

УДК 665.71

РЕГУЛИРОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ И ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ОБЗОР)

© 2020 г. О. Ф. Глаголева^{1, *}, В. М. Капустин¹, И. В. Пискунов², М. Р. Усманов²

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

²ООО “ЛУКОЙЛ-Нижегороднинефтепроект”, Нижний Новгород, 603006 Россия

*E-mail: ofprof@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2019 г.

После доработки 17.03.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

В статье освещена одна из важных проблем в нефтепереработке — совместимость компонентов при формировании сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов. Изложены принципы определения и регулирования кинетической устойчивости нефтяных смесей к расслоению на фазы. Представлены примеры несовместимости компонентов (сырых нефтей, компонентов светлых и темных нефтепродуктов, присадок и добавок к топливам). Вместе с тем отмечено, что в ряде случаев разделение на фазы является целевым процессом при обезвоживании нефти и нефтепродуктов, производстве масел и др.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы, совместимость с нефтью, устойчивость нефтепродуктов к расслоению

DOI: 10.31857/S002824212005010X

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев по нефтепроводам перекачиваются не индивидуальные нефти, а их смеси. Аналогичная ситуация характерна и для НПЗ — часто на установки первичной переработки нефти поступают нефтяные компаунды различного состава, а на установки вторичной переработки — смеси различных фракций и остатков. Кроме того, товарные нефтепродукты в большинстве случаев также представляют собой смеси двух и более компонентов. При этом зачастую требуется поддерживать не только соответствие основных показателей качества товарных продуктов нормативным требованиям, но и их стабильность во времени — не допускать несовместимости их компонентов и проявлений расслаивания продукта.

Применительно к исходному сырью НПЗ большое значение имеет смешение нефтей как на стадии транспортировки, подготовки нефти к переработке (обессоливание и обезвоживание), так и собственно на этапах переработки. На ряде заводов перерабатывается компаундированное сырье. В качестве компонентов используются дешевые сорта так называемых “случайных нефтей” (opportunistic crudes), ловушечные продукты, высокосернистые газовые конденсаты [1]. При смешении и введении добавок, присадок, поверхностно-активных веществ и других воздействиях на нефтяную систему изменяется баланс сил межмо-

лекулярных физических взаимодействий. Кроме смешения и введения добавок и присадок можно использовать другие меры — магнитное, электрическое поле, ультразвук, волновые и другие воздействия для создания однородных, устойчивых к расслоению на фазы сырьевых потоков и смеси продуктов.

С другой стороны, в ряде случаев необходимо наоборот добиваться расслоения системы на фазы. В каждом конкретном случае необходимо находить способы регулировать устойчивость системы — либо повышать, либо снижать, способствуя ее расслоению. Яркий пример необходимости расслоения системы — процесс обессоливания и обезвоживания нефти. Некоторые смеси различных сортов сырой нефти образуют стабильные водонефтяные эмульсии, которые не только нарушают работу блоков обессоливания, но и приводят к снижению производительности и высоким скоростям коррозии в системах конденсации. Применительно к водонефтяным эмульсиям необходимо всеми возможными способами добиваться неустойчивого состояния, склонного к расслоению эмульсии на две фазы (вода—нефть) с плоской поверхностью раздела фаз — например термохимическим или электротермохимическим методами [2].

В случае смешения совместимых нефтей в оптимальном соотношении нефтяная система до-

стигает так называемого активного состояния, обеспечивающего наилучшие результаты при перекачке и переработке. При смешении свойства нефтяной системы изменяются не аддитивно, а экстремально в соответствии с изменением свободной энергии Гиббса [3]. Оптимальное соотношение компонентов в смеси, в частности, позволяет повышать отбор дистиллятов при перегонке за счет перераспределения углеводородов между сосуществующими фазами.

Что касается товарных продуктов, то их зачастую готовят смешением различных компонентов с добавлением в эти смеси различных присадок и добавок. При этом эффективность действия присадок сильно зависит от условий их смешения с топливом (температуры, способа и энергии перемешивания и др.). При подборе присадок к топливам необходимо также учитывать их взаимную совместимость, явления антагонизма и синергизма присадок в соответствующих нефтепродуктах. Следует отметить, что вопросы совместимости присадок в топливах недостаточно изучены, и при разработке новых пакетов присадок необходимы тщательные исследования.

Рассмотрим проблемы, возникающие при смешении, применительно к отдельным видам топлив и сырьевых потоков различных процессов нефтепереработки.

Нефтяное сырье

Как известно, каждый сорт нефти имеет свои уникальные свойства и состав. При перекачке нефтей с различных месторождений по системе магистральных трубопроводов применяется принцип “формирования потоков” [4], позволяющий оптимизировать их реологические свойства – снизить вязкость и гидравлическое сопротивление. Для высоковязких нефтей, например ярегской или ашальчинской [5, 6], при смешении с более легкими сортами (Усинского или Ямашинского месторождений) наблюдаются существенные отклонения вязкости от расчетных аддитивных зависимостей, а при неоптимальных соотношениях – проявления несовместимости в связи с повышением содержания структурообразующих компонентов.

Еще более ярко проблемы совместимости нефтей при смешении характерны для прибрежных НПЗ, перерабатывающих большой ассортимент нефтей различных сортов. Зачастую выбор для переработки тяжелых “случайных нефтей” экономически оправдан, поскольку такие сорта продаются с большой скидкой. Однако в этом случае на первый план выходит необходимость повышенного контроля при переработке – разбавления таких нефтей более легкими сортами, поддержание оптимального состава смеси и недопущения

проявлений несовместимости и выпадения осадков высокомолекулярных соединений.

Известны примеры, когда при переработке легкой парафинистой нефти сорта СРС в количестве более 60% в смеси с прямогонным мазутом М100 наблюдались следующие негативные явления [7]:

- загрязнения теплообменного оборудования, ухудшение параметров теплообмена, повышение перепада давления в пучках труб и их забивка;
- загрязнение внутренних устройств ректификационных колонн, снижение эффективности разделения и глубины отбора дистиллятов;
- нарушение технологического режима установки ЭЛОУ из-за образования устойчивых эмульсий нефть–вода;
- потеря объема при смешении.

Для контроля и предотвращения несовместимости нефтей разработано большое количество различных методик [7, 8], которые в разных случаях показывают различную эффективность.

Например, в исследовании [9] для анализа совместимости нефтей были использованы 9 лабораторных методик: индекс коллоидной неустойчивости (СИ), индекс коллоидной стабильности (CSI), индекс стабильности (SI), диаграмма Стенкевича (SP), качественно-количественный анализ (QQA), диаграмма Крест стабильности (SCP), параметр Хейтхауса (P value), модель совместимости нефтей (ОСМ) и метод пятна. В итоге для набора из 50 нефтей путем регрессионного анализа разработана модель совместимости нефтей при смешении (K model) с высокой точностью оценки [10].

В работе [11] для смесей арабских и австралийских нефтей для анализа совместимости среди методик: тест стабильности “Шелл” (Po/FRmax test): микроскопия, модифицированный тест на горячее фильтрование (HFT), модифицированный метод пятна ASTM и модифицированный метод пятна “Шелл”, – наилучшие результаты показал метод пятна “Шелл”.

Для смесей ливийских нефтей [12] для анализа использованы 3 технологии: Turbiscan, оптическая микроскопия, жидкостная хроматография (SARA). По данным химического состава (SARA) определены значения коллоидного индекса неустойчивости (СИ). Turbiscan использован для анализа склонности к флокуляции по ASTM D7061. Методами оптической микроскопии определены параметры модели совместимости S_{BN} и I_N , а также толуольный эквивалент. Все методы показали хорошие результаты.

Применительно к модели совместимости S_{BN}/I_N отмечено, что она основана на 2-х гипотезах [13]:

- 1) асфальтены выпадают в осадок из нефти при одинаковом значении параметра растворимости

смеси, вне зависимости от того, с чем смешивается нефть;

2) параметр растворимости для смеси — это среднее объемное значение параметров растворимости компонентов.

Исходя из этого, показатели совместимости нефти можно определить, используя смеси толуола с *n*-гептаном.

Более подробно о методах оценки совместимости сказано ниже в разделе “Остаточные топлива”.

Автомобильный бензин

По своему компонентному составу автомобильный бензин — один из наиболее сложных из всех нефтепродуктов: в зависимости от набора процессов на НПЗ в его состав может вовлекаться от восьми до двенадцати компонентов как первичной, так и вторичной переработки [15, 16].

Многие современные НПЗ используют для оптимизации процесса компаундирования компьютерные системы онлайн-смешения, основанные на моделях линейного или геометрического программирования [17]. Специализированное программное обеспечение позволяет подобрать наиболее выгодную рецептуру смешения, удовлетворяющую требуемой спецификации с минимальными затратами.

Для достижения требуемого уровня эксплуатационных свойств в топлива вводят различные добавки и присадки. Так, для повышения детонационной стойкости бензинов в качестве добавок применяют высокооктановые кислородсодержащие соединения (оксигенаты) — эфиры, низшие спирты (метанол, этанол).

Основные преимущества спиртов — высокий КПД рабочего процесса и детонационная стойкость. Этанол хорошо смешивается с бензином. Смеси бензина с этанолом, по сравнению с метанолом, обладают меньшей расслаиваемостью в присутствии воды. Для обеспечения фазовой стабильности бензино-спиртовых топлив при содержании в них небольших количеств воды рекомендуется использовать стабилизирующие добавки, улучшающие взаимную растворимость компонентов в системе бензин—вода—спирт. В качестве таких добавок рекомендуется использовать алифатические спирты C_3 — C_{12} , фенолы, алкилацетаты, простые и сложные эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты и др. Хорошими и при этом дешевыми стабилизаторами являются сивушные масла, обеспечивающие гомогенность топлива при температуре до -25°C .

Реактивное топливо

В России сегодня в наибольшем количестве производятся реактивные топлива марок ТС-1 и РТ, зарубежная авиация использует топливо типа Jet A-1.

Для улучшения эксплуатационных свойств применяют присадки различного типа: антиокислительные, антиэлектростатические, противоводокристаллизационные, деактиваторы металлов, противоизносные. В зарубежных топливах используется еще больший ассортимент присадок.

Ухудшение прокачиваемости, нарушение подачи топлива в камеру сгорания может происходить из-за повышения вязкости при охлаждении топлива, выделения твердой фазы (кристаллов льда или *n*-алканов), загрязнения фильтров механическими примесями. Образование водотопливных эмульсий — наиболее опасная причина нарушения прокачиваемости топлива [18]. При попадании воды в реактивное топливо и при охлаждении топлива до $-20...-40^\circ\text{C}$ во время длительного полета вода переходит из растворенного в свободное состояние. Образующиеся кристаллы вызывают обмерзание и закупорку топливных фильтров. Для предотвращения этого явления широко используются противоводокристаллизующие жидкости (ПВКЖ), содержащие в молекуле углеводородный радикал, эфирную и гидроксильную группы. В результате применения ПВКЖ молекулы воды переходят в растворимые в топливе ассоциаты, улучшается фильтруемость топлива, перепад давления на фильтрах при низких температурах снижается до безопасных значений.

Для повышения чистоты реактивных топлив используются коагулирующие присадки. Их добавление в топливо ТС-1 в концентрации 0.002–0.005% может уменьшить количество микрозагрязнений более чем в 2 раза за счет их укрупнения и удаления при фильтрации. В противном случае коллоидные частицы механических загрязнений размером менее 10–15 мкм, не удаляемые фильтрами тонкой очистки, могут адсорбировать продукты окисления и гетероатомные примеси, укрупняться и нарушать работу топливной системы двигателей.

Дизельные топлива

Дизельное топливо “ЕВРО” с содержанием серы менее 10 ppm стало основным видом ДТ на российских НПЗ, в которых в настоящее время все большую долю занимают установки гидроочистки прямогонных и вторичных газойлевых фракций [18, 20, 21]. Для улучшения эксплуатационных и экологических свойств дизельных топлив используются присадки различного действия: промоторы воспламенения (цетаноповыша-

ющие), антиокислители (антиоксиданты), депрессоры, улучшающие низкотемпературные свойства, а также моюще-диспергирующие, антикоррозионные и противоизносные. Дополнительные компоненты – пеногаситель, смазывающая присадка, присадка для улучшения электропроводности.

Для очистки дизельного двигателя применяются моюще-диспергирующие присадки. Отложения в дизельных двигателях более опасны, чем в бензиновых, т.к. нарушают работу всей топливной системы высокого давления: могут происходить закоксовывание отверстий сопел форсунок, потеря мощности, дымление и т.д.

Дизельные топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами получают введением в них депрессорных присадок двух типов: сополимеры этилена с винилацетатом (снижают температуру застывания и предельную температуру фильтруемости) и полимеры акрилатов, которые главным образом оказывают влияние на температуру застывания. Иногда совместно с депрессорами для улучшения фильтруемости топлива в него вводят диспергаторы парафинов, действие которых направлено на предотвращение образования крупных кристаллов (размером более 2–5 мкм).

В последние годы за рубежом (особенно в Германии) широко используются биодизельные топлива, например, сложные эфиры рапсового масла. Однако их отличает невысокая химическая стабильность, обусловленная их склонностью к автоокислению, что может привести и к физической нестабильности. Требуется введение присадок фенольного и аминного типа [23].

Многофункциональные композиции (пакеты присадок) предназначены для одновременного улучшения нескольких свойств топлив. Однако при разработке пакета присадок необходимо учитывать совместимость присадок различного функционального назначения для исключения их антагонизма.

Остаточные топлива: топочный мазут, котельное и судовое топливо

Для асфальтенсодержащих систем (т.е. остаточных топлив) решение проблем однородности при смешении и создания композиций, устойчивых к расслоению на фазы, имеет особо важное значение – это позволяет получать однородные смеси товарных продуктов, стабильные при хранении и эксплуатации.

Такой продукт, как топочный мазут, обычно представляет собой смесь нескольких компонентов как прямогонного, так и вторичного происхождения. Эти компоненты могут существенно различаться по химическому составу и по содержанию смол, асфальтенов, мальтенов. От соотношения компонентов в смеси зависят свойства неф-

тяной дисперсной системы, прежде всего устойчивость и структурно-механическая прочность. Топливо считается стабильным, если асфальтены находятся в диспергированном виде продолжительное время, т.е. при транспортировании, хранении или нагреве практически не образуется осадка. Одним из критериев кинетической устойчивости таких систем является фактор устойчивости по асфальтенам Φ_a , численно равный соотношению концентрации асфальтенов в верхнем C_v и нижнем C_n слое образца после его центрифугирования [26]: $\Phi_a = C_v/C_n$. Этот показатель изменяется от 0 до 1, где значение 1 характерно для кинетически устойчивой системы.

Асфальтены, как самые высокомолекулярные соединения, в нефтяных остатках находятся либо в коллоидно-диспергированном состоянии, либо в виде рыхлой твердой фазы, образуя ассоциаты (надмолекулярные структуры), склонные к выпадению в осадок, особенно в парафинистой среде. Оптимальное соотношение компонентов позволяет обеспечить устойчивость к выпадению асфальтенов в осадок при хранении и применении. Характерно, что мазут, устойчивый при обычной, комнатной температуре, при горении не вызывает закоксовывания топливных горелок печи и обеспечивает их стабильную работу.

Известно, что для приготовления котельного топлива к остатку атмосферной перегонки нефти, выкипающему выше 350–360°C, добавляют тяжелые фракции и остатки вторичных процессов термической и каталитического крекинга. Эти компоненты топочного мазута и судового (бункерного) топлива имеют различный фракционный, а также химический состав, что при их смешении, вследствие различной растворимости и несовместимости, может приводить к расслоению нефтяной системы на фазы и нарушению ее однородности. Необходимо заранее оценивать совместимость компонентов при создании смесевых топлив, т.к. именно стабильность определяет дальнейшее использование таких топлив.

Единый метод определения стабильности топлив как у нас в стране, так и за рубежом отсутствует [27]. Для оценки стабильности остаточных топлив разработаны методы, основанные на старении топлив (повышение температуры, перемешивание, добавление флокулянтов – *n*-парафиновых углеводородов). В практике исследования стабильности асфальтен содержащих систем используется качественный показатель – коэффициент флокуляции [28].

Коэффициент флокуляции $K_{фл}$ рассчитывается как отношение объема исследуемой пробы нефти V_n к сумме объемов исследуемой пробы и минимального количества осадителя $V_{ос}$, необходимого для инициирования процесса флокуляции асфальтенов и появления гетерогенного пят-



Рис. 1. Образцы стандартных пятен (по [26, 30]).

на на фильтровальной бумаге: $K_{\text{фл}} = V_{\text{н}} / (V_{\text{н}} + V_{\text{ос}})$. Чем ниже коэффициент флокуляции, тем устойчивее нефтяная система. Метод сходен с ГОСТ Р 50837.7 “Определение стабильности и совместимости остаточных топлив по пятну” (см. ниже).

Известно, что в парафинистой среде асфальтены образуют флокулы (хлопьевидные структуры, выпадающие в осадок). На этом основан процесс деасфальтизации гудрона сжиженным пропаном на маслблоке НПЗ, а также бутаном или пентаном для подготовки сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга [29, 30]. Добавление флокулянтов приводит к нарушению равновесного состояния асфальтенов, их укрупнению и дальнейшей флокуляции. ГОСТ Р 50837.1-8 “Топлива остаточные. Определение прямогонности” включает комплекс методов, которые позволяют по ряду показателей определять стабильность остаточного топлива. К таким методам относят метод пятна, определение ксилольного и толуольного эквивалента, а также общего осадка.

Метод пятна позволяет сопоставлять полученные для различных компонентов результаты с образцами стандартных пятен (рис. 1) [27, 31]. Этот метод позволяет также визуально оценивать агрегативное состояние асфальтенов в топливе непосредственно в данный момент времени. Исследуемый образец после соответствующей обработки наносят на бумажный фильтр. Образовавшееся пятно сравнивают со стандартным.

Толуольный и ксилольный эквиваленты являются критериями стабильности дисперсной системы. Эти эквиваленты характеризуют степень ароматичности дисперсионной среды, позволяющей сохранить асфальтены в диспергированном состоянии. Стабильные топлива имеют толуольный эквивалент не более 30 об. % (ГОСТ Р 50837.3), а ксилольный — не более 25–30% об. (ГОСТ Р 50837.4). При определении толуольного или ксилольного эквивалента топливо разбавляется 5-кратным количеством смеси толуол (ксилол) — пептизирующий компонент — и *n*-гептан

(флокулирующий компонент). Каплю образцов наносят на бумажный фильтр, после чего по виду пятна оценивают устойчивость по минимальной концентрации толуола (ксилола). Подробно методика описана в статье [27]. Эти методы широко используются в практике благодаря их простоте.

При компаундировании остаточных топлив прежде всего необходимо регулировать их агрегативную устойчивость, т.е. способность системы сохранять обособленность частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Эта устойчивость обеспечивается развитым адсорбционно-сольватным слоем вокруг частиц, т.е. средством с дисперсионной средой. Прямогонный мазут имеет ксилольный эквивалент 20–25%, толуольный – 22%, остатка висбрекинга – 65–70%. Это различие может быть связано с различной растворяющей способностью толуола и изомеров ксилола по отношению к надмолекулярным структурам – частицам дисперсной фазы.

Определение общего осадка топлив путем горячего фильтрования (НФТ) – это основной метод, который позволяет определить количество осадка в дистиллятных и остаточных топливах, содержащих продукты термодеструктивных процессов. Вес осадка определяют для образца без старения и с использованием стандартных процедур старения (химическое старение). Топливо считается стабильным, если разность величин осадка без старения и после старения не превышает 0.03%. Для судовых топлив, соответствующих стандарту ИСО 8217, установлена норма по содержанию общего осадка после процедуры старения не более 0.10 мас. % [32].

Было показано, что добавление к прямогонному мазуту 30, 50 и 70% гидроочищенного дизельного топлива не ухудшает его стабильности – ксилольный эквивалент, пятно и осадок без старения и после старения не меняются (общий осадок при всех указанных концентрациях дизельного топлива составляет 0.01–0.02%, как у исходного мазута (0.02%). Аналогичные результаты были получены для смесей гудрона с дизельным топливом. Однако при смешении остатка висбрекинга с дизельным топливом (содержание дизельного топлива в двухкомпонентной смеси от 30 до 90% с шагом 10%) наблюдается осадкообразование, что следует из увеличения ксилольного эквивалента и номера пятна (см. выше рис. 1). Это свидетельствует о снижении стабильности топлива и, следовательно, нарушении совместимости компонентов в смеси.

Для трехкомпонентной смеси (остаток висбрекинга–мазут–дизельное топливо) для образца с наименьшим содержанием мазута осадок в топливе после старения был максимальным. Топливо с содержанием 20–40% мазута нестабильно. Стабильное топливо получено с содержанием мазута

60% в смеси, содержащей по 20% остатка висбрекинга и дизельного топлива.

Для топлив, в которых содержится значительное количество высокомолекулярных парафинов, необходимо учитывать и образование кристаллов нормальных парафинов, наряду с асфальтеновыми ассоциатами, т.е. многофазность топливной системы. В присутствии парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ могут образовываться асфальто-смолисто-парафиновые отложения (АСПО).

Следует подчеркнуть, что при выборе метода (или методов) определения физической стабильности топлив на НПЗ нужна отработка их на конкретных образцах топлива. Перечень показателей и методов оценки несовместимости нефтей и нефтепродуктов приведен в работе [33].

Высокие требования предъявляются к стабильности сырья термических и термокаталитических процессов (в частности, сырья для производства не только кокса, но и технического углерода), а также к продуктам нефтепереработки, например, таким, как крекинг- и висбрекинг-остатки, используемые как бункерное, котельное, печное топливо. На примере висбрекинга и коксования можно показать, что конечная температура нагрева остаточного сырья в печи висбрекинга и коксования не должна превышать определенного максимально допустимого значения, выше которого происходит забивание труб печи коксом. Следует отметить также, что, например, если получаемый на установках висбрекинга топочный мазут нестабилен, то использование такого топлива в промышленных печах приводит к закоксовыванию топливных форсунок. Стабильность также весьма важна при получении многоступенчато-сверхтонкораспыленного остаточного топлива (MSAR), а также водобитумных, парафиновых эмульсий и пр. [34–36].

Кроме того, получение нестабильных продуктов может ограничивать эффективность конверсионных процессов, таких, как висбрекинг или гидрокрекинг гудрона. Например, увеличение температуры (т.е. жесткости и конверсии процесса) на установке гидрокрекинга гудрона H-oil приводит к повышению общего осадка после горячего фильтрования (НФТ) у получаемого мазута. Для обеспечения соответствия мазута требованиям товарной спецификации требуется проводить оптимизацию состава сырья и режима установки [37, 38].

В многочисленных работах [26, 27, 30, 38–42] показано, что введение ароматических компонентов в нефтяной остаток (в определенной концентрации) позволяет диспергировать асфальтены в дисперсионной среде, повышая устойчивость, однородность нефтяной системы и обеспечивая снижение коксоотложения в трубах. Это в свою очередь увеличивает время непрерывной работы печи

и, соответственно, установки в целом [38–42]. Кроме того, оптимальное смешение компонентов позволяет эффективно утилизировать побочные продукты нефтехимии и нефтесодержащие отходы – например, ловушечный продукт, смолу пиролиза [43], отработанную и нейтрализованную серную кислоту [44] и др.

Использование ультразвука определенной частоты, магнитного поля, электроимпульсное и другие виды воздействий на сырье также могут способствовать диспергированию структурных единиц в нефтяных дисперсных системах, влиять на выход и структуру кокса, а также понижать его адгезию к поверхности реактора и, соответственно, облегчать выгрузку кокса [45, 46].

В дополнение к компаундированию улучшение качества котельных и газотурбинных топлив достигается использованием присадок: депрессорных, диспергирующих и антикоррозионных. Большие возможности в регулировании устойчивости нефтяных систем открываются при использовании различных поверхностно-активных веществ, которые уже в малых концентрациях значительно изменяют коллоидно-химические свойства нефтяной дисперсной системы [47, 48]. Например, в качестве добавок могут использоваться 8-оксихинолин, присадка С-5А [49], жирные кислоты [50], а также специальные хелатные агенты [51].

Нефтяные битумы

Битумные материалы – нефтяные дисперсные системы с высокой концентрацией дисперсной фазы (смолисто-асфальтеновых веществ), представляющие большой интерес для изучения эффектов, возникающих при компаундировании и введении модифицирующих добавок [52].

Например, при окислении воздухом образцов остатка вакуумной перегонки нефти различного состава установлено, что показатели качества получаемого битума находятся в нелинейной зависимости от состава сырья. Для образцов с оптимальной условной вязкостью ($VU_{80} = 55–64$ с или $70–83$ с), соответствующей равновесным состояниям нефтяной дисперсной системы, получены образцы с улучшенными низкотемпературными свойствами [53].

При компаундировании окисленного гудрона с неокисленными компонентами (гудроном, асфальтом деасфальтизации, затемненным вакуумным погоном, экстрактом селективной очистки и газойлем каталитического крекинга) были получены образцы битума, превышающие требования ГОСТ 22245 по таким показателям, как температура хрупкости и глубина проникания иглы при 0°C [54].

Широко распространена модификация битумов полимерными добавками (например, на ос-

нове блоксополимеров стирол–бутадиен–стирола (СБС), которые позволяют выпрямить вязкостно-температурную зависимость битумного вяжущего и расширить температурный интервал его применимости. Характер и эффективность действия полимера зависят от структуры образующейся композиции. При этом следует отметить, что полимермодифицированные битумные вяжущие термодинамически неустойчивы во времени и при длительном хранении в жидком виде склонны к расслаиванию на полимерную и битумную фазу. Введение специальных сшивающих добавок (на основе серы и др.) позволяет повысить устойчивость получаемого продукта к расслоению.

Для получения устойчивых композиций можно также использовать реакционные полимеры типа Elvaloy 4170 [54], которые представляют собой сополимер этилена с бутилакрилатом. Входящие в его состав эпоксигруппы способны вступать в химические реакции с функциональными группами асфальтеносодержащих систем и таким образом удерживать битумполимерную композицию в связанном состоянии на длительный срок, например, при транспортировке потребителям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленный обзор убедительно свидетельствует, что во многих случаях проблема совместимости компонентов сырьевой смеси технологических процессов, устойчивости сырья и получаемых продуктов к расслоению на фазы (неоднородность) – это одна из важнейших проблем в нефтепереработке. Умение управлять этим показателем путем воздействия на систему такими способами, как смешение, добавление присадок (пакет которых в свою очередь требует достижения синергии присадок во избежание антагонизма между ними), использование других видов воздействия дает возможность интенсифицировать процессы, улучшать качество получаемых продуктов и тем самым достигать определенного технологического и экономического эффекта. ООО “ЛУКОЙЛ-Нижегороднинефтепроект” в рамках расширения ассортимента услуг научно-исследовательских и проектных организаций совместно с РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина способно разработать и внедрить современные технические решения для достижения однородности продуктов на всем цикле переработки и производства товарной продукции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глаголева Ольга Федоровна, д.т.н., профессор,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5641-3603>

Капустин Владимир Михайлович, д.т.н., профессор,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

Пискунов Иван Васильевич, к.т.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-6063-7888>

Усманов Марат Радикович, к.т.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-2778-2581>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хурамшин Р.Т., Нелюбина Е.С., Макарова И.К., Нелюбин А.В. // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 14.
2. Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ: Технологии и продукты переработки. Минск: Беларус. навука, 2011. 459 с.
3. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. Глаголевой О.Ф. М.: КолосС, 2012. С. 179.
4. Евлахов С.К., Козобкова Н.А. // Трубопроводный транспорт нефти. 2002. № 2. С. 26.
5. Кондрашева Н.К., Бойцова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 8. С. 14.
6. Охотникова Е.С., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 1. С. 17 [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2015. V. 51. № 1. P. 26].
7. Глаголева О.Ф., Чернышева Е.А., Однолько И.С., Пискунов И.В., Вирзи М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 11. С. 8.
8. Евдокимов И.Н. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении. Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. 93 с.
9. Kumar R., Kumar Voolapalli R., Upadhyayula S. // Fuel Processing Technology. V. 177. August 2018. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.008>
10. Kumar R., Kumar Voolapalli R., Rakshit P.K., Bhargava S., Upadhyayula. S. // Patent US № 2019/0234928 A1. Filed 27.03.2018; pub.date 01.08.2019. 36 p.
11. Schermer W.E.M., Melein P.M.J., van den Berg F.G.A. // Petroleum Science and Technology. 2004. V. 22. № 1–7. P. 1045. <https://doi.org/10.1081/LFT-120038695>
12. Mahmoud M., Aboujadeed A.A. // Chemical engineering transaction. V. 57. 2017. P. 1. <https://doi.org/10.3303/CET1757285>
13. Wiehe I.A., Kennedy R.J. // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 1. P. 56. <https://doi.org/10.1021/ef990133+>
14. Rathore V., Brahma R., Sthorat T. et al. // Digital refining. 2011. Q 4. P. 1. <http://www.digitalrefining.com/article/1000381>.
15. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 17 с.
16. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. 256 с.
17. Гэри Дж.Х., Хэндверк Г.Е., Кайзер М.Дж. Технологии и экономика нефтепереработки / Пер. с англ. 5-го изд. под ред. Глаголевой О.Ф. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2013. 440 с.
18. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. М.: Химия, 2015. 400 с.
19. Хавкин В.А. // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 18.
20. Алиев Р.Р., Урусова Е.А., Хавкин В.А. // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 21.
21. Митусова Т.Н., Лобашова М.М., Калинина М.В. Ершов М.А. // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 31.
22. Данилов А.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 4. С. 50.
23. Митусова Т.Н., Калинина М.В. // Мир нефтепродуктов. 2005. № 5. С. 20.
24. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 8. С. 22.
25. Винокуров В.А., Куренков И.А., Глухов С.Д., Грехов Л.В., Жердев А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 4. С. 12.
26. Глаголева О.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 16.
27. Митусова Т.Н., Аверина Н.П., Пугач И.А. // Мир нефтепродуктов. 2005. № 3. С. 33.
28. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 223 с.
29. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
30. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. / Под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2011. – 944 с.
31. ГОСТ Р 50837.7 “Определение стабильности и совместимости остаточных топлив по пятну”.
32. Митусова Т.Н., Пугач И.А., Аверина Н.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 4. С. 19.
33. Глаголева О.Ф., Однолько И.С., Пискунов И.В. // Мир нефтепродуктов. 2016. № 8. С. 21.
34. Доменичи В.Е., Сиэли Г.М. // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 1. С. 39.
35. Карпеко Ф.В., Гуреев А.А. Битумные эмульсии. Основы физико-химической технологии производства и применения. М.: АОЗТ “Интерасфальт”, 1998. 191 с.
36. Махин Д.Ю., Капустин В.М. // Промышленный сервис. 2011. № 4. С. 10.
37. Stratiev D.S., Nedelchev A., Shishkova I., Ivanov A. et al. // Fuel Processing Technology. 2015. № 138. P. 595.
38. Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Nikolaychuk E. // Fuel Processing Technology. 2016. № 143. P. 213.
39. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 1].
40. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, КолосС, 2004. 456 с.
41. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973. 144 с.

42. Кузора И.Е., Елиин А.И., Славкин Л.Г. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 20.
43. Кузора И.Е., Иванова А.В., Федоров К.В., Томин В.П. // Патент РФ № 2252244 С2. Заявка № 2003120319/04: заявл. 02.07.2003; опубл. 20.05.2005.
44. Кудашева Ф.Х., Шарипов Т.В., Гимаев Р.Н. и др. // Патент РФ № 2409613 С2. Заявка № 2008152649/04: заявл. 29.12.2008; опубл. 20.01.2011.
45. Клокова Т.П., Володин Ю.А., Глаголева О.Ф. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 32 [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2006. V. 42. № 1. P. 43].
46. Киташов Ю.Н., Назаров А.В., Крестовников М.П., Глаголева О.Ф. и др. // Экологический вестник России. 2017. № . С. 16.
47. Клокова Т.П., Глаголева О.Ф., Матвеева Н.К., Володин Ю.А. // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 1. С. 20.
48. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. М.: Химия, 1986. 176 с.
49. Бугай В.Т., Кушкилев Г.Н., Саутенко А.А. // Патент РФ №2305126 С1. Заявка № 2006116785/04: заявл. 17.05.2006; опу бл. 27.08.2007..
50. Петрыкин А.А., Осипов Л.И., Шамонина А.В. и др. // Патент РФ № 2430145 С1. Заявка № 2010105169/05. Заявл. 16.02.2010; опубл. 27.09.2011 / – 10 с.
51. Delgado Diestre Jesús, Arrabal Flores Laura, Romero Palazon Eduardo // Patent EP № 1854867 A1. Filed 11.05.2007, Pub. date 14.11.2007. 20 p.
52. Пискунов И.В., Зверева У.Г., Белоконь Н.Ю. и др. // Мир нефтепродуктов. 2018. № 7. С. 13.
53. Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р. // Химия и технология топлив и масел. № 6. 2008. С. 35. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2008. V. 44. № 6. P. 415].
54. Рябов В.Г., Ширкунов А.С. // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 3. С. 114 [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2011. V. 47. № 3. P. 177].