

Химия и технология топлив и масел

1 (605) '2018

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

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

Издатель —
Международный центр науки и технологий
«ТУМА ГРУПП»

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

Английская версия включена в ведущие
мировые реферативные базы данных

Главный редактор
А. И. Владимиров – к.т.н., проф.

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.

Редакционная коллегия
С. Н. Волгин – д.т.н., проф.
И. Б. Грудников – д.т.н., проф.
И. П. Карлин – д.х.н., проф.
В. Л. Лашхи – д.т.н., проф.
А. Лука – д.т.н., проф. (Польша)
А. М. Мазгаров – д.т.н., проф.
В. А. Рябов – Генеральный
директор Ассоциации
нефтепереработчиков России
Е. П. Серегин – д.т.н., проф.

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

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИИ

- Н. А. Пивоварова, А. С. Гражданцева, Г. В. Власова, В. М. Колосов.* 3
Влияние магнитного поля на результаты атмосферной перегонки
стабильного газового конденсата
- И. С. Хомяков, А. М. Горшков.* 7
Влияние УФ-активации модифицированных цеолитных катализаторов
на их физико-химические и каталитические свойства в процессе получения
высокооктановых компонентов бензинов
- А. П. Глотов, Н. С. Левшаков, М. И. Артемова,
Е. М. Смирнова, А. В. Вутолкина, С. В. Лысенко.* 12
Серопонижающие добавки на основе алюмосиликатов Al-SBA-15
и Al-SBA-16 к катализаторам крекинга

ХИММОТОЛОГИЯ

- В. В. Остриков, В. И. Вигдорович, В. В. Сафонов, А. П. Картошкин.* 17
Разработка технологического процесса и состава промывочного масла
для дизельных двигателей
- Пэн Дэсин.* 20
Влияние состава топливной смеси с добавками биотоплива
на эффективность эксплуатации двигателя внутреннего сгорания
и состав выхлопных газов

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Э. А. Александрова, Б. Л. Александров,
Ж. Т. Хадисова, Б. Е. Красавцев.* 25
Структурно-механические свойства парафиновых композиций
- И. Ш. С. Салих, И. И. Мухаматдинов,
Э. И. Гарифуллина, А. В. Вахин.* 29
Изучение фракционного состава асфальтенов
тяжелого углеводородного сырья
- Л. М. Эфендиева, В. М. Аббасов, Л. И. Алиева, Л. Г. Нуриев.* 33
Синтез и исследование этиленгликолевых эфиров синтетических
нефтяных кислот в качестве добавок к дизельному топливу
- Е. Б. Федорова, В. Б. Мельников,
В. А. Заворотный, Р. И. Мендгазиев.* 36
Особенности фазового равновесия смесей
углеводородов C₁-C₃ с азотом
- П. А. Гушин, С. В. Антонов, А. С. Мишин, И. В. Хамидуллина,
Ю. Ф. Гушина, В. Н. Хлебников.* 40
Физико-химические механизмы окисления легкой нефти при добыче
из высокотемпературных низкопроницаемых пластов
- Лю Гуйли, Гуо Шаопэн, Лю Чжичан.* 45
Исследование кинетики каталитического крекинга *n*-гептана
в присутствии среднепористого мелкокристаллического катализатора
на основе цеолита ZSM-5
- Ву Ся, Цзя Вэнлун, Ан Даогуан, Луо Цян.* 53
Новый подход к расчету растворимости воды в нефти
с содержанием асфальтеновой фракции

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

1 (605) '2018

Head Editor

A. I. Vladimirov – Cand. Eng. Sci., prof.

Associate Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

I. P. Karlin – Dr. Chem. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

V. A. Ryabov – Director General of the Oil Refiners and Petrochemists Association

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Publisher— ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

С. О. Бороздин,

А. Д. Остудин

Адрес редакции:

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

Телефон/факс: (499) 507-80-45

e-mail: htm@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»

E-mail: String_25@mail.ru

Contents

TECHNOLOGIES

*N. A. Pivovarova, A. S. Grazhdantseva,
G. V. Vlasova, and V. M. Kolosov.* 3

Effect of Magnetic Field on Atmospheric Distillation of Stable Gas Condensate

I. S. Khomiyakov and A. M. Gorshkov. 7

Influence of UV Activation of Modified Zeolite Catalysts
on Their Physicochemical and Catalytic Properties in the Process
of Getting High-Octane Gasoline Components

*A. P. Glotov, N. S. Levshakov, M. I. Artemova, E. M. Smirnova,
A. V. Vutolkina, and S. V. Lysenko.* 12

Sulfur Reducing Additives Based on Al-SBA-15 and Al-Sba-16 Aluminosilicates
to Cracking Catalysts

CHEMMOTOLOGY

V. V. Ostrikov, V. I. Vigdorovich, V. V. Safonov, and A. P. Kartoshkin. 17

Development of a Technological Process and Composition
of Flushing Oil for Diesel Engines

De-Xing Peng. 20

Effect of Biofuels on Internal Combustion
Engine Performance and Exhaust Emissions

RESEARCH

*E. A. Aleksandrova, B. L. Aleksandrov,
Zh. T. Khadisova, and B. E. Krasavtsev.* 25

Structural and Mechanical Properties of Paraffin Wax Composites

*I. Sh. S. Salih, I. I. Mukhamatdinov,
E. I. Garifullina, and A. V. Vakhin.* 29

Study of Fractional Composition of Asphaltenes
in Hydrocarbon Material

L. M. Efendieva, V. M. Abbasov, L. I. Alieva, and L.G. Nuriev. 33

Synthesis and Study of Ethylene Glycol Esters of Synthetic Petroleum Acids
as Diesel Fuel Additives

*E. B. Fedorova, V. B. Mel'nikov,
V. A. Zavorotnyi, R. I. Mendgaziev.* 36

Distinctive Features of Phase Equilibrium
of C₁-C₃ Hydrocarbon and Nitrogen Mixtures

*P. A. Gushchin, S. V. Antonov, A. S. Mishin, I. V. Khamidullina,
Yu. F. Gushchina, and V. N. Khlebnikov.* 40

Physicochemical Mechanisms of Light Oil Oxidation during Extraction
from High-Temperature Low-Permeability Oil Reservoirs

Guili Liu, Shaopeng Guo, Zhichang Liu. 45

Kinetic Study of Catalytic Cracking of N-Heptane on a ZSM-5
Based Mesoporous Catalyst with Small Crystal Size

Xia Wu, Wenlong Jia, Daoguang Yang, and Qiang Luo. 53

New Approaches to Calculation of Water Solubility
in Oil Containing Asphaltenes

Н. А. Пивоварова, А. С. Гражданцева, Г. В. Власова, В. М. Колосов

Астраханский государственный технический университет,

E-mail: nadpivov@live.ru

Влияние магнитного поля на результаты атмосферной перегонки стабильного газового конденсата

Рассмотрены варианты предварительной подготовки стабильного газового конденсата с целью увеличения выхода светлых фракций и улучшения качества продукции на установках первичной переработки. Изучено влияние предварительного воздействия постоянного магнитного поля в динамическом режиме и фильтрации через фильтр с титановыми волокнами на дисперсную структуру сырья, выход и качество продуктов при атмосферной перегонке стабильного газового конденсата. Показано, что воздействием магнитного поля выход светлых фракций возрастает на 4–13% мас. в зависимости от магнитной индукции, а с последующей фильтрацией — на 7–16% мас. При этом октановое число бензиновой фракции поднимается на 4–10 пунктов, а коксуемость остатка уменьшается в 1,1–1,7 раза в зависимости от варианта предварительной обработки газоконденсата. После воздействия магнитным полем повышается дисперсность системы, что положительно сказывается на выходе и качестве продуктов атмосферной перегонки.

Ключевые слова: стабильный газовый конденсат, постоянное магнитное поле, выход светлых фракций, атмосферная перегонка, качество продукции, дисперсная система, механические примеси, средний размер частиц, коксуемость, октановое число.

N. A. Pivovarova, A. S. Grazhdantseva, G. V. Vlasova, and V. M. Kolosov.

Effect of Magnetic Field on Atmospheric Distillation of Stable Gas Condensate

Variants of preliminary preparation of stable gas condensate are studied to increase light fractions yield and improve products quality in primary processing plants. The effect of preliminary impact of a steady magnetic field in dynamic mode and filtration through a filter with titanium fibres on the disperse structure of the feedstock and the yield and quality of the products obtained by atmospheric distillation of stable gas condensate is investigated. It is shown that the yield of light fractions can be increased by 4-13 wt. % by the impact of a magnetic field, depending on the magnetic induction, and by 7-16% by subsequent filtration. In this regard, the octane rating of the gasoline cut increases 4-10 points and coking of the residue decreases 1.1-1.7 folds, depending on the preliminary gas condensate processing variant. The dispersity of the system increases upon impact of the magnetic field, which produces a salubrious effect on the yield and quality of the atmospheric distillation products.

Key words: *stable gas condensate, steady magnetic field, yield of light fractions, atmospheric distillation, products quality, disperse system, mechanical impurities, average particle size, coking, octane rating.*

И. С. Хомяков, А. М. Гориков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: Khomyakov_i.s@mail.ru

Влияние УФ-активации модифицированных цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе получения высокооктановых компонентов бензинов

Исследовано влияние УФ-облучения XeCl-эксцил лампы на физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа MFI, модифицированных гетерополисиоидными вольфрам- и молибденовисмутатами кобальта, в процессе получения высокооктановых компонентов моторных топлив. Показано, что использование в качестве модифицирующей добавки 1% мас. гетерополисиоидного вольфрамвисмутата кобальта и активация УФ-облучением в течении 24 мин позволяют увеличить концентрацию кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом на 76%, выход аренов на 4–13% мас. и октановое число продуктов на 2–3 пункта. Установлено, что УФ-облучение модифицированных цеолитов приводит к увеличению концентрации кислотных центров и уменьшению адсорбционной емкости и удельной поверхности.

Ключевые слова: УФ-облучение, гетерополисиоиды, цеолит типа MFI, ароматические углеводороды, прямогонный бензин, высокооктановые компоненты.

I. S. Khomiyakov and A. M. Gorshkov.

Influence of UV Activation of Modified Zeolite Catalysts
on Their Physicochemical and Catalytic Properties in the Process
of Getting High-Octane Gasoline Components

The influence of XeCl-excimer UV radiation on the physicochemical and catalytic properties of MFI-type high-silica zeolites modified by cobalt tungsten-bismuthate and cobalt molybdenum-bismuthate heteropolycompounds in the process of getting high-octane motor fuel components is studied. It is shown that addition of 1 wt. % of cobalt tungsten-bismuthate heteropolycompound and activation by UV radiation for 24 min increase concentration of acid centers by 76%, arenes yield by 4-13 wt. %, and octane rating of the products by 2-3 points in comparison with the original zeolite. It is established that UV radiation of modified zeolites leads to an increase in acid center concentration and to a decrease in adsorption capacity and specific surface area.

Key words: UV radiation, heteropolycompounds, MFI-type zeolite, aromatic hydrocarbons, arenes, straight-run gasolines, high-octane components.

A. П. Глотов¹, Н. С. Левшаков¹, М. И. Артемова¹, Е. М. Смирнова¹, А. В. Вутолкина², С. В. Лысенко²

¹РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

E-mail: glotov.a@gubkin.ru

**Серопонижающие добавки на основе алюмосиликатов Al-SBA-15 и Al-SBA-16
к катализаторам крекинга**

Синтезированы серопонижающие добавки к катализаторам крекинга на основе мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и Al-SBA-16. Материалы исследованы методами: ИК-Фурье спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, термопрограммированной десорбцией аммиака. Проведены каталитические эксперименты с использованием промышленного цеолитсодержащего равновесного катализатора крекинга и добавки в количестве 10% от массы катализатора. Показано, что полученные материалы проявляют активность в

обессеривании жидких продуктов каталитического крекинга. Использование добавки состава 3% La-Al-SBA-15/Al₂O₃ (50:50) приводит к снижению количества серы в жидких продуктах крекинга на 36% по сравнению с этим же показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки.

Ключевые слова: серопонижающие добавки, каталитический крекинг, мезопористые оксиды кремния, вакуумный газойль.

A. P. Glotov, N. S. Levshakov, M. I. Artemova, E. M. Smirnova, A. V. Vutolkina, and S. V. Lysenko.

Sulfur Reducing Additives Based on Al-SBA-15 and Al-Sba-16 Alumosilicates

to Cracking Catalysts

Sulfur reducing additives based on mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 and Al-SBA-16 to fluid catalytic cracking (FCC) catalysts were synthesized and characterized by IR-Fourier spectroscopic, TEM, BET, and NH₃-TPD techniques. All additives in the amount of 10 wt. % of the commercial FCC catalyst were tested on a laboratory MAT (microactivity test) cracking unit. It was found that all the additives are highly active in reducing sulfur in liquid catalytic cracking products. Use of 3% La-Al-SBA-15/Al₂O₃ (50/50) additives to the catalyst lead to sulfur content reduction in liquid cracking products by 36% compared with a commercial catalyst with no additive.

Key words: *sulfur reducing additives, catalytic cracking, mesoporous silicon oxides, vacuum gas oil.*

В. В. Остриков¹, В. И. Вигдорович^{1,4}, В. В. Сафонов², А. П. Картошкин³

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов,

²Саратовский государственный аграрный университет им. Н. И. Вавилова,

³Санкт-Петербургский государственный аграрный университет,

⁴Тамбовский государственный технический университет,

E-mail: viitinlab8@bk.ru

Разработка технологического процесса и состава промывочного масла для дизельных двигателей

Рассмотрена возможность использования моторных масел, работающих в двигателях, в качестве основы промывочных продуктов. Предложен технологический процесс очистки работающего загрязненного моторного масла без его слива из картера двигателя с последующим добавлением в него агентов, способствующих удалению отложений с деталей цилиндрико-поршневой группы. Установлено, что использование в качестве агентов моноэтаноламина и изопропанола позволяет укрупнить частицы смол и асфальтенов до размеров легко удаляемых встроенными в систему смазки двигателя средствами очистки. Определено, что последующее добавление в очищенное, работавшее в двигателе моторное масло диметилсульфоксида в смеси с уайт спиритом позволяет очистить детали двигателя от смол, нагаров, повысить компрессию и снизить расход топлива.

Ключевые слова: промывочное масло, состав, работавшее масло, очистка, моноэтаноламин, изопропанол, диметилсульфоксид, компрессия, расход топлива.

V. V. Ostrikov, V. I. Vigdorovich, V. V. Safonov, and A. P. Kartoshkin.

Development of a Technological Process and Composition of Flushing Oil for Diesel Engines

The feasibility of use of motor oils in engines as the base of flushing products is explored. A technological process is proposed for cleaning working fouled motor oil without draining it out from the engine crankcase and subsequent addition to it of agents that facilitate removal of deposits from the cylinder-piston group parts. It is shown that resin and asphaltene particles can be enlarged by using monoethanolamine and isopropanol as agents to sizes that are easily removable by cleaning agents integrated into the engine lubrication system. It is determined that subsequent addition of dimethyl sulfoxide blended with white spirit to cleaned motor oil used in the engine makes it possible to remove resins and tars from engine parts, raise compression, and reduce fuel consumption.

Key words: *flushing oil, composition, used oil, cleaning, monoethanolamine, isopropanol, dimethyl sulfoxide, compression, fuel consumption.*

Пэн Дэсин

Department of Vehicle Engineering, Army Academy, Taiwan,

E-mail: sugarest.tw@yahoo.com.tw

Влияние состава топливной смеси с добавками биотоплива на эффективность эксплуатации двигателя внутреннего сгорания и состав выхлопных газов

В данной работе исследована эффективность использования топливных смесей с добавками биотоплива (метанола, бутанола и этанола) для дизельного двигателя с турбонаддувом, в сравнении с очищенным дизельным топливом с ультранизким содержанием серы. Исследованы характеристики двигателя и состав выхлопных газов. Содержание дымовых газов в выхлопе при использовании топлива, содержащего 2% мас. метанола, бутанола или этанола, снижалось на 4,15, 5,8 и 8,89%, соответственно, по сравнению с очищенным дизельным топливом, что объясняется отсутствием в составе биотоплива серы и серной кислоты.

Ключевые слова: дизельный двигатель, биотопливо, метанол.

De-Xing Peng.

Effect of Biofuels (Methanol, Ethanol, And Butanol) on Internal Combustion Engine Performance and Exhaust Emissions

Biofuels, derived from renewable biological resources, are universally recognized as viable alternatives to fossil fuels for powering automotive internal combustion engines. In this study, fuels blended with biofuels (methanol, butanol or ethanol) and pure ultra-low-sulfur oils were used in a turbocharged diesel engine to test its performance and exhaust emission compositions. It was found that addition of 2 wt. % of methanol, butanol or ethanol to fuel blends reduced exhaust emissions on average by 4.15, 5.8, and 8.89%, respectively, when compared with ultra-low-sulfur fuels. The reason for the reduced emission is absence of sulfur and sulfuric acid in the biofuel blends.

Key words: *diesel engine, biofuel, methanol, ethanol, butanol, low-sulfur oil.*

Э. А. Александрова¹, Б. Л. Александров¹, Ж. Т. Хадисова², Б. Е. Красавцев³

¹Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина,

²Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М. Д. Миллионщикова,

³ООО «Южный полюс», г. Кропоткин,

E-mail: bor11111@list.ru

Структурно-механические свойства парафиновых композиций

Исследованы деформационно-прочностные (прочность и пластичность) и dilatометрические (контракция или объемная усадка) свойства бинарных композиций твердого пищевого парафина П-1 с церезинами Ц-65, Ц-80, Ц-85, восками и мягкими парафинами. Построены диаграммы состояния свойство — состав. Установлены функциональные зависимости этих свойств от содержания модифицирующего компонента в композициях с парафином П-1.

Ключевые слова: нефтяной парафин, церезин, воск, композиционные смеси, состав, прочность, пластичность, объемная усадка.

E. A. Aleksandrova, B. L. Aleksandrov,

Zh. T. Khadisova, and B. E. Krasavtsev.

Structural and Mechanical Properties of Paraffin Wax Composites

The deformation-strength (strength and plasticity) and dilatometric (contraction or volume shrinkage) properties of binary composites of solid edible paraffin wax P-1 with ceresins C-65, C-80, and C-85, waxes, and soft paraffin waxes are studied. Diagrams of property–composition state are constructed. The functional dependencies of these properties on the content of modifying components in the composites with paraffin wax P-1 are established.

Key words: *petroleum paraffin/wax, ceresin, wax, composite blends, composition, strength, plasticity, volume shrinkage.*

И. Ш. С. Салих, И. И. Мухаматдинов, Э. И. Гарифуллина, А. В. Вахин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: mc-gross@mail.ru

Изучение фракционного состава асфальтенов тяжелого углеводородного сырья

Исследованы фракции асфальтенов, выделенные из образцов высоковязких нефтей Ашальчинского месторождения (Татарстан), месторождения Бока де Харуко (Республика Куба), месторождения Тахэ (КНР), а также образца окисленного дорожного битума марки БНД 50/70 производства ОАО «ТАИФ-НК». Получены пять фракций асфальтенов данных нефтей и нефтепродуктов методом ступенчатой экстракции растворителями различного состава и растворяющей силы. Установлены вариации фракционного состава асфальтенов для нефтей различной природы и продукта, подвергнутого заводской переработке. Определены спектральные коэффициенты по данным ИК-спектроскопии отдельных фракций, характеризующих структурно-групповой состав объектов исследования.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы, сложная структурная единица, высоковязкая нефть, дорожный битум, фракционирование, ИК-спектроскопия.

I. Sh. S. Salih, I. I. Mukhamatdinov, E. I. Garifullina, and A. V. Vakhin.

Study of Fractional Composition of Asphaltenes in Hydrocarbon Material

Asphaltene fractions extracted from samples of high-viscosity Ashal'cha (Tatarstan), Boka de Haruko (Cuba), and Tahe (China) deposits and a sample of oxidized road asphalt of the trademark BND 50/70 produced by OAO TAIF-HK (OJSC Tatar-American Investments and Finances, Nizhnekamsk) were studied. Five asphaltene fractions of these crude oils and oil products were obtained by step-by-step extraction with solvents of various compositions and dissolving powers. The fractional composition of asphaltenes from oil of diverse nature and a product submitted to refinery processing were found to vary. Spectral coefficients were determined from the IR spectroscopic data for individual fractions characterizing the structural-group composition of the studied objects.

Key words: *crude oil disperse systems, complex structural unit, heavy crude oil, road asphalt, fractionation, IR spectroscopy.*

Л. М. Эфендиева, В. М. Аббасов, Л. И. Алиева, Л. Г. Нуриев

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

E-mail: efendiyevalm7@gmail.com

**Синтез и исследование этиленгликолевых эфиров синтетических нефтяных кислот
в качестве добавок к дизельному топливу**

С использованием синтетических нефтяных кислот и этиленгликоля синтезированы сложные эфиры. Этерификация проведена в реакторах различного типа в присутствии промышленного катализатора Цеокар-600. Исследованы физико-химические свойства синтезированных эфиров и компаундов на основе дизельной фракции с содержанием 5 и 10%. Показана возможность использования полученных эфиров в качестве добавок к дизельным топливам с целью улучшения их эксплуатационных характеристик

Ключевые слова: *дизельное топливо, жидкофазное окисление, синтетические нефтяные кислоты, этиленгликоль, Цеокар-600.*

L. M. Efendieva, V. M. Abbasov, L. I. Alieva, and L.G. Nuriev.

Synthesis and Study of Ethylene Glycol Esters of Synthetic Petroleum Acids

as Diesel Fuel Additives

Esters were synthesized using synthetic petroleum acids and ethylene glycol. The esterification was carried out in various types of reactor in the presence of commercial Zeokar-600 catalyst. The physicochemical properties of the synthesized esters and of compounds based on 5 and 10% of diesel fraction were studied. It is shown that the obtained esters can be used as additives to diesel fuels to improve their performance properties.

Key words: *diesel fuel, liquid-phase oxidation, synthetic petroleum acids, ethylene glycol, Zeokar-600 catalyst.*

Е. Б. Федорова, В. Б. Мельников, В. А. Заворотный, Р. И. Мендгазиев

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

E-mail: fedorova.e@gubkin.ru

Особенности фазового равновесия смесей углеводородов C₁–C₃ с азотом

В статье рассмотрены вопросы фазового равновесия бинарных смесей метана, этана и пропана с азотом. Показано, что смеси углеводородов с азотом, в зависимости от соотношения компонентов и термобарических параметров, могут проявлять себя как смеси взаимно растворимых компонентов, так и смеси частично растворимых компонентов. Расчетным путем определены области существования трехфазных систем жидкость (1) – жидкость (2) — газ. Полученные результаты имеют важное значение при проектировании и модернизации технологических процессов производства сжиженного природного газа.

Ключевые слова: сжиженный природный газ, фазовое равновесие.

E. B. Fedorova, V. B. Mel'nikov, V. A. Zavorotniy, R. I. Mendgaziev

Distinctive Features of Phase Equilibrium of C₁–C₃ Hydrocarbon and Nitrogen Mixtures

This article dwells on the issues of phase equilibrium of binary mixtures of methane, ethane, or propane with nitrogen. It is shown that mixtures of the hydrocarbons with nitrogen may occur, depending on the ratio of the components and the thermobaric parameters, as both mixtures of mutually soluble components and mixtures of partially soluble components. The areas of existence of liquid–liquid–gas three-phase systems are determined by calculation. The obtained results are of great importance in LNG process designing and modernization.

Key words: liquefied natural gas, phase equilibrium.

П. А. Гущин^{1,2}, С. В. Антонов², А. С. Мишин², И. В. Хамидуллина³, Ю. Ф. Гущина^{1,2}, В. Н. Хлебников²

¹НП «Технопарк Губкинского университета»,

²РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

³Уфимский государственный авиационный технический университет,

E-mail: guschin.p@mail.ru

Физико-химические механизмы окисления легкой нефти при добыче из высокотемпературных низкопроницаемых пластов

Для разработки запасов нефти низкопроницаемых месторождений Тюменской свиты (верхняя юра) предложено использовать сочетание многостадийного гидроразрыва пласта и закачки воздуха высокого давления. При внутрипластовой трансформации воздуха за счет окисления нефти образуется эффективный инертный газовый агент. Изучен механизм автоокисления нефти и обнаружена слабая зависимость скорости окисления от свойств нефти.

Ключевые слова: автоокисление нефти, низкопроницаемый пласт, Тюменская свита, метод закачки воздуха высокого давления, смешивающееся вытеснение нефти газом.

P. A. Gushchin, S. V. Antonov, A. S. Mishin, I. V. Khamidullina, Yu. F. Gushchina, and V. N. Khlebnikov.

Physicochemical Mechanisms of Light Oil Oxidation during Extraction from High-Temperature Low-Permeability Oil Reservoirs

Use of a combination of multistage hydrofracking and high-pressure air injection is proposed for developing low-permeability oil deposits of the Tyumen Suite (Upper Jurassic). An effective inert gaseous agent is formed during

intrastratal transformation of the air due to oxidation of the oil. The mechanism of autooxidation of oil was studied and a weak dependence of oxidation rate on oil properties was observed.

Key words: *autooxidation, low-permeability reservoir, Tyumen suite, high-pressure air injection technique, mixing displacement of oil by gas.*

Лю Гуйли, Гуо Шаопэн, Лю Чжичан

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum

E-mail: liuguili.happy@163.com

Исследование кинетики каталитического крекинга *n*-гептана в присутствии среднепористого мелкокристаллического катализатора на основе цеолита ZSM-5

*Целью работы является исследование механизма крекинга *n*-гептана в присутствии среднепористого мелкокристаллического катализатора на базе цеолита ZSM-5 и разработка кинетической модели механизма термической и каталитической реакций. Катализатор на базе цеолита ZSM-5 обладает высокой каталитической активностью для реакции каталитического крекинга *n*-гептана, стабильностью и временем жизни. Построение кинетической модели включает в себя 12 химических веществ и 11 реакций. Предсказанные на основе модели значения параметров находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, при этом средняя относительная погрешность по основным продуктам не превышала 10%. Модель показала хорошее соответствие рассчитанных значений выхода конечного продукта с данными эксперимента для каталитического крекинга *n*-гептана.*

Основные термины: *среднепористый катализатор, каталитический крекинг, кинетическая модель, *n*-гептан, этилен, пропилен.*

Guili Liu, Shaopeng Guo, Zhichang Liu.

Kinetic Study of Catalytic Cracking of *N*-Heptane on a ZSM-5

Based Mesoporous Catalyst with Small Crystal Size

*The cracking performance of *n*-heptane on a ZSM-5 based mesoporous catalyst with small crystal size was investigated for the first time and a novel kinetic model was constructed taking account of both the thermal and catalytic reaction mechanisms. The ZSM-5 based mesoporous catalyst with small crystal size had stable activity, a long lifetime, and high catalytic activity for *n*-heptane catalytic cracking. The kinetic model included 12 substances and 11 reactions. The experimental data were obtained at reaction temperatures of 600, 620, 640 and 660°C, and the reaction rate constants were estimated by genetic algorithm regression analysis. The pre-exponential factors and apparent activation energies were subsequently calculated using Arrhenius formula. The predicted values of the model were in good agreement with the experimental data, and the average relative errors for the main products were below 10%. The determination coefficients of ethene and propene were close to 1. Model validation indicated that the model is effective particularly for predicting the product yields of *n*-heptane catalytic cracking.*

Key words: *mesoporous catalyst, catalytic cracking, kinetic modeling, *n*-heptane, ethene, propene.*

Ву Ся¹, Цзя Вэнлун^{1,2}, Ан Даогуан³, Луо Цян¹

¹School of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, China,

²CNPC Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation, Southwest Petroleum University, China,

³China National Petroleum Corporation Southwest Pipeline Co., Ltd., China,

E-mail: xiawu-swpu@hotmail.com

Новый подход к расчету растворимости воды в нефти с содержанием асфальтеновой фракции

Степень растворения воды в смеси нефть — вода влияет на параметры течения смеси в резервуарах и трубопроводах. Для расчета растворимости воды в нефти с содержанием асфальтеновой фракции при различных значениях температуры и давления был применен метод многостадийного импульсного испарения. Для моделирования образования водородных связей между молекулами воды и полярными молекулами асфальтенов использовали уравнение состояния третьего порядка. Экспериментальные данные растворимости воды для четырех образцов нефти подтвердили точность предложенной методики. Результаты показали, что среднее абсолютное отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями молярной доли воды в нефти в диапазоне температур 452–557 К не превышает 0,04673. Кроме того, данный метод позволяет объяснить постепенный переход воды из растворенного состояния при высоких температурах в состояние эмульсии при более низких.

Основы термины: асфальтены, нефть, растворимость воды, уравнение состояния, моделирование.

Xia Wu, Wenlong Jia, Daoguang Yang, and Qiang Luo.

New Approaches to Calculation of Water Solubility in Oil Containing Asphaltenes

The degree of water dissolution in oil affects the flow behavior of oil/water mixtures in reservoirs and pipes. We used the multiphase flash algorithm to calculate water solubility in oil containing asphaltenes at various temperatures and pressures. In general, the cubic-plus-association equation of state (CPA EOS) is used to model hydrogen bonding interaction between water and polar asphaltene molecules. Experimental water solubilities in four oils were used to validate the proposed method. The results demonstrated that the average absolute deviation between experimental and calculated water mole fractions in oil is less than 0.04673 in the 452-557 K temperature range. Also, this method helps explain the smooth transition from solubilized water at high temperatures to emulsified water in oil at low temperatures.

Key words: asphaltene, oil, water solubility, equation of state, prediction, modeling.