

Химия и технология топлив и масел

6(634) '2022

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-634-6

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

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-82547.
Выдано 18 января 2022 г.
Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций

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
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.

Редакционная коллегия
И. А. Арутюнов – д.т.н., проф.
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.
К. Б. Рудяк – д.т.н., проф.
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

ТЕХНОЛОГИЯ

А. Н. Карпов, В. В. Фадеев, К. Б. Рудяк, А. Л. Максимов,
А. В. Тарасов, Э. В. Дулов, П. С. Иванов, Д. В. Борисанов.
О природе меркаптанов, содержащихся
в прягонных фракциях реактивного топлива 3

С. А. Синицин, С. Е. Шуляка, Б. П. Туманян.
Получение водорода из тяжелого нефтяного сырья 7

Е. В. Королев, В. А. Меринов, М. Н. Михайлов, К. Б. Рудяк.
Оценка эффективности процесса одностадийной дегидроароматизации
природного и попутного нефтяного газа 15

ХИММОТОЛОГИЯ

Ю. М. Пименов.
Метод интегральной оценки уровня эксплуатационных свойств
горюче-смазочных материалов 21

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

И. А. Мустафин, А. Ф. Ахметов, А. Р. Гимадиева,
А. Р. Ханов, Р. Н. Галиахметов, О. М. Судакова.
Получение 2-этилгексаноата никеля — прекурсора катализаторов
крекинга тяжелого углеводородного сырья 27

И. А. Мустафин, А. Ф. Ахметов, Р. Н. Галиахметов, А. Р. Ханов.
Термографические исследования деасфальтизата
в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа 30

ИССЛЕДОВАНИЯ

М. А. Силин, Л. А. Магадова, К. А. Потешкина,
В. Д. Котехова, А. С. Фомина.
Оптимизация состава ингибитора коррозии на основе имидазолинов
для защиты оборудования в углекислотной и кислотной средах 35

М. Б. Ярахмедов, А. Г. Киямов, М. Е. Семенов,
А. П. Семенов, А. С. Стопорев.
Особенности разложения газовых гидратов
в присутствии метанола при атмосферном давлении 40

М. Б. Ярахмедов, А. П. Семенов, А. С. Стопорев.
Влияние низших спиртов на образование гидрата метана
при температуре ниже точки плавления льда 44

Л. А. Магадова, С. Пак, А. Г. Меркурьева.
Исследование ингибирующей, смазочной и эмульгирующей
способности продуктов на основе сырья растительного происхождения
для дальнейшего применения в буровых растворах 49

В. Г. Кучеров.
Теплопроводность нефтей при высоком давлении 54

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6(634)'2022

Head Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

I. A. Arutyunov – Dr. Eng. Sci., prof.

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.

K. B. Rudyak – Dr. Eng. Sci., prof.

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,

В. Ю. Попова

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

*A. N. Karpov, V. V. Fadeev, K. B. Rudyak, A. L. Maximov,
A. V. Tarasov, E. V. Dutlov, P. S. Ivanov, D. V. Borisanov.*
Nature of Mercaptans Contained in Straight-Run Fractions of Jet Fuel 3

S. A. Sinitsin, S. E. Shulyaka, B. P. Tumanyan.
Production of Hydrogen from Heavy Petroleum Feedstock 7

Y. V. Korolyev, V. A. Merinov, M. N. Mikhailov, K. B. Rudyak.
Evaluation of One-Stage Natural and Oilwell Gas
Dehydroaromatization Efficiency 15

CHEMMOTOLOGY

Yu. M. Pimenov.
Method for Fuels and Lubricants Performance
Properties Integral Evaluation 21

KINETICS AND CATALYSIS

*I. A. Mustafin, A. F. Akhmetov, A. R. Gimadieva,
A. R. Khanov, R. N. Galiakhmetov, O. M. Sudakova.*
Production of Nickel 2-Ethylhexanoate – a Precursor
of Cracking Catalysts of Heavy Hydrocarbon Feedstock 27

I. A. Mustafin, A. F. Akhmetov, R. N. Galiakhmetov, A. R. Khanov.
Thermographic Studies of Deasphaltizate in the Presence
of Zinc, Nickel, and Iron 2-Ethylhexanoates 30

RESEARCH

*M. A. Silin, L. A. Magadova, K. A. Poteshkina,
V. D. Kotekhova, A. S. Fomina.*
Optimization of the Composition of an Imidazoline-Based Corrosion Inhibitor
to Protect Equipment in Carbon Dioxide and Acidic Environments 35

*M. B. Yarakhmedov, A. G. Kijamov, M. E. Semenov,
A. P. Semenov, A. S. Stoporev.*
Peculiarities of Decomposition of Gas Hydrates in the Presence
of Methanol at Atmospheric Pressure 40

M. B. Yarakhmedov, A. P. Semenov, A. S. Stoporev.
Effect of Lower Alcohols on the Formation of Methane Hydrate
at Temperatures below the Melting Point of Ice 44

L. A. Magadova, S. Pak, A. G. Merkuryeva.
Research of Inhibitory, Lubricating and Emulsifying Ability of Products
Based on Raw Materials of Plant Origin for Further Use in Drilling Fluids 49

V. G. Kutcherov.
Thermal Conductivity of Crude Oils at High Pressure 54

A. N. Karpov^{1,4}, V. V. Fadeev², K. B. Rudyak², A. L. Maximov³, A. V. Tarasov⁴,

Э. В. Дутлов⁵, П. С. Иванов⁵, Д. В. Борисанов⁵

¹ООО «Лукойл-Нижегородоргсинтез»,

²ООО «РН-ЦИР»,

³Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчева РАН,

⁴Ярославский государственный технический университет,

⁵ПАО «Славнефть-ЯНОС»

BorisanovDV@yanos.slavneft.ru

О природе меркаптанов, содержащихся

в прямогонных фракциях реактивного топлива

Показана зависимость содержания меркаптанов в прямогонном реактивном топливе от технологического режима колонны К-1 установки первичной переработки нефти. С повышением температуры низа колонны К-1 увеличивается количество разлагающихся нестойких сернистых соединений, при этом продукты разложения (меркаптаны и сероводород) удаляются с бензиновой фракцией в колонне К-1 и нестойкие сернистые соединения в меньшей степени попадают в колонну К-2, что снижает содержание меркаптанов в прямогонном керосине. Проведено сравнение содержания меркаптанов в узких фракциях нефти и прямогонного реактивного топлива. Показано, что их содержание в прямогонном реактивном топливе выше и они приходят как из нефти, так и вследствие разложения нестойких сернистых соединений, по-видимому, в первую очередь дисульфидов.

Ключевые слова: реактивное топливо, сернистые соединения, меркаптаны, первичная переработка нефти, термическое разложение

A. N. Karpov^{1,4}, V. V. Fadeev², K. B. Rudyak², A. L. Maximov³, A. V. Tarasov⁴, E. V. Dutlov⁵,

P. S. Ivanov⁵, D. V. Borisanov⁵

¹ООО "Lukoil-Nizhegorodorgsintez",

² LLC "RN-RD CENTER",

³ A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,

⁴ Yaroslavl State Technical University,

⁵Slavneft-Yaroslavnefteorgzintez PJSC.

BorisanovDV@yanos.slavneft.ru

Nature of Mercaptans Contained in Straight-Run Fractions of Jet Fuel

Dependence of mercaptans content in straight-run jet fuel on process mode of column K-1 of crude oil processing unit is shown. When temperature of column K-1 increases the quantity of decomposing unstable sulfuric compounds is also increased, while the decomposition products – mercaptans and hydrogen sulfide are removed with gasoline fraction in column K-1 and unstable sulfur compounds in a lesser degree are moved to column K-2, which decreases the mercaptans content in straight-run kerosene. The comparison of mercaptans content in closed fractions of oil and straight-run jet fuel is performed. It is shown that their content in straight-run jet fuel is higher, and they come both from oil and as a result of decomposition process of unstable sulfur compounds, more likely, disulfides in the first place.

Key words: jet fuel, sulfur compounds, mercaptans, crude oil processing, thermal decomposition.

С. А. Синицин¹, С. Е. Шуляка¹, Б. П. Туманян²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

²РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

sinitsinsa2019@gmail.com

Получение водорода из тяжелого нефтяного сырья

В разных отраслях водород используется и как основное сырье, и как вспомогательный материал, и как топливо. Предприятия нефтепереработки и нефтехимии потребляют до 50% получаемого водорода. Предложен перспективный способ получения водорода, заключающийся в предварительном термоллизе тяжелого нефтяного сырья с последующей каталитической конверсией парогазовых продуктов, который позволяет сократить затраты на производство водорода. Способ позволит увеличить глубину переработки сырья и расширить сырьевую базу НПЗ.

Ключевые слова: предреформинг, реформинг, пропанбутановая фракция, гексановая фракция, метан, топливный газ, водородосодержащий газ, короткоцикловая адсорбция.

S. A. Sinitsin¹, S. E. Shulyaka¹, B. P. Tumanyan²

¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,

²Gubkin University

Production of Hydrogen from Heavy Petroleum Feedstock

In various industries, hydrogen is used both as the main raw material, and as an auxiliary material, and as a fuel. Oil refining and petrochemical enterprises consume up to 50% of the produced hydrogen. The authors proposed a promising method for producing hydrogen, which consists in the preliminary thermolysis of heavy oil feedstock, followed by catalytic conversion of gas-vapor products, which makes it possible to reduce the cost of hydrogen production. The method will increase the depth of processing of raw materials and expand the raw material base of the refinery.

Key words: preforming, reforming, propane-butane fraction, hexane fraction, methane, fuel gas, hydrogen containing gas, pressure swing adsorption.

Е. В. Королев, В. А. Меринов, М. Н. Михайлов, К. Б. Рудяк

ООО «РН-ЦИР»,

KorolevEV@rdc.rosneft.ru

Оценка эффективности процесса одностадийной дегидроароматизации природного и попутного нефтяного газа

Для оценки эффективности процесса дегидроароматизации метана последовательно решены следующие задачи: разработана кинетическая модель дегидроароматизации метана и математическая модель промышленного аксиального реактора с фиксированным слоем катализатора, предложена технологическая схема и рассчитан ее материально-тепловой баланс. По результатам проведено сравнение показателей процесса дегидроароматизации метана с промышленными технологиями-аналогами получения водорода.

Ключевые слова: природный газ, водород, ароматические углеводороды, ароматизация, бензол, толуол, нафталин.

Y. V. Korolyev, V. A. Merinov, M. N. Mikhailov, K. B. Rudyak

LLC "RN-RD CENTER"

Evaluation of One-Stage Natural and Oilwell Gas

Dehydroaromatization Efficiency

The following sequential problems were solved in article for methane dehydroaromatization feasibility validation: a methane dehydroaromatization kinetic model and a mathematical model of an industrial axial reactor with a fixed catalyst bed were developed, a process flow diagram was proposed, corresponded material and heat balances were calculated. Based on the results, methane dehydroaromatization performance was compared with related commercial hydrogen production technologies.

Key words: *natural gas, hydrogen, aromatic hydrocarbons, aromatization, benzene, toluene, naphthalene.*

Ю. М. Пименов

25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России

25gosniihim@mil.ru

Метод интегральной оценки уровня эксплуатационных свойств

горюче-смазочных материалов

Представлен простой расчетный метод прогнозной оценки уровня эксплуатационных свойств горюче-смазочных материалов (ГСМ), который позволяет выполнить многомерную «свертку» и затем сравнение всей количественной информации об эксплуатационных свойствах, полученной в ходе испытаний (применения) ГСМ и представленной в математических моделях химмотологических процессов, а также обеспечивает повышение объективности оценки результатов испытания и применения ГСМ. Приведены примеры, иллюстрирующие содержание нового метода применительно к оценке свойств дизельных топлив, автобензинов, гидравлических жидкостей.

Ключевые слова: горюче-смазочные материалы, эксплуатационное свойство, химмотологический процесс, моделирование, определяющие факторы, интегральная оценка, прогнозирование.

Yu. M. Pimenov

The 25th State Research Institute of Chemmotology,

Ministry of Defense of the Russian Federation

Method for Fuels and Lubricants Performance Properties Integral Evaluation

The simple calculation method for fuels and lubricants performance properties integral predictive evaluation is described. Method allows multidimensional convolution and comparison of all quantitative information about performance properties received during testing (exploitation in equipment) of fuels and lubricants and then represented in mathematical models of chemmotological processes. Method also allows to rise objectiveness of fuels and lubricants performance properties laboratory testing and evaluation during exploitation in equipment. Some

illustrations of application of proposed method with regards to diesel fuels, automotive gasoline and hydraulic fluids are provided.

Key words: *fuels and lubricants, integral evaluation, chemotological process, modeling, informativeness, forecasting.*

И. А. Мустафин¹, А. Ф. Ахметов¹, А. Р. Гимадиева², А. Р. Ханов¹, Р. Н. Галиахметов³, О. М. Судакова³

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,

²Уфимский институт химии Уфимского научного центра РАН

³Башкирский государственный университет

iamustafin@gmail.com

Получение 2-этилгексаноата никеля — прекурсора катализаторов крекинга

тяжелого углеводородного сырья

В статье описан способ получения прекурсора наноразмерного катализатора каталитического крекинга прямогонного мазута, вакуумного газойля, тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков – 2-этилгексаноата никеля. Способ заключается во взаимодействии алифатической карбоновой кислоты с водным раствором аммиака, взятых в эквимолекулярном соотношении, в водной фазе при температуре 20–65°C в течение 20–60 мин с получением растворимой в воде аммонийной соли карбоновой кислоты на первой стадии. На второй стадии вводят водный раствор хлорида металла к раствору аммонийной соли карбоновой кислоты и проводят экстракцию образовавшейся соли металла алифатической карбоновой кислоты органическим растворителем. Выход 2-этилгексаноата никеля в зависимости от условий проведения реакции составляют 89–98%.

Ключевые слова: 2-этилгексаноат никеля, наноразмерный катализатор, получение наноразмерных катализаторов.

I. A. Mustafin¹, A. F. Akhmetov¹, A. R. Gimadieva², A. R. Khanov¹, R. N. Galiakhmetov³, O. M. Sudakova³

¹Ufa State Petroleum Technological University,

²Ufa Institute of Chemistry of Ufa Scientific Center RAS,

³Bashkir State University

Production of Nickel 2-Ethylhexanoate – a Precursor of Cracking Catalysts of Heavy Hydrocarbon Feedstock

This article describes a method for producing a precursor of a nanoscale catalyst for catalytic cracking of straight-run fuel oil, vacuum gas oil, heavy oils and heavy oil residues – nickel 2-ethylhexanoate. The method for obtaining nickel 2-ethylhexanoate salts consists in the interaction of an aliphatic carboxylic acid with an aqueous solution of ammonia, taken in an equimolecular ratio, in an aqueous phase at a temperature of 20–65°C for 20–60 min to obtain a water-soluble ammonium salt of a carboxylic acid in the first stage, introducing an aqueous solution of metal chloride to a solution of an ammonium salt of a carboxylic acid in the second stage, extracting the resulting metal salt of an aliphatic carboxylic acid with an organic solvent, characterized in that 2-ethylhexanoic acid is used as an aliphatic carboxylic acid, and as a metal chloride – nickel chloride, an organic solvent. The yields of nickel 2-ethylhexanoate, depending on the reaction conditions are 89-98%.

Key words: *nickel 2-ethylhexanoate, nanoscale catalyst, preparation of nanoscale catalysts.*

И. А. Мустафин¹, А. Ф. Ахметов¹, Р. Н. Галиахметов², А. Р. Ханов¹

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,

²Башкирский государственный университет

iamustafin@gmail.com

Термографические исследования деасфальтизата в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа

В работе представлены результаты термографических исследований деасфальтизата, полученного деасфальтизацией гудрона западносибирской нефти бутаном с добавлением 2-этилгексаноатов цинка, никеля и двухвалентного железа, а также без добавок. Установлено влияние металлсодержащих добавок на процесс потери массы и изменение величины тепловых потоков при термическом воздействии. Влияние на потерю массы образцов деасфальтизата, содержащих соли двухвалентного железа, при повышении температуры, существенно отличается от влияния таких добавок как соли цинка и никеля.

Ключевые слова: термографические исследования, деасфальтизат, деструкция, 2-этилгексаноат цинка, 2-этилгексаноат никеля, 2-этилгексаноат железа.

I. A. Mustafin¹, A. F. Akhmetov¹, R. N. Galiakhmetov², A. R. Khanov¹

¹Ufa State Petroleum Technological University,

²Bashkir State University

Thermographic Studies of Deasphaltizate in the Presence of Zinc, Nickel, and Iron 2-Ethylhexanoates

The results of thermographic studies of the deasphalted oil obtained by deasphalting West Siberian oil tar with butane with the addition of zinc, nickel, and ferrous iron 2-ethylhexanoates, as well as without additives, are presented. The effect of metal-containing additives on the process of weight loss and the change in the magnitude of heat fluxes during thermal exposure has been established. The effect on the weight loss of samples of deasphalted oil containing salts of ferrous iron, with increasing temperature, differs significantly from the effect of such additives as zinc and nickel salts.

Key words: *thermographic studies, deasphalted oil, degradation, zinc 2-ethylhexanoate, nickel 2-ethylhexanoate, iron 2-ethylhexanoate.*

М. А. Силин, Л. А. Магадова, К. А. Потешкина, В. Д. Котехова, А. С. Фомина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

kotekhova.v@gubkin.ru

Оптимизация состава ингибитора коррозии на основе имидазолинов для защиты оборудования в углекислотной и кислотной средах

В работе рассмотрены защитные свойства ингибитора коррозии на имидазолиновой основе с введением в его состав добавок тиомочевины и йодида калия. В качестве агрессивных сред выступали модель

пластовой воды, насыщенной углекислым газом, а также соляная и сульфаминовая кислоты.

Эффективность ингибитора оценивалась гравиметрическим методом в динамических и статических условиях в углекислотной и кислотной средах соответственно. В результате эксперимента получены закономерности влияния индивидуальных соединений на механизм ингибирования металла в средах с различными свойствами.

Ключевые слова: углекислый газ, соляная кислота, сульфаминовая кислота, имидазолин, тиомочевина, йодид калия, скорость коррозии.

M. A. Silin, L. A. Magadova, K. A. Poteshkina, V. D. Kotekhova, A. S. Fomina

Gubkin University

Optimization of the Composition of an Imidazoline-Based Corrosion Inhibitor to Protect Equipment in Carbon Dioxide and Acidic Environments

This study focuses on the protective properties of an imidazoline-based corrosion inhibitor with the introduction of thiourea and potassium iodide additives into its composition, depending on the nature of the environment. The aggressive environment was a model of reservoir water saturated with carbon dioxide, as well as hydrochloric and sulfamic acids. The effectiveness of the inhibitor was evaluated by gravimetric method under dynamic and static conditions in carbon dioxide and acidic environment, respectively. As a result of the experiment, regularities were obtained for the influence of individual compounds on the mechanism of metal inhibition in environment with different properties.

Key words: carbon dioxide, hydrochloric acid, sulfamic acid, imidazoline, thiourea, potassium iodide, corrosion rate.

М. Б. Ярахмедов¹, А. Г. Киямов², М. Е. Семенов^{2,3}, А. П. Семенов¹, А. С. Стопорев^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Казанский федеральный университет,

³Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, г. Якутск

stopor89@bk.ru

Особенности разложения газовых гидратов в присутствии метанола при атмосферном давлении

Исследование процесса разложения газовых гидратов при атмосферном давлении и температурах ниже 0°C позволило выявить, что метанол может по-разному влиять на данный процесс в зависимости от его насыщения компонентами среды. За счет поглощения метанолом метана из гидрата начало разложения последнего наблюдается при более низких температурах. Тем не менее разложение протекает более заторможено по сравнению чистым гидратом метана. В случае, когда метанол, окружающий гидрат метана, насыщен другими компонентами среды, разложение гидрата происходит при равновесном значении температуры (при пересечении кривой гидрат–лед–газ в системе без добавок) независимо от концентрации спирта. С гидратом, полученным из метан-пропановой газовой смеси, наблюдается похожая ситуация, однако в условиях эксперимента лед начинает плавиться при более низкой температуре по сравнению с температурой разложения метан-пропанового гидрата (в случае гидрата метана ситуация обратная:

гидрат менее стабилен). При высокой концентрации метанола (выше 40% мас.) это приводит к значительному снижению температуры начала разложения гидрата. Полученные данные показывают, что метанол в низких дозировках (до 10% мас.) может быть использован для хранения и транспортировки газа, поскольку при определенных условиях не смещает равновесную кривую гидратообразования и замедляет процесс разложения гидрата метана.

Ключевые слова: газовые гидраты, метанол, хранение газа, лед.

*M. B. Yarakhmedov*¹, *A. G. Kiiamov*², *M. E. Semenov*^{2,3}, *A. P. Semenov*¹, *A. S. Stoporev*^{1,2}

¹Gubkin University,

²Kazan Federal University,

³Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

Peculiarities of Decomposition of Gas Hydrates in the Presence of Methanol at Atmospheric Pressure

The study of the decomposition process of gas hydrates at atmospheric pressure and temperatures below 0°C revealed that methanol could affect this process in different ways, depending on its saturation with environmental components. Indeed, due to the absorption of methane from the hydrate by methanol, the onset of its decomposition is observed at lower temperatures. Nevertheless, decomposition proceeds more slowly than with pure methane hydrate. When the methanol surrounding the methane hydrate is saturated with other medium components, the hydrate dissociation occurs at the equilibrium temperature (when intersecting the hydrate–ice–gas curve in a system without additives) regardless of the alcohol concentration. A similar situation is observed with hydrate obtained from a methane-propane gas mixture; however, under experimental conditions, ice begins to melt at a lower temperature compared to the dissociation point of methane-propane hydrate (in the case of methane hydrate, the situation is reversed: the hydrate is less stable). High concentrations of methanol (above 40 mass%) lead to a significant decrease in the temperature of hydrate decomposition. The data obtained show that methanol in low dosages (about 10 mass%) can be used for gas storage and transportation since, under certain conditions, it does not shift the equilibrium curve of hydrate formation and slows down the process of methane hydrate decomposition.

Key words: gas hydrates, methanol, gas storage, ice.

*М. Б. Ярахмедов*¹, *А. П. Семенов*¹, *А. С. Стопорев*^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Казанский федеральный университет,

stopor89@bk.ru

Влияние низших спиртов на образование гидрата метана при температуре ниже точки плавления льда

В работе выявлено, что большинство водорастворимых соединений имеют двойственную природу (термодинамическое промотирование или ингибирование гидратов) в зависимости от термобарических условий. За счет понижения температуры плавления льда водорастворимые органические соединения расширяют область существования жидкой фазы, содержащей воду при температуре ниже 0°C.

Рассмотрены такие типичные термодинамические ингибиторы гидратообразования как спирты (метанол,

этанол и изопропанол). Установлено, что даже метанол не проявляет свойств ингибитора при температурах ниже линии кристаллизации льда и никак не влияет на равновесные условия образования гидрата метана. При этом наблюдаемое четырехфазное равновесие гидрат–лед–раствор–газ по температуре лежит либо на линии гидрат–лед–газ для системы вода – метан (в случае метанола), либо выше ее (в случае этанола и изопропанола). Это позволило предположить, что практически любые водорастворимые органические соединения будут либо проявлять свойства термодинамических промоторов в некотором диапазоне температур ниже 0°C, либо не будут влиять на равновесие гидрат–лед–газ. Помимо этого, наличие в системе смеси льда и водосодержащей жидкости ускоряет рост гидрата (по сравнению с ростом гидрата из объемной фазы льда). В отличие от традиционных термодинамических промоторов, в присутствии метанола происходит формирование гидрата метана кубической структуры I, которая является более выгодной по емкости газа. Полученные данные могут способствовать развитию гидратных технологий хранения газа и разделения газовых смесей.

Ключевые слова: газовые гидраты, метан, низшие спирты, фазовые равновесия.

*M. B. Yarakhmedov*¹, *A. P. Semenov*¹, *A. S. Stoporev*^{1,2}

¹Gubkin University,

²Kazan Federal University

Effect of Lower Alcohols on the Formation of Methane Hydrate at Temperatures below the Melting Point of Ice

This work revealed that most water-soluble compounds have a dual nature (thermodynamic promotion or hydrate inhibition) depending on thermobaric conditions. Indeed, by lowering the melting point of ice, water-soluble organic compounds expand the region of water-containing liquid phase existence below 0°C. This work considered typical thermodynamic hydrate inhibitors as alcohols (methanol, ethanol, and isopropanol). It turned out that even methanol does not exhibit inhibitory properties below the ice crystallization line, and it does not affect the equilibrium conditions of methane hydrate formation. In this case, the observed four-phase hydrate-ice-solution-gas equilibrium either corresponds to the hydrate-ice-gas line for the water-methane system (in the case of methanol) or lies at higher temperatures (in the case of ethanol and isopropanol). This allowed us to assume that practically any water-soluble organic compounds will either exhibit the properties of thermodynamic hydrate promoters in a specific temperature range below 0°C or will not affect the hydrate-ice-gas equilibrium. In addition, the presence of the ice and an aqueous liquid mixture in the system accelerates the hydrate growth (compared to the hydrate growth from the bulk phase of ice). It should also be noted that, unlike conventional thermodynamic promoters, methanol does not alter the methane hydrate's structure and gas capacity, which is more favorable. The data obtained can contribute to developing hydrate-based technologies for gas storage and separation of gas mixtures.

Key words: gas hydrates, methane, lower alcohols, phase equilibria.

*Л. А. Магадова*¹, *С. Пак*¹, *А. Г. Меркурьева*²

¹Отделение научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов

жидких углеводородов планеты» при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», г. Москва

lubmag@gmail.com

Исследование ингибирующей, смазочной и эмульгирующей способности продуктов на основе сырья растительного происхождения для дальнейшего применения в буровых растворах

Исследована ингибирующая и эмульгирующая способность продуктов на основе сырья растительного происхождения и их производных для дальнейшего применения в буровых растворах. В работе использованы производные имидазолиниевых соединений на основе жирных кислот — отходы масложировой фракции (ОМФ) и сложные эфиры жирных кислот, полученные на основе ОМФ и различных спиртов C₄–C₁₂. Для изучения эмульгирующей способности ОМФ и ее производных были исследованы эмульсии и эмульсионные буровые растворы, где варьировалось содержание углеводородной фазы в диапазоне 15–81%, содержание эмульгатора и содержание глинопорошка.

Ключевые слова: буровой раствор, ингибитор набухания глин, ингибитор коррозии, коэффициент трения, эмульсия, растворы на углеводородной основе.

L. A. Magadova¹, S. Pak¹, A. G. Merkurjeva²

Department of the world-class scientific center "Rational development of liquid hydrocarbons reserves of the planet" of Gubkin University,

LUKOIL-Engineering LCC, Moscow

Research of Inhibitory, Lubricating and Emulsifying Ability of Products Based on Raw Materials of Plant Origin for Further Use in Drilling Fluids

In this work inhibiting and emulsifying ability of products based on raw materials of plant origin and their derivatives for further use in drilling fluids has been studied. Derivatives of imidazolium compounds based on fatty acids — waste oil and fat fraction and fatty acid esters obtained on the basis of waste oil and fat fraction and various C₄–C₁₂ alcohols have been studied. To study the emulsifying ability of waste oil and fat fraction and its derivatives different emulsions and emulsion drilling fluids were studied, where content of the hydrocarbon phase was varied in the range of 15–81%, content of the emulsifier and clay powder.

Key words: drilling fluid, clay swelling inhibitor, corrosion inhibitor, coefficient of friction, emulsion, hydrocarbon-based solutions.

В. Г. Кучеров^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Department of Energy Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

vladimir@flotten.se

Теплопроводность нефтей при высоком давлении

Приведены результаты измерения коэффициента теплопроводности и относительного объема двух образцов нефтей при изменении давления до 1 ГПа при комнатной температуре. Показано, что зависимость теплопроводности от давления представляет собой линейную функцию, зависит от изотермической сжимаемости жидкости и всегда увеличивается при увеличении давления.

Ключевые слова: нефти, теплопроводность, относительный объем, высокое давление, метод нагретой нити, параметр Бриджмена.

V. G. Kutcherov^{1,2}

¹Gubkin University,

²Department of Energy Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Thermal Conductivity of Crude Oils at High Pressure

The results of measuring the thermal conductivity and the relative volume of two samples of crude oils with a pressure change of up to 1 GPa at room temperature are presented. It is shown that the dependence of thermal conductivity on pressure is a linear function, depends on the isothermal compressibility of the liquid, and always increases with increasing pressure.

Key words: *crude oil, thermal conductivity, relative volume, high pressure, hot-wire method, Bridgman parameter.*