Casson rheological model. A mathematical model is proposed for predicting the apparent viscosity of the drilling fluids containing the terpolymer in the well casing under high-temperature and high-pressure conditions.

Key words: water-soluble polymer-gel drilling fluids, rheological model, oil chemical, apparent viscosity, multivariate statistics.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray G. R., Darley H. C. H., Rogers W. F. Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids. — Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1980.
2. Chilingarian G. V., Vorabutr P. Drilling and Drilling Fluids. — New York: Elsevier Science Publishing Company, 1983.
3. Xu T., Cheng L., Luo P. Deep Well Slurry. — Beijing: Petroleum Industry Press, 1994.
4. Amanullah Md., Long Yu. — Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2005. — V. 145. — P. 156–164.

5. *Yan J.* Drilling Fluids Technology. — Dongying: The Press of University of Petroleum, 2001.
6. *Fisk J. V., Jamison D. E.* — SPE Drilling Engineering. — 1989. — V. 4. — P. 341–346.
7. *Voinova M. V., Rodahl M., Jonson M. et al.* — Physica Scripta. — 1999. — V. 59. — P. 391.
8. Pat. 5635458 (US).
9. *Reis J. C.* Environmental Control in Petroleum Engineering. — Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1996.
10. Pat. 6124245 (US).
11. Pat. 6590050 (US).
12. *Wu Y. M., Zhang B. Q., Wu T. et al.* — Colloid & Polymer Science. — 2001. — V. 5. — P. 56–64.
13. *Rossi S., Luckham P. F., Zhu S. et al.* — In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Lafayette, Louisiana, 23–24 February 1999. — SPE 50725.
14. *Yuan-zhi Q. et al.* — Journal of Applied Polymer Science. — 2008. — V. 110. — P. 387–391.
15. *Johann P. et al.* — Ibid. — 2010. — V. 112. — P. 311–321.
16. *Berg P. C., Pederson E. S., Lauritson A. et al.* — In: SPE/IACD Drilling Conference, Oklahoma, USA, 31 March–3 April 2007. — SPE 105733.
17. *Wang F., Wang E., Liu J. et al.* — Acta Petrolei Sinica. — 2010. — V. 31. — N 2. — P. 306–310.
18. *Sherwood J. D., Meeten G. H.* — Journal of Petroleum Science and Engineering. — 1997. — V. 149. — P. 256–268.
19. *Chang Z., Wang Q., Song D. et al.* — Method for Random Data Treatment. — Dongying: The Press of University of Petroleum, 1997. — P. 162–173.
20. *Yan J., Zhao X.* — Acta Petrolei Sinica. — 2003. — V. 24. — N 3. — P. 104–109.
21. *Zhao S., Yan J., Ding T. et al.* — Natural Gas Industry. — 2007. — V. 27. — N 5. — P. 78–80.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ПОТОЧНОЙ СХЕМЫ И РАСЧЕТ ТОВАРНОГО БАЛАНСА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА: УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Описаны основы проведения предпроектных исследований, обоснование варианта переработки нефти и определения потенциальной возможности получения товарных нефтепродуктов из заданной нефти, в том числе с использованием современных процессов переработки нефти. Приведены примеры выполнения расчета материальных балансов по отдельным процессам и сводного товарного баланса нефтеперерабатывающего завода.

Казань: КГТУ, 2010. — 140 с.

С. Б. Остроухов, В. А. Бочкарёв, Н. Д. Соболева

Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ВолгоградНИПИморнефть» в г. Волгоград

Состав углеводородов нефти Терсинского месторождения Волгоградского Поволжья

Рассмотрены особенности состава нефтей терригенных отложений Волгоградского Поволжья. Показано, что нефти этих отложений являются легкими, парафинистыми, малосернистыми и малосмолистыми. Их исходное нефтематеринское вещество представлено специфическим органическим веществом терригенных отложений, накопление и превращение которого происходило в восстановительных условиях.

Ключевые слова: месторождение, нефть, алкилбензолы, метилалкилбензолы, циклогексаны.

Состав нефтей Волгоградской области отличается большим разнообразием, что является следствием сложных процессов многоэтапного формирования, переформирования и разрушения залежей в обширной генерационно-аккумуляционной системе подсолевого палеозоя западного борта Прикаспийской впадины и ее платформенного продолжения. В рассматриваемой системе особенно выделяются нефти, приуроченные к отложениям терригенного девона крайней северо-восточной части (правобережной) Волгоградского Поволжья. Это западный рубеж промышленной нефтеносности бортовой части Прикаспийской впадины, который по разным обстоятельствам привлекает внимание исследователей. Терсинское месторождение находится в данном районе. В работе на примере нефти из скважины 76 Терсинского месторождения рассмотрены особенности нефти данных отложений, характерные и для других нефтей Волгоградского Поволжья.

Основной особенностью Терсинского месторождения является его мелкоблоковое строение, осложненное дизъюнктивной тектоникой и литологической неоднородностью пластов по пло-

щади и разрезу, что сказывается на свойствах нефтей. Западной границей Терсинской структуры является региональный продольный сброс. Нефтеносными на месторождении являются два пласта ардатовского горизонта, представленные терригенным комплексом пород.

Нефти данного района имеют плотность в пределах 800–810 кг/м³, газосодержание 70–100 м³/т, содержат 8–15% твердых парафинов. Нефти малосернистые и малосмолистые. Данные нефти являются ценным сырьем для производства высокоиндексных масел, парафинов и т. д. По физико-химическим свойствам и составу рассматриваемые нефти значительно отличаются от нефтей, добываемых на разрабатываемых в настоящее время месторождениях области.

Отличительной особенностью этих нефтей является высокое содержание *n*-парафинов при очень низком содержании углеводородов изопреноидного строения. В первую очередь это относится к традиционному содержанию в нефтях фитану и пристану.

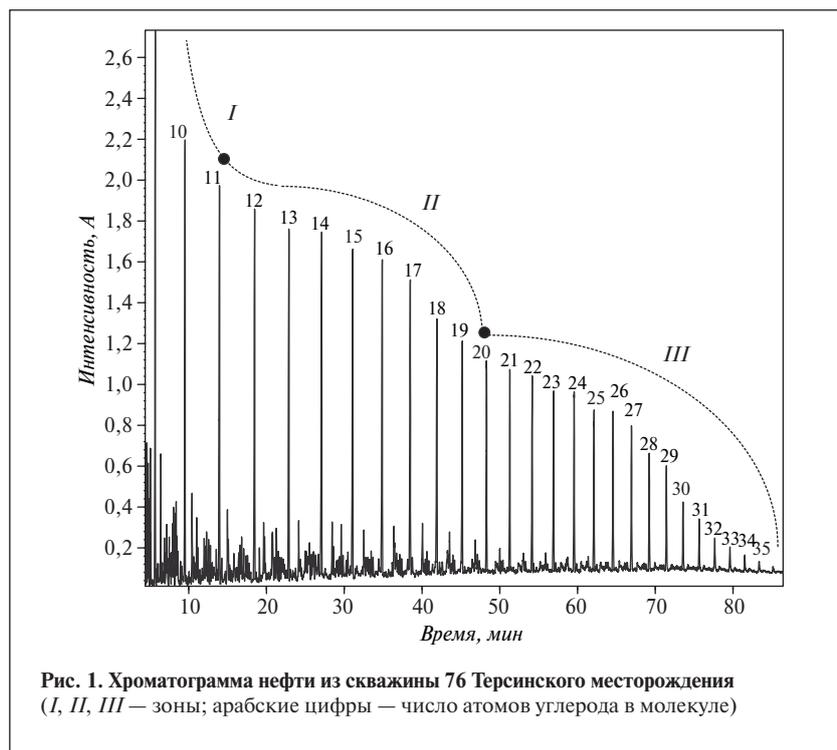
На рис. 1 представлена хроматограмма нефти из отложений ардатовского горизонта с интервала 2340–2344 м скважины 76 Терсинская. Данная хроматограм-

ма отражает неравномерность распределения членов гомологического ряда *n*-парафинов, характеризующего основной состав нефти. Все наблюдаемые отклонения, как правило, локализируются в трех зонах. Зона I охватывает углеводороды C₈–C₁₁, зона II – C₁₂–C₁₉, зона III – C₂₀₊.

Преобладание в составе нефтей *n*-парафинов при крайне низком содержании изопреноидов указывает на особые состав исходного органического вещества и условия его преобразования. При этом наличие зон может быть связано также с существованием нескольких самостоятельных генерационных очагов. Для полного понимания этого, а также условий осадконакопления и преобразования органического вещества необходимо дополнительно исследовать состав и строение других соединений данных нефтей.

Только комплексное исследование состава нефтей позволит произвести реконструкцию основных моментов генерации, миграции и аккумуляции. Располагая этой информацией, можно с высокой степенью достоверности прогнозировать расположение промышленных запасов нефти и газа.

Анализ углеводородной части нефти выполняли с использова-



нием хроматомасс-спектрометра Hewlett Packard 6890/5973 с колонкой HP-1-MS (30 м × 0,25 мм) в режиме линейного программирования температуры (выдержка при 45°C в течение 3 мин, нагревание от 45 до 310°C со скоростью 3 град./мин, продолжительность термостатирования при 310°C — 30 мин).

В данной работе особое внимание было уделено алкилбензолам (АБ) C₉–C₃₀. Это объясняется тем, что АБ, как и *n*-парафины, представлены в нефтях несколькими гомологическими рядами благодаря наличию длинных алкильных цепей и характеризуют весь диапазон углеводородного состава нефти. В основном АБ представлены моноалкилбензолами (МАБ), метилалкилбензолами (МеАБ), диметилалкилбензолами (дМеАБ) и этилалкилбензолами (ЭАБ).

На рис. 2, а представлена масс-фрагментограмма, построенная по характеристическому для МАБ фрагментному иону $m/z = 92$. Видно, что данные соединения представлены в нефти гомоло-

гическим рядом до C₃₀. При этом в их ряду наблюдается характерный для МАБ провал содержания углеводородов C₁₁, а также равномерно-убывающий характер распределения последующих членов ряда до C₃₀.

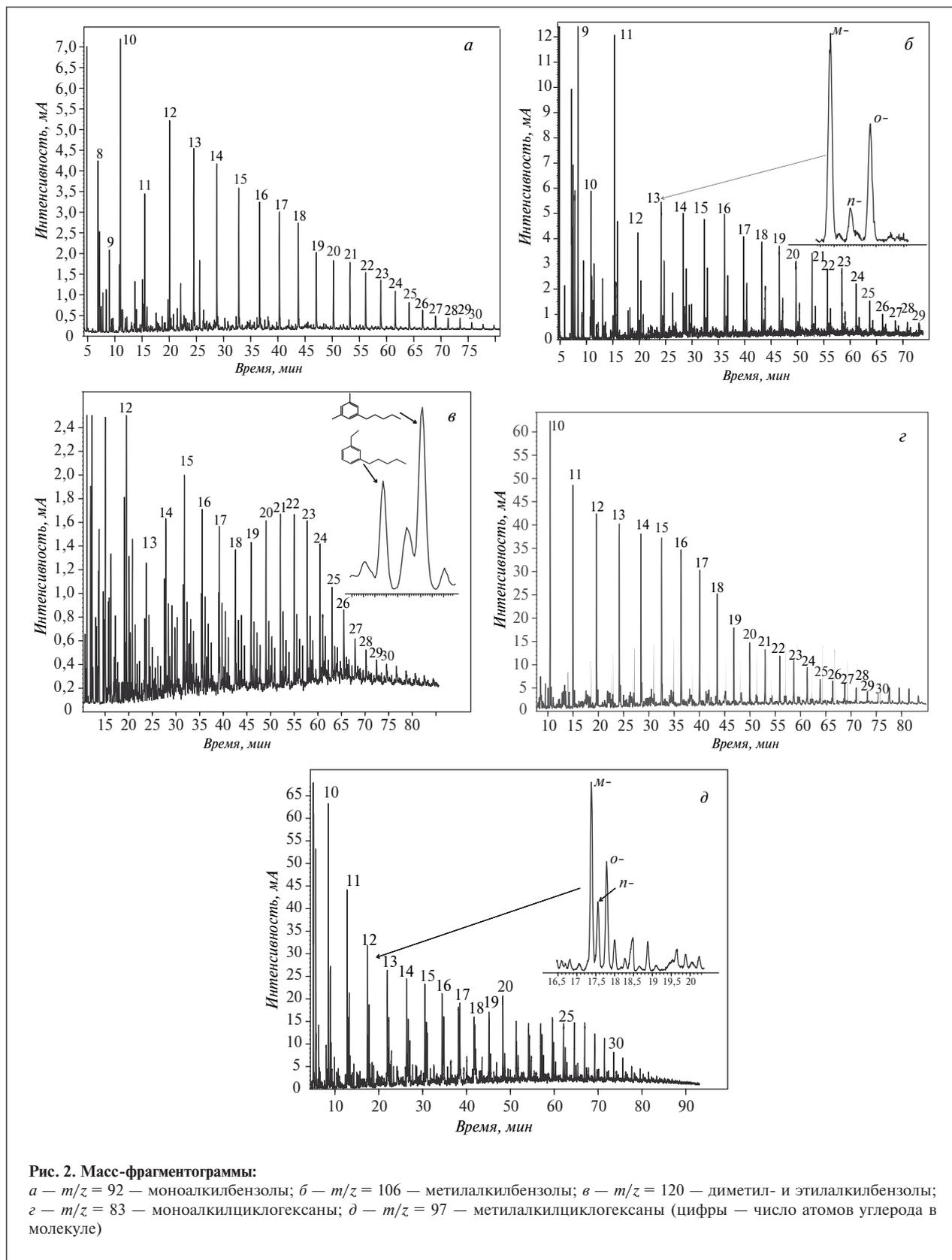
Аналогичная картина наблюдается и для МеАБ (рис. 2, б) за исключением того, что провал содержания приходится на C₁₂, что характерно для МеАБ. С учетом наличия трех изомеров (*o*-, *m*- и *n*-) МеАБ представлены в нефтях тремя гомологическими рядами. Традиционным для МеАБ является высокое содержание *o*- и *m*-изомеров. При этом в зависимости от каталитической преобразованности пород в смеси преобладают *m*- или *o*-изомеры. В данном случае преобладают наиболее стабильные *m*-изомеры во всем интервале C₁₂–C₃₀. Обращает на себя внимание небольшое преобладание углеводородов с нечетным числом атомов углерода, особенно среди углеводородов C₁₉–C₂₆.

О наличии в нефти дМеАБ и ЭАБ можно судить по масс-

фрагментограмме, построенной по иону $m/z = 120$ (рис. 2, в). В гомологическом ряду этих серий также наблюдается провал концентрации углеводородов C₁₃, что является продолжением закономерности для МАБ и МеАБ. Содержание дМеАБ в нефти, как следует из фрагментограммы, несколько выше содержания ЭАБ, причем данное отношение сохраняется для всех углеводородов C₁₃–C₃₀ практически без изменения.

Рассмотрение состава и строения АБ и понимание их происхождения невозможно без анализа их насыщенных аналогов. Как известно, в живой природе высокомолекулярные моноциклические (ВМЦ) углеводороды с алкильной цепью нормального строения отсутствуют. Поэтому наличие их в нефти является результатом многостадийного процесса преобразования исходного органического вещества под действием многих природных факторов. При этом не все природные соединения могут преобразоваться в ВМЦ. Для этого они должны содержать длинные алкильные цепи, способные в реакциях циклизации образовывать соединения нефтяного ряда. Такими природными соединениями являются высокомолекулярные жирные кислоты и спирты. Их способность преобразовываться в циклические соединения нефтяного ряда доказана в работах [1, 2].

В живой природе встречаются высокомолекулярные циклические соединения, но они имеют алкильную цепь другого типа. В основном это природные пигменты, представляющие собой каротиноиды. Продуктами преобразования данных соединений являются тетразамещенные АБ и алкилциклогексаны (АЦГ) [3, 4]. Данные углеводороды (особенно АБ) широко представлены в нефти, поскольку являются основными компонентами как исходного



органического вещества, так и бактерий, перерабатывающих его в процессе осадконакопления. Необходимо отметить, что эти углеводороды широко представлены в нефтях сопредельных месторождений Волгоградского Поволжья.

В исследуемых нефтях широко представлена группа высокомолекулярных АЦГ $C_{10}-C_{30}$ и выше C_{30} . АЦГ в основном представлены моноалкилциклогексанами (МАЦГ), наличие которых в нефти хорошо иллюстрирует масс-фрагментограмма по иону $m/z = 83$, приведенная на рис. 2, *г*. Содержание данных углеводородов в гомологическом ряду равномерно снижается с увеличением их молекулярной массы. При этом какие-либо другие особенности для данного распределения не характерны, за исключением некоторой «выпуклости» в районе C_{15} , схожей с распределением *n*-парафинов (см. рис. 1).

Метилалкилциклогексаны (МеАЦГ) в нефтях традиционно представлены тремя изомерами (*о*-, *м*- и *п*-). Во всем интервале $C_{10}-C_{30}$ преобладает *м*-изомер (рис. 2, *д*). Видно, что распределение членов в гомологических рядах МеАЦГ не столь равномерно, как в ряду АЦГ. При общей тенденции снижения содержания углеводородов с увеличением их молекулярной массы наблюдается небольшое преобладание углеводородов C_{20} и C_{24} .

Анализ результатов исследования состава насыщенных и ароматических циклических соединений показал определенное сходство между ними. В первую очередь обращает на себя внимание хорошая представительность в исследуемых нефтях углеводородов с алкильными цепями нормального строения. Соединения с изопреноидными цепями в составе парафиновых и циклических углеводородов не обнаружены, что указывает на

отсутствие в исходном нефтематеринском веществе соединений, активно участвующих в фотосинтезе. Исходным природным веществом данной нефти, вероятнее всего, было биологическое вещество с высоким содержанием жирных кислот или спиртов.

При рассмотрении процесса преобразования исходного природного соединения в нефтяное необходимо учитывать условия, способствующие образованию не только *n*-парафинов, но и циклических углеводородов. При этом необходимо отметить, что содержание в нефти МАЦГ значительно выше содержания МАБ (рис. 3). Это указывает на то, что процесс преобразования исходного нефтематеринского вещества в циклические соединения в недрах был направлен в сторону образования насыщенных углеводородов, а не ароматических.

Другой отличительной особенностью исследуемых нефтей является крайне низкое содержание соединений гопанового и стеранового ряда. В качестве примера на рис. 4 приведена масс-

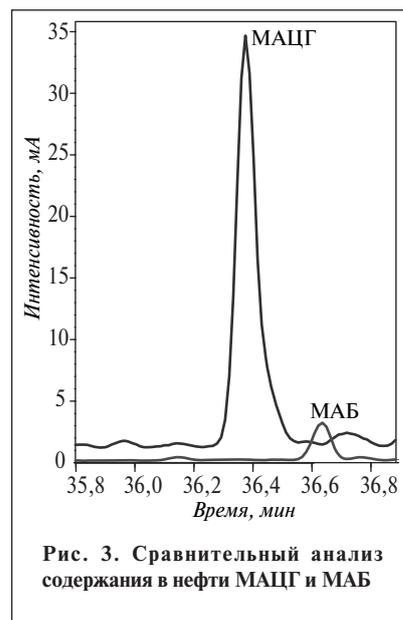


Рис. 3. Сравнительный анализ содержания в нефти МАЦГ и МАБ

фрагментограмма по иону $m/z = 218$, характеризующая группу стерановых углеводородов $C_{27}-C_{29}$ и АБ C_{18} . Данное сопоставление указывает на то, что содержание стерановых соединений в нефти находится на уровне фоновых концентраций. При этом необходимо учесть, что содержание АБ составляет лишь 10% от содержания их насыщенных аналогов.

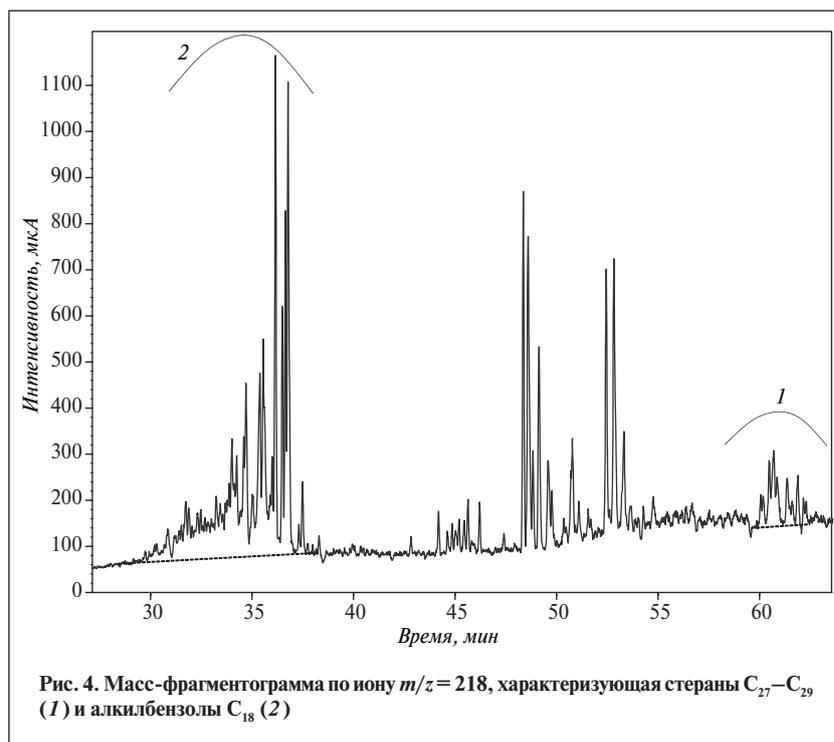


Рис. 4. Масс-фрагментограмма по иону $m/z = 218$, характеризующая стераны $C_{27}-C_{29}$ (1) и алкилбензолы C_{18} (2)

Крайне низкое содержание стерановых и гопановых соединений указывает на отсутствие бактериальной переработки биологического материала на стадии его захоронения. Условия осадконакопления, вероятнее всего, судя по наличию АЦГ, имели восстановительный характер. Причем низкое содержание кислорода при этом не компенсировалось

ожидаемой генерацией сероводорода, что связано с низкой бактериальной активностью. На это указывает отсутствие в нефтях производных природных каротиноидов.

Подводя итоги, необходимо отметить: наличие промышленных запасов нефти исследованного типа указывает на то, что она не является чем-то исключительным

для территории Волгоградского Поволжья. Это, в свою очередь, подтверждает, что на данной территории присутствуют материнские породы, отличные от материнских пород разрабатываемых на этой территории нефтей, способные генерировать углеводороды нефтяного ряда в объеме, достаточном для формирования промышленных залежей нефти.

The characteristics of the composition of crude oils of terrigenous deposits of the Volgograd Volga region are examined. It is shown that crude oils of these deposits are light, paraffinic, low-sulfur, and low-resin. Their original parent matter is represented by the specific organic matter of terrigenous deposits, which accumulated and metamorphosed in reducing conditions.

Key words: *field, deposit, crude oil, alkyl benzenes, methyl alkyl benzenes, cyclohexane.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Пустильникова С. Д. и др. — Нефтехимия. — 1983. — Т. 23. — № 1. — С. 20–30.
2. Остроухов С. Б. — В кн.: IV Международная конференция «Химия нефти и газа», Томск, 2000. — Т. 1. — С. 349–354.
3. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Макушина В. М. и др. — Нефтехимия. — 1982. — Т. 22. — № 6. — С. 723–728.
4. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Забродина М. Н. и др. — Там же. — 1983. — Т. 23. — № 6. — С. 740–748.

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. 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.

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов, Д. З. Валиев
Казанский Федеральный (Приволжский) университет

Научно-практические аспекты создания ультратонких дисперсий модифицированных нефтяных топлив

Показана возможность диспергирования депрессорных присадок в дизельном топливе с помощью статического излучателя с получением ультратонких эмульсий с размером частиц дисперсной фазы от 2,5 до 4 мкм. По технологии нанофазного катализа получены депрессорные присадки — высокомолекулярные соединения линейного типа на основе олефиновых углеводородов, обладающие исключительной физико-химической стойкостью к окислению, термоэластичностью, высокими механическими свойствами, не проявляющие коагулирующего действия. В качестве разбавителей присадок использованы композиционные растворители. Лабораторные испытания присадок на гидроочищенном дизельном топливе, печном, судовом топливах, различных нефтяных фракциях показали высокий депрессорный эффект.

Ключевые слова: композиционные депрессорные присадки, судовое топливо, печное топливо, ультразвуковое воздействие, низкотемпературные характеристики, дисперсность, температура застывания.

Рациональное использование нефтяных горючесмазочных материалов (ГСМ), улучшение их качества и расширение ресурсов являются важными задачами нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Очень актуальна для России и других северных стран проблема улучшения низкотемпературных свойств ГСМ, поскольку холодная климатическая зона занимает 80% территории России. Данная проблема усугубляется тем, что в России все больше добывают парафинистых нефтей. Высокомолекулярные парафины обуславливают ухудшенные низкотемпературные свойства как самих нефтей, так и продуктов их переработки. По этой причине для обеспечения приемлемой температуры застывания приходится выделять дизельные фракции с температурой конца кипения не выше 290°C. Это приводит к значительному снижению выработки дизельного топлива (ДТ) и, соответственно, глубины переработки нефти [1–5].

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпе-

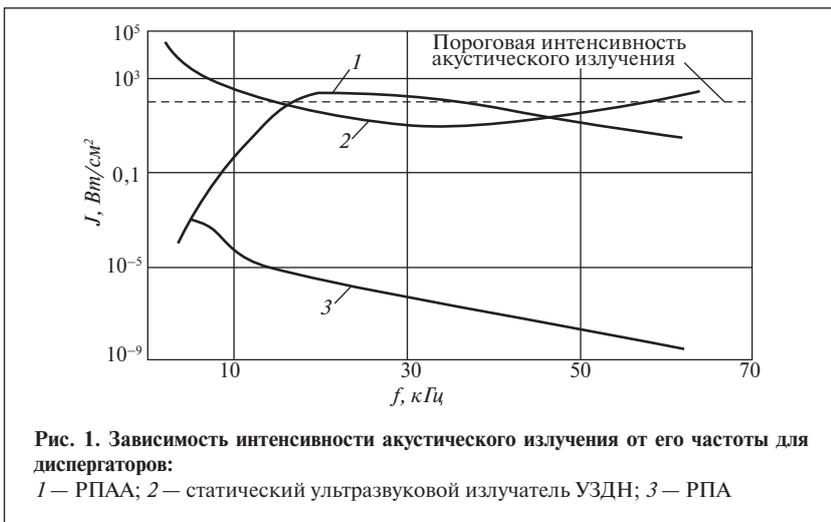
ратурных свойств нефтей, топлив и масел является использование депрессорных присадок. В производстве депрессорных присадок традиционно используются высокомолекулярные соединения (ВМС), способные быстро смешиваться с нефтяными топливами при повышенной температуре. От способности присадки смешиваться с топливом зависит степень ее дисперсности. Процесс совмещения ДТ с ВМС протекает в две стадии: эмульгирование и последующее набухание или полное растворение присадки [6]. Технология совмещения должна полностью исключать фракционирование топлива и деструкцию ВМС.

Дизельные топлива, модифицированные ВМС, в том числе блок-сополимерами, являются дисперсными неоднородными системами и, следовательно, термодинамически неустойчивы, что становится причиной их расслоения (пептизации), особенно при повышенной температуре в статических условиях (в отсутствие перемешивания). Чем выше физико-химическое сродство ВМС к ДТ, чем выше степень дис-

персности присадки в топливе и устойчивость композиционного нефтепродукта к расслоению.

Диспергирование присадок в топливах с помощью акустических аппаратов. Наилучшие результаты достигаются при совмещении ВМС и топлив с помощью высокопроизводительных аппаратов — коллоидных мельниц, роторно-пульсационных аппаратов (РПА), роторно-пульсационных акустических аппаратов (РПАА), ультразвуковых диспергаторов (УЗДН), обеспечивающих получение высокодисперсных систем с оптимальными физико-химическими свойствами. На **рис. 1** представлено сопоставление экспериментальных данных об изменении интенсивности излучения акустического поля J в зависимости от частоты акустического излучения f для различных диспергаторов.

Как отмечалось в [7, 8], при использовании статического излучателя УЗДН возможно получение ультратонких эмульсий. Как видно из рис. 1, интенсивность акустического излучения УЗДН в диапазоне частот до 74 кГц близка интенсивности акустического излучения РПАА в этом



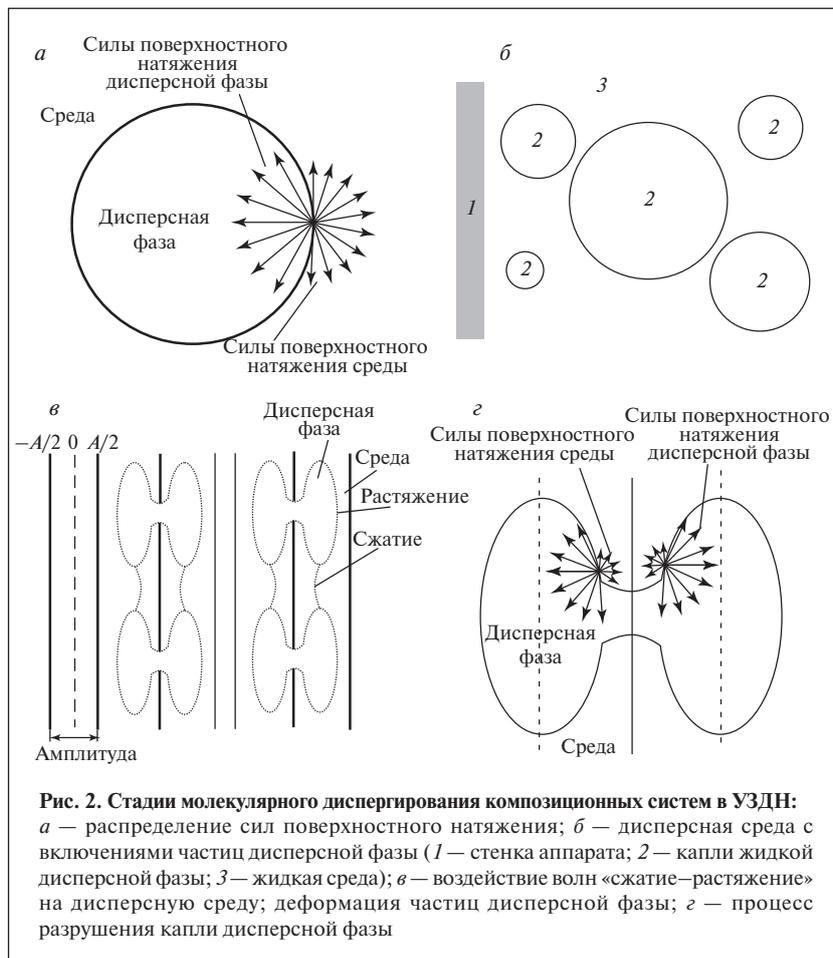
же диапазоне. Интенсивность же акустического излучения РПА существенно ниже, чем для РПАА и УЗДН. Поэтому в РПА ультратонкие дисперсии (диаметр частиц дисперсной фазы $d < 0,1$ мкм) не могут быть получены. Этот факт однозначно иллюстрирует вклад акустического излучения высокой интенсивности в процесс ультратонкого диспергирования в РПАА и УЗДН и факт отсутствия акустического излучения высокой интенсивности в РПА, вследствие чего приготовление в последнем ультратонких дисперсий невозможно.

Можно предположить, что акустическим колебаниям в жидкости всегда сопутствует процесс парогазовой кавитации с интенсивностью, достаточной для образования парогазовых пузырьков. Обнаружен и отрицательный эффект кавитации — часть акустической энергии расходуется не на эмульгирование, а на пульсацию парогазовых пузырьков, их дробление, коалесценцию. Так как плотности газа и жидкости различаются на несколько порядков, а коэффициент поглощения звука обратно пропорционален плотности среды, то газовые пузырьки интенсивно поглощают акустическую колебательную энергию. На границе раздела газ–жидкость, к тому же, происходит отражение

акустических волн, что также увеличивает потери акустической энергии.

В настоящее время нет достоверной модели кавитационной области, адекватно описывающей ее поведение и поведение принад-

лежащего ей отдельного кавитационного пузырька. Поведение кавитационной области (рис. 2) зависит от многих явлений и факторов: увеличения числа и коагуляции (коалесценции) пузырьков, их взаимодействия, изменения характера пульсаций пузырька за счет ударных волн и звукового излучения соседних пузырьков, изменения средних акустических свойств среды, микропотоков внутри кавитационной области и на границе пузырька, распределения зародышей кавитации, газосодержания и т. д. Рассматриваемая физическая модель механизма воздействия акустических колебаний на процессы эмульгирования и диспергирования согласуется с проводимыми исследованиями реологических и физико-химических свойств модифицированных ДТ.



Глубина протекания процесса диспергирования ВМС в топливе определяется химической природой и молекулярной массой ВМС, составом топлива, отношением ВМС : топливо. Варьируя тип и концентрацию ВМС, можно получать модифицированные топлива с заданным комплексом физико-химических свойств. Диспергируясь в ДТ, ВМС образуют новую, сравнительно грубодисперсную фазу (см. рис. 2), хорошо различимую под микроскопом при увеличении в 9000 раз. После акустической обработки модифицированных ДТ грубодисперсная структура с размерами частиц дисперсной фазы до 15 мкм превращается в мелкодисперсную структуру с размерами частиц дисперсной фазы от 2,5 до 4 мкм. Предполагаем, что по этой причине топлива приобретают необходимые низкотемпературные и тиксотропные свойства.

Для выявления влияния ультразвука на низкотемпературные свойства исследовали топливо маловязкое судовое с Нижнекамского НПЗ ОАО «Таиф-НК» (ТУ 38.101567–2005). Зависимость температуры застывания маловязкого судового топлива без депрессорных присадок от продолжительности ультразвуковой обработки показана в **табл. 1**. Как видно, только лишь обработка ультразвуком на температуру застывания влияет незначительно.

Исходя из особенностей состава и свойств, к наиболее перспективным для модификации топлив можно отнести синтезированные нами ВМС линейного типа марки ЛСО, обладающие исключительной физико-химической стойкостью к окислению, термоэластичностью, высокими механическими свойствами, не проявляющие коагулирующего действия. Характеристики ЛСО: массовая доля непредельных соединений

Таблица 1

Продолжительность обработки, мин	Температура застывания, °С
Исходное топливо	–10
1	–13
2	–13
3	–13
4	–13,5
5	–14

до 8%, условная прочность при растяжении 200 кгс/см², относительное удлинение при разрыве до 600%, температура стеклования –50°С.

При модифицировании топлив основной задачей является поиск рациональных способов совмещения топлива и ВМС. При непосредственном введении ВМС в топливо не удавалось достичь оптимальных эксплуатационных свойств и достаточной однородности полученных полимерных дисперсий в топливах ввиду высокой структурирующей способности ВМС, несмотря на то, что процесс смешения осуществляли при температурах выше 50°С. В данной работе для разбавления ВМС использовали следующие композиционные растворители-пластификаторы: сольвент полиолефинового типа (ПО), содержащий до 12 % мас. моноциклических ароматических углеводородов, пространственное полиолефиновое соединение (ППО), дистиллятный нефтяной абсорбент (ДНА). Некоторые физико-химические характеристики композиционных растворителей приведены ниже.

ПО

Молекулярная масса500
 Плотность при 20°С, кг/м³800
 Температура, °С
 вспышки 120
 застывания –30

ППО:

Температура, °С
 н.к.170
 к.к.300

вспышки
 в закрытом тигле70
 застывания –60
 Кинематическая вязкость при 20°С, мм²/с 6,0

ДНА

Плотность при 20°С, кг/м³800
 Температура, °С
 н.к.30
 к.к.250
 Содержание ароматических углеводородов, % мас.60
 Давление насыщенных паров, кПа, не выше66,6

Эффективность присадок в дизельном топливе (ГОСТ 305–82, марка Л). При совместном действии депрессора и разбавителя и одновременном ультразвуковом воздействии может возникнуть синергический эффект, обусловленный влиянием разбавителя на химическую структуру депрессора вследствие возникающих между ними межмолекулярных взаимодействий [7], в результате чего депрессорный эффект усиливается. Низкотемпературные характеристики модифицированных ДТ приведены в **табл. 2**.

Разработанные композиционные присадки обладают депрессорно-диспергирующим действием, т. е. достигается одновременное снижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости. Характерной особенностью композиций ЛСО является сочетание гибкой основной цепи и более жестких взаимодействий боковых ответвлений между собой. Увеличение депрессорной активности присадок обеспечивается в неполярной углеводородной среде, например, при добавлении к разбавителю высокомолекулярных олигомеров этилена или пропилена. Особый синергический эффект наблюдается при использовании в качестве разбавителя ППО.

Таблица 2

Содержание раствора ЛСО в ДТ, % мас.	Температура застывания модифицированного ДТ, °С, содержащего раствор ЛСО концентрацией, % мас.					
	5	10	15	20	30	35
0	-4	-6	-8	-10	-12	-26
<i>ЛСО/(ПО + ДНА)</i>						
0,1	-4	-9	-11	-17	-14	-31
0,2	-4	-12	-13	-17	-18	-34
0,3	-4	-14	-17	-18	-21	-35
0,4	-6	-15	-18	-18	-22	-42
0,5	-7	-16	-18	-18	-22	-47
<i>ЛСО/(ППО + ДНА)</i>						
0,1	-4	-10	-12	-18	-15	-33
0,2	-4	-13	-14	-18	-18	-36
0,3	-5	-15	-17	-18	-22	-37
0,4	-7	-17	-18	-19	-24	-43
0,5	-8	-18	-18	-19	-24	-47

Сопоставление растворимости сополимеров с их депрессорной активностью в дизельных и судовых топливах позволило сформулировать критерий приемистости топлива к присадке. Так, сополимер с молекулярной массой 16 000 наиболее эффективен в судовом топливе с температурой застывания -24°C , сополимер с молекулярной массой 8 000 — в топливе с температурой застывания -9°C . Влияние ультразвука на температуру застывания судового топлива свидетельствует об обратной релаксации, т. е. структура новообразованной системы тиксотропная.

Эффективность присадок в судовом топливе. В судовое топливо, вырабатываемое в соответствии с ГОСТ 10585–75, вводили те же присадки, что и в ДТ, с целью выявления депрессорного эффекта ЛСО по отношению к фракции 280–340°С. Содержание ЛСО в топливе составляло 0,025; 0,05; 0,1% мас. Как следует из рис. 3, наибольший депрессорный эффект достигается при концентрации ЛСО в топливе 0,05% мас., использовании 35%-ного раствора ЛСО в смеси ПО + ППО, ультразвуковой обработки продолжительностью 5 мин. В этом случае наблюдается максимальная приемистость топлива к присадке. Эффективность присадки зависит

от содержания сополимера в разбавителе. При введении в топливо 10%-ного раствора ЛСО наибольший депрессорный эффект достигается при содержании в топливе 0,1% мас. раствора присадки, что соответствует содержанию в топливе 0,01% мас. сополимера. При введении же 35%-ного раствора присадки максимальный депрессорный эффект достигается при содержании в топливе 0,05% мас. раствора присадки, т. е. содержании в топливе 0,0175% мас. сополимера.

Эффективность присадок в печном топливе. Разработанные присадки испытывали также в

составе печного топлива, вырабатываемого на Нижнекамском НПЗ согласно ТУ 38.101656–2005. Характеристики печного топлива: температура помутнения -5°C , температура застывания $-7,5^{\circ}\text{C}$, н.к. 146°C , выкипает 10% при 170, 50% при 295, 96% при 360°C , плотность при 20°C 839 кг/м^3 . По температуре застывания топливо соответствует ТУ на топливо, выпускаемые в период с 1 апреля по 1 сентября (температура застывания не выше -5°C). Температура застывания топлив, выпускаемых в период с 1 сентября по 1 апреля, должна быть не выше -15°C .

В качестве присадки к печному топливу был выбран образец, показавший наилучший результат в составе судового топлива: 35%-ный раствор ЛСО в смеси ПО + ППО. Раствор присадки вводили в топливо в концентрациях от 0,025 до 0,15% мас. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Необходимо отметить высокую эффективность присадки в печном топливе: депрессия температуры застывания составляет, в зависимости от содержания раствора присадки в топливе, от $11,5^{\circ}$ до $26,5^{\circ}$. Оптимальное содержание раствора присадки в

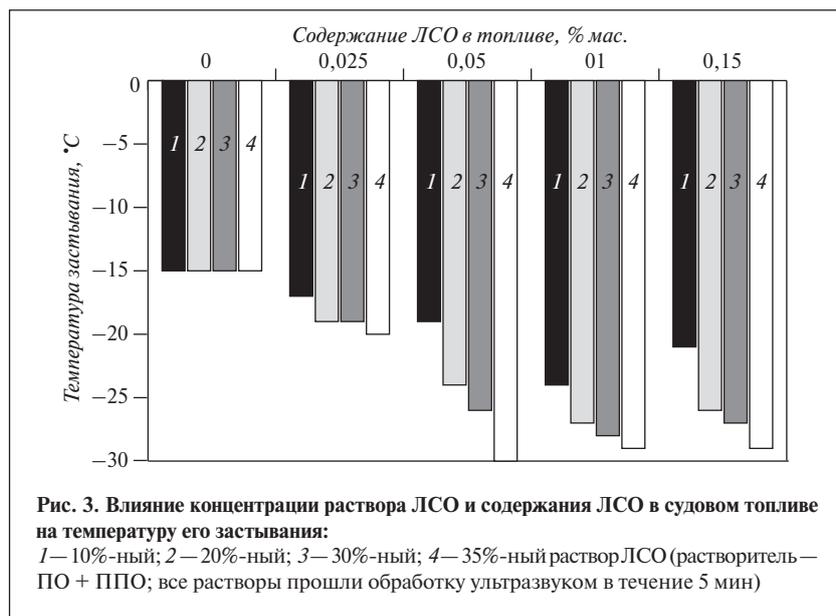


Рис. 3. Влияние концентрации раствора ЛСО и содержания ЛСО в судовом топливе на температуру его застывания: 1—10%-ный; 2—20%-ный; 3—30%-ный; 4—35%-ный раствор ЛСО (растворитель—ПО + ППО; все растворы прошли обработку ультразвуком в течение 5 мин)

Таблица 3

Содержание раствора ЛСО в топливе, % мас.	Температура застывания, °С
0	-7,5
0,025	-19
0,05	-30
0,1	-34
0,15	-30

топливе — 0,1% мас. (депрессия 26,5°), что соответствует содер-

жанию в топливе 0,035% мас. ЛСО. В отличие от испытанного судового топлива, оптимальное содержание присадки в печном топливе в 2 раза выше, т. е. приемистость топлива к присадке в 2 раза ниже.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности, с одной стороны, получения печно-

го бытового топлива для зимнего периода без значительных затрат низкозастывающих керосиновых и дизельных фракций и, с другой стороны, — расширения ресурсов печного топлива путем вовлечения в его состав высококипящих и высокозастывающих фракций, т. е. создания утяжеленных печных топлив.

The possibility of dispersing depressing additives in diesel oil using static radiator with production of ultrafine emulsions having disperse-phase particles sized between 2.5 and 4 μm is shown. Depressing additives, such as olefinic hydrocarbon based linear high-molecular compounds, which possess exceptional physicochemical resistance to oxidation, thermoelasticity, and high mechanical properties and do not exhibit coagulating effect, are produced employing nanophase catalysis technology. Compound (mixed) solvents are used as additive diluents. Laboratory tests of the additives in hydrofined diesel, furnace, and marine oils, and various crude oil fractions showed high depressing effect.

Key words: compound depressing additives, marine oil, furnace oil, ultrasonic action, low-temperature properties, dispersity, pour point.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефти, топливам и маслам. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
2. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
3. Тертерян Р. А., Башкатова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 66 с.
4. Данилов А. М. Введение в химотологию. — М.: Техника, 2003. — 270 с.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 670 с.
6. Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: учебное пособие. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. — 472 с.
7. Кемалов А. Ф. — Дисс. докт. техн. наук. — Казань: КГТУ, 2005.
8. Кемалов Р. А. — Автореф. дисс. канд. техн. наук. — Казань, КГТУ, 2003.

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.

Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов

ЗАЩИТНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Приведены основные методы проведения испытаний технологических свойств битумных лакокрасочных материалов. Подробно рассмотрены дисперсность, укрывистость, жизнеспособность, способность лакокрасочных материалов к нанесению, растекаемость, толщина покрытий и отверждаемость.

Казань: КГТУ, 2008. — 180 с.

Влияние синтетических и природных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив разного состава

Проведен сопоставительный анализ влияния наиболее широко применяемых синтетических и природных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства товарного летнего дизельного топлива и его смесей с легким газойлем каталитического крекинга, а также утяжеленной прямогонной дизельной фракции. Установлены оптимальные концентрация депрессорных присадок и компонентный состав смеси летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга, при которых достигается максимальное снижение температуры застывания летнего дизельного топлива.

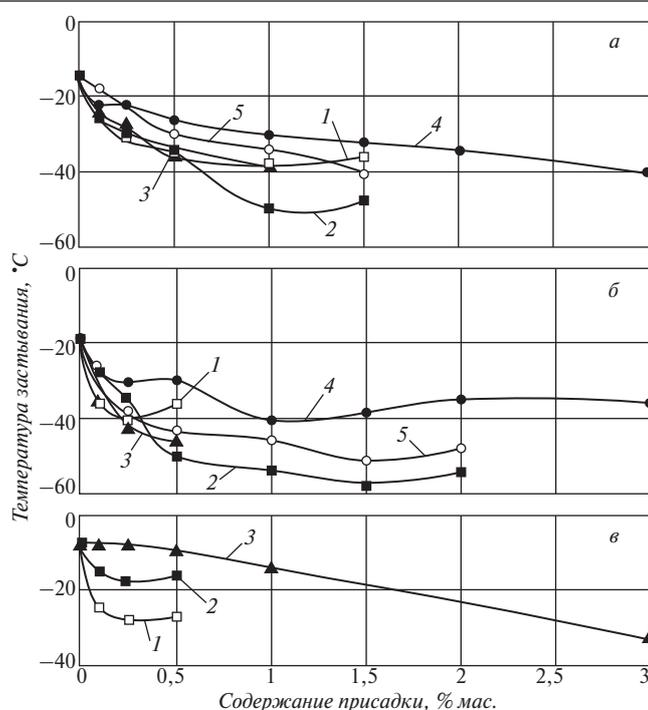
Ключевые слова: депрессорная присадка, дизельное топливо, легкий газойль, низкотемпературные свойства, температура застывания, приемистость.

Увеличение доли парафинистых нефтей в общем балансе добычи приводит к дефициту низкозастывающих дизельных топлив, потребление которых неуклонно возрастает. Введение депрессорных присадок в топливные композиции считается одним из наиболее технологически и экономически эффективных способов улучшения их низкотемпературных свойств и расширения ресурсов [1–3]. В качестве депрессорных присадок достаточно широко применяют полимеры [2, 4]. Наибольшее распространение в России и за рубежом получили сополимеры этилена с винилацетатом и сополимеры акрилатов и метакрилатов [3, 5–9].

В настоящей работе исследовали эффективность действия товарных депрессорных присадок (полиметакрилата марки «Д» (ПМА «Д»), сополимера этилена с винилацетатом (ВЭС) и АЗНИИ ЦИАТИМ-1), а также природных депрессоров — крекинг-остатка (ДКО), полученного термическим крекингом дистиллятного сырья, и выделенных из него асфальтенов, — на низкотемпературные

свойства трех дизельных топлив. В качестве образцов дизельного топлива использовали товарное летнее дизельное топливо, его смесь с легким газойлем каталитического крекинга в отношении

1:1, а также прямогонную фракцию 230–400°С западносибирской нефти. Зависимости температуры застывания изучаемых топлив от концентрации присадок приведены на рисунке, а данные о макси-



Приемистость: товарного летнего дизельного топлива (а), смеси летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга (б), прямогонной фракции 230–400°С западносибирской нефти (в) к депрессорным присадкам: 1 — ВЭС; 2 — ПМА «Д»; 3 — АЗНИИ ЦИАТИМ-1; 4 — ДКО; 5 — асфальтенам

Присадки	Максимальная депрессия температуры застывания, град.		
	товарного летнего дизельного топлива	прямогонной фракции 230–400°С	смеси летнего дизельного топлива с легким газойлем каталитического крекинга
ВЭС	24 (1)	20 (0,25)	22 (0,25)
ПМА «Д»	36 (1)	10 (0,25)	40 (1,5)
АЗНИИ	24 (1)	–	28 (0,5)
ЦИАТИМ-1			
ДКО	26 (3)	24 (3)	22 (1)
Асфальтены	26 (1,5)	–	34 (1,5)

Примечание. В скобках указана концентрация присадки (% мас.), при которой достигается максимальная депрессия температуры застывания.

мальной депрессии температуры застывания — в **таблице**.

Очевидно, эффективность одних и тех же депрессорных присадок при добавлении к дизельным фракциям разной природы и состава неодинакова. Например, установлена лучшая приемистость к присадкам ВЭС и ПМА «Д» летнего дизельного топлива, чем утяжеленной прямогонной фракции 230–400°С. В данном случае наиболее эффективной является присадка ПМА «Д», которая при введении ее в летнее дизельное топливо в количестве 1% мас. снижает его температуру застывания до –50°С. Меньшей эффективностью характеризуются присадки ВЭС и АЗНИИ ЦИАТИМ-1: при добавлении их в количестве 1% мас. температура

застывания летнего дизельного топлива достигает лишь –38°С. Температура застывания летнего дизельного топлива при введении 3% мас. природного депрессора ДКО снижается до –40°С, максимальная депрессия составляет 26°. Видно, что оптимальная концентрация ДКО значительно выше, чем синтетических присадок.

Для утяжеленной прямогонной дизельной фракции 230–400°С наиболее эффективной является сополимерная присадка ВЭС: температура застывания снижается до –28°С (депрессия 20°) при введении 0,25% мас. присадки.

Введение депрессорных присадок в смесь летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга позволяет снизить температуру ее застыва-

ния на 20–40°С. Причем оптимальная концентрация почти всех присадок уменьшается в 2 раза по сравнению с «чистым» летним дизельным топливом и составляет 0,25–0,5% мас. Так, например, для снижения температуры застывания летнего дизельного топлива до –50°С потребовалось добавить 1% мас. ПМА «Д», тогда как для смеси достаточно 0,5% мас. этой присадки.

Депрессия температуры застывания смеси летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга при использовании ДКО также относительно высока: температура застывания снижается до –40°С при введении 1% мас. ДКО. Следует подчеркнуть, что эффективность депрессорного действия асфальтенов почти в 1,5 раза выше в смеси летнего дизельного топлива с легким газойлем каталитического крекинга, чем в «чистом» дизельном топливе.

Таким образом, для повышения приемистости к полимерным и природным депрессорным присадкам летних дизельных топлив целесообразно в их состав вводить легкий газойль каталитического крекинга (до 50% мас.).

A comparative analysis has been made of the influence of highly popular synthetic and natural depressing additives on the low-temperature properties of commercial summer diesel oil and its blends with catalytically cracked light gasoil as well as of straight-run heavy diesel fraction. The optimal depressing additive concentration and component composition of the blend of summer diesel oil and catalytically cracked light gasoil, at which the pour point of the summer diesel oil can be lowered to the maximum, are established.

Key words: *depressing additive, diesel oil, light gasoil, low-temperature properties, pour point, responsiveness.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашев Д. О., Фоломеева А. Г., Кондрашева Н. К. — Башкирский химический журнал. — 2002. — Т. 9. — № 4. — С. 42–44.
2. Кондрашева Н. К., Фоломеева А. Г., Кондрашев Д. О. — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия—2003. Тезисы докладов IV Конгресса нефтегазопромышленников России. — Уфа: ИПНХП, 2003. — С. 121–122.
3. Кондрашева Н. К. Дисс. докт. техн. наук. — Уфа: УГНТУ, 1996.
4. Митусова Т. Н., Полина Е. В., Калинина М. В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. — М.: Техника, 2002. — 64 с.
5. Митусова Т. Н. Автореф. дисс. докт. техн. наук. — М.: ВНИИ НП, 1992.
6. Кондрашева Н. К. — В кн.: Тез. докл. Всерос. научно-техн. конф. «Проблемы нефтегазового комплекса России». — Уфа, 1995. — С. 180.
7. Митусова Т. Н., Сафонова Е. Е., Брагина Г. А. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 1. — С. 12–14.
8. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. — М.: Мир, 2005. — 288 с.
9. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. Справочник. — М.: Химиздат, 2010. — 368 с.

А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин, Э. Г. Теляшев

Башкирский государственный университет,
Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салават,
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

О роли перегретого водяного пара в процессе термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза бензина

Исследовано влияние расхода перегретого водяного пара на кинетику накопления групповых компонентов, температуру размягчения и выход пеков при термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза. Введение водяного пара при непрерывном повышении температуры позволяет увеличить скорость удаления из пека летучих и низкомолекулярных компонентов; уменьшить время образования пека с заданной температурой размягчения при одновременном снижении содержания карбенов в пеке. Показано, что водяной пар выполняет роль турбулизатора.

Удельный расход водяного пара, качество его диспергирования и распределения по объему жидкой фазы являются более важными факторами, чем температура пара. Для получения волокнообразующих пеков изотермическую стадию термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза следует проводить в течение 8–10 ч при температуре от 340 до 380 °С, давлении до 1 МПа, удельном расходе 0,02–0,04 кг/кг сырья в час перегретого до температуры процесса водяного пара.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза, термополиконденсация, неизотермическая стадия, нефтяные волокнообразующие пеки, углеводородный состав, температура размягчения, водяной пар, неокисляющий агент, выход пека, продолжительность термолиза.

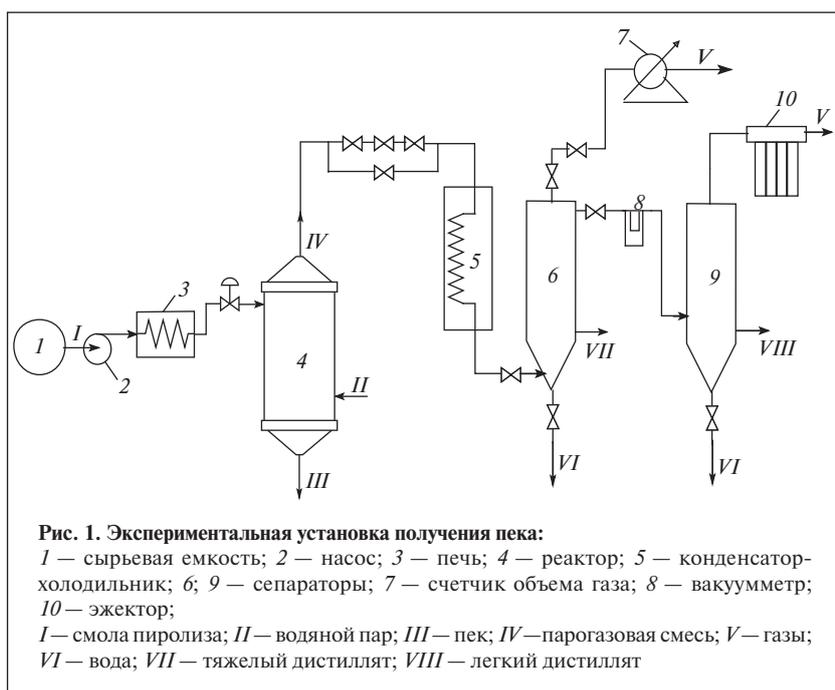
Производство полимерных композиционных материалов представляет собой одно из наиболее быстро развивающихся в мире направлений промышленности. Перспективным классом композитов являются углепластики — материалы на основе полимерных матриц (связующих различной химической природы), армированных углеродными волокнистыми материалами различных текстильных форм и номинала (жгуты, ровинги, ленты, ткани, объемные преформы). В настоящее время мировой объем производства углеродных волокон (УВ) превышает 50 тыс. т/год, из которых примерно 16–17 тыс. т приходится на долю углеродных волокон, получаемых на основе нефтяных пеков. Нефтяные высокоплавкие пеки, пригодные для формования УВ, получают из высокоароматичных остаточных продуктов нефтепереработки методом термо- или термоокислительной поликонденсации

[1–3]. Данные пеки должны соответствовать следующим требованиям: температура размягчения в интервале 180–220 °С; содержание γ -фракции — не более 5% мас., β -фракции — 50–70% мас., α -фракции — 25–45% мас., α_1 -фракции — не более 0,5% мас. [2, 3].

В проведенных ранее экспериментах нами было установлено, что для получения волокнообразующих пеков из тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья оптимальны изотермическая выдержка при температуре 340–380 °С, давлении 0,1–1 МПа и продолжительности 8–10 ч. Цель данной работы — исследование влияния водяного пара на выход и качество нефтяных пеков, получаемых термополиконденсацией тяжелой смолы пиролиза бензина (ТСП), отобранной с установки ЭП-300 ОАО «Газпром нефтехим Салават». Физико-химические характеристики ТСП приведены ниже.

Плотность, кг/м ³	1024,3
Коксуемость, % мас.....	11,4
Углеводородный состав, % мас.	
парафино-нафтеновые	5,3
ароматические	
легкие	3,0
средние	2,7
тяжелые	47,4
смолы	20,3
асфальтены	8,0
карбены и карбоиды	13,3
Элементный состав, % мас.	
С	90,8
Н	8,0

Дутье перегретого водяного пара при получении нефтяных пеков должно интенсифицировать отделение низкомолекулярных компонентов благодаря увеличению удельной поверхности зеркала испарения, перемешиванию карбонизирующей массы и, следовательно, увеличению поверхности испарения, снижению парциального давления углеводородов, образованию азеотропных



смесей водяного пара с углеводородами и, возможно, изменению водородного баланса системы. При этом важную роль играют температура перегрева, степень диспергирования водяного пара, продолжительность контактирования с реакционной массой и интенсивность перемешивания.

Качество пека контролировали по температуре размягчения (метод «Кольцо и стержень») и углеводородному составу. Исследования проводили на экспериментальной установке (рис. 1) с реакторами непрерывного и периодического действия объемом 80 л.

Смола пиролиза I из сырьевой емкости 1 через фильтр насосами 2 подается в трубчатую печь 3, работающую в непрерывном режиме. В печи сырье нагревается до нужной температуры и подается в реактор 4, который представляет собой реактор смешения периодического действия с непрерывным отводом газов и паров. Вниз реактора 5 вводится перегретый водяной пар II. После заполнения реактора 4 жидкой реакционной массой до заданного уровня (30 л) подачу сырья из трубчатой печи прекращают. В реакторе происходит отделение

низкомолекулярных фракций реакционной смеси, и протекают процессы термополиконденсации и термополимеризации до образования пека с необходимой температурой размягчения. Полученный пек III выгружают в барабанную тару и отправляют на склад. Летучие продукты термообработки IV из реактора 4 направляются в систему конденсационного разделения, где отделяются газ V, вода VI, тяжелый VII и легкий VIII дистилляты. Система разделения может работать при атмосферном давлении и под вакуумом, создаваемым парозежекторным насосом 8.

Эксперименты проводили в два этапа. На первом этапе исследовали влияние перегретого водяного пара на кинетику накопления групповых компонентов,

температуру размягчения и выход пека на неизотермической стадии процесса. В реактор при температуре 40–60°C загружали 30 кг сырья. По окончании заполнения температуру в реакторе повышали до 440°C со скоростью 3 град./мин. В ходе процесса через заданные промежутки времени отбирали пробы карбонизирующей массы для определения ее группового состава и температуры размягчения. Составляли материальный баланс неизотермической стадии (табл. 1). Всего было проведено 5 опытов: 2 опыта без парового дутья и 3 опыта с паровым дутьем. Динамика изменения группового состава и температуры размягчения (T_p) карбонизирующей массы представлена на рис. 2 и 3.

Установлено, что дутье перегретого водяного пара заметно ускоряет процесс получения пека с заданной температурой размягчения (см. рис. 2). Этот эффект зависит от заданной температуры размягчения пека. Так, при получении пека с $T_p = 75^\circ\text{C}$ требуемая продолжительность неизотермического нагревания при использовании парового дутья уменьшается на 3 ч с соответствующим снижением конечной температуры нагрева с 345 до 285°C, т. е. на 60°. Однако в случае получения пека с $T_p = 190^\circ\text{C}$ продолжительность неизотермического нагревания уменьшается всего на 1 ч, а конечная температура нагревания снижается с 400 до 380°C, т. е. на 20°.

Зависимость разности температур размягчения ($\Delta T_p = T_p^{\text{в.п}} -$

Таблица 1

Статьи баланса	Выход продуктов, % мас., в процессе	
	без парового дутья	с паровым дутьем
Взято		
ТСП 1	100	100
Получено		
пек	13,5	9,3
дистиллят	75,5	81,1
газ + потери	11,0	9,6
Объем выделившегося газа, л	420	375



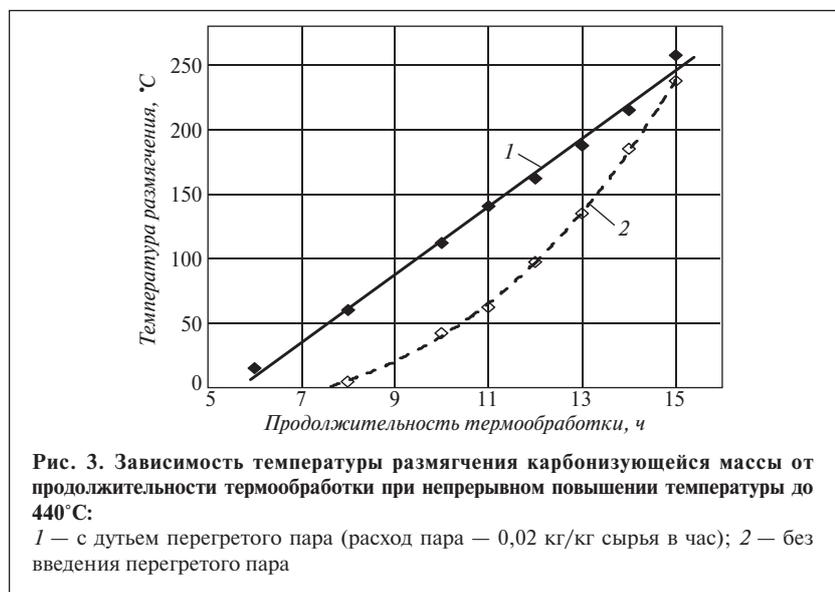
T_p) карбонизирующей массы при определенной продолжительности нагрева с паровым дутьем и без него от времени термообработки носит экстремальный характер (рис. 4). Влияние подачи водяного пара на температуру размягчения карбонизирующей массы максимально проявляется при продолжительности нагрева 10–11 ч, что соответствует температуре в реакторе ~330°C.

При повышении температуры в реакторе до 330°C вязкость карбонизирующей массы уменьшается, дутье водяного пара способствует перемешиванию и интенсивному отгону низкокипящих соединений, значение ΔT_p увеличивается. После достижения 330°C из реактора отгоняются практически все летучие компоненты, начинают протекать реакции поликонденсации, в реакционной

массе появляются карбены, а при дальнейшем повышении температуры — карбоиды. Вязкость, молекулярная масса, температура размягчения карбонизирующей массы резко возрастают, ее объем уменьшается, и водяной пар труднее диспергируется в ней, поэтому эффект от подачи пара при температурах 460–480°C снижается до нуля.

Пеки, полученные с применением дутья перегретого водяного пара, характеризуются меньшим содержанием α и α_1 -фракций по сравнению с пеками с такой же температурой размягчения, полученными без использования пара. Накопление карбенов и карбоидов при подаче пара протекает заметно менее интенсивно. Пек с $T_p = 180^\circ\text{C}$, получаемый в процессе с дутьем водяного пара, содержит 12,5% мас. α -фракции, а пек, получаемый при термообработке без парового дутья, — 24,8% мас. Содержание в пеках компонентов, нерастворимых в изооктане, также различно. Получаемые в процессе без парового дутья пеки с $T_p = 180$ и 200°C содержат около 14 и 13% мас. γ -фракции, а в процессе с дутьем пара — соответственно 9 и 6% мас.

Таким образом, использование водяного пара в неизотерми-



ческом процессе с непрерывным повышением температуры увеличивает скорость удаления летучих и низкомолекулярных компонентов, уменьшает время образования пека с заданной температурой размягчения при одновременном уменьшении содержания карбенов в карбонизирующейся массе, т. е. позволяет регулировать технологический процесс и получать нефтяные пеки с заданными физико-химическими характеристиками.

На втором этапе работы исследовали влияние удельного расхода перегретого водяного пара на выход и качество остатков, образующихся на изотермической стадии термополиконденсации ТСП. В реактор загружали 30 кг ТСП, нагревали со скоростью 3 град./мин до температуры изотермической выдержки (340–380 °С) и выдерживали в течение 8–10 ч. Удельный расход перегретого водяного пара варьировали в пределах 0,01–0,04 кг/кг сырья в час, температуру перегрева пара — в пределах 250–500 °С.

Зависимость требуемой продолжительности изотермической стадии процесса получения волокнообразующего пека с заданной температурой размягчения от расхода водяного пара представлена в табл. 2. Установлено, что увеличение удельного расхода пара с 0,01 до 0,04 кг/кг сырья в час способствует уменьшению

Таблица 2

Удельный расход пара, кг/кг сырья в час	Продолжительность изотермической стадии (ч) при температуре, °С		
	340	360	380
$T_p = 180^\circ\text{C}$			
0,010	9,6	7,2	5,0
0,015	9,6	6,4	3,6
0,020	8,4	5,2	—
0,040	5,7	3,7	2,2
$T_p = 180^\circ\text{C}$			
0,010	20,0	16,0	9,5
0,015	19,0	11,0	4,8
0,020	14,0	9,0	—
0,040	8,0	7,5	3,0

времени образования изотропно-го пека с заданной температурой размягчения. При повышении скорости подачи пара в 4 раза при температурах 340–380 °С продолжительность изотермической стадии уменьшается в среднем в 2,3 раза (см. табл. 2). Содержание α -фракции в пеке при этом заметно снижается (рис. 5): уменьшая температуру изотермической стадии с 380 до 340 °С и увеличивая расход пара с 0,01 до 0,04 кг/кг сырья в час, можно снизить содержание α -фракции в пеке с температурой размягчения 180 °С с 38 до 18% мас. Влияние расхода и температуры водяного пара на выход и качество пека показано в табл. 3.

С увеличением расхода водяного пара и температуры изотермической выдержки содержание карбенов и карбоидов в пеках с одинаковой температурой размяг-

чения уменьшается значительно. Увеличение скорости подачи водяного пара позволяет получить пек с заданной температурой размягчения за меньшее время (рис. 6) благодаря более интенсивному удалению летучих компонентов и накоплению β -фракции в пеке. Очевидно, продолжительность изотермической стадии такова, что реакция поликонденсации с участием компонентов β -фракции протекает не полностью. С повышением температуры изотермической стадии влияние расхода водяного пара на продолжительность этой стадии ослабевает (см. рис. 6), так как возрастает вклад неизотермической стадии в процессы отгона низкомолекулярных компонентов и химических превращений асфальгенов и смол.

Из сравнения данных о выходе пека на неизотермической и изотермической стадиях можно

Таблица 3

Продолжительность (ч) изотермической стадии термообработки при давлении 0,1 МПа	Температура, °С		Расход пара, кг/кг сырья в час	T_p , °С	Характеристики пека				Выход пека, % на мас. сырье
	реакционной массы	водяного пара			групповой состав, % мас.				
					α_1 -фракция	α -фракция	β -фракция	γ -фракция	
10	340	340	0,01	190	0	28,1	75,4	6,5	21,7
10	340	400	0,01	197	0,1	29,3	63,6	7,0	23,3
9,5	340	400	0,01	193	0	23,3	69,4	7,3	24,8
8,5	340	500	0,01	190	0	23,0	70,0	7,0	23,5
9,5	340	500	0,04	191	0	28,0	67,0	5,0	26,5
10	360	250	0,015	196	0	30,1	65,4	4,5	27,0
9,5	360	400	0,015	188	0	30,0	63,5	6,5	25,5
9,5	360	450	0,015	195	0	32,0	63,0	5,0	26,3
10	360	250	0,04	192	0,1	25,7	69,8	4,5	25,7
10	360	350	0,04	195	0,1	30,0	65,2	4,8	27,5

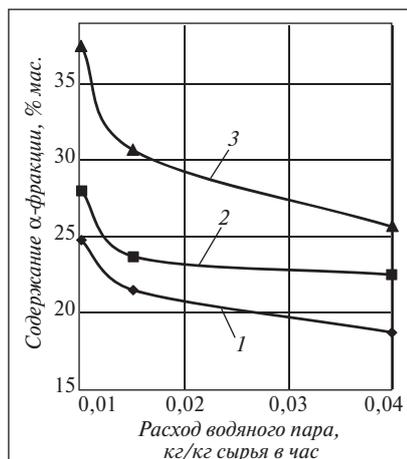


Рис. 5. Влияние температуры изотермической выдержки (1 — 340°С; 2 — 360°С; 3 — 380°С) и расхода водяного пара на содержание α-фракции в пеке с $T_p = 180^\circ\text{C}$

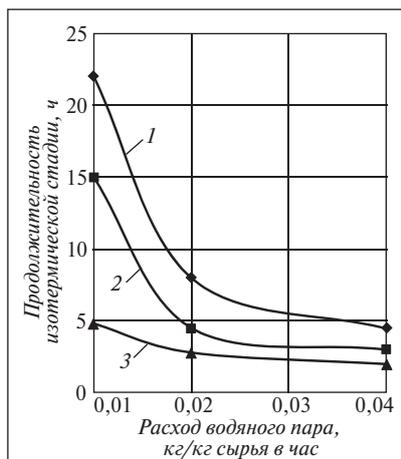


Рис. 6. Влияние расхода водяного пара на продолжительность изотермической выдержки при получении пека с $T_p = 180^\circ\text{C}$ (температура изотермической выдержки: 1 — 340°С; 2 — 360°С; 3 — 380°С)

Таблица 4

Расход пара, кг/кг сырья в час	Количество тепла, поступающее с водяным паром в расчете на 1 кг реакционной массы, кДж/(кг·ч)
0,01	2,36
0,02	4,71
0,04	9,43

сделать практический вывод: для увеличения выхода пека термополиконденсацию смолы пиролиза необходимо проводить при изотермической выдержке в интервале температур 340–380°С в течение 8–10 ч, повышение температуры выше 380°С нежелательно.

The influence of superheated steam flow rate on the group components accumulation kinetics, softening point and yield of pitches upon thermopolycondensation of heavy pyrolysis resins is studied. Injection of steam with continuous temperature elevation helps accelerate removal of volatile and low-temperature components from the pitch and reduce time of formation of pitch having a fixed softening point with simultaneous diminution of carbene content in the pitch. It is shown that steam acts as a turbulator. The specific steam injection rate and the quality of dispersion and distribution of steam in the liquid phase are more important factors than steam temperature. In order to produce fibre-forming pitches, the isothermal stage of thermopolycondensation of heavy pyrolysis resins should be implemented for 8–10 h at temperatures between 340 and 380°С, pressure of up to 1 MPa, and specific hourly consumption of 0.02–0.04 kg/kg of the feedstock superheated to the steam process temperature.

Key words: heavy pyrolysis resin, thermopolycondensation, nonisothermal stage, fibre-forming petroleum pitch, hydrocarbon composition, softening point, steam, nonoxidizing agent, pitch yield, thermolysis time.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канустин В. М., Чернышева Е. А. — В кн.: Материалы VI Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка — 2010», 25–28 мая 2010 г. — Уфа: ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». — С. 18–19.
2. Morgan P. Carbon Fibers and their Composites. — London: Taylor and Francis, 2005. — 1166 p.
3. Pat. 4671864 (US).
4. Мухамедзянова А. А., Хайбуллин А. А., Теляшев Э. Г. — Мир нефтепродуктов. — 2011. — № 2. — С. 33–36.

и мало отличаются от пеков, полученных термополиконденсацией тяжелой смолы пиролиза при температуре перегретого пара 340–360°С [4];

- сильный перегрев пара экономически невыгоден; повышение температуры пара с 350 до 500°С дополнительно вносит в реакционную массу относительно небольшое количество тепла (табл. 4). При отсутствии теплообмена системы с окружающей средой такое количество теплоты, поступающей в реакционную массу, повышает ее температуру всего на 1–4°.

Таким образом, основная роль пара заключается не столько в подводе тепла, сколько в перемешивании жидкой реакционной массы, увеличении поверхности испарения и удалении летучих продуктов из жидкой фазы. Перемешивание сырья на стадии образования пека увеличивает вероятность «встречи» реакционных центров и способствует образованию поликонденсированных ароматических углеводородов. Поэтому пеки целесообразно получать в присутствии водяного пара как турбулизатора. Удельный расход водяного пара, качество диспергирования и распределения по объему жидкой фазы являются более важными факторами, чем температура.

Смолисто-асфальтеновые концентраты как основа для получения углеродных сорбентов

Окислительно-восстановительным взаимодействием кислого гудрона и асфальта деасфальтизации нефтяных остатков пропаном и бензином получены продукты со значительным содержанием смолисто-асфальтеновых соединений. Добавление их поликонденсатов с фурфуролом в состав шихты позволяет получать тонкопористые углеродные адсорбенты, характеризующиеся более высокой селективностью при извлечении золота и серебра из многокомпонентных полиметаллических растворов по сравнению с промышленными адсорбентами.

Ключевые слова: кислые гудроны, тонкопористые углеродные адсорбенты, нефтяные остатки.

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах в процессах сернокислотной очистки масел, парафинов, керосинов, сернокислотного алкилирования, при производстве сульфонатных присадок образуются кислые гудроны [1–4]. Состав кислых гудронов колеблется в широких пределах: серная кислота — 24–90%, органическая часть — 15–90%, остальное — вода. Органическая часть кислых гудронов состоит из сульфокислот, сульфонов, карбоновых кислот, углеводов, смолисто-асфальтеновых веществ, карбоидов. В настоящее время более 50% сернокислотных отходов сбрасывается в пруды-накопители [1–3], где в кислых гудронах содержание смолисто-асфальтеновых веществ увеличивается вследствие самопроизвольно протекающих окислительно-восстановительных процессов на воздухе.

В настоящей статье описано восстановление кислого гудрона, полученного при очистке трансформаторного и автолового масел, и производство на основе восстановленного продукта адсорбентов. Кислый гудрон содержал 36,3% органического вещества (в том

числе 21,2% сульфокислот), 55,4% серной кислоты, остальное — вода. Восстановителями служили асфальт пропановой и асфальтит бензиновой деасфальтизации нефтяных остатков (табл. 1). В эмалированный реактор помещали асфальт пропановой или асфальтит бензиновой деасфальтизации, нагревали до 160°C и при интенсивном перемешивании приливали кислый гудрон. Летучие продукты через холодильник поступали в емкость, заполненную 5%-ным раствором щелочи. Из-за рез-

кого увеличения вязкости перемешивание смеси, содержащей асфальтит, прекращали через 2–3 мин, содержащей асфальт — через 12–15 мин. Реакцию останавливали добавлением воды. Водный слой отделяли от органического. Последний промывали водой при перемешивании до нейтральной реакции. Определяли содержание серной кислоты в водной вытяжке титрованием, а в органическом продукте с помощью элементного анализа определяли содержание серы.

Таблица 1

Показатели	Асфальтеновый концентрат, полученный деасфальтизацией нефтяных остатков		Вторичный нефтяной остаток, полученный при взаимодействии кислого гудрона с остатком деасфальтизации	
	пропаном	бензином	пропановой (продукт А)	бензиновой (продукт Б)
Плотность, кг/м ³	1024	1138	1065	1218
Коксуемость, % мас.	18,5	35,4	32,7	48,8
Выход, % мас.	—	—	85	92,4
Температура размягчения, °С	—	78	97	181
Растворимость в бензоле, %	Полная	Полная	99,6	93,8
Групповой состав, %				
масла	44,6	23,5	36,2	18,3
смолы	35,2	21,5	14,8	16,1
асфальтены	20,2	55,0	48,9	65,6

Примечание. Продукт Б содержит 1,1% серы, в продукте А содержатся следовые количества серы.

Оба полученных вторичных нефтяных остатка использовали для получения полупродуктов для углеродных адсорбентов — поликонденсатов с фурфуролом. Для этого в эмалированный реактор помещали технический фурфурол (ГОСТ 10437–80), при перемешивании к нему добавляли ~0,5% кислого гудрона, а затем вторичный нефтяной остаток. Полученная однородная масса затвердевала спустя 12–15 мин. Ее дополнительно выдерживали на воздухе в течение 1 ч, доотверждали в термостате в течение 6 ч при 120°C. Полученный поликонденсат измельчали и вводили в шихту. Последняя состояла из 52% поликонденсата вторичного нефтяного остатка, 17,5% каменноугольной пыли (каменный уголь Кузнецкого бассейна, шахта Центральная, содержание летучих — 13,2%). Формующую смолу использовали в количестве 32%. Адсорбенты получали по промышленной технологии [4]. Карбонизацию осуществляли во вращающейся печи в атмосфере диоксида углерода при конечной температуре 800°C.

Пористую структуру адсорбентов характеризовали по адсорбции паров бензола при 20°C на вакуумных микровесах. Для расчета удельных объемов микро- и мезопор изотермы обрабатывали методом Киселева, а параметры микропористой структуры рассчитывали в соответствии с теорией объемного заполнения Дубинина. Удельные удерживаемые объемы определяли методом проявительной хроматографии.

Сорбционные свойства адсорбентов определяли атомно-абсорбционной спектрофотометрией методом постоянной концентрации солевого состава на приборе «Перкин-Элмер» модели 503. Коэффициент селективности по отношению к благородным металлам рассчитывали как отношение массы золота и серебра,

Таблица 2

Показатели	Степень активирования адсорбентов, полученных из продуктов, %			
	А		Б	
	15	20	19	22
Объем пор, см³/см³				
микро-	0,12	0,16	0,13	0,17
мезо-	0,04	0,05	0,04	0,04
макро-	0,36	0,38	0,74	0,27
Прочность, %	74	68	90	90
Насыпная плотность, кг/м³	480	501	479	496

поглощенных адсорбентом, к суммарной массе всех металлов, сорбируемых в виде цианистых комплексов. Использовали цианистые растворы следующего состава (мг/дм³): Au — 0,9, Ag — 0,76, Cu — 43,1, Zn — 37,7, Ni — 0,66, Co — 0,29. Для определения селективности по серебру использовали растворы, из которых предварительно было удалено золото, поскольку адсорбенты насыщались циануратами быстрее, чем циануратами. Состав растворов для определения селективности по серебру (мг/дм³): Au — 0,02, Ag — 0,74, Cu — 18,28, Zn — 25,89, Ni — 0,17, Co — 0,16.

Для сорбции мышьяка использовали сточную воду со сред-

ним содержанием мышьяка 2,57 мг/дм³, полученную с обжигового завода. Отношение массы сорбента к массе раствора составляло 1:1000. Содержание мышьяка определяли фотоколориметрическим методом с использованием диэтилдитиокарбамината серебра.

Результаты экспериментов (табл. 2) показали, что при увеличении степени активирования поликонденсата на основе продукта А удельный объем макропор адсорбента возрастает до 0,38 см³/см³, что вызывает уменьшение механической прочности, которая уже при 20%-ной степени активирования составляет 68%. Для адсорбентов, полученных из поликонденсата продукта Б, эти

Таблица 3

Показатели	Степень активирования адсорбента, %			
	0	3	7	20
Плотность, кг/м³				
насыпная	549	520	515	500
кажущаяся	870	850	830	800
Суммарный объем пор, см³/см³, по адсорбции				
метанола	0,55	0,57	0,58	0,60
бензола	0,47	0,52	0,55	0,61
тетрахлоруглерода	0,40	0,47	0,54	0,61
Отношение С : Н	6,5	7,1	7,3	8,2
Содержание гетероатомов, %	—	6,80	7,50	12,20
Прочность, %	92	90	90	90
Объем пор, см³/см³				
микро-	—	0,10	0,12	0,15
мезо-	—	0,01	0,03	0,04
макро-	—	0,19	0,22	0,26
Удельный объем пор, см³/см³, по адсорбции				
метана	5,5	10,2	14,2	13,2
диоксида углерода	100,2	82,3	78,5	22,8
ксенона	11,2	137,5	160,1	247,5

Исследования

Таблица 4

Показатели	Степень активирования адсорбента, %				
	23,0	28,2	36,3	47,5	55,2
Сорбировано золота, мг/г, в течение, ч					
2	0,24	0,39	0,39	0,58	0,59
24	0,16	1,53	1,72	2,46	2,86
96	1,84	2,39	2,37	3,81	4,47
120	2,07	2,75	3,09	4,25	5,05
Общая емкость при сорбции золота*, мг/г	42,14	46,93	51,80	45,86	46,95
Коэффициент селективности по золоту^{2*}, %	4,9	5,9	6,0	9,3	107
Сорбировано серебра, мг/г, в течение, ч:					
2	0,04	0,02	0,02	0,04	1,15
24	0,45	0,31	0,24	0,55	0,98
96	0,69	0,57	0,46	0,85	1,06
120	0,79	0,72	0,56	0,95	1,29
Общая емкость при сорбции серебра*, мг/г	56,11	48,49	51,80	45,86	48,95
Коэффициент селективности по серебру^{2*}, %	1,28	1,30	1,85	2,09	2,80

* Общая емкость по золоту, серебру, меди, цинку, никелю при продолжительности контактирования 120 ч.
^{2*} Коэффициенты селективности по золоту и серебру для промышленных адсорбентов КАД-йодный и СКТ при контактировании в течение 120 ч соответственно равны 7,6; 10,2 и 1,08; 1,09.

Таблица 5

Показатели	Степень активирования адсорбента, %				
	23,0	28,3	36,3	47,5	55,2
Насыпная плотность, кг/м³	479	472	442	390	350
Прочность, %	90	90	88	83	30
Объем пор, см³/см³					
микро-	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
мезо-	0,04	0,05	0,07	0,08	0,09
макро-	0,29	0,29	0,29	0,30	0,32
Статическая активность, г/л, по					
бензолу	103	109	129	139	159
толуолу	98	102	117	135	141
Сорбционная активность по йоду в измельченном состоянии, %	77	80	82	86	90

показатели значительно лучше: с увеличением степени активирования количество макропор уменьшается, их объем увеличивается незначительно, а механическая прочность составляет 90%. Это можно объяснить тем, что в адсорбентах, полученных из продукта Б, смолисто-асфальтеновые соединения деалкилируются в течение значительного времени. Это обеспечивает одновременное формирование микропористой структуры, образование транспортных пор для вывода продуктов деструкции и способствует увеличению прочности адсорбентов. Поэтому в дальнейшем для получения адсорбентов использовали продукт Б.

В табл. 3 и 4 приведены характеристики адсорбентов, полученных из продукта Б со степенью активирования от 3 до 55,2%. Адсорбенты (см. табл. 3) характеризуются высоким отношением С : Н, т. е. отличаются большей степенью конденсированности и значительным содержанием гете-

роатомов (в основном кислорода), что обеспечивает высокую полярность поверхности. Результаты пикнометрических исследований указывают на наличие пор молекулярных размеров в адсорбентах со степенью активирования менее 10%. Они сорбируют значительно больше газов (метана, диоксида углерода и ксенона), чем промышленный адсорбент АГ-2. Высокое содержание гетероатомов, обеспечивающих повышенную полярность поверхности, приводит к увеличению сорбции полярных газов. Поэтому эти адсорбенты можно использовать для тонкой очистки и разделения трудносорбируемых и полярных газов.

Образцы со средней и высокой степенью активирования (табл. 5) отличаются высокой сорбирующей способностью и селективностью при сорбции золота и

Таблица 6

Степень активирования адсорбента, %	Сорбировано мышьяка, мг/г, за время, ч				
	24	48	72	96	120
23,0	0,38	1,71	1,71	2,61	3,11
28,2	0,65	0,95	1,41	2,50	3,20
36,3	0,85	0,92	0,95	1,65	2,65
47,5	0,30	0,89	1,09	1,70	2,60
55,2	0,39	1,29	1,29	1,79	2,69
Промышленный адсорбент СКТ	0,69	1,07	1,37	2,17	3,20

серебра (см. табл. 4). Количество сорбированного мышьяка больше, чем при использовании лучшего отечественного адсорбента СКТ (табл. 6).

Таким образом, окислительно-восстановительным взаимодей-

ствием кислых гудронов и асфальтеновых концентратов различного группового состава были получены вторичные нефтяные остатки со значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. На основе сополикон-

денсатов этих остатков с фурфуролом получены тонкопористые углеродные адсорбенты, характеризующиеся лучшими сорбционными свойствами по сравнению с промышленными адсорбентами.

Products with a substantial content of resinous-asphaltenic compounds were obtained by redox reaction of acidic vacuum resid (acid tar) and asphalt of petroleum residue deasphaltization with propane and gasoline. Addition of their polycondensates containing furfural to the charge makes it possible to produce finely porous carbon adsorbents characterized by higher selectivity in gold and silver extraction from multicomponent polymetallic solutions in comparison with industrial adsorbents.

Key words: *acidic vacuum resids, finely porous carbon adsorbents, petroleum residues.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гимаев Р. Н., Кондаков Д. И., Сюняев З. И. и др.* Современные методы утилизации сернокислотных отходов нефтепереработки и нефтехимии. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1973. — 55 с.
2. *Середа Я. И.* Метод анализа, группового химического состава органической массы кислых гудронов. — Киев: Изд-во АН УССР, 1956. — 34 с.
3. *Поконова Ю. В.* Экология нефти и газа. — СПб.: Рикон, 2009. — 232 с.
4. *Поконова Ю. В.* Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 156 с.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

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

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

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

Математическое моделирование динамики процесса дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом

Произведена идентификация динамической модели многослойного адиабатического реактора процесса дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом с промежуточными теплообменниками.

Получены передаточные функции по различным каналам.

Ключевые слова: динамическая модель, дегидроалкилирование метилциклогексана метанолом, передаточные функции.

С повышением требований к системам автоматического управления все большее значение приобретает теоретическое исследование переходных процессов объектов управления. В химической технологии особое внимание уделяется изучению переходных процессов в типовых аппаратах, в частности, в контактных аппаратах, используемых почти на всех технологических установках. Устойчивая работа реактора с движущимся потоком катализатора при проведении сильно экзотермических процессов в значительной степени затрудняется вследствие высокой чувствительности таких аппаратов к различным возмущениям на входе. При этом надежная и устойчивая работа этих аппаратов может быть обеспечена лишь с помощью системы автоматического регулирования (САР), необходимым этапом разработки которой является исследование нестационарных состояний процесса [1].

Определение в контактных аппаратах переходных процессов, сопровождающихся сложными параллельно-последовательными реакциями с большим выделением тепла, сопряжено со значительными трудностями, связанными с аналитическим решением сложных нелинейных систем дифференциальных уравнений в

частных производных. При этом удобнее применять численные методы решения уравнений различными методами: прямыми и операционными, позволяющими определить устойчивые стационарные режимы и выявить влияние различных входных параметров на переходные режимы. Полученные при этом передаточные функции по различным динамическим каналам являются сложными, поэтому пользоваться ими для решения задач автоматического управления не представляется возможным. Для анализа и синтеза систем автоматического управления достаточно иметь приближенные уравнения динамики объекта с распределенными параметрами, описывающими с заданной точностью его поведение в рабочей полосе частот [2, 3].

Исследование САР существенно упрощается при использовании прикладных математических методов операционного исчисления. Например, функционирование некоторой системы описывается дифференциальным уравнением вида

$$a_2 \frac{d^2 y}{dt^2} + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = b_1 \frac{dx}{dt} + b_0 x, \quad (1)$$

где x и y — входная и выходная величины; a_0, a_1, a_2, b_0, b_1 — постоянные; t — время.

Если в данное уравнение вместо $x(t)$ и $y(t)$ подставить функции $X(s)$ и $Y(s)$ комплексной переменной s

$$X(s) = \int_0^{\infty} x(t)e^{-st} dt, \quad (2a)$$

$$Y(s) = \int_0^{\infty} y(t)e^{-st} dt, \quad (2б)$$

то исходное дифференциальное уравнение при нулевых начальных условиях будет равносильно линейному алгебраическому уравнению:

$$a_2 s^2 Y(s) + a_1 s Y(s) + a_0 Y(s) = b_1 X(s) + b_0 X(s). \quad (3)$$

Такой переход от дифференциального уравнения к алгебраическому называется преобразованием Лапласа, формулы (2a) и (2б) — формулами преобразования Лапласа, а полученное уравнение (3) — операторным уравнением [4, 5]. Новые функции $X(s)$ и $Y(s)$ называются изображениями $x(t)$ и $y(t)$ по Лапласу, тогда как $x(t)$ и $y(t)$ являются оригиналами по отношению к $X(s)$ и $Y(s)$.

Проектирование систем управления с помощью амплитудно-фазовых частотных характеристик позволяет анализировать структуру и влияние параметров объекта и отдельных его частей, выполнять идентификацию по

экспериментально снятым частотным характеристикам [6].

При решении задач управления нельзя обойтись без использования специализированных компьютерных программ. Одной из таких программ является Matlab-7, содержащая ряд специализированных приложений, облегчающих анализ и синтез систем автоматического регулирования. Приложение Control System Toolbox предназначено для описания непрерывных и дискретных систем управления с постоянными параметрами [7]. При реализации этого пакета использованы принципы объектно-ориентированного программирования. Для этого был введен новый класс объектов — линейные системы с постоянными параметрами, включающий линейно непрерывные и дискретные, одномерные с одним входом и одним выходом и многомерные со многими входами и многими выходами параметры. Дополнительные параметры позволяют указать, является ли данная система непрерывной или дискретной, имеет ли запаздывание на входе. В пакете прикладных программ Control System Toolbox введен ряд функций, позволяющих определять динамические параметры системы: нули и полюса, собственные частоты, осуществлять синтез регулятора на основе задания желаемого расположения полюсов или минимального значения квадратичного критерия качества [8].

Другим приложением Matlab является Symbolic Toolbox, позволяющее решать обыкновенные и дифференциальные уравнения и системы уравнений, применять прямое и обратное преобразования Фурье и Лапласа. Это позволяет получать переходные и импульсно переходные функции систем автоматического управления [9].

Многослойный адиабатический реактор с промежуточным

теплообменником является объектом с распределенными параметрами. Математическое описание его динамики, полученное с учетом кинетических, тепловых и гидродинамических закономерностей, представляют собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. При составлении уравнений переходного процесса исходили из того, что в реакционной зоне газ и катализатор образуют одну квазигомогенную фазу. Пренебрегая перепадом давления по высоте реактора и вязкостью газа, можно не учитывать уравнение баланса импульса. Предполагалось также, что продольное перемешивание отсутствует, теплопередача настолько эффективна, что газ и твердая фаза имеют одинаковую температуру в любом поперечном сечении слоя, тепло в направлении газового потока передается только путем конвекции (рис. 1).

Для сокращения вычислительных операций при использовании метода конечных разностей следует произвести преобразования по Лапласу, приводящие к системе обыкновенных дифференциальных уравнений с комплексными переменными:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = -r_1 - 2r_2 - r_3 - r_8 - sC_1; \quad \frac{\partial C_2}{\partial \tau} = r_1 + r_2 + r_4 + r_5 - 2r_6 - sC_2;$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial \tau} = r_3 - r_4 - 2r_5 + r_6 - sC_3; \quad \frac{\partial C_4}{\partial \tau} = r_2 + r_5 - sC_4;$$

$$\frac{\partial C_5}{\partial \tau} = r_6 - sC_5; \quad \frac{\partial C_6}{\partial \tau} = r_7 + r_8 - sC_6; \quad \frac{\partial C_7}{\partial \tau} = -r_1 - r_4 - r_7 - sC_7.$$

$$A = [(1 - \varepsilon) \cdot C_{\text{кат}} \rho_{\text{кат}} + \varepsilon c_g \rho_g];$$

$$\left[(1 - \varepsilon) C_{\text{кат}} \rho_{\text{кат}} + \varepsilon c_g \rho_g \right] \frac{\partial T}{\partial t} + c_g \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = -(\Delta H_1 k_1 C_1 + \Delta H_2 k_2 C_2 + \Delta H_3 k_3 C_3 - \Delta H_4 k_4 C_4 - \Delta H_5 k_5 C_5 - \Delta H_6 k_6 C_6 - \Delta H_7 k_7 C_7) - AsT,$$

где $r_1 - r_7$ — скорости реакций; τ — время контактирования; C_i ($i = 1-7$) — концентрации соответственно метилциклогексана, ксилола, толуола, бензола, этилбензола, углеводородов C_1-C_4 , метанола; ΔH_i — тепловые эффекты реакций.

$$r_1 = \frac{k_1 [P_{\text{C}_3\text{C}_6\text{H}_{11}}] [P_{\text{C}_3\text{OH}}] [P_{\text{O}_2}]}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_2 = \frac{k_2 [P_{\text{C}_3\text{C}_6\text{H}_{11}}]^2 [P_{\text{O}_2}]}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_3 = \frac{k_3 [P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}] [P_{\text{O}_2}]}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_4 = \frac{k_4 [P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}] [P_{\text{C}_3\text{OH}}]}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_5 = \frac{k_5 [P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}]^2}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_6 = \frac{k_6 [P_{\text{C}_3\text{C}_6\text{H}_{11}}]^2}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

$$r_7 = \frac{k_7 [P_{\text{O}_2}]}{1 + K_\alpha [P_{\text{H}_2\text{O}}] + K_\beta [P_{\text{C}_3\text{OH}}] + K_\gamma [P_{\text{CO}_2}]};$$

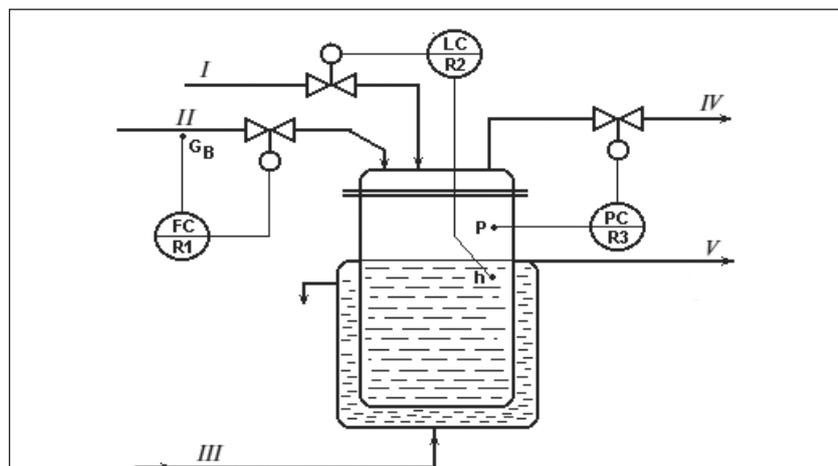


Рис. 1. Технологическая схема процесса дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом:

I – жидкая фаза; II – газовая фаза; III – хладагент; IV – целевой продукт; V – побочный продукт

где s – переменная преобразования Лапласа; $C_{кат}$, C_g – удельные теплоемкости катализатора и газовой смеси; ρ_g – плотность газа ($кг/м^3$); ϵ – порозность катализатора; P – давление углеводородов; K_α – константа диссоциативной адсорбции H_2O ; K_β – константа диссоциативной адсорбции метанола; K_γ – константа хемосорбции диоксида углерода.

Начальные условия системы уравнений при $t = 0$ следующие:

$$C_i(\tau, 0) = \varphi_i(\tau); T(\tau, 0) = \varphi_{i+1}(\tau),$$

при граничных условиях

$$\tau = 0, C_i(0, t) = C_i^{вх}(t); T(0, t) = T^{вх}(t).$$

Полученная система определяет передаточные функции аппарата, которые рассчитываются следующим образом:

$$\varpi_{k/l} = \frac{\Delta X_k}{\Delta X_l},$$

где ΔX_k , ΔX_l – малые отклонения входных и выходных переменных от установившегося состояния $1 \rightarrow \Delta C_1; \Delta C_2; \Delta C_3; \Delta C_4; \Delta C_5;$

$\Delta C_6; \Delta C_7; \Delta T; \Delta T_{хл}; k \rightarrow \Delta C_1^{вх}; \Delta T^{вх}; \Delta T_{хл}^{вх}$ при $\tau = 0$ и $s = 0$, $\Delta T_{хл}^{вх}, \Delta T^{вх}$ – температуры хладагента и сырья на входе в реактор.

В полученной системе переменная преобразования s заменяется на ω и для существенных значений находятся отдельные точки частотной характеристики [10].

Для построения амплитудно-фазочастотной характеристики переменных преобразований s заменяют на $i\omega$ (на комплексную переменную) и для ряда значений ω находят отдельные точки частотной характеристики. Передаточные функции являются функциями комплексной переменной. Так как изображение является аналитической функцией, сложную функцию $\omega_{l/k}(\omega)$ аппроксимируют более простой дробнорациональной $\omega'_{l/k}(\omega)$ с заданной точностью. И, наконец, простая функция $\omega'_{l/k}(\omega)$ вновь преобразуется в функцию комплексной переменной $\omega'_{l/k}(s)$. Данный переход от сложной передаточной функции к ее приближенному значению осуществляли с помощью пакета Simulink программы Matlab-8 [11], предназначенного для математического моделирования динамических систем:

$$\omega'_{l/k}(s) \rightarrow \omega_{l/k}(\omega) \rightarrow \omega'_{l/k} \rightarrow \omega'_{l/k}(s).$$

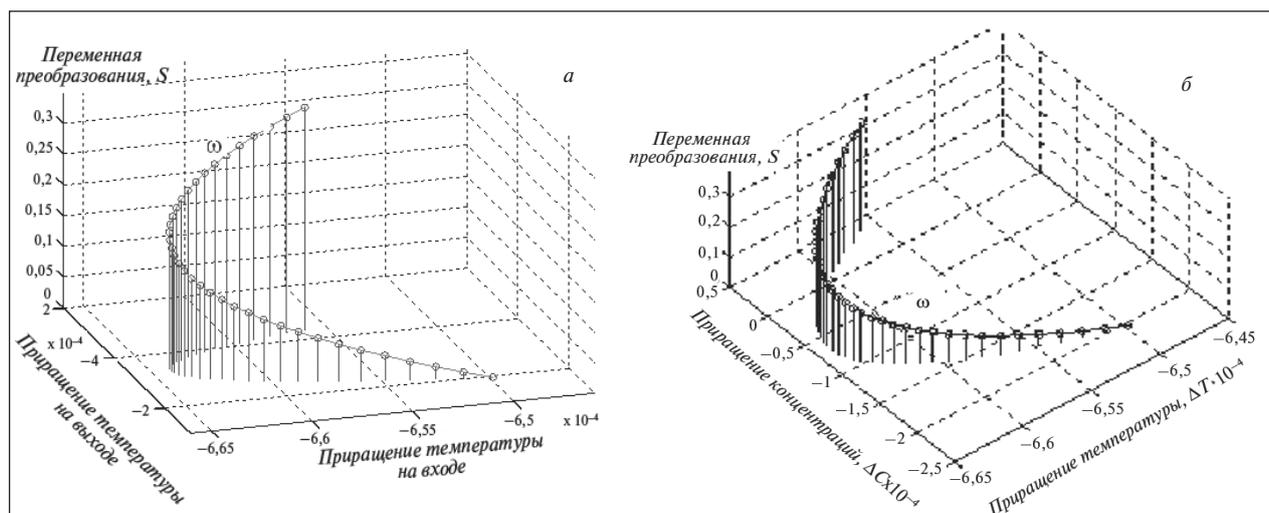


Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики по различным динамическим каналам:

a – «температура на входе» – «температура на выходе из адиабатического слоя»; б – «концентрация на входе» – «температура на выходе из адиабатического слоя»

С целью упрощения расчета САР следует произвести аппроксимацию полученных передаточных функций более простыми дробно-рациональными выражениями вида:

$$\omega'_{l/k} = \frac{\omega_{l/k}(\omega)}{(1 + \omega T_1)(1 + \omega T_2)} \exp(-\tau_3 \omega).$$

По этим выражениям определяют кривые переходных процессов. Подбор приближенных значений коэффициентов передаточных функций проводили градиентным методом. В результате расчета были получены передаточные функции по различным каналам. В частности, для канала «температура на входе» — «темпе-

ратура на выходе из адиабатического слоя» передаточная функция имеет вид:

$$\omega_{\Delta T / \Delta T_{\text{вх}}}(s) = \frac{0,32}{(36,72s + 1)(12,49s + 1)} \exp(-8,64s).$$

Для канала «концентрация на входе» — «температура на выходе из адиабатического слоя» передаточная функция равна:

$$\omega_{\Delta T / \Delta C_{\text{вх}}}(s) = \frac{0,824}{(58,34s + 1)(19,12s + 1)} \exp(-14,03s).$$

где $\Delta C_{\text{вх}}$ — концентрация на входе метилциклогексана.

На **рис. 2** показан результат моделирования синтезированной-

го управления подсистемами при следующих начальных условиях: $\varphi_1(0) = 1$, $\varphi_2(0) = \varphi_3(0) = \varphi_4(0) = \varphi_5(0) = 0$ и ограничениях $|\omega_1| \leq 1$, $|\omega_2| \leq 1$. Это соответствует подавлению возмущенного состояния первой переменной второй подсистемы. Анализ переходных процессов показывает корректность получаемого результата. Составляющие векторного управления изменяются согласованно: $\varphi_1(0) = 1$ стремится к стационарной точке по траектории, отклоняющейся от оптимальной по быстродействию в соответствии с принятыми для синтеза настройками квазиоптимальности.

The dynamic model of a multi-layer adiabatic reactor having intermediate heat exchangers for methyl cyclohexane dehydroalkylation with methanol is identified. The transfer functions for various channels are obtained.

Key words: *dynamic model, methyl cyclohexane dehydroalkylation with methanol, transfer functions.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бесерский В. А., Попов Е. П.** Теория систем автоматического регулирования. — М.: Наука, 1975. — 768 с.
2. **Кулаков Т. Т.** Анализ и синтез систем автоматического регулирования. — М.: Новое знание, 2003. — 135 с.
3. **Карташов Б. А., Карташов А. Б., Козлов О. С.** Практикум по автоматике: математическое моделирование систем автоматического регулирования. — М.: Наука, 2004. — 184 с.
4. **Кублановский Я. С.** Переходные процессы. — М.: Энергия, 1974. — 88 с.
5. **Кристалинский Р. Е., Кристалинский В. Р.** Преобразование Фурье и Лапласа в системах компьютерной математики. — М.: Горячая линия-Телеком, 2006. — 216 с.
6. **Романовский П. И.** Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. — М.: Наука, 1980. — 336 с.
7. **Гандер В., Гржебичек И.** Решение задач в научных вычислениях с применением Maple и Matlab. — М.: Вассамедиа, 2005. — 520 с.
8. **Мещеряков В. В.** Задачи по математике с Matlab и Simulink. — М.: Диалог-МИФИ, 2007. — 528 с.
9. **Иглин С. П.** Математические расчеты на базе Matlab. — М.: БХВ-Петербург, 2005. — 640 с.
10. **Алимарданов Х. М., Велиева Ф. М., Дадашева Л. А. и др.** — Нефтехимия. — 2006. — № 5. — С. 381–391.
11. Matlab-8. — The Math Works, Inc. 2010.

В статье А. И. Мытарева, В. Н. Торховского «Об эмпирических зависимостях между характеристиками нефти», опубликованной в №5 за 2012 г., на стр. 47 формулу (3) следует читать

$$M_{\text{cp}} = 18520 \exp(-3,736/\rho_4^{20}),$$

на стр. 48 формулу (14) следует читать $M_{\text{cp}} = 45660 \exp(-4,523/\rho_4^{20})$.

Редакция журнала приносит извинения за допущенные неточности.

В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин, А. Н. Туранов

Казанский государственный энергетический университет,
Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Люминесценция трансформаторного масла марки ГК

Записаны, расшифрованы и сопоставлены спектры излучения свежего и состаренного в модельных условиях трансформаторного масла марки ГК в диапазоне длин волн от 200 до 650 нм при комнатной температуре. Подтверждено наличие в образцах антрацена и его производных в небольших концентрациях. Установлена линейная зависимость между интенсивностью излучения и кислотным числом.

Ключевые слова: трансформаторное масло, люминесценция, антрацен.

Состояние трансформаторного масла (ТМ) определяет стабильность работы маслонаполненного оборудования энергосистемы [1, 2]. Несмотря на многочисленные длительные исследования, в настоящее время нет полного представления о процессах, происходящих в масле при эксплуатации трансформаторов, выключателей и другого силового оборудования. Это не удивительно, поскольку ТМ имеет сложный состав, а происходящие в нем процессы многочисленны и разнообразны.

Люминесценция — один из широко используемых методов изучения состава сложных молекулярных систем [3]. Ранее нами были описаны [4, 5] первые результаты работы в данном направлении. Однако в этих работах источник люминесценции таких систем не был определен. В настоящей работе показано, что спектры люминесценции определяются наличием в масле антрацена и его производных, и обсуждается корреляция между интенсивностью I спектров и степенью деградации ТМ.

Образцы состаренного ТМ получали из свежего ТМ марки ГК (2007 года выпуска, ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», класс ПА, ТУ 38.101.1025–85) окислением в те-

чение разных интервалов времени на приборе ВТИ в соответствии с ГОСТ 981–75 при температуре $120 \pm 15^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов — медных пластин и стального провода, без барботирования воздухом. В качестве характеристики деградации ТМ было выбрано кислотное число (КЧ), которое определяли стандартным методом титрования спиртовым раствором гидроксида калия (ГОСТ 981–75) с точностью $\pm 0,02$ мг КОН/г.

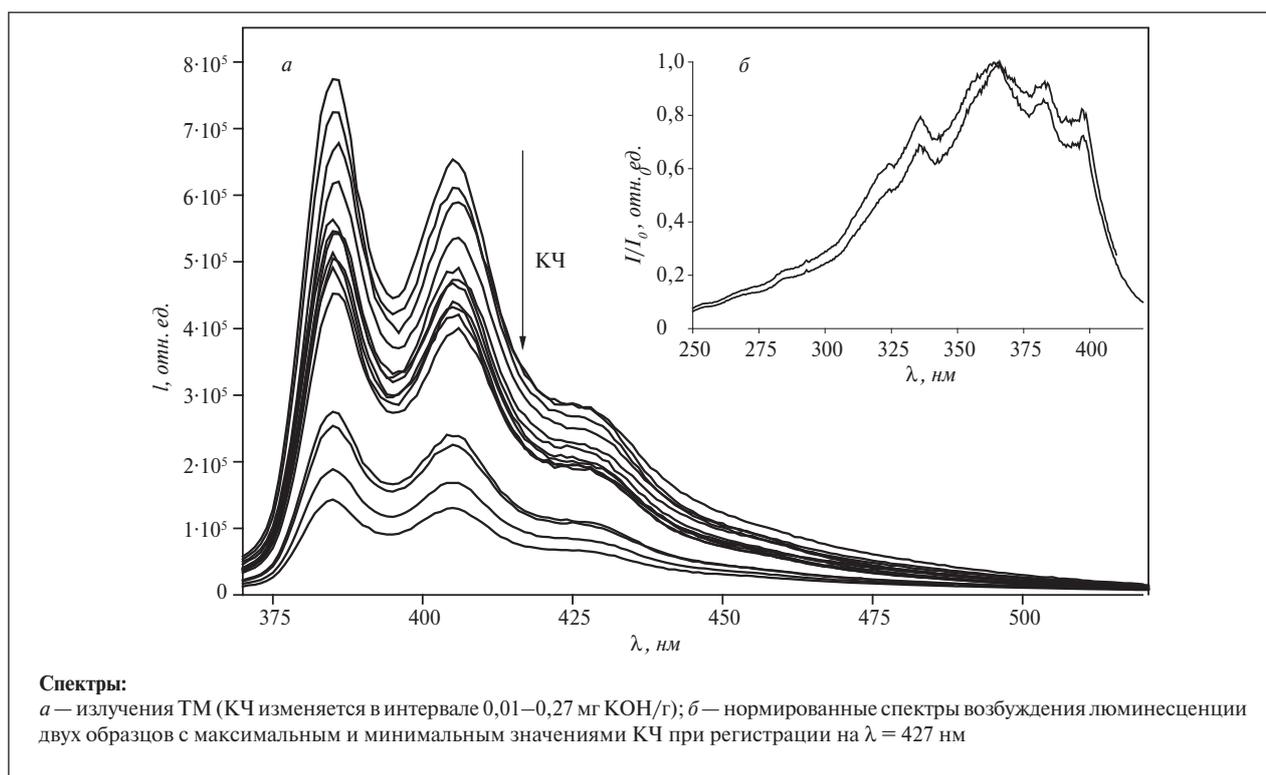
Спектры возбуждения и люминесценции в диапазоне длин волн λ от 200 до 650 нм записывали при комнатной температуре в кварцевой кювете на спектрометре СДЛ-2: источник сплошного спектра — ксеноновая лампа ДКсШ-150, светосильный монохроматор возбуждения — МДР-12, монохроматор излучения — МДР-23, приемник — ФЭУ-100.

Спектры излучения исследуемых образцов ТМ с КЧ в диапазоне 0,01–0,27 мг КОН/г представляют собой суперпозицию трех широких линий с максимумами при длинах волн 385, 405 и 428 нм (см. рисунок). Форма всех спектров практически не зависит от степени деградации ТМ, а интенсивность уменьшается с повышением КЧ. Такие сигналы характерны для антрацена и его производных [3, 6]. В ТМ со-

держатся и другие моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды, способные как поглощать [7], так и люминесцировать [6] в диапазоне длин волн 200–650 нм. Однако их сигналы в полученных спектрах люминесценции отсутствуют, поскольку коэффициенты экстинкции таких соединений примерно одинаковы [6], квантовый же выход люминесценции большинства таких углеводородов весьма мал по сравнению с антраценом [3, 6].

Деградация ТМ — сложный физико-химический процесс, включающий окисление, полимеризацию, циклизацию, ароматизацию и т. д., а также ассоциацию, образование мицелл и твердых частиц и частичное выпадение их в осадок. Для объяснения уменьшения интенсивности люминесценции вследствие старения ТМ можно предложить большое количество гипотез:

- тушение за счет вновь образовавшихся молекул;
- уменьшение концентрации антрацена из-за разрушения ароматических колец;
- повышение концентрации антрацена в результате увеличения доли ароматических углеводородов [3] (реабсорбция при высоких концентрациях);
- ассоциация молекул антрацена в пачечные надмолекуляр-



ные структуры, образованные кольцами молекул ароматических углеводородов [8, 9];

- образование соединений антрацена с кислородом.

Первые три варианта в данном случае неприемлемы. На рисунке, *б*, приведены нормированные спектры возбуждения двух образцов с максимальным и минимальным значением КЧ при регистрации на $\lambda = 427$ нм. Спектры остальных образцов не приведены, так как имеют точно такую же форму и расположены между приведенными спектрами. Очевидно, в ходе протекающих в ТМ процессов молекулы, способные поглощать излучение в указанном диапазоне, не образуются.

При деградации ТМ доля ароматических колец не уменьшается, а увеличивается. Это было неоднократно продемонстрировано ранее методами ^1H , ^{13}C ЯМР и ультрафиолетовой спектроскопии [7, 10, 11].

Поскольку повышение концентрации антрацена в результате

увеличения доли ароматических углеводородов наблюдается при частичном перекрытии спектров поглощения и излучения молекул люминофора, то в этом случае должна изменяться не столько интенсивность всего спектра, сколько его форма. Иными словами, амплитуда линии при длине волны 385 нм за счет перепоглощения должна уменьшаться относительно амплитуды линий при длинах волн 405 и 428 нм [3]. В эксперименте подобное не наблюдается.

Две последние гипотезы непосредственно связаны с процессами окисления. В процессе деградации ТМ образуются молекулы, относящиеся к классу смол, в частности, нафтеновые кислоты. Являясь поверхностно-активными веществами, они покрывают/обволакивают паечные надмолекулярные ассоциаты, формируя, таким образом, мицеллы размером 50–100 нм [10]. Такие процессы могут протекать как с изменением

отношения интенсивностей амплитуд линий в спектрах излучения, так и без этого. В ТМ процессы окисления протекают по радикальному механизму [1, 2], в результате чего возможно образование гидрокси- и алкоксизамещенных антраценов. Результатом процессов, указанных в двух последних гипотезах, будет тушение люминесценции [3], т. е. уменьшение ее интенсивности с увеличением КЧ, что и наблюдается в эксперименте (см. рисунок). Таким образом, анализ полученных данных подтвердил наличие в образцах ТМ соединений антрацена и его производных в небольших концентрациях.

Отметим, что интенсивность люминесценции линейно зависит от кислотного числа. Коэффициент корреляции амплитуды сигнала при $\lambda = 385$ нм с КЧ при линейном фитинге весьма высок: $-0,96$. Можно предложить новый метод контроля состояния ТМ с помощью люминесцентных методов анализа [4, 5].

Radiation spectra of fresh and aged (under model conditions) of transformer oil of the trademark GK in the 200–650 nm wavelength range at ambient temperature are recorded, interpreted, and compared. The presence of small concentrations of anthracene and its derivatives in the specimens is confirmed. A linear relationship between radiation intensity and acid number is established.

Key words: transformer oil, luminescence, anthracene.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson A. C. M.* Insulating Liquids: their Uses, Manufacture and Properties. — New York: Peter Peregrinus Ltd, 1980. — 221 p.
2. *Липштейн Р. А., Шахнович М. И.* Трансформаторное масло. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 296 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 3. Под ред. Калинин И. П., Мосичева В. М. — СПб.: Профессионал, 2007. — 692 с.
4. *Валиуллина Д. М., Козлов В. К.* — Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. — 2004. — № 9–10. — С. 144–147.
5. *Козлов В. К., Гарифуллин М. Ш., Гиниятуллин Р. А.* — Там же. — 2006. — № 11–12. — С. 80–83.
6. *Нурмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. — М.: Химия, 1971. — 216 с.
7. *Гафиятуллин Л. Г., Туранова О. А., Козлов В. К. и др.* — Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 109. — № 1. — С. 102–105.
8. *Dickie J. P., Yen T. F.* — Anal. Chem. — 1967. — V. 39. — N. 14. — P. 1847.
9. *Nasraoui N., Achard C., Rogalski M.* — Revue de L'institut Francais du Petrole. — 1998. — V. 53. — N 1. — P. 41.
10. *Шкаликов А. В., Юшкова Е. А., Гафиятуллин Л. Г. и др.* — Оптика и спектроскопия. — 2011. — Т. 110. — № 5. — С. 750–754.
11. *Туранова О. А., Шарипова А. Р., Суханов А. А. и др.* — Нефтехимия. — 2010. — Т. 50. — № 6. — С. 472–475.

Вниманию специалистов!

А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов

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

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

Казань: КГТУ, 2008. — 472 с.

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.