

Химия и технология топлив и масел

4(608)'2018

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

Издатель —
Международный центр науки и технологий
«ТУМА ГРУПП»

Издается 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. Лукса – 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.

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

ТЕХНОЛОГИИ

*Н. Г. Евдокимова, Н. Н. Лунева, Н. А. Егорова,
А. В. Иванова, А. Р. Махмутова.* 3
Регулирование свойств нефтяных битумов
методом двухстадийного окисления

Ф. В. Юсубов, Ч. Ш. Ибрагимов. 7
Идентификация параметров адсорбционного разделения газовых смесей
в динамических условиях

Б. П. Туманян, П. Ю. Щербаков, М. А. Власова. 10
Влияние растительных масел на процесс коксования гудрона

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*К. В. Стрижнев, В. А. Цыганков, Л. А. Магадова,
А. М. Кунакова, А. А. Гоголев.* 13
Твердый сшиватель водных полисахаридных гелей

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*Н. А. Руднев, Е. Ф. Трапезникова, С. Р. Хафизова,
Т. В. Смольникова, Ю. А. Хамзин, Р. Р. Шириязданов.* 16
Разработка кинетической модели процесса алкилирования
изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах

Н. А. Закарина, Н. А. Шадин, Л. Д. Волкова, О. К. Ким. 20
Особенности крекинга утяжеленного вакуумного газойля
на модифицированных НУ-цеолитных катализаторах

ИССЛЕДОВАНИЯ

*И. М. Зайдуллин, А. Г. Сафиулина, С. И. Хуснутдинов, С. М. Петров,
И. Ш. Хуснутдинов, А. А. Алексеева, Н. Ю. Башкирцева.* 25
Характеристика остатков перегонки жидких продуктов пиролиза

*Л. М. Мирзоева, М. Д. Ибрагимова, В. А. Нагиев,
С. Г. Юнусов, Н. К. Андрущенко, Г. Д. Гусейнов.* 28
Применение ионных жидкостей для обессеривания бензиновых фракций

Лю Сяоянь, Цуй Сяолинь, Ван Чжихуа, Лю Ан. 32
Влияние скорости нагрева на скрытую теплоту плавления
кристаллов парафинов в сырой нефти

*Г. П. Каюкова, А. Н. Михайлова, И. П. Косачев,
С. А. Ситнов, О. С. Сотников, Н. А. Назимов.* 36
Особенности генерации углеводородов в процессах преобразования
органического вещества доманиковой породы в различных средах
гидротермальной системы

*П. А. Гуцин, А. Н. Черемисин, Н. Г. Главнов,
П. М. Зобов, Н. А. Сваровская, В. Н. Хлебников.* 42
Закономерности массообмена между легкой нефтью и нефтяным газом
при вовлечении в разработку низкопроницаемых коллекторов

Ван Цзянь, Кан Бо, Чжан Лехой, Чжао Улун, Ван Даныльинь. 48
Экспериментальное исследование реологических
характеристик пенистой нефти

Луо Хаожан, Хуан Сюжи, Ин Чен, Тао Чженву. 53
Экспериментальное исследование песчаников низкой проницаемости
методом однонаправленной ртутной порометрии

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4₍₆₀₈₎'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 в ООО ИПФ «СТРИНГ»
424006, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 95

Contents

TECHNOLOGIES

*N. G. Evdokimova, N. N. Luneva, N. A. Egorova,
A. V. Ivanova, and A. R. Makhmutova.* 3
Regulation of Oil Bitumens Properties by Two-Stage Oxidation Method

F. V. Yusubov, Ch. Sh. Ibragimov. 7
Identification of Adsorption Parameters under Dynamic Conditions
during Separation of Gas Mixtures

B. P. Tumanyan, P. Yu. Shcherbakov, M. A. Vlasova. 10
Coking of Tar in the Presence of Vegetable Oils

COLLOID CHEMISTRY

*K. V. Strizhnev, V. A. Tsygankov, L. A. Magadova,
A. M. Kunakova, A. A. Gogolev.* 13
Dry Crosslinker of Water-Based Polysaccharide Gels

KINETICS AND CATALYSIS

*N. A. Rudnev, E. F. Trapeznikova, S. R. Khafizova,
T. V. Smol'nikova, Yu. A. Khamzin, R. R. Shiriyazdanov.* 16
Creation of the Kinetic Model of Alkylation of Isobutane
with Olefins on Zeolite-containing Catalysts

N. A. Zakarina, N. A. Shadin, L. D. Volkova, O. K. Kim. 20
Features of Cracking of a Heavyweight Vacuum Gasoil
on a Modified HY Zeolite Catalyst

RESEARCH

*A. G. Safiulina, I. M. Zaidullin, S. I. Khusnutdinov, S. M. Petrov,
I. Sh. Khusnutdinov, A. A. Alekseeva, N. Yu. Bashkirtseva.* 25
Characterization of Heavy Ends of Distillation of Liquid Pyrolysis Products

*L. M. Mirzoyeva, M. D. Ibragimova, V. A. Nagiyev, S. G. Yunusov,
N. K. Andryushenko, G. D. Guseynov.* 28
Application of Ionic Liquids for Desulfurization of Petrol Fuels

Xiaoyan Liu, Xiaolin Cui, Zhihua Wang and Yang Liu. 32
Effect of Heating Rate on Melting Latent Heat of Waxy Crystals in Crude Oil

*G. P. Kayukova, A. N. Mikhailova, I. P. Kosachev,
S. A. Sitnov, O. S. Sotnikov, N. A. Nazimov.* 36
Features of the Generation of Hydrocarbons in the Processes
of Transformation of Organic Matter of the Rock in Various Environments
of the Hydrothermal System

*P. A. Gushchin, A. N. Cheremisin, N. G. Glavnov,
P. M. Zobov, N. A. Svarovskaya, V. N. Khlebnikov.* 42
Experimental Researches of Mass Exchange Influence
between Light Oil and Associated Gas for the Development
of Low-permeability Reservoirs

Jian Wang, Bo Kang, Liehui Zhang, Yulong Zhao, Danlin Wang. 48
Experimental Investigation of Rheological Properties of Foamy Oil

Luo Hao-ran, Huang Xu-ri, Yin cheng, Tao Zheng-wu. 53
Study on the Low-permeability Sandstone
One-side Mercury Injection Experiment

Н. Г. Евдокимова, Н. Н. Лунева, Н. А. Егорова, А. В. Иванова, А. Р. Махмутова

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате,

E-mail: ruskih1.r@yandex.ru

Регулирование свойств нефтяных битумов методом двухстадийного окисления

Предложено проводить процесс окисления парафинистого гудрона в две стадии при различных температурах с целью регулирования физико-химических свойств окисленных битумов. Показано, что температура окисления является одним из определяющих факторов при формировании группового углеводородного состава окисленного битума для получения продукта в соответствии с требованиями государственных стандартов. Установлена возможность улучшения показателя адгезии, термоокислительных свойств и когезионной прочности битумов подбором температур окисления на первой и второй стадиях процесса. Установлена зависимость между показателем адгезии и максимальным усилием при растяжении для предварительной оценки адгезионных свойств окисленных битумов, полученных двухстадийным окислением из исследованного сырья.

Ключевые слова: битум, гудрон, двухстадийное окисление, температура окисления, адгезия, когезия, максимальное усилие при растяжении.

N. G. Evdokimova, N. N. Luneva, N. A. Egorova, A. V. Ivanova, and A. R. Makhmutova.

Ufa State Petroleum Technical University, Branch of the University in Salavat

Regulation of Oil Bitumens Properties by Two-Stage Oxidation Method

It is offered to carry out the oxidation process of paraffinic tar by two stages at various temperatures for the regulation of oxidized bitumens physical and chemical properties of the. It is shown that the oxidation temperature is one of the defining factors in forming of group hydrocarbonic composition of the oxidized bitumen for receiving the product in accordance with requirements of state standards. The possibility of adhesion indicator improvement, thermooxidizing properties and the cohesive durability of bitumens by selection of oxidation temperatures at the first and second stages of process is established. The dependence between the adhesion indicator and the maximum effort at stretching for the preliminary estimate of adhesive properties of the oxidized bitumens received by two-stage oxidation from the studied raw materials is established.

Key words: bitumen, tar, two-stage oxidation, oxidation temperature, adhesion, cohesion, the maximum effort at stretching.

Ф. В. Юсубов, Ч. Ш. Ибрагимов

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,

E-mail: yusfax@mail.ru

Идентификация параметров адсорбционного разделения газовых смесей в динамических условиях

Рассмотрена идентификация параметров динамики адсорбционного разделения газовой смеси CH_4 , CO , CO_2 , N_2 в неподвижном слое природного клиноптилолита месторождения «Ай-Даг» (Азербайджан). Определены закономерности влияния концентрации адсорбтива на эффективный коэффициент диффузии и общий коэффициент массообмена. Также изучено изменение активности клиноптилолита от времени

в процессе адсорбции углекислого газа. Предложена система уравнений, описывающая изменение эффективного коэффициента диффузии и коэффициента массообмена в зависимости от времени, которые можно использовать для оптимального проектирования промышленных адсорберов в условиях нестационарности протекания процесса.

Ключевые слова: адсорбция, клиноптилолит, эффективный коэффициент диффузии, общий коэффициент массообмена, нестационарный процесс.

F. V. Yusubov, Ch. Sh. Ibragimov.

Azerbaijan State Oil and Industry University

Identification of Adsorption Parameters under Dynamic Conditions during Separation of Gas Mixtures

The identification of the parameters of the dynamics of the adsorption separation of the gas mixture CH_4 , CO , CO_2 , N_2 in the fixed layer of natural clinoptilolite of the Ay-Dag deposit (Azerbaijan) is considered. The regularities of the influence of the adsorption concentration on the effective diffusion coefficient and the overall mass transfer coefficient are determined. The change in the activity of clinoptilolite from time in the course of adsorption of CO_2 has also been studied. A system of equations is proposed that describes the change in the effective diffusion coefficient and the mass-transfer coefficient as a function of time, which can be used for the optimal design of industrial adsorbers under nonstationary flow conditions.

Key words: *adsorption, clinoptilolite, effective diffusion coefficient, total mass transfer coefficient, nonstationarity process.*

Б. П. Туманян, П. Ю. Щербаков, М. А. Власова

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

E-mail: bortum@mail.ru

Влияние растительных масел на процесс коксования гудрона

Изучен процесс коксования гудрона в присутствии растительных масел. Показано, что использование растительных масел в качестве добавки к гудрону в процессе коксования не оказывает существенного влияния на суммарный выход вакуумных дистиллятов при разгонке жидких продуктов процесса коксования, однако позволяет изменять количественное соотношение полученных дистиллятов.

Ключевые слова: переработка нефтяных остатков, коксование гудрона, растительные масла, альтернативные сырьевые ресурсы нефтепереработки.

B. P. Tumanyan, P. Yu. Shcherbakov, M. A. Vlasova.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Coking of Tar in the Presence of Vegetable Oils

The process of coking tar in the presence of vegetable oils was studied. It is shown that the use of vegetable oils as an additive to tar in the coking process has no significant effect on the total yield of vacuum distillates during the distillation of liquid products of the coking process, but allows a change in the quantitative ratio of the distillates obtained.

Key words: *processing of oil residues, tar coking, vegetable oils, alternative raw materials for oil refining.*

К. В. Стрижнев, В. А. Цыганков, Л. А. Магадова, А. М. Кунакова, А. А. Гоголев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
lubmag@gmail.com

Твердый сшиватель водных полисахаридных гелей

В работе предложена усовершенствованная технология приготовления жидкостей для проведения гидравлического разрыва пласта (ГРП) путем замены жидкого сшивателя водных полисахаридных линейных гелей твердым. Твердый сшиватель призван снизить логистические затраты на транспортировку и хранение химических реагентов и упростить технологическое исполнение процесса производства ГРП. Применение для систем технологии «на лету» способствует более полной и качественной гидратации геля и его последующей сшивки. Пролонгированность действия твердых сшивающих композиций, а также повышение показателя сыпучести реагента, могут обеспечиваться за счет грануляции реагента и, как следствие, наличия стадии медленного растворения гранул сшивателя в водном полисахаридном геле.

Ключевые слова: гидроразрыв пласта, гидравлический разрыв пласта, сшитый полисахаридный гель, сшивка, твердый сшиватель, бор, щелочной агент.

K. V. Strizhnev, V. A. Tsygankov, L. A. Magadova, A. M. Kunakova, A. A. Gogolev.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Dry Crosslinker of Water-Based Polysaccharide Gels

Nowadays the development of the most oil and gas fields both in Russia and in the world entails great difficulties and costs. On the one hand there are unconventional conditions of bearing rocks and hydrocarbons and multiple difficulties arising in the process of formation development. On the other hand especially in Russia the development of hydrocarbon fields located on the North where the average annual temperature is negative is complicated which entails increase in the complexity of carrying out field operations related to production process, in particular enhanced oil recovery (EOR) and stimulation production works. These difficulties can be associated with the failure or deterioration of the equipment, the inability of a long stay of personnel in the open air.

Key words: hydraulic fracturing, fracking, crosslinked polysaccharide gel, crosslinking process, solid crosslinker, boron, alkaline agent.

Н. А. Руднев, Е. Ф. Трапезникова, С. Р. Хафизова, Т. В. Смольникова, Ю. А. Хамзин, Р. Р. Шириязданов.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

E-mail: petroleum9@bk.ru

Разработка кинетической модели процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах

Представлена кинетическая модель, которая рассматривает ключевые реакции для процесса алкилирования, катализируемого цеолитом. Кинетическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка и является основой для последующего построения компьютерной моделирующей системы. В ходе исследования процесса алкилирования изобутана олефинами составлена схема превращения углеводородов и составлены дифференциальные уравнения, описывающие

скорости химических реакций, протекающих в процессе алкилирования изобутана олефинами. Определены кинетические параметры реакций путем нахождения констант скоростей реакции в ходе решения обратной кинетической задачи. С целью решения обратной задачи компьютерного моделирования при начальных условиях процесса алкилирования составлена система дифференциальных уравнений для систем суммарных химических реакций каждой группы веществ без учета некоторых промежуточных реакций. Система дифференциальных уравнений решена методом Эйлера с последующим нахождением лучшего набора констант скорости реакции для каждой записи в массиве экспериментальных данных.

Ключевые слова: алкилирование, компьютерное моделирование, изобутан, олефины, кинетическая модель, скорость химических реакций.

N. A. Rudnev, E. F. Trapeznikova, S. R. Khafizova, T. V. Smol'nikova, Yu. A. Khamzin, R. R. Shiriyazdanov.
Ufa State Petroleum Technical University

Creation of the Kinetic Model of Alkylation of Isobutane with Olefins on Zeolite-containing Catalysts

A kinetic model is presented that considers the key reactions for the alkylation process catalyzed by the zeolite. The kinetic model is a system of first order ordinary differential equations and is the basis for the subsequent construction of a computer modeling system. During the study of the alkylation of isobutane with olefins, a scheme for the conversion of hydrocarbons was made and differential equations describing the rates of chemical reactions occurring during the alkylation of isobutane with olefins were formulated. The kinetic parameters of the reactions are determined by finding the rate constants of the reaction in the course of solving the inverse kinetic problem. The initial data for solving the inverse kinetic problem are also the technological mode of operation of the pilot plant and the composition of the products of the alkylation process. With the purpose of the inverse problem solving of computer modeling under the initial conditions of the alkylation process, a system of differential equations for the systems of total chemical reactions of each group of substances is formed without taking into account some of the intermediate reactions. The system of differential equations is solved by the Euler method with the subsequent finding of a better set of reaction rate constants for each record in the array of experimental data. The text of the program for solving inverse problems and determining the kinetic parameters from the experimental data of the alkylation of isobutane by olefins was developed.

Key words: alkylation, computer modeling, isobutane, olefins, kinetic model, rate of chemical reactions.

Н. А. Закарина, Н. А. Шадин, Л. Д. Волкова, О. К. Ким

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Казахстан

E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Особенности крекинга утяжеленного вакуумного газойля на модифицированных НУ-цеолитных катализаторах

Приведены данные по крекингу вакуумного газойля на НУ-цеолитном катализаторе на пилларированном алюминием природном кальциевом монтмориллоните в условиях жесткого крекинга в лабораторных реакторах разных объёмов со стационарным слоем катализатора в интервале температур 500–600°C.

Показано, что увеличение температуры крекинга и времени контакта вакуумного газойля с катализатором приводят к повышенному выходу газовой фазы. Максимальный выход газа составлял 42%,

при этом содержание алкенов в газе составляло C_2-C_4 , в том числе пропилена — 28%. Сделано заключение о возможности использования-pillарированного алюминием кальциевого монтмориллонита в качестве компонента цеолитного катализатора крекинга, осуществляющего процесс с преимущественным нефтехимическим направлением.

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, цеолиты, катализаторы.

N. A. Zakarina, N. A. Shadin, L. D. Volkova, O. K. Kim.

«D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan

Features of Cracking of a Heavyweight Vacuum Gasoil on a Modified HY Zeolite Catalyst

The data on the cracking of vacuum gas oil (VGO) on HY-zeolite catalyst on aluminum pillared natural calcium montmorillonite (CaMM) in the hard cracking conditions are presented in laboratory reactors of different volumes with fixed bed catalyst in the temperature range 500–600°C. It has been shown that increasing of the cracking temperature and contact time between the catalyst and VGO leads to increased yield of the gas phase. The maximum yield of gas was achieved on Al (2,5) CaMM + HY-catalyst (42%). The content of C_2-C_4 alkenes – 62.8% in the gas phase on this catalyst the amount of propylene accounts 28.0%. The conclusion about the possibility of using aluminum pillared CaMM as the component of the zeolite cracking catalyst with primary petrochemical direction.

Key words: catalytic cracking, vacuum gas oil, zeolites, catalysts, oil refining, petrochemicals.

И. М. Зайдуллин¹, А. Г. Сафиулина¹, С. И. Хуснутдинов², С. М. Петров^{1,3},

И. Ш. Хуснутдинов¹, А. А. Алексеева¹, Н. Ю. Башкирцева¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,

²Санкт-Петербургский горный университет,

³Казанский (приволжский) федеральный университет,

E-mail: aliyahanova@mail.ru

Характеристика остатков перегонки жидких продуктов пиролиза

Исследованы кубовые остатки, полученные при термомеханической перегонке образцов водосмоляных эмульсий жидких продуктов пиролиза широкой фракции легких углеводородов и этановой фракции, и определены их физико-химические показатели. Предложены различные варианты переработки кубовых остатков. Установлено, что наиболее близкими к продуктам по свойствам являются отработанные дизельные топлива (ОДТ). Фактором, ограничивающим применение кубовых остатков в качестве ОДТ, является высокие значения плотности продуктов. Для решения данной проблемы было предложено проводить смешение ОДТ и кубовых остатков в пропорции 4:1 с получением товарных отработанных дизельных топлив.

Ключевые слова: отработанное дизельное топливо, остатки перегонки, дисперсная система, обезвоживание, испарение, термомеханическое воздействие.

¹I.M. Zaidullin, ¹A.G. Safiulina, ²S.I. Khusnutdinov, ^{1,3}S.M. Petrov, ¹I.Sh.Khusnutdinov, ¹A.A. Alekseeva,

¹N.Yu.Bashkirtseva

¹Kazan national research technological university,

²Saint Petersburg Mining University,

³Kazan Federal University

Characterization of Heavy Ends of Distillation of Liquid Pyrolysis Products

In the article heavy ends, obtained from thermomechanical distillation of the samples of water-tar emulsions, were chosen as an object of the research. Their physico-chemical properties were determined. Different options for processing of heavy ends were proposed. It was shown that, obtained products have similar properties with used diesel fuel of pyrolysis plants. However, heavy ends possess high density values, which limits their usage as used diesel fuel. For the solution of the problem, it was proposed to prepare commercial product blends of used diesel fuel with heavy ends in ratio 4 to 1.

Key words: *used diesel fuel, distillation heavy ends, dispersed system, dehydration, evaporation, thermomechanical effect.*

Л. М. Мирзоева, М. Д. Ибрагимова, В. А. Нагиев, С. Г. Юнусов, Н. К. Андрющенко, Г. Д. Гусейнов

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,

E-mail: ludmilamirzoyeva@gmail.com

Применение ионных жидкостей для обессеривания бензиновых фракций

Изучено влияние ионных жидкостей (морфолинформата, анилинформата) на степень сероочистки бензина каталитического крекинга и бензина коксования. Выявлена зависимость степени обессеривания бензинов от соотношения содержания ионной жидкости и бензина и продолжительности экстракции. С повышением соотношения содержания ионной жидкости и бензина коксования до 1:10, 1:5 и 1:1 степень обессеривания бензина коксования увеличивается до 19,5; 21,5 и 49% соответственно. При увеличении соотношения содержания ионной жидкости и бензина каталитического крекинга с 1:3 до 1:1 степень обессеривания бензина каталитического крекинга увеличивается с 40,2 до 65,4% при продолжительности экстракции 0,2 ч, а при продолжительности экстракции 0,5 ч степень обессеривания бензина каталитического крекинга повышается с 50 до 70%

Ключевые слова: *ионные жидкости, бензин каталитического крекинга, бензин коксования, степень обессеривания, экстракт, рафинат.*

L. M. Mirzoyeva, M. D. Ibragimova, V. A. Nagiyev, S. G. Yunusov, N. K. Andryushenko, G. D. Guseynov.

Institute of Petrochemical Processes, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Application of Ionic Liquids for Desulfurization of Petrol Fuels

The effect of ionic liquids (morpholinformate, aniline formate) on the degree of desulfurization of catalytic cracking gasoline and coking gasoline has been studied. The dependence of the degree of desulfurization of gasolines on the ratio of ionic liquid: benzine and extraction time was revealed. With the increase in the ratio of ionic liquid : coking gasoline to 1 : 10, 1 : 5 and 1 : 1, the degree of desulfurization of the coking gasoline increases to 19.5, 21.5 and 49% respectively. With an increase in the ratio of ionic liquid : catalytic cracking gasoline from 1 : 3 to 1 : 1, the degree of desulfurization of catalytic cracking gasoline increases from 40.2 to 65.4 % with an extraction time of 0.2 hours, and at extraction time 0.5 hours, the degree of desulfurization of the catalytic cracking gasoline increases from 50 to 70%.

Key words: *ionic liquids, catalytic cracking gasoline, coking gasoline, desulfurization degree, octane number.*

Лю Сяоянь¹, Цуй Сяолин², Ван Чжихуа³, Лю Ан³

¹School of Civil Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China,

²Electric Power Group, Daqing Oilfield Company Limited, Daqing, China,

³Key Laboratory for Enhanced Oil & Gas Recovery of the Ministry of Education,

Northeast Petroleum University, Daqing, China,

zhihua_wang@126.com

Влияние скорости нагрева на скрытую теплоту плавления

кристаллов парафинов в сырой нефти

Процесс транспортировки сырой нефти требует исследования скрытой теплоты фазовых переходов и параметров плавления твердых парафинов, содержащихся в нефти. Значение скрытой теплоты плавления и влияние скорости нагрева на процесс плавления для парафинистой нефти месторождения Дацин измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Были определены значения интервала, соответствующего пику плавления парафинов. Результаты показали, что для двух образцов сырой нефти суммарная скрытая теплота при нагреве со скоростью 5 град./мин от -20°C до окончания процесса плавления составляла 30,35 и 39,26 Дж/г, а температура максимального значения скрытой теплоты — $24,5$ и $25,5^{\circ}\text{C}$. Для обоих образцов максимальное значение скрытой теплоты достигалось при скорости нагрева 1 град./мин. Относительное отклонение для других скоростей нагрева не превышало 3%. Было показано, что скорость нагрева влияет на положение пика скрытой теплоты: при росте скорости нагрева от 1 до 15 град./мин пик температуры смещался от 24 до 28°C для одного образца и от $25,5$ до $28,0^{\circ}\text{C}$ — для другого. Результаты данной работы могут быть полезны для дальнейших исследований механизма осаждения парафинов в процессе транспортировки сырой нефти.

Ключевые слова: кристаллы парафинов, внутренняя теплота плавления, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Xiaoyan Liu¹, Xiaolin Cui², Zhihua Wang³ and Yang Liu³

¹School of Civil Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China,

²Electric Power Group, Daqing Oilfield Company Limited, Daqing, China,

³Key Laboratory for Enhanced Oil & Gas Recovery of the Ministry of Education,

Northeast Petroleum University, Daqing, China

Effect of Heating Rate on Melting Latent Heat of Waxy Crystals in Crude Oil

The investigation of phase change latent heat and melting percentage are necessary for melting deposited paraffin during crude oil transportation process. The melting latent heat of Daqing waxy crude oil has been measured by differential scanning calorimetry (DSC). The peak interval of melting wax has been defined. The effects of heating rate on melting process of waxy crystals have been studied by DSC. The results showed that the total melting latent heat from -20°C to the ending temperature of wax melting process was 30.35 J/g for 1# oil and 39.26 J/g for 2# oil at the heating rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The peak temperature of maximum latent heat was 24.5°C and 25.5°C for 1# and 2# oils, respectively. The maximum melting latent heat occurred at the heating rate of $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for both of the two samples, and the relative errors of other heating rates were less than 3%. Furthermore, The heating rate affect peak temperature, and the peak temperature changed from 24 to 28°C for 1# oil and from 25.5 to 28°C for 2# oil with heating rates variation from 1 to

15 °C/min. This work can provide a reference for further study of paraffin deposition and removal in crude oil transportation.

Key words: waxy crystals, melting latent heat, melting percentage, differential scanning calorimetry.

Г. П. Каюкова^{1,2}, А. Н. Михайлова², И. П. Косачев², С. А. Ситнов¹, О. С. Сотников³, Н. А. Назимов³

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,

³ТатНИПИнефть,

⁴ПАО «Татнефть» им. В. Д. Шашина,

E-mail: kayukova@iorg.ru

Особенности генерации углеводородов в процессах преобразования органического вещества доманиковой породы в различных средах гидротермальной системы

В модельных экспериментах изучено влияние различных сред на степень трансформации керогена доманиковой породы в гидротермальных процессах. Автоклавные опыты проведены с дебитуминизированной породой в нейтральной, водородной и углекислотной средах. Для всех реакционных сред под влиянием гидротермальных факторов наблюдается общая закономерность: снижается содержание керогена в породах и увеличивается выход свободных углеводородов, экстрагируемых из пород органическими растворителями. В групповом составе продуктов опытов, по сравнению с исходным экстрактом, возрастает содержание насыщенных углеводородов за счет снижения содержания смол и ароматических углеводородов. В исходном экстракте из доманиковой породы, как и в продуктах опытов, присутствуют две твердые дисперсные фазы — асфальтены, растворимые в ароматических растворителях, и их модифицированные структуры типа карбенов и карбоидов, нерастворимые в толуоле, вследствие более конденсированной их структуры с меньшим числом алифатических заместителей. Наиболее заметное снижение смол наблюдается в углекислотной среде, при заметном увеличении в продуктах опыта по сравнению с исходным экстрактом, содержания асфальтенов. В водородной среде, наоборот, содержание асфальтенов в продуктах опыта снижается, но, по сравнению с углекислотной средой происходит более интенсивное образование карбенов и карбоидов в результате разложения структуры керогена. Выявлены различия в структуре и парамагнитных свойствах асфальтенов и карбено-карбоидов.

Ключевые слова: доманиковая порода, органическое вещество, гидротермальные процессы, нефть, углеводороды.

G. P. Kayukova^{1,2}, A. N. Mikhailova², I. P. Kosachev², S. A. Sitnov¹, O. S. Sotnikov³, N. A. Nazimov³

¹ Kazan Federal University,

²A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of RAS,

³Institute (TatNIPIneft) of PJSC «Tatneft»,

⁴PJSC «TATNEFT»

Features of the Generation of Hydrocarbons in the Processes of Transformation of Organic Matter of the Rock in Various Environments of the Hydrothermal System

In this paper the influence of various medium/factor/environment on the transformation degree of kerogens from Domanic rocks during the hydrothermal processes were experimentally designed. The object of study were the rocks from Semiluksko-Mendimskoe (Domanic) deposits of Berezevskoe area of Romashkinskoe oil field with the interval depth of 1712.5-1718.5 m. According to the thermal analysis, the content of organic matter in the rocks was 11.73%, the significant part of which (9.56%) was a kerogen, which was insoluble in organic solvents. The experimental runs in autoclaves were carried out with debitumenized rocks at temperature of 300°C in the neutral, CO₂ and hydrogenous environments, where the pressure of vapor-gas mixture during the processes was 4 MPa. The common tendency was observed for the all experimental runs which were carried out under hydrothermal factors: the content of kerogen in the rocks is decreasing, where the yield of free hydrocarbons, extracted from the rocks by organic solvents is increasing. In contrast with the initial extracts, the content of saturate hydrocarbons in the group composition of experimental products was increasing. This is due to destruction of resins and aromatic hydrocarbons. In the extracts of initial and experimental products from the Domanic rocks, two solid disperse phase were observed. The first one are asphaltenes, which are soluble in aromatic solvents and the second one is their modified structures – carben and carboid types. The latter is not soluble in toluene and therefore has more condensed structure with less number of aliphatic substitutes. The tremendous decrease in resins was observed in CO₂ environment, where the content of asphaltenes was significantly increased in the experimental products comparing with initial extracts (27.48% versus 17.32%). Inversely, in hydrogenous environment, the content of asphaltenes in the experimental products was decreasing up to 13.78%, but in contrast with CO₂ environment more intensive formation of carben-carboids due to decomposition of kerogen structure was observed. The difference in the structure and paramagnetic properties of asphaltenes and carben-carboids were revealed.

Key words: *domanic rocks, organic matter, hydrothermal processes, oil, hydrocarbon.*

П. А. Гущин^{1,3}, А. Н. Черемисин², Н. Г. Главнов⁴, П. М. Зобов², Н. А. Сваровская³, В. Н. Хлебников³

¹Некоммерческое партнерство «Технопарк Губкинского университета»,

²Сколковский институт науки и технологий,

³РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

⁴ООО «Газпромнефть НТЦ»,

E-mail: guschin.p@mail.ru

Закономерности массообмена между легкой нефтью и нефтяным газом при вовлечении в разработку низкопроницаемых коллекторов

Показано, что для вытеснения нефти из низкопроницаемых высокотемпературных пластов легкой нефти подходят попутный нефтяной газ (ПНГ) и продукт внутрислоистой трансформации воздуха (по технологии закачки воздуха высокого давления). Обнаружено, что ПНГ и воздух являются близкими по нефтевытесняющим свойствам эффективными газовыми агентами, смешивающимися с нефтью.

Представлены данные определения минимального давления смесимости (МДС) для системы верхнеюрская нефть — ПНГ. Смесимость в системе нефть — ПНГ достигнута по многоконтактному механизму взаимодействия нефти с обогащенным газом. Предложен новый способ графического определения МДС по зависимости прорыва газа от давления, а также обоснован метод повышения эффективности газового

воздействия и достижения смесимости при давлении ниже МДС, который заключается в закачке предоторочки сжиженного газа или широкой фракции углеводородов.

Ключевые слова: легкая нефть, низкопроницаемый пласт, закачка воздуха, газовое воздействие.

P.A.Gushchin^{1,3}, A.N.Cheremisin², N.G.Glavnov⁴, P.M.Zobov², N.A.Svarovskaya³, V.N. Khlebnikov³

¹NP «Tehnopark Gubkinskogo universiteta»,

²Skoltech Center for Hydrocarbon Recovery,

³ Gubkin Russian State University of Oil and Gas,

⁴ Gazpromneft-NTC

Experimental Researches of Mass Exchange Influence between Light Oil and Associated Gas for the Development of Low-permeability Reservoirs

The aim of the research is a providing of light oil for the resource base in the oil and oil refining industry in Russia. It is shown that associated petroleum gas (APG) and the product of in-situ air transformation (using high-pressure air injection technology) are suitable for displacement of oil from low-permeability high-temperature light oil formations. It is found that APG and air are similar in oil displacement properties and present the efficient gas miscible with oil agents. The data of the determination of the minimum pressure of miscibility (MPM) for the system "Upper Jurassic oil - APG" are given. The miscibility in the system "oil - APG" is achieved by a multi-contact mechanism of interaction of oil and enriched gas. The new approach for graphically MPM determining based on the dependence of gas breakthrough on pressure is proposed, and the method of increasing the efficiency of the gas effect and achieving the miscibility at a pressure below the MPM which is consisted in the injecting a rim of liquefied gas or a wide fraction of hydrocarbons.

Key words: light oil, low-permeability formations, air injecting, gas effect.

Ван Цзянь, Кан Бо, Чжан Лехой, Чжао Улун, Ван Дяньлинь

State Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering,

Southwest Petroleum University, Chengdu, China,

E-mail: 49872897@qq.com

Экспериментальное исследование реологических характеристик пенистой нефти

Применение технологии вытеснения нефти растворенным в ней газом позволяет добиться относительно высокого уровня первичной добычи на ряде месторождений тяжелой нефти. Высвобождение растворенного газа и вытеснение нефти происходит при падении давления в пласте ниже точки насыщения (разгазирования). В данной работе изучены реологические характеристики пенистой нефти в пористой среде на примере условий месторождения бассейна Ориноко в Венесуэле. На основе экспериментального измерения насыщения кернов исследовали показатели относительной текучести (подвижности) пенистой нефти в сравнении с нефтью, приведенной к нормальным условиям. Был сделан анализ улучшения характеристик нефтяной фазы вследствие образования пенистой структуры. Результаты исследования могут быть полезны для понимания параметров текучести тяжелой нефти и увеличения эффективности добычи на резервуарах тяжелой нефти.

Ключевые слова: пеннистая нефть, вязкость, реологические характеристики, текучесть, экспериментальное исследование.

Jian Wang, Bo Kang, Liehui Zhang, Yulong Zhao, Danlin Wang
State Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering,
Southwest Petroleum University, Chengdu, China

Experimental Investigation of Rheological Properties of Foamy Oil

The primary recovery of some heavy oil reservoirs are relative high using the process of solution-gas-drive which can be explained by the fact that gas dissolved in heavy oil will become free and then drive the oil when the formation pressure drops below the bubble point. In this paper, In view of reservoir conditions, rheological property of foamy oil in Orinoco heavy oil belt in Venezuela was studied under the reservoir conditions, the rheological property was studied in common and porous medium .The mobility ratio of foamy oil and tank oil is measured by core-flooding experiments, meanwhile, the improvement degree of oil phase after the formation of foamy oil has been analyzed. The results concluded in this paper established the foundation of understanding the flow characteristics of foamy oil and improving the recovery of such heavy oil reservoir.

Key words: foamy oil, viscosity, rheological properties, mobility, experiment.

Луо Хаожан¹, Хуан Сюжи¹, Ин Чен¹, Тао Чженву²

¹School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, China

²Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company,
PetroChina, Korla, China

E-mail: luohaoran_swpu@163.com

Экспериментальное исследование песчаников низкой проницаемости методом однонаправленной ртутной порометрии

Традиционные методики ртутной порометрии не всегда позволяют получить точные результаты значений пористости. В данной работе для исследования четырех образцов песчаниковой породы низкой проницаемости был применен метод однонаправленной (линейной) ртутной порометрии. Были получены данные капиллярного давления, распределения пор по размерам и структуры пор для различных значений эффективного давления для каждого образца. Результаты измерений показали: кривые капиллярного давления для каждого образца отличались от графиков, полученных методом традиционной ртутной порометрии, причем расхождение значений более выражено при увеличении эффективного давления. Показано, что методика однонаправленной ртутной порометрии позволяет измерить значения капиллярного давления в пористом образце с высокой степенью точности.

Ключевые слова: однонаправленная ртутная порометрия, кривая капиллярного давления, собственные значения параметров структуры пор.

Luo Hao-ran¹, Huang Xu-ri¹, Yin cheng¹, Tao Zheng-wu²

¹School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, China

²Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company,
PetroChina, Korla, China

Study on the Low-permeability Sandstone One-side Mercury Injection Experiment

In view of the fact that the results of conventional mercury injection experiment may not be true, the one-side mercury injection experiment is therefore performed to measure as well as to plot the capillary pressure curves of four low-permeability sandstones under different effective stress. Then, the capillary pressure curves, the pore size distribution curves and the pore structure eigenvalues are compared, respectively. The analysis results show that: for the same sandstone sample, the capillary pressure curve obtained in the one-side mercury injection experiment deviates to the upper right from the curve obtained in the conventional mercury injection experiment and the degree of the deviation becomes more apparent with the increment of the effective stress; the entry capillary pressure in the one-side mercury injection experiment is higher than that in the conventional mercury injection experiment; with the same mercury saturation, the capillary pressure in the one-side mercury injection experiment is higher than that in the conventional mercury injection experiment; the maximum mercury injection saturation in the one-side mercury injection experiment is lower than that in the conventional mercury injection experiment and becomes smaller with the increment of the effective stress; the average value in the one-side mercury injection experiment is higher than that in the conventional mercury injection experiment and becomes larger with the increment of the effective stress; the sorting coefficient of the one-side mercury injection is slightly different from that of the conventional mercury injection; and, the skewness of the one-side mercury injection is larger than that of the conventional mercury injection. Therefore, the one-side mercury injection experiment shall be applied to acquire accurate capillary pressure curve.

Key words: *one-side mercury injection experiment, capillary pressure curve, pore structure eigenvalue.*