

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И. М. ГУБКИНА

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Материалы VI международной
научно-технической конференции**



Москва
2011

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО РЕКТОРА РОССИЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА

Уважаемые коллеги, участники и гости конференции!

Разрешите мне по поручению Оргкомитета VI Международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем» и ректората РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина приветствовать участников конференции и пожелать успехов в работе!

Наша конференция стала традиционной и проводится уже в шестой раз. Это не случайно. Интерес к проблемам, которые заявлены в программе и будут здесь обсуждены, связан с важностью тех задач, которые стоят перед современной нефтепереработкой. Это прежде всего вопросы, связанные с углублением конверсии нефтяного сырья и улучшением качества нефтепродуктов в соответствии с современными требованиями к их эксплуатационным и экологическим свойствам.

Исследование нефтей, нефтяных фракций и остатков как дисперсных систем способствует развитию общенаучных и практических принципов и технологий регулирования свойств нефтяного и газового сырья. Это, в свою очередь, позволяет целенаправленно изменять структурно-дисперсные свойства сырья с целью интенсификации технологий его переработки, транспортирования, переработки, хранения и применения.

Конференция проводится в нашем университете под эгидой кафедры технологии переработки нефти. Эта кафедра, организовав в 1997 году по инициативе и под руководством профессора Загидуллы Исхаковича Сюняева первый такой Симпозиум, стала признанным российским научным, учебно-методическим и организационным центром по развитию исследовательских и прикладных работ в области нефтяных дисперсных систем. Сегодня все больше представителей отраслевой, вузовской и академической науки, специалистов всех нефтегазовых предприятий и компаний используют для совершенствования своих разработок принципы регулирования физических и физико-химических межмолекулярных взаимодействий с целью интенсификации нефтегазовых технологий и улучшения качества нефтепродуктов.

Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем. Материалы VI международной научно-технической конференции / Под редакцией О. Ф. Глаголевой и Е. А. Чернышевой. — М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2011. — 192 с.

ISBN 5-93969-041-6

Представлены материалы докладов VI международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем».

© Коллектив авторов, 2011
© Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2011

Уверен, что в рамках запланированных докладов и дискуссий на конференции мы сумеем рассмотреть и обсудить актуальные проблемы развития технологий глубокой переработки нефти на российских НПЗ, обменяться научными идеями и практическим опытом. Приятно отметить, что в конференции, наряду с признанными корифеями и руководителями предприятий российской нефтепереработки, принимает участие большое число молодых ученых, аспирантов и студентов!

Желаю всем Вам плодотворной работы и интересных дискуссий!

Ректор РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
профессор

В. Г. Мартынов

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ — ИННОВАЦИОННЫЙ РЕСУРС ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

*В. М. Капустин, Е. А. Чернышева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ВНИПИнефть»*

VMKapustin@rambler.ru, elenchernysheva@mail.ru

Согласно ориентирам, изложенным в Энергетической стратегии России на период до 2030 г., нефтепереработка в стране будет развиваться опережающими темпами. Целью энергетической политики России является максимально эффективное использование природных энергетических ресурсов и потенциала энергетического сектора для устойчивого роста экономики, повышения качества жизни населения страны и содействия укреплению ее внешнеэкономических позиций. Главным приоритетом развития отрасли по-прежнему остается углубление переработки нефти и удовлетворение потребностей внутреннего рынка в моторном топливе высокого качества за счет вовлечения в переработку топочного мазута и вакуумного газойля.

Выполнение задач, вынесенных в приоритетные направления Энергетической стратегии России, невозможно без развития науки и техники, ускорения научно-технического прогресса и перехода к реализации инновационных технологий, позволяющих получать из нефтяного сырья максимальное количество ценных товарных продуктов с высокой экономической эффективностью.

В связи с тем, что в настоящее время акценты в нефтяной отрасли смещаются к добыче и переработке тяжелого, высоковязкого, высокозастывающего, сернистого сырья и нефтяных остатков, особое внимание следует обратить на технологии, позволяющие вовлекать такие углеводородные системы в переработку.

На кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина активно развивается научное направление, позволяющее регулировать технологические процессы переработки нефтяного сырья оптимизацией структурного состава нефтяных дисперсных систем. Современное развитие технологии практически всех уровней и направлений переработки нефтяного сырья — от добычи, транспортировки, переработки до применения нефтепродуктов и охраны окружающей среды — связано с разработкой и использованием основных положений теории регулируемых фазовых переходов и изменением размеров ассоциативных образований нефтяных дисперсных систем. Эта теория, основателем которой являлся академик П. А. Ребиндер, была блестяще применена профессором З. И. Сюняевым для углеводородных систем и нефтегазовых технологий. Современные представления о нефти и нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах позволили создать принципиально новый подход к интенсификации целого ряда технологических процессов и разработать материалы с заданными параметрами и свойствами.

Основные теоретические и практические разработки в области нефтяных дисперсных систем за последние годы связаны именно с тяжелым нефтяным сырьем, созданием технологических принципов переработки тяжелых нефтей, их обезвоживанием, облагораживанием дистиллятных и остаточных фракций, с инновационными разработками в процессах каталитического крекинга, гидроочистки и гидрооблагораживания, производства технического углерода и битумов. Особую актуальность, связанную с увеличением глубины переработки нефти, ужесточением экологических требований к нефтепродуктам и продуктам нефтехимии, приобретают каталитические технологии. В настоящий момент они выходят на новый уровень — уровень нанотехнологий. Именно создание нанодисперсных систем и катализаторов — дальнейшее направление развития теории регулируемых фазовых переходов и нефтяных дисперсных систем.

Особый интерес с точки зрения развития теории регулируемых фазовых переходов и нефтяных дисперсных систем представляют работы, проведенные совместно с ИНХС им. А. В. Топчиева по подготовке сырья процесса гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в суспендированном слое наноразмерного катализатора. Были выявлены влияние размеров и степени диспергирования водного раствора прекурсора катализатора на размер образую-

щейся каталитической системы и, как следствие, на выход и качество получаемой продукции. Использование основных положений теории регулируемых фазовых переходов и представления о тяжелых остатках как о нефтяных дисперсных системах позволило предложить механизм структурных и химических превращений, происходящих в процессе гидроконверсии.

Серьезные успехи, развивающие теоретические представления о регулировании фазовых переходов в тяжелых нефтяных остатках и продуктах их окисления, на кафедре технологии переработки нефти достигнуты в области получения битумов с заданными свойствами. Представленная технология позволяет получать высококачественные дорожные битумы даже из ненормативного сырья путем реализации возможности направленного регулирования их наноразмерной коллоидной структуры, модификации битумов различными материалами. Регулирование структуры битумов, получаемых по предлагаемой технологии, обеспечивает создание новых современных материалов для производства долговечных дорожных покрытий.

Одним из важнейших свойств дисперсных систем является устойчивость, которая косвенно определяет способность системы сопротивляться внутренним процессам межчастичного взаимодействия, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы и, соответственно, дисперсности системы, сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме. При увеличении доли высоковязких парафинистых нефтей особый интерес представляют вопросы, связанные с их транспортировкой и переработкой. Необходимо отметить, что очень важно для таких систем обеспечить высокую стабильность нефти при низких температурах. Наиболее эффективным приемами регулирования степени устойчивости нефтяных систем является компаундирование в оптимальных соотношениях и применение различных присадок. На основании выведенных закономерностей по изменению макросвойств тяжелых нефтей, в результате работ, проведенных на кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ОАО «ВНИИ НП», были предложены способы снижения температуры застывания и улучшения реологических характеристик ряда высокопарафинистых нефтей новых месторождений и их компаундов. С этой целью были подобраны присадки комплексного воздействия — депрессорно-диспергирующие, которые не только

значительно снижают температуры застывания, но и обеспечивают высокие значения показателя седиментационной устойчивости. Комплексное воздействие на нефтяные структуры позволяет добиться также улучшения реологических характеристик систем, показателей динамической вязкости предельного напряжения сдвига при температурах, близких к температурам застывания, а также уменьшения парафиноотложений.

С практической точки зрения особый интерес представляют полученные данные о влиянии устойчивости сырьевой композиции на процессы получения нефтяного кокса заданного качества и на содержание посторонних включений углеродного характера (грита) в процессе производства технического углерода.

При подготовке к переработке тяжелых нефтей, обезвоживании нефтяных остатков возникает целый ряд проблем, связанных со значительной сложностью объекта: многокомпонентностью и гетерогенностью состава, многофазностью, наличием коллоидно-дисперсных включений, многообразием межмолекулярных взаимодействий, связей, взаимосвязей и отношений порядка между компонентами таких систем. На основе положений теории регулируемых фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах была показана необходимость оптимизации концентрации деэмульгаторов, вводимых в нефть, разработана технология обессоливания высоковязкого сырья, например, татарских нефтей, найден оптимум по смещению карбоновой и девонской нефти. Эта технология была применена при проектировании нового нефтеперерабатывающего и нефтехимического предприятия в г. Нижнекамск — ОАО «Танеко».

Подход к проблемам улучшения качества получаемых топлив с точки зрения изменения их коллоидно-дисперсной структуры позволяет оптимизировать процесс подбора к ним присадок и добавок. Одним из самых заметных научных направлений на кафедре является развитие технологии производства автомобильных бензинов с октаноповышающими добавками. Было установлено, что нелинейные зависимости изменения октанового числа от количества добавки и соотношения в ней компонентов связаны с вовлечением в процесс горения не отдельных молекул, а ассоциированных надмолекулярных образований. Проблемы производства зимних дизельных топлив классов 4 и 5 связаны, в том числе, с проблемами совместимости пакетов используемых присадок. Исследования структуры топлив, показателей устой-

чивости и изменения размеров дисперсных частиц в дизельных топливах позволили разработать принципы подбора и оптимизации концентрации присадок различного назначения при их совместном использовании.

Однако применение основных положений теории регулируемых фазовых переходов и нефтяных дисперсных систем к конкретным технологическим процессам невозможно без глубоких фундаментальных исследований, связанных с изучением проявления различных микро- и макроскопических эффектов, связанных с нелинейностью изменения свойств, неоднородностью изменения структур и неравновесностью протекания процессов в уникальных по составу и свойствам исследуемых объектах — нефтяных системах и продуктах их переработки. Учитывая многокомпонентность и гетерогенность состава, многофазность, наличие коллоидно-дисперсных включений, многообразие межмолекулярных взаимодействий, связей, взаимосвязей, имеются определенные проблемы в исследовании макросвойств таких структур. Необходимые предпосылки исследования дисперсности нефтяных дисперсных систем сформированы современным уровнем развития науки по всем направлениям исследований. Это, прежде всего, развитие современных методов инструментального анализа, развитие теоретических представлений и методических подходов на стыке физической, органической и аналитической химии, термодинамики и статистической физики, математического моделирования. Синтез различных направлений исследования в рамках концепции нефтяных дисперсных систем позволил проводить комплексные исследования таких сложных систем. Работы кафедры показали, что изменения значений показателей избыточных функций при изменении компонентного состава нефтяных систем могут являться показателями оценки происходящих структурных изменений и использоваться для оптимизации состава сырья.

Таким образом, работы, проведенные на кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, показали необходимость дальнейшего развития теоретических представлений о структурных изменениях в нефтяных дисперсных системах. Особое внимание в настоящий момент уделяется вопросам, связанным с выявлением закономерностей при переработке тяжелого нефтяного сырья, остаточных продуктов и топлив с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками.

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ — НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ «МЯГКИЕ» СИСТЕМЫ

*Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Safieva@mail.ru*

Современные нефтяные технологии требуют максимально полной и точной информации о нефтяных дисперсных системах (НДС). Описание строения и структуры НДС необходимо проводить с точки зрения современных физических концепций как о наноструктурах, эволюционирующих в открытых системах.

Нобелевский лауреат Ж.-П. де Жен дал многофазным гетерогенным средам, частично упорядоченным средам, сложным или комплексным материалам (метаматериалам, созданным человеком) название «мягкие материалы». Существует значительная корреляция между свойствами «мягких» материалов на микро-, мезо- и макроуровнях их организации. Разнообразие структурных элементов и наличие спектра величин межмолекулярных взаимодействий обуславливают морфологическое разнообразие надмолекулярных структур на всех масштабах. Эти процессы получили название самосборки и самоорганизации и являются ключевыми моментами, определяющими основы нанохимии — физической химии межмолекулярных взаимодействий, созданной Ж.-М. Леном.

Открытость систем подразумевает возможность формирования пространственно-временных структур. Это синергетический подход, разработанный блестящим физико-химиком, нобелевским лауреатом И. Р. Пригожиным. Состояние «мягких» объектов определяется стремлением систем к упорядочению под действием сил межмолекулярных взаимодействий (притяжения) и разупорядочующего фактора — стремлением любой системы к дезинтеграции, хаосу, распаду. Вот эта конкуренция порядка и хаоса и определяет состояние «мягких» объектов.

Вне всякого сомнения, нефтяные системы относятся к объектам «мягкого состояния». Межмолекулярные силы приводят к значительному разнообразию надмолекулярных структур (сложных структурных единиц — ССЕ) в НДС. В технологическом процессе происходят фазовые превращения, что приводит

к нелинейному экстремальному изменению физико-химических и технологических параметров. Внешние воздействия становятся управляющими параметрами, что позволяет регулировать выход и качество нефтепродуктов. Основы направления были изложены З. И. Сюняевым с соавторами в монографии «Нефтяные дисперсные системы», изданной в 1991 г. В 2007 г. вышла книга «Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии», в которой представлены результаты работ исследователей из 13 стран.

Вопросы строения НДС ежегодно обсуждаются на конференции «Фазовое поведение нефти и отложения» («Petroleum Phase Behavior and Fouling»), впервые проведенной в 1999 г. в США. В России накоплен огромный объем информации по основным регулярным темам конференции: высокомолекулярные компоненты нефти — асфальтены, смолы, парафины, водонефтяные эмульсии, тяжелые нефти и битумы, механизмы формирования отложений, сохранение стабильности потоков (Flow Assurance).

За рубежом это научное направление получило название **петролеомика** (по аналогии с геномикой). Строение нефтяных компонентов и потенциалы их взаимодействия определяют реакционную активность нефтяной системы. Фраза нобелевского лауреата Ф. Крика, открывшего ДНК, — «хотите знать функцию, изучайте строение» абсолютно уместна для построения концепции многообразного мира нефтяных нано- и микрообъектов. В итоге таких фазовых превращений изменяются свойства на макроуровне. Причиной невысокой эффективности ряда нефтяных технологий является игнорирование многокомпонентности и гетерогенности самих НДС, различий в структуре, строении, свойствах молекул компонентов.

Фазовое состояние и дисперсная структура нефтяных систем являются определяющими факторами в процессах нефтяной технологии на всех этапах, включая добычу, транспортировку и переработку нефти и использование конечных продуктов. При целенаправленном изменении внешних воздействий появляется возможность регулирования степени дисперсности, параметров фазовых переходов и макроскопических, технологически важных характеристик.

В соответствии с обобщенными принципами химической кибернетики, распространяющимися и на процессы нефтяной индустрии, технологический процесс рассматривается как передача

и закрепление в материале информации, которая и определяет комплекс его свойств. Носителем информации является структура исходного материала. В замкнутом технологическом цикле $I \times E = \text{const}$, где I — уровень информации, заложенный в исходном сырье, а E — энергетические затраты на технологической стадии. Чем больше информации заложено в исходном сырье, тем меньше необходимо затратить энергии для достижения необходимого уровня конечных свойств.

Единый интегрированный подход, основанный на анализе и управлении нано- и микроструктурой «мягких» нефтяных дисперсий, открывает возможности регулирования свойств промежуточных и конечных продуктов во всей технологической цепочке нефтяной промышленности.

ДИСПЕРСНОЕ СТРОЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОЗИЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Н. М. Лихтерова
Московский государственный технологический
университет тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Likhterova@rambler.ru

В настоящее время нефти, нефтяные фракции, нефтепродукты различного назначения изучают с позиций дисперсных систем. Существуют вполне устоявшиеся представления возникновения и изменения свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) под влиянием внешних воздействий. Разработаны концепции возникновения экстремальных состояний нефтяных дисперсных систем, которые могут быть в той или иной степени использованы в технологии добычи, переработки нефти и регулировании эксплуатационных свойств нефтепродуктов. Экспериментально доказано, что дисперсии в нефти и в продуктах ее переработки возникают за счет межмолекулярных взаимодействий различной природы.

Супрамолекулярная химия — одна из самых молодых и быстро развивающихся областей химии. За 30 лет существования она способствовала развитию и созданию новых отраслей в

науке и технике (биологии, микроэлектронике, катализе и т.д.). Супрамолекулярная химия — это химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей. В данном докладе нефтяные дисперсные системы рассматриваются с позиций супрамолекулярной химии. Обсуждена возможность применения основных положений супрамолекулярной химии к изучению нефтяных дисперсных систем и созданию новых продуктов, обладающих специфическими свойствами.

НЕФТЯНЫЕ ОСТАТКИ КАК ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ВАРИАНТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ

О. Ф. Глаголева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ofprof@mail.ru

Углубление конверсии и повышение эффективности переработки нефти в нашей стране усложняется, в частности, ограниченными мощностями по облагораживанию и переработке остатков, а также трудностями, которые стоят на пути переработки такого сложного сырья. Переработка нефтяных остатков требует новых подходов. Назрела экстренная необходимость оценки вариантов с учетом всех факторов, к которым относятся прежде всего качество нефтей, затраты на сырье, ужесточение требований к эксплуатационным и экологическим характеристикам нефтепродуктов, энергетические и другие затраты, а также структура и возможности конкретного НПЗ.

Интерес к переработке остатков в мире стимулируется постоянным снижением спроса на топочный мазут (особенно сернистый). Между тем, с ухудшением качества нефтей, их утяжелением выпуск мазута повсеместно возрастает. Кроме прямогонного мазута (остаток атмосферной перегонки нефти), а также гудрона — остатка вакуумной перегонки — на НПЗ образуется еще целый ряд остатков — крекинг-остатки, асфальт деасфальтизации гудрона, остаточные экстракты и др. Все эти продукты (некоторые из них являются побочными) представляют собой сложное в технологическом смысле сырье. Они отличаются высокой коксуемостью, обусловленной повышенной концентра-

цией смолисто-асфальтеновых веществ, высоким содержанием серы, азота, тяжелых металлов. Наиболее высокомолекулярные соединения нефти — асфальтены, смолы, а также высокомолекулярные алканы — склонны к физическим межмолекулярным взаимодействиям и придают сырью свойства дисперсных систем. Это высоковязкие, а иногда структурированные, трудно перекачиваемые системы, обладающие определенными структурно-механическими (реологическими) свойствами. Все это требует научного подхода к переработке таких нефтяных систем, к проблеме их смешения перед использованием в качестве исходного сырья процессов крекинга, коксования, производства битумов и др. Регулировать их свойства, а также фазовые превращения в ходе хранения и переработки можно с использованием принципов теории регулируемых фазовых переходов, развиваемой школой профессора З. И. Сюняева. Учитывать особенности дисперсных систем необходимо как при подготовке сырья технологических процессов, так и при выпуске товарной продукции. В частности весьма серьезным является вопрос создания стабильных композиций, устойчивых к расслоению на фазы. Проблема разработки кинетически устойчивых (однородных, стабильных) композиций имеет огромное значение при нагревании тяжелого сырья во избежание закоксовывания теплообменной аппаратуры, особенно трубчатых печей, где температура достигает 400–500°С, характерных для усиленного коксообразования.

Выбор схемы переработки тяжелого сырья определяется многими факторами. Однако в любом случае необходимо решать задачу углубления переработки нефти при одновременном обеспечении улучшенных эксплуатационных и экологических свойств продуктов переработки остатков, прежде всего снижения содержания в них серы. Для выполнения этой задачи наиболее подходящими вариантами является сочетание процессов гидрокрекинга и коксования остаточного сырья, деасфальтизации гудрона и каталитического крекинга полученного деасфальтизата с его предварительной гидроочисткой, а также с включением в схему стадии коксования наиболее тяжелой части нефтяного остатка. В этом случае нефтяной кокс как побочный низкокачественный продукт (при использовании низкокачественных тяжелых остатков с высоким содержанием серы и тяжелых металлов) может подвергаться газификации или сжиганию в котлах с циркулирующим кипящим слоем.

Переработка нефтяных остатков требует немалых затрат, применения стойких к отравлению катализаторов, высокого расхода водорода, решения других вопросов, связанных, например, с подготовкой сырья, регенерацией катализатора, производством водорода и т. п. Требуются также использование дорогостоящей аппаратуры и разработка мер по предотвращению закоксовывания катализаторов и аппаратов. Однако эти затраты необходимы для обеспечения глубокой (по существу безостаточной) переработки нефти с получением максимального выхода «чистых» высококачественных нефтепродуктов, прежде всего моторных топлив и нефтяных масел.

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ — РЕЗЕРВ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

*Т. Г. Гольмисарян, М. А. Иваницкий, В. М. Капустин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «Техуглерод и огнеупоры»,
ОАО «ВНИПИнефть»
ZIGNET@mail.ru*

Мировое производство шин в 2011 году достигнет уровня 1,5 млрд штук, что потребует свыше 7 млн т технического углерода (ТУ). Для производства резинотехнических изделий потребность в ТУ составит более 2,8 млн т. В производстве пластмасс, красителей и специальных изделий используют около 1 млн т ТУ.

В настоящее время ТУ получают печным способом из жидкого углеводородного сырья, его доля составляет более 96% от общего мирового объема производства. Этот процесс получения ТУ является весьма энергоемким, что связано, в первую очередь, с высокими температурами процесса (1300–1700°С). В результате реакций сжигания технологического топлива и разложения углеводородного сырья образуется значительное количество низкокалорийного отходящего газа с высокой конечной температурой (до 1800°С).

Значительным фактором повышения эффективности процесса получения ТУ является температура подогрева исходных материальных потоков. Использование физического тепла саже-

газового аэрозоля позволяет значительно повысить конкурентоспособность продукции. Дополнительная энергия может быть получена при использовании вторичной химической энергии отходящих газов. Правильно спроектированный процесс представляет собой эффективную энерготехнологическую систему.

Мировой опыт производства ТУ показывает, что важным направлением технического прогресса является максимальное использование вторичного тепла процесса для нагрева материальных потоков: технологического воздуха до 1000°C, углеводородного сырья до 300°C. Правда, подогрев воздуха выше 800°C связано с высокими капитальными затратами и удлинением сроков окупаемости проекта, а температура нагрева сырья лимитируется нежелательным процессом коксования. Достаточно эффективно использование тепла отходящего газа для сушки гранул ТУ, получения водяного пара и электроэнергии для собственных нужд и для внешних потребителей.

Анализ сильных сторон технологии мировых производителей показывает, что их технологию отличает рационализм в проектных компоновках, выраженный в уменьшении длины систем газового транспорта, количества тягодутьевых машин, максимальном приближении к реакторному отделению участков подготовки сырья, системы улавливания и обработки ТУ. И важное значение принадлежит рациональному использованию вторичных ресурсов.

В настоящее время на большинстве заводов по производству ТУ используется около 50–60% физической и примерно 20–30% химической энергии отходящих газов. Ниже приведен примерный энергетический баланс процесса для технологической линии производства ТУ с применением бойлеров для охлаждения аэрозоля, установленных после реакционной зоны:

Аппарат	Отбор энергии, %
Нагреватель воздуха (до 900°C)	47,1
Бойлер до нагревателя	27,8
Бойлер после нагревателя	15,9
Нагреватель сырья	5,8
Потери	3,4

Обычно часть отходящего газа (до 20%) используется в грануляционных барабанах для сушки влажных гранул ТУ, оставшийся газ используется для производства пара и/или электроэнергии.

Температура подогрева воздуха «среднего» давления, поступающего в камеру горения реактора для сжигания природного газа повысилась с 300–350 до 900°C на передовых предприятиях по производству ТУ. Увеличение температуры подогрева воздуха на каждые 100° уменьшает общие потери энергии примерно на 2%.

Сегодня разработаны конструкции воздухоподогревателей, позволяющие нагревать воздух до 950–1000°C. С увеличением температуры нагрева воздуха при равном его расходе заметно возрастает выход, снижается суммарный расход углеводородов на единицу получаемого ТУ, увеличивается производительность оборудования. Следует отметить, что эти эффекты повышаются при получении марок ТУ с более высоким значением йодного числа.

По оценочным данным с увеличением температуры нагрева воздуха при равном его расходе выход ТУ возрастает на 10% мас. (на исходное сырье), снижается на 15% суммарный расход углеводородов сырья и топлива на единицу получаемого ТУ, на 45% возрастает часовая производительность оборудования. Эти эффекты увеличиваются при получении марок ТУ с более высоким значением дисперсности.

В настоящее время при участии кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина разработана технология рекуперации тепла отходящих газов производства ТУ, которая внедрена на одном из российских заводов с реальным экономическим эффектом более 100 млн руб. на один технологический поток. Создание рациональной схемы рекуперации тепла на заводах ТУ является своевременным и необходимым.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ И НЕФТЯХ НА РАННИХ СТАДИЯХ АГРЕГИРОВАНИЯ

*А. П. Янгузова, Р. З. Сафиева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
allargy@mail.ru*

Понимание поведения высокомолекулярных компонентов нефти и межчастичных взаимодействий с участием асфальтенов

и других компонентов (смола и парафинов) важно с практической точки зрения, так как позволяет с высокой степенью достоверности моделировать процессы образования асфальто-смоло-парафиновых отложений при добыче и транспортировке нефти и формирования асфальтеновых отложений в технологическом оборудовании при переработке нефти.

В отличие от известных методик оценки устойчивости асфальтеносодержащих дисперсий, позволяющих оценить состояние нефтяной дисперсной системы только на конечном этапе ее формирования, в современной зарубежной литературе для оценки начала агрегирования асфальтенов предложена методика определения параметра «onset» — точки начала выпадения асфальтенов (ASTM D6703–01). В данной методике предлагается определять параметр «onset» по отклонению от линейной зависимости оптической плотности исследуемой системы в процессе ее титрования *n*-алканами в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера.

С помощью модифицированной нами ранее методики определения точки начала агрегирования были измерены точки «onset» для асфальтенов первичного и вторичного происхождения в модельных системах (*n*-алкан — толуольных смесях) в диапазоне концентраций 0,05–15 г/л. В качестве осадителей использовали *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-декан и *n*-гексадекан. Доказано, что с ростом молекулярной массы алкана, используемого в качестве осадителя, увеличивается количество осадителя, необходимое для начала агрегации асфальтенов. Экспериментальные данные показали, что чем больше концентрация асфальтенов в модельных дисперсиях, тем меньшее количество осадителя требуется для достижения точки начала агрегирования. Выявлено различие точек начала агрегирования первичных и вторичных асфальтенов.

В настоящей работе изучен эффект, оказываемый 4-додецилбензолсульфоокислотой на агрегацию асфальтенов в модельных системах. Экспериментальные данные показали, что добавление данного реагента в качестве диспергатора асфальтенов в количестве 0,0025 и 0,05% мас. задерживает агрегацию асфальтенов, т. е. для достижения точки «onset» требуется большее количество осадителя.

Применимость методики также была показана на примере самотлорской нефти и нефти Ольховского месторождения. Полученная база данных точек «onset» может быть использована,

в частности, для численного моделирования процесса выпадения асфальтенов из пластовых флюидов, описываемого в рамках статистической теории ассоциированных асфальтеносодержащих дисперсий.

НОВЫЕ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ

А. М. Данилов
ОАО «ВНИИ НП»
DanilovAM@vniinp.ru

В последние годы ассортимент отечественных присадок к топливам пополнился новыми разработками, предназначенными для выработки топлив, отвечающих требованиям Евро-3 и более высоких классов. Эти присадки медленно, но успешно вытесняют импортные продукты. Заводы НК «Роснефть» начали производство противоизносных присадок для малосернистых дизельных топлив, используемых на НПЗ этой компании: «Байкат» (Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, АЗКиОС) и «Комплексал-ЭКО Д», выпускаемой по лицензии ООО «Пластнефтехим» Новокуйбышевским заводом масел и присадок (прежнее название присадки — «Каскад-5»). Суммарное производство этих присадок в 2010 году приблизилось к 1 тыс. т, что составило более 25% российского рынка. ФКП «Завод имени Я. М. Свердлова» (г. Дзержинск) в 2011 г. пустил установку по производству промотора воспламенения «Ока» на основе 2-этилгексилнитрата производительностью 3 тыс. т/год с перспективой увеличения производительности в 2–3 раза. АЗКиОС по технологии ВНИИ НП вырабатывает депрессорную присадку ВЭС-408, используемую при производстве мазутов. Этот же завод освоил производство присадки ВЭС-410 Д для дизельных топлив, которая пока не находит применения из-за отсутствия отечественного диспергатора парафинов, необходимого для обеспечения стабильности топлив с присадками при холодном хранении.

Повышение требований к качеству топлив и прогресс в области двигателестроения ставит перед разработчиками новые зада-

чи. Ниже рассмотрены присадки, которые требуются или скоро будут востребованы в отечественной промышленности.

Диспергаторы парафинов. Эта проблема хорошо знакома специалистам. Как известно, депрессоры препятствуют слипанию кристаллов парафинов топлива с образованием неподвижной структуры, но не предотвращают расслаивания топлива при холодном хранении. Для обеспечения однородности системы в топливо наряду с депрессором добавляют диспергатор парафинов. Его задача — остановить рост кристаллов на стадии, когда они поддерживаются в объеме топлива за счет броуновского движения. В настоящее время в дизельные топлива вводят композиции депрессора и диспергатора в отношении (1–5):1. Разработку такой композиции выполняют ОАО «ВНИИ НП» и ООО «Депран» применительно к депрессору ВЭС-410 Д.

Моющие присадки для дизельных топлив. Последней разработкой в области мирового двигателестроения являются так называемые «рамповые» дизельные двигатели. В этих двигателях топливо подается в общий коллектор (рампу), где находится под постоянным давлением. В камеру сгорания оно впрыскивается двумя порциями: малой, обеспечивающей повышение температуры, и основной. Вследствие этого давление в камере сгорания нарастает более плавно. Давление в рампе, в отличие от традиционного двигателя (10–40 МПа), достигает 250 МПа. Такие жесткие условия приводят к закоксовыванию форсунок. Для предотвращения закоксовывания используются присадки, которые по механизму действия и, соответственно, составу отличаются от традиционных моющих присадок.

Моющие присадки для автомобильных бензинов. В последнее время получают распространение экономичные бензиновые двигатели с непосредственным впрыском бензина в цилиндр. Жесткие условия работы форсунок приводят к их закоксовыванию, а также к нагарообразованию в камере сгорания, вследствие чего требования к октановому числу бензина повышаются. Чистота форсунок и камеры сгорания поддерживается введением присадок, обладающих не только моющими, но и антинагарными свойствами.

Стабилизаторы для остаточных топлив. Углубление переработки нефти приводит к появлению большого количества вторичных остаточных фракций. Они нестабильны сами по себе и, кроме того, плохо совмещаются с «прямогонными» мазутами.

Для обеспечения фазовой стабильности таких смесей требуются эффективные стабилизаторы.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ФОРМИРОВАНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ НАЦИОНАЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРАТЕГИИ

Н. Д. Чернышева

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

nchernysh@bk.ru

После мирового экономического кризиса 2008–2010 гг. произошло ускорение существующих тенденций развития мировой экономики, ключевыми из которых являются смещение центров роста в развивающиеся страны, в первую очередь страны БРИК, усиление позиций атомной и альтернативной энергетики, увеличение роли стран Африки и Латинской Америки на рынке энергетического сырья. Таким образом, энергетические стратегии стран в настоящий момент требуют тщательного анализа и корректировки.

В результате анализа энергетических стратегий ряда стран были выделены четыре ключевых приоритета и определены статистически измеряемые показатели, их характеризующие.



Путем анализа взаимосвязи показателей, характеризующих ключевые положения энергетических стратегий, и статистических показателей, характеризующих социально-экономическое развитие страны в рамках четырех групп стран (развитые страны энергоимпортеры, развитые страны энергоэкспортеры, развивающиеся страны энергоимпортеры, развивающиеся страны энергоэкспортеры) внутри каждой группы была выявлена статистически значимая корреляция между некоторыми из них.

Таким образом, сравнивая значения социально-экономических показателей, влияющих на показатели энергетической стратегии страны, со средними значениями по группе, и определяя наиболее сильные негативные отклонения, можно увидеть наиболее проблемные социально-экономические зоны, требующие пристального внимания и анализа в процессе разработки и корректировки национальной энергетической стратегии.

2. ПОДГОТОВКА И ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ УСТАНОВОК ЭЛОУ В ООО «ЛУКОЙЛ–ПЕРМНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»

А. В. Журавлев, Г. С. Федотова
ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»
Aleksandr.Zhuravlev@pnos.lukoil.com

В ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез» проводится комплекс мероприятий по оптимизации и увеличению энергоэффективности работы установок ЭЛОУ и АВТ. На НПЗ поступает три вида нефтей: западносибирская (З.С.), каменноугольная (К.Лог), смесь пермских тяжелых нефтей — кунгурской и северокамской (К+С.К.). До проведения работ по увеличению энергоэффективности (2010 г.) подготовка нефтей осуществлялась по схеме, приведенной в таблице.

Для оптимизации работы установок ЭЛОУ, учитывая максимально возможные загрузки установок ЭЛОУ-4 и ЭЛОУ-6, была реализована схема прямого питания пермских тяжелых нефтей

Распределение нефтей на установках ЭЛОУ до 2010 года

Установка	Нефть	Фактическая загрузка, м ³ /ч	Максимальная регламентная загрузка, м ³ /ч	Направление
ЭЛОУ-4				
1 поток	З.С.	150	550	АВТ-4,5
2 поток	К+С.К.	150	300	АВТ-4
ЭЛОУ-5	К.Лог	530	550	АВТ-1,2
ЭЛОУ-6				
1 поток	З.С.	470	550	АВТ-4,5
2 поток	З.С.	500	550	АВТ-4,5

от парка сырой нефти до установок ЭЛОУ (до оптимизации на каждый вид нефти было предусмотрено по три резервуара).

Был также подобран деэмульгатор и его оптимальная дозировка для смеси западно-сибирской и пермских тяжелых нефтей, оптимальные параметры технологического режима установок ЭЛОУ-4,6.

Реализация проведенных мероприятий позволила осуществлять подготовку смеси пермских тяжелых нефтей и западносибирской в заданном отношении, что позволило стабилизировать содержание серы во фракции прямогонного дизельного топлива. В результате опытно-промышленных пробегов была подтверждена возможность подготовки всего объема нефти на установках ЭЛОУ-4,6 с полной остановкой ЭЛОУ-5. На первом потоке установки ЭЛОУ-4 осуществлялось обезвоживание и обессоливание каменноугольной нефти при фактической загрузке около 530 м³/ч с дальнейшей переработкой на установках АВТ-1,2. Загрузка второго потока по западносибирской нефти составляет примерно 200 м³/ч. Второй поток направляется на установку АВТ-4. На установке ЭЛОУ-6 первый поток (З.С., загрузка 520 м³/ч) перерабатывается на установках АВТ-4,5, а второй поток (З.С.+К+С.К.) в количестве около 550 м³/ч направляется на установку АВТ-4.

В ходе пробегов была произведена подача промывной воды на прием сырьевых насосов ЭЛОУ-4 и 1-го потока ЭЛОУ-6, что позволило резко увеличить эффективность обессоливания и обезвоживания.

Получены положительные результаты обессоливания каменноугольной нефти по двухступенчатой схеме на 1-м потоке ЭЛОУ-4 без применения деэмульгатора Диссольван 3431 и западносибирской нефти на 1-м потоке ЭЛОУ-6 по одноступенчатой схеме, также без применения деэмульгатора.

В результате проведенных мероприятий экономический эффект от снижения потребления энергоресурсов, экономии реагентов и снижения других капитальных затрат составит около 25 млн руб. в год.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА «ГЕРКУЛЕС 1603С»

*Е. В. Малзрыкова, Ф. М. Хуторянский,
В. М. Капустин, Т. А. Антоненко
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «КОЛТЕК ИНТЕРНЭШНЛ»,
Eliza-VM@mail.ru*

В основе подготовки нефти заложено разрушение водонефтяных эмульсий: как естественных (при подготовке нефти на промыслах), так и искусственных (при глубоком обезвоживании и обессоливании нефти на НПЗ). Важным фактором, обеспечивающим процесс подготовки нефти, как в условиях термоотстаивания (промысловая подготовка), так и в условиях электрополя (подготовка на электрообессоливающих установках — ЭЛОУ) является применение специальных реагентов — деэмульгаторов.

Применение высокоэффективных деэмульгаторов позволяет снизить остаточное содержание в нефти воды и хлористых солей до следовых количеств. Переработка глубоко обессоленной и обезвоженной нефти на АТ и АВТ обеспечивает снижение коррозии оборудования, солеотложений, приводит к увеличению срока службы технологического оборудования, снижению затрат на его ремонт. Следует отметить, что в нефти при глубине обессоливания до 1–3 мг/дм³ остаточных хлоридов значительно снижается содержание металлов: кальция, калия, магния, натрия, железа и др. Как известно, удаление соединений металлов способствует уменьшению зольности продуктов переработки нефти (мазута, кокса) и обеспечивает более эффективную работу термических и каталитических технологических установок.

Роль деэмульгатора в процессе обессоливания нефти заключается в разрушении окружающих глобулы пластовой воды защитных (бронирующих) оболочек (смолы, асфальтены, парафины, механические примеси и др.) и предотвращении их образования вокруг глобул подаваемой на ЭЛОУ пресной промывной воды.

Современные исследователи подтверждают, что из большого ассортимента применяемых деэмульгаторов наиболее эффективными являются деэмульгаторы на основе оксисилированных

ных алкилфенолоформальдегидных смол. Достоинствами подобных реагентов являются их пригодность к применению для различных нефтей, а также проявление ингибирующих свойств по отношению к АСПО. Кроме того, оксиалкилированные смолы обеспечивают высокую скорость выделения воды из эмульсии.

В настоящем докладе содержатся результаты разработки условий получения и оптимизации технологии синтеза деэмульгатора на основе оксиэтилированных алкилфенолоформальдегидных смол. Нами, в частности, исследована взаимосвязь деэмульгирующей активности синтезированных ПАВ с их составом, строением, на этой основе создана композиция эффективного деэмульгатора для разрушения водонефтяных эмульсий на ЭЛОУ. В докладе представлены зависимости деэмульгирующей способности оксиэтилированных алкилфенолформальдегидных смол от степени их конденсации и оксиэтилирования.

Приведены результаты лабораторной оценки эффективности композиционного деэмульгатора «Геркулес 1603С» в сравнении с другими современными реагентами отечественного и зарубежного производства. Исследована эффективность разработанного деэмульгатора в композиции с ПАВ различного функционального действия, в частности, с так называемым «деэмульсатором».

Данный деэмульгатор был создан на основе наиболее эффективного из синтезированных ПАВ с добавкой компонентов различного функционального назначения. Дальнейшие исследования эффективности разработанного деэмульгатора осуществлялись при обезвоживании и обессоливании на пилотной ЭЛОУ нефтей, различающихся физико-химическими свойствами, проведены опытно-промышленные испытания на блоках ЭЛОУ ряда НПЗ (Куйбышевский, Новокуйбышевский, Уфимский и др.) при подготовке различных товарных нефтей.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НЕФТЕЙ

*Х. Ф. Лыу, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова,
А. М. Безгина, А. Л. Черемискин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ВНИИ НП»
phuongk46mt@yahoo.com*

Высоковязкие высокозастывающие нефти представляют собой раствор твердых парафинов, асфальтенов, смол в жидких углеводородах. При охлаждении нефти происходит кристаллизация парафина. В последнее время для транспортировки высокозастывающих нефтей все чаще стали применять депрессорные присадки, которые, участвуя в процессе кристаллизации парафинов, затрудняют формирование единой кристаллической структуры парафина при охлаждении нефти. Таким образом, улучшаются реологические свойства нефти — снижается температура застывания. К сожалению, используемые в настоящее время синтетические депрессорные присадки имеют высокую стоимость. Кроме того, несмотря на разнообразие предлагаемых присадок различного функционального назначения, до настоящего времени не удается разработать достаточно эффективные депрессоры для некоторых видов нефтяного сырья.

Целью настоящей работы было изучение депрессии температуры застывания нефтей различного типа при воздействии ультразвукового излучения, а также исследование депрессии температуры застывания нефтей при комплексном воздействии на нефть ультразвукового излучения и депрессорной присадки.

В работе использовались хорошо известные и высокоэффективные депрессорные присадки ДМН-2005. Ультразвуковые исследования выполняли с помощью комплекта оборудования УЗД-200—500. Эксперименты проводили на двух образцах ставропольских нефтей, а также нефти Колвинского месторождения и нефти месторождения Белый тигр.

Работу начали с подбора волновода. При этом оказалось, что волновод №1 (диапазон рабочих амплитуд 10—15 мкм) не обе-

спечивает необходимых результатов. Волновод №3 (диапазон рабочих амплитуд 20–25 мкм) работал в верхнем диапазоне шкалы амперметра. В связи с этим все дальнейшие работы выполняли на волноводе №2 (диапазон рабочих амплитуд 15–20 мкм).

Результаты исследования показали, что введение присадки ДМН-2005 в концентрации 0,1% мас. не оказывает существенного влияния на низкотемпературные свойства нефтей месторождения Белый тигр и Колвинского. Максимальная депрессия температуры застывания для этих нефтей составляет порядка 1 и 2, соответственно.

Ультразвук оказывает воздействие на все типы исследуемых нефтей и вызывает снижение их температуры застывания. Однако следует отметить, что получаемый эффект достаточно быстро исчезает.

При исследовании влияния комплексного воздействия (совместное действие присадки и ультразвука) на высоkozастывающие нефти было выявлено, что максимальный эффект наблюдается для смолистых нефтей (нефти Колвинского месторождения) при введении присадки ДМН-2005 в количестве 0,03% мас. В этом случае депрессия температуры застывания достигает 15–17°C. Для парафинистых нефтей (типа Ставропольской и нефти месторождения Белый тигр) данный эффект не наблюдался.

Таким образом, комплексное применение ультразвукового излучения и депрессорной присадки позволяет получить высокий депрессорный эффект и снизить температуру застывания нефтей с высоким содержанием смол.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ В ГАЗОКОНДЕНСАТЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА БИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*А. В. Ставицкая, В. М. Филатов, Р. З. Сафиева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Safieva@mail.ru*

В различных ситуациях нефтегазового производства возникает необходимость определения состава и свойств смесей, составленных из разных компонентов, при добыче нефтегазокон-

денсатных флюидов; регулировании качества нефти в процессе транспортировки; оценке потенциала светлых при перегонке смесового сырья и т. д.

В данной работе описана методика определения содержания нефти в газоконденсате методом БИК-спектроскопии. Для модельных смесей, составленных на основе нефтей и газовых конденсатов Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения, с использованием БИК-спектрометра фирмы Bruker были получены градуировочные модели, с высокой точностью предсказывающие концентрацию нефти в газоконденсате.

В отличие от известных методик анализа состава нефтегазоконденсатных смесей, основанных на применении оптических (рефрактометрической, фотометрической, ИК-спектроскопии) и хроматографических методов, предлагаемая методика характеризуется более высокой точностью и возможностью проведения анализа в режиме онлайн. Средние квадратичные ошибки измерения по предлагаемой методике ($RMSECV = 0,32$; $RMSEP = 0,43$) в разы меньше соответствующих ошибок для рефрактометрической и фотометрической методик, а коэффициент корреляции ($R^2 = 0,999$) выше.

Использование методов БИК-спектроскопии для контроля состава и качества углеводородного сырья имеет принципиальные преимущества, связанные с возможностью организации мониторинга в экспресс-режиме.

БОРЬБА С ВСПЕНИВАНИЕМ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*О. П. Лыков, А. М. Спасенков, В. И. Лазарев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «Газпром добыча Оренбург»
ОАО «ВНИИОГАЗ»,
lykovop@mail.ru*

Начальные суммарные ресурсы (НСР) природного свободного и попутного нефтяного газа в России составляют 260 трлн м³: на суше — 183 трлн м³, на шельфе 77 трлн м³. В 2010 г. было добыто

650,8 млрд м³ газа. Максимальный уровень добычи был достигнут в 2008 г. — 665 млрд м³. В структуре НСР газа накопленная добыча составляет только 6%, разведанные и предварительно оцененные запасы — 26,9%, перспективные и прогнозные ресурсы — 66,8%.

Значительная часть газовых месторождений на территории России содержит сероводород и тиоловую серу (меркаптаны). Требования к степени очистки газов от сероводорода зависят от направления использования газа. При очистке газов, сбрасываемых в атмосферу, руководствуются значениями ПДК. Для очистки вентиляционных выбросов широко применяются методы каталитического окисления.

Перед подачей в магистральные газопроводы газы также подвергаются очистке от соединений серы. Допустимое содержание сероводорода и тиоловой серы в товарном газе — не более 20 и 36 мг/м³ (ОСТ 51.40–93).

При значительном содержании сернистых соединений в газах широко используются абсорбционные методы очистки — в первую очередь очистка водными растворами алканоламинов.

Однако непостоянство состава сырья, наличие в нем минеральных солей, ингибиторов коррозии, тяжелых углеводородов и смол, продуктов деградации аминов, смазочных масел приводит к вспениванию аминового раствора, повышенному расходу абсорбента, ухудшению степени очистки газа, снижению производительности установки по газу. Потери водного раствора алканолamina могут достигать 100 г/1000 м³ очищаемого газа.

Перспективным является экстракционный процесс, позволяющий оперативно реагировать на поступление в алканоламиновый раствор пенообразующих веществ путем увеличения отношения экстрагент : раствор, а также за счет увеличения доли поглотительного раствора, подаваемого на экстракционную очистку. Ранее авторами была показана возможность использования в качестве такого экстрагента полфенилового эфира (ПФЭ).

Для создания пилотной экстракционной установки необходимо решить ряд технических вопросов — определить скорости осаждения и диаметра капель ПФЭ в поглотительном алканоламиновом растворе в рабочем интервале температур, оценить возможные реальные потери ПФЭ, а также алканоламинового раствора в процессе экстракции и разработать направления их уменьшения.

Скорость осаждения и диаметр капель экстрагента являются основными исходными данными для расчета экстракторов колон-

ного типа. Было установлено, что в области рабочих температур экстракции пенообразующих компонентов (50–70°C) скорость осаждения капель ПФЭ составляла 7,8–10,3 см/с. Зависимость скорости осаждения от температуры носит линейный характер, а снижение температуры экстракции до 30°C приводит к уменьшению скорости осаждения капель до 6,8 см/с.

Диаметры капель ПФЭ, определенные экспериментально и полученные расчетным путем практически совпадают (0,59 и 0,61 см соответственно). Достаточно большой диаметр диспергированных в рабочем растворе капель ПФЭ препятствует значительному эмульгированию системы, т. е. сокращает время расслоения фаз, что позволяет увеличить удельную нагрузку экстрактора.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

Л. В. Пахместеров, Д. А. Аркатов, Г. В. Власова,

Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова

*Астраханский государственный технический университет
xtng@rambler.ru*

Известно, что в стволе скважины присутствуют все факторы, способствующие формированию устойчивых водонефтяных эмульсий. Образование асфальтеносмолопарафиновых отложений на промышленном оборудовании способствует его гидрофобизации, что в дальнейшем провоцирует образование эмульсий, в стабилизации которых, в свою очередь, важную роль играют механические примеси (частицы глины, песка, продукты коррозии стали). Для борьбы с данным негативным процессом широко используются постоянные и переменные электрические и магнитные поля, но они недостаточно эффективны при применении в процессах добычи и транспортировки нефтей, обладающих ничтожно малым парамагнетизмом.

Подбор соответствующих способов воздействия на процессы промышленной подготовки сырья такого типа является актуальной задачей.

Объектами исследования являлись астраханский газоконденсат, нефти Чеченской республики, а также нефть месторождения им. Ю. Корчагина.

Особенностью вышеперечисленного углеводородного сырья является высокое содержание высокоплавких парафинов.

Нами предложено для промысловой подготовки парафинистых нефтей в целях уменьшения количества применяемых реагентов, лучшего обезвоживания, обессоливания, очищения от механических примесей, снижения температуры застывания использовать ультразвуковое и магнитное активирование сырья. Параметры волновых воздействий на сырье выбирают в зависимости от его физико-химических характеристик.

Показано, что применение ультразвука и постоянного магнитного поля в динамическом режиме позволяет сократить количество применяемого деэмульгатора 3–5 раз, уменьшить коррозию оборудования в 15–35 раз за счет снижения содержания хлоридов и механических примесей, снизить температуру застывания нефти на 10° без добавления химических реагентов, и/или снизить в 50 раз количество применяемой депрессорной присадки.

ПЕРЕРАБОТКА СМЕСИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ГАЗОКОНДЕНСАТА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА

С. И. Сайдахмедов

Ташкентский химико-технологический институт

Saydahmedov_s@mail.ru

В настоящее время в СП «Джаркурганнефтепереработка» перерабатываются тяжелые нефти Сурхандарьинских месторождений в смеси с газоконденсатом месторождения Шуртан. При этом отношение компонентов сырьевой смеси варьируется в широком диапазоне.

В то же время процесс первичной перегонки нефти, осуществляемый в промышленности на установках атмосферной перегонки, представляется весьма сложным. Согласно теории регулируемых фазовых переходов* в нефтяных дисперсных системах

* Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Под ред. Р. З. Сафиевой. — М.: Химия, 1998. — 448 с.

важная роль в процессе перегонки отводится динамике образования и роста пузырьков пара, которые являются одним из видов дисперсной фазы. Однако данный фактор в условиях нефтепереработки оставляют без должного внимания.

В условиях гетерофазной флуктуации при нагревании нефтяной системы протекает зарождение, развитие и формирование газового пузырька, окруженного адсорбционно-сольватным слоем. Возникающие пузырьки пара представляют собой сложные структурные единицы, способные к самостоятельному существованию. Наиболее общей и важной характеристикой таких сложных структурных единиц является возможность экстремального изменения их геометрических размеров (радиуса и толщины адсорбционно-сольватного слоя) под воздействием различных факторов, в том числе за счет взаимовлияния компонентов смешанного сырья, подвергаемого перегонке.

С учетом вышеизложенного нами были проведены исследования влияния отношения джаркурганской нефти и шуртанского газового конденсата на выход светлых фракций, выкипающих в температурных пределах от начала кипения до 345°С. Разгонка смеси проводили по ГОСТ 2177–82. Содержание газоконденсата в нефтегазоконденсатной смеси варьировали до 50% об. с шагом 10% об. Полученные результаты представлены в таблице.

Видно, что изменение фактического выхода светлых фракций в зависимости от отношения нефти и газоконденсата в сырьевом компаунде не подчиняется правилу аддитивности. При содержании газоконденсата в нефтегазоконденсатной смеси в количе-

Влияние изменения отношения тяжелой нефти и газоконденсата на выход светлых фракций

Отношение компонентов сырья, % мас.		Выход фракции н.к.—345°С, % об.		Отклонение от аддитивности, % об.
нефть	газовый конденсат	расчетный	фактический	
100	0	38	38	0
90	10	44,5	43,2	–1,3
80	20	50,8	49,2	–1,6
70	30	56,7	57,8	+1,1
60	40	62,5	65,3	+2,8
50	50	67,9	71,9	+4,0
0	100	92	92	0

стве 10 и 20% мас. фактический выход фракций меньше расчетного значения соответственно на 1,3 и 1,6% мас., т. е. имеет место недоотбор светлых фракций. При содержании газоконденсата в смеси в количестве 30% мас. имеет место положительное изменение фактического выхода (на 1,1% об. больше, чем расчетный выход).

При содержании газоконденсата 40% мас. разница между фактическим и расчетным выходами еще больше увеличивается, достигая 2,8% мас., а при содержании 50% нефти в смеси отклонение фактического выхода от расчетного достигает 4% об. (см. таблицу). Следовательно, наибольшего углубления отбора светлых фракций от расчетного можно получить при содержании газоконденсата в количестве 30% мас. и более.

Очевидно при таких составах нефтегазоконденсатная смесь находится в активном состоянии, и при ее переработке обеспечивается наибольший выход светлых фракций.

В работе изучено изменения кинематической вязкости смеси сырье в зависимости от отношения содержаний тяжелой нефти и газоконденсата. Установлено, что чем больше отклонение фактической вязкости от расчетной, тем больше разница между фактическим и расчетным выходами, т. е. больше прирост выхода светлых фракций.

Таким образом, при совместной переработке джаркурганской нефти и шуртанского газоконденсата имеет место неаддитивное изменение выхода светлых фракций от отношения содержаний нефти и газоконденсата в смеси. Наибольший прирост фактического выхода по сравнению с расчетным наблюдается при содержании в смеси газоконденсата в количестве более 30% об.

Следовательно, согласно теории регулируемых фазовых переходов, при содержании 30–50% нефти в газоконденсатной смеси достигается максимальный диаметр отрывного пузырька пара, которому соответствует минимальная толщина межфазного слоя. Это означает, что часть углеводородов ранее удерживаемых на границе раздела фаз, переходит в паровую фазу, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций.

В настоящее время переработка нефти Сурхандарьинских месторождений и газового конденсата в СП «Джаркурган-нефтепереработка» осуществляется с учетом результатов по оптимальному составу нефтегазоконденсатного смеси сырье.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

*С. И. Сайдахмедов, Э. Э. Сайдахмедов, И. М. Сайдахмедов
Ташкентский химико-технологический институт,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Saydahmedov@yandex.ru*

Одним из перспективных видов альтернативного сырья для производства моторных топлив являются горючие сланцы, представляющие собой осадочную горную породу, которая состоит из органической и неорганической частей.

В связи с этим большую актуальность приобретает задача изучения процессов переработки горючих сланцев с целью максимального извлечения органической составляющей и получения компонентов моторных топлив.

Главной задачей при переработке горючих сланцев по топливному направлению является эффективное и наиболее полное извлечение из них органической составляющей или сланцевых смол. В настоящее время эта задача решается за счет термической переработки — пиролиза горючих сланцев.

Пиролиз материала горючих сланцев, измельченного с классом крупности 1–3 мм, без доступа кислорода проводили на опытной установке при температуре 550°C и выдержке выбранной температуры в течение 45 мин с улавливанием жидкой фракции путем конденсации. Масса загрузки горючих сланцев составила 10 кг. После проведения пиролиза определяли массу жидкой фракции, а также массу твердого остатка (полукокса). По разнице масс исходной навески обжигаемого материала и суммарной массы жидкой и твердой фракций рассчитывали массу газовой фракции.

В табл. 1 представлены данные о выходе продуктов при пиро-

Табл. 1. Выход продуктов (% мас.) при пиролизе исходного и биологически обработанного горючего сланца месторождения Байсун

Наименование	Исходный сланец	Бактериальный кек
Сланцевая смола	11,0	18
Газ, потери	7,8	8,2
Полукокс	79,3	72,4
Вода	1,9	1,4

Табл. 2. Выход и характеристики фракций, выделенных из сланцевой смолы

Показатели	Фракции				
	н.к.—170°С	170—250°С	250—278°С	278—312°С	остаток
Выход на смолу, % мас.	17,6	8,7	6,1	39,2	26,4
Плотность при 20°С, кг/м ³	824,1	873,9	873,9	933,8	
Содержание серы, % мас.	1,3	1,7	1,9	2,5	
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4574	1,4823	1,6799	1,6771	
Средняя молекулярная масса	100	149	198	221	
Содержание, % мас.					
ароматических	48,2	39,4	93,7	89,2	
парафиновых	8,2	22,3	2,3	9,0	
нафтеновых	43,2	38,3	4,0	1,8	

лизе исходного горючего сланца и образца горючего сланца, обработанного бактериальным раствором.

Как видно из табл. 1 выход жидкой части — сланцевой смолы, при пиролизе сланцев составил 18% на сухой исходный образец сланца, 72,4% — твердый остаток, остальное — газообразные продукты и потери.

Полученная сланцевая смола была подвергнута перегонке на стандартном приборе для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов по ГОСТ 2177–82. Выход и характеристики выделенных фракций представлены в табл. 2.

Результаты показали, что практически все выделенные фракции характеризуются повышенным значением содержания ароматических углеводородов. Если в двух первых фракциях их содержание колеблется от 39,9% до 50%, то во фракциях 250–378°С содержится 93,7% ароматических углеводородов, а во фракции 278–312°С — 89,2%.

Особенностью продукции разгонки сланцевой смолы как потенциального альтернативного сырья для производства нефтепродуктов является высокое содержание ароматических углеводородов, высокая плотность. Данное обстоятельство, безусловно, будет определять соответствующий набор технологических процессов по самостоятельной переработке сланцевых смол.

Наши исследования по перегонке сланцевых смол в смеси с кокдумалакской нефтью с выделением бензиновой, керосиновой и дизельной фракций показали, что наиболее оптимальной и эффективной является переработка сланцевых смол в смеси с нефтью на действующих НПЗ с использованием традиционных технологических процессов. Данный способ переработки сланцевых смол снизит капитальные вложения и повысит эффективность использования альтернативного вида сырья — горючих сланцев как источника увеличения ресурсов моторных топлив.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ

Н. О. Тютюгина, С. С. Анджаев, Ф. М. Хуторянский
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ВНИИ НП»
polmamom@mail.ru, sanan.andzhaev@googlemail.com,
fkhtutorianski@koltech.ru

Как показывает многолетний опыт переработки нефтей, не существует универсальной технологии подготовки нефти к переработке. Поэтому при проектировании установок подготовки нефти, особенно высокоэмульсионной, необходимо проводить глубокие исследования по технологии глубокого обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий при переработке конкретного сырья.

В настоящем докладе представлены результаты лабораторных исследований физико-химических характеристик водонефтяных эмульсий Состинского и Каспийского месторождений Республики Калмыкия: эмульсионности, температурной зависимости плотности, вязкости, статического напряжения сдвига.

Исследованы влияние температуры на плотность и вязкость. Используя полученные данные, по формуле Стокса был выполнен расчет скорости оседания капель исследуемых нефтей при

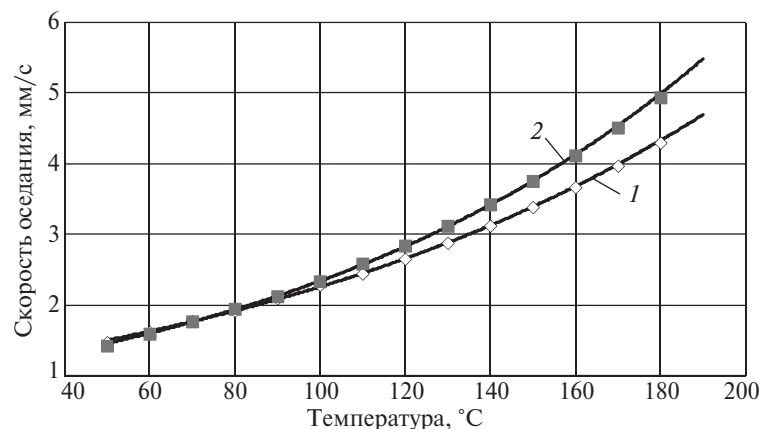
различных температурах. Результаты расчетов приведены на рисунке.

Важной характеристикой водонефтяных эмульсий является эмульсионность, характеризующая их стойкость. Эмульсионность нефти Состинского и Каспийского месторождений сравнивали с нефтями других месторождений при одинаковых условиях:

Нефть	Эмульсионность, %
состинская	92,7
каспийская	93,8
западно-сибирская	19,1
девонская (татарская)	48,5
карбоновая (татарская)	70,6
мангышлакская	94,0

Видно, что эмульсионность состинской и каспийской нефтей при исследуемых условиях значительно превышает эмульсионность товарной западно-сибирской нефти, поступающей на ЭЛОУ большинства российских НПЗ, а также эмульсионной девонской нефти и высокоэмульсионной карбоновой нефти.

Для оценки механизма влияния парафинов на устойчивость водонефтяных эмульсий было исследовано статическое напряжение сдвига нефтей (см. рисунок).



Зависимость скорости оседания капель воды в эмульсии от температуры: 1 — состинская; 2 — каспийская

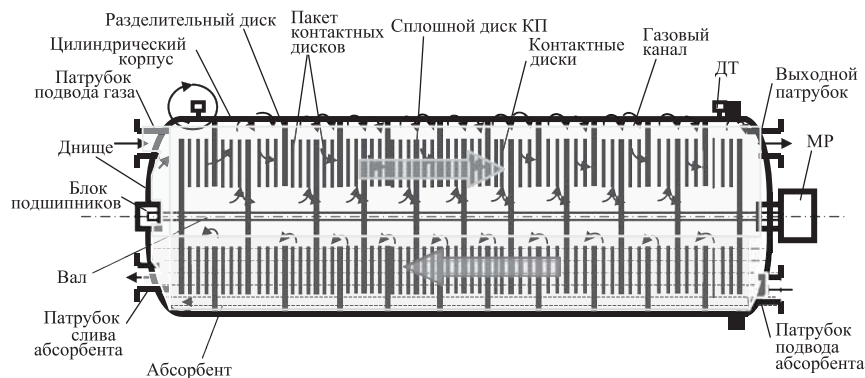
Было предложено изменять статическое напряжение сдвига (с.н.с.) путем подачи диспергаторов парафинов (модификаторов кристаллов парафинов). При введении диспергаторов наблюдается уменьшение с.н.с. образцов нефти (см. рисунок). Это объясняется теорией механизма действия диспергаторов. Последние изменяют кристаллическую структуру парафинов в момент возникновения твердой фазы. В результате образуются дендритные (недоразвитые) кристаллы, структурно не соединенные друг с другом в аморфной жидкой фазе нефти. Это объясняет незначительное снижение значения пластической вязкости при введении реагентов.

Таким образом, выполнен комплекс лабораторных исследований водонефтяных эмульсий Состинского и Каспийского месторождений, показавший, что нефти характеризуются высокой эмульсионностью по сравнению с нефтями, перерабатываемыми на ряде НПЗ России. Установлено, что высокая эмульсионность объясняется высоким содержанием парафиновых углеводородов. На основе анализа реологических свойств установлено уменьшение механической прочности адсорбционных слоев при увеличении температуры, а также при введении в систему диспергаторов парафинов. Результаты работы использованы при исследовании параметров технологического режима обезвоживания и обессоливания нефтей Состинского и Каспийского месторождений на пилотной ЭЛОУ в ОАО «ВНИИ НП», а также при разработке нового композиционного деэмульгатора.

СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЭСТАКАДАХ НАЛИВА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК ТИПА БАРК

В. И. Бердников, Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров
ООО «ЭкоГеоСистемы»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ecogeosystems@yandex.ru, frext@inbox.ru

В настоящее время в России в процессе транспортировки и перевалки нефти и нефтепродуктов, их хранения и реализации



Принципиальная схема дискового тепло- и массообменного аппарата

в атмосферу на нефтебазах, НПЗ и АЗС ежегодно выбрасывается от 1,3 млн т паров легких фракций углеводородов (ЛФУ) на сумму более 30 млрд руб. ЛФУ оказывают вредное воздействие на окружающую среду, приводят к росту заболеваемости населения, особенно в крупных мегаполисах.

Предлагаемые авторами новые горизонтальные дисковые теплообменники (ГДТМОА, см. рисунок), являющиеся инновационной отечественной разработкой, могут обеспечить прорывной эффект в технологии улавливания и рекуперации паров углеводородов.

Принцип работы абсорбционного блока заключается в следующем. В корпус абсорбера (см. рисунок), разделенный неподвижными кольцевыми перегородками на секции, в которых на валу установлены пакеты с контактными дисками, в режиме противотока поступает паровоздушная смесь (ПВС) и абсорбент (например, дизельное топливо), уровень которого поддерживается на высоте не более $1/3$ диаметра абсорбера. При вращении вала на поверхности контактных дисков образуется тонкая пленка абсорбента. Паровоздушная смесь последовательно проходит по зазорам между контактными дисками, при этом пары углеводородов, взаимодействуя с пленкой охлажденного дизельного топлива, активно абсорбируются последним. Очищенный воздух выводится в атмосферу. Абсорбент (дизельное топливо), насыщенный ЛФУ, направляется в блок десорбции. После десорбции чистый и охлажденный абсорбент поступает в накопительную емкость, откуда вновь направляется в блок абсорбции, а десор-

бированные ЛФУ в виде конденсата через мерное устройство возвращаются в резервуары с отгружаемым бензином.

Новые ГДТМОА сочетают в себе все преимущества тарельчатых, насадочных и пленочных теплообменников (ТМОА), не наследуя их недостатков при меньшей (в 5–10 раз) длине, меньшей (в 20–40 раз) массе, существенно меньшем гидравлическом сопротивлении по рабочему тракту (всего 50–150 мм вод. ст. вместо 7500 мм вод. ст. в тарельчатых колоннах), в 7–16 раз большем коэффициенте массопереноса, при крайне низкой чувствительности к изменению нагрузки, возможности организации 10–100 кратного рецикла по каждой секции (ступени) и максимальной производительности одного аппарата до 8 т/ч (при давлении 0,7 МПа).

Прямой экономический эффект от внедрения одной установки БАРК-300(400)ВД на нефтебазе за 10 лет эксплуатации составит (без учета инфляции) 50–150 млн руб. (т. е. до 0,3–0,5% от стоимости нефтепродуктов).

Экологический эффект (для крупных городов), выраженный через стоимость, превышает стоимость уловленных и возвращенных ЛФУ в примерно 10–20 раз.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДАЧИ ДЕЭМУЛЬГАТОРА НА ЯКУШКИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ОАО «САМАРАНЕФТЕГАЗ»

Л. А. Магадова, Г. С. Хузина, М. С. Подзорова,
О. В. Варенникова, Н. М. Журавлева, Б. А. Шишканов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «Самаранефтегаз»,
podzorova22@yandex.ru, ShishkanovBA@samng.ru

На поздней стадии разработки месторождений при добыче высокообводненной продукции скважин значительно увеличиваются затраты на сбор и подготовку нефти. Снижение энергозатрат на перекачку эмульсий и затрат на обработку их деэмульгатором позволяет уменьшить себестоимость транспортировки и подготовки нефти.

Обработка водонефтяных эмульсий деэмульгатором до промыслового транспорта применяется для снижения гидравлических сопротивлений и давления в трубопроводах промышленной системы сбора, что характеризуется снижением вязкости эмульсии.

НОЦ «Промысловая химия» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина на Якушкинском месторождении ОАО «Самаранефтегаз» были проведены лабораторные исследования для определения возможности снижения дозировки базового деэмульгатора, подаваемого для попутной деэмульсации и уменьшения вязкости добываемой жидкости при внутрипромысловом трубопроводном транспорте от АГЗУ № 49 до ДНС-2.

Для оценки работы деэмульгаторов в потоке от АГЗУ № 49 до ДНС-2 было проведено моделирование процесса на сепарированной пробе, динамическая вязкость которой при 20°C составляет 157 мПа·с. Перекачка такой эмульсии ведет к увеличению гидравлических сопротивлений и давления в трубопроводах промышленной системы сбора, поэтому необходима подача деэмульгатора в начале трубопровода. Деэмульгатор должен проявлять хорошие деэмульгирующие свойства и значительно снижать вязкость эмульсий, должен сохранять эффективность при низких температурах и иметь небольшое время срабатывания.

При проведении экспериментов в 14 отстойников емкостью 150 мл наливали по 100 мл исследуемой эмульсии. В каждую пробу, кроме холостой, дозировали деэмульгатор. Дозировка реагентов проводилась в соответствии с п. 2.2.7. Стандарта № П1-014 СЦ-080 НК «Роснефть». Затем все отстойники были установлены на мешалку (эквивалентная скорость возвратно-поступательного движения равна 235 мин⁻¹). Процесс перемешивания длился 55 ч, что соответствует времени прохождения сырой нефти от АГЗУ № 49 до ДНС-2.

По истечению 55 ч оценивали эффективность деэмульгаторов по методике «Bottle Test» в течение 60 мин. Шесть образцов показали лучший результат по эффективности отстаивания (эффективность деэмульсации 100%) и снижению динамической вязкости (снижение динамической вязкости нефтяной фазы с 157 до 24,8 мПа·с).

В контрольной (холостой) пробе также прошел процесс деэмульсации с эффективностью 61%, динамическая вязкость остаточной эмульсии снизилась до 70 мПа·с.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- подача деэмульгатора в начало трубопровода позволяет снизить вязкость потока в 3 раза, что значительно скажется на уменьшении энергозатрат при перекачке эмульсии;
- уменьшение расхода деэмульгатора в 2 раза значительно снизит затраты на подготовку нефти;
- подобраны альтернативные деэмульгаторы отечественного производства (ЗАО «Химеко – ГАНГ»), не уступающие по эффективности базовому реагенту, что дает возможность выбрать наиболее дешевый реагент.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

*Х. Ф. Лыу, Е. А. Чернышева, Ю. Л. Шишкин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
phuongk46mt@yahoo.com*

Высокозастывающие нефти являются сложными неньютоновскими реологическими системами, имеющими специфические физико-химические свойства. Транспорт таких сред по трубопроводам, хранение и дальнейшая переработка затруднены из-за их высокой температуры застывания, тиксотропии, аномалии вязкостных характеристик и других реологических особенностей систем.

Цель настоящей работы заключалась в подборе смеси нефтей с присадкой, которая дает самую низкую температуру застывания с максимальным содержанием высокопарафинистой нефти. Для решения поставленной задачи в работе использован прибор «Фазафот», реализующий принцип зеркального отражения (ЗО). ЗО основан на регистрации света, зеркально отраженного от поверхности образца в ходе его охлаждения или нагревания.

В настоящей работе были исследованы смеси нефтей Белый тигр и Когалым, Белый тигр и Нягань в различных пропорциях, а также смеси нефти с присадкой ДМН-2005-М. Парафинистые нефти Когалым, Нягань и Белый тигр имеют близкие значения плотности, различаются вязкостью и температурой застывания.

Все нефтяные компаунды были приготовлены в идентичных условиях. Нефти смешивали в отношениях 30:70; 40:60; 50:50; 60:40 и 70:30 по массе, выдерживали в водяной бане при температуре 80°C в течение 15 мин при постоянном интенсивном перемешивании. В полученные компаунды при таких же условиях вводили присадку в концентрациях 0,005; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,35 и 0,5% мас.

Было выявлено, что при увеличении количества более легких нефтей в смесях температура застывания компаунда уменьшается. Ощутимое воздействие наблюдается при увеличении количества низкозастывающих нефтей до 70% мас. Депрессия температуры застывания достигает 10,3° для смеси 30:70 Белый тигр и Когалым; 8,3°C для смеси 30:70 Белый тигр и Нягань.

Введение депрессорных присадок в исследуемые нефтяные компаунды позволяет получить комплексный эффект от использования разбавителя и присадок и удовлетворительные результаты по температуре застывания при меньшем содержании низкозастывающих нефтей Когалым» и Нягань в смеси. При увеличении концентрации депрессорных присадок температура застывания смесей нефтей уменьшается. Экспериментальные данные показали, что при отношении 50:50 и концентрации присадки ДМН-2005-М 0,5% мас., смесь Белый тигр и Нягань имеет максимальный депрессорный эффект — 13,5° (температура застывания смеси снижается до 22,5°C). Дальнейшее увеличение содержания нефти Белый тигр в смеси, приводит к повышению температуры застывания, даже при концентрации присадки 0,5% мас. При аналогичных исследованиях на смесях нефтей Белый тигр и Когалым не получены значимые депрессорные эффекты, что объясняется различными химическими составами нефтей Нягань и Когалым.

Таким образом, показано, что наилучший депрессорный эффект для высокозастывающих нефтей может быть получен при одновременном использовании разбавителя — низкозастывающих малопарафинистых нефтей — и депрессорных присадок. Такой комплексный подход позволяет вовлекать в компаунд максимальное количество высокозастывающих нефтей и уменьшить количество присадки, необходимое для достижения соответствующего депрессорного эффекта.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛНОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров, Г. С. Тесленко
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО НПО «Специальные технологии»,
frest@inbox.ru, tgs.07@mail.ru*

Повышение эффективности работы городских и промышленных очистных сооружений является актуальной задачей, решаемой самыми разными способами, среди которых использование волновых воздействий представляется одним из наиболее перспективных направлений.

В работе изучено воздействие роторных и проточных гидродинамических, магнитно-импульсных кавитационных аппаратов в сочетании с применением природных и химических реагентов на процессы переработки стоков и илов. При работе таких аппаратов происходит интенсивная деструкция органической массы в воде, разрыв клеточных оболочек и ассоциативных связей, активное уничтожение вредных микроорганизмов и токсичных соединений, образование твердого осадка избыточных солей. За счет диспергирования и гомогенизации компонентов и реагентов и активации воды при обработке жидкости происходит интенсификация различных реакций. В результате необходимое количество реагентов уменьшается в 2–5 раз по сравнению с традиционной технологией, достигается быстрое выпадение илового осадка.

Эксперименты проводили на базе очистных сооружений (ОС) г. Домодедово и г. Калуги, а также на птицефабрике в Тураково (Московская обл.). Обработку стоков вели в электромагнитном гидродинамическом аппарате серии УАП и роторном кавитационном аппарате (РКА) Петракова в проточном режиме, без добавления и с добавлением новых, ранее не применявшихся реагентов. В качестве реагентов использовали природные минеральные компоненты — глауконит, бентонит и современные средства дезинфекции типа Полисепт.

Наиболее интересные результаты на ОС г. Домодедово показала обработка стока в РКА с добавлением предварительно ак-

тивированной тонкой суспензии глауконита. Показатели ОКБ (общие колиформные бактерии) КОЕ (колониеобразующие единицы)/100 мл и ТКБ (термотолерантные колиформные бактерии) КОЕ/100 мл снизились до 6600 ед., т. е. почти в 9000 раз. При этом образуется плотный устойчивый осадок, который можно легко отделить. После отстаивания в течение 2–3 ч вода становится слегка мутноватой, в некоторых случаях почти прозрачной, т. е. пригодной для обработки ультрафиолетовой лампой до полного обеззараживания. Добавление в стоки перед гидродинамической обработкой средства ПАГ в количестве 10 г/т обеспечило полное уничтожение всех патогенных микроорганизмов.

Аналогичные испытания, проведенные на стоках птицефабрики в Тураково, показали возможность снижения расхода добавляемого реагента в 4 раза.

Кавитационная обработка свежего ила с иловых площадок с добавлением тонкодисперсного глауконита в количестве 2% приводила к быстрой коагуляции плотного осадка и значительному отделению воды. При этом, вероятно, в илах происходит гумификация с переводом части металлов в комплексные органические соединения. На это указывают результаты анализов подвижности металлов.

Проведенные авторами испытания показали, что волновые технологии могут в перспективе стать основой компактных автономных модульных ОС производительностью 100–300 м³/сут. с получением чистой обеззараженной воды и обезвоженного илового осадка без этапа биологической обработки и применения активного ила (АИ). Это повышает устойчивость ОС в аварийных ситуациях и устраняет проблемы утилизации избыточного АИ. Такие ОС могут оказаться весьма востребованными в небольших населенных пунктах или для обеспечения работы средних и мелких производств, не связанных системой канализационных труб с городскими ОС. Примерная стоимость очистки 1 м³ стоков на предлагаемых авторами ОС может составить 2,5–3 руб., что в 2–3 раза ниже существующих тарифов.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДА ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Э. Р. Зверева

*Казанский государственный энергетический университет
belvira6@list.ru*

Потребление высокосернистых вязких мазутов в качестве котельных топлив приводит к выбросу больших количеств токсичных оксидов серы и азота, канцерогенных полициклических аренов, в первую очередь бенз(α)пирена, а также пентаоксида ванадия. В результате образования оксидов серы повышается точка росы уходящих топочных газов, что приводит к образованию серной кислоты и, как следствие, частым ремонтам и замене хвостовых частей котельных агрегатов из-за их коррозии.

Другой не менее важной проблемой теплоэнергетики является обработка, хранение и утилизация отходов и шламов. Отвалы золошлаковых материалов занимают огромные площади, их содержание требует значимых эксплуатационных издержек, которые влияют на повышение себестоимости производства энергоносителей. Учитывая значительное количество накопленных шламов, их безопасность, доступность и дешевизну, они имеют хорошую перспективу широкого использования с целью ресурсосбережения в энергетической отрасли, в частности, в качестве присадки к высокосернистым топочным мазутам.

Обезвоженный карбонатный шлам водоподготовки казанской ТЭЦ-1 был испытан в качестве присадки к высокосернистому топочному мазуту марки М100. Использование карбонатного шлама возможно только после обезвоживания или сушки при постоянной температуре 120–130°С. Высушенный шлам представляет собой сыпучий порошок от серого до бурого цвета с влажностью не более 15% и массовой долей карбонатов (Са + Mg) 80–88%.

Предложенная присадка к мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки позволяет химически связывать серу, содержащуюся в топливе, в процессе его сгорания, тем самым уменьшая низкотемпературную (сернокислотную) коррозию поверхностей нагрева и выбросы оксидов серы в атмосферу.

С учетом требований, предъявляемых к работе оборудования мазутного и присадочного хозяйств на ТЭЦ, была разработана схема дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов.

Проведены испытания котельного агрегата ТГМ-84«Б» Новочебоксарской ТЭЦ-3. Согласно результатам промышленных испытаний, происходит снижение содержания оксидов серы в дымовых газах на 0,6% и, как следствие, снижение температуры уходящих газов и повышение КПД брутто котельного агрегата на 0,7%.

Для корректной экономической оценки эффективности инвестиций для внедрения дозирующего комплекса присадки на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства был выбран метод расчета чистого дисконтированного дохода. Расчет проводился для парового котла ТГМ-84«Б», работающего на топочном мазуте марки М100 при максимальной нагрузке.

Результаты расчета показали, что экономический эффект составляет около 4981 тыс. руб./год при капитальных затратах 1382 тыс. руб. и при условии, что мазут используется как основное топливо, а присадка в количестве 0,5% мас. не снижает теплотворную способность мазута. Также был рассчитан предотвращенный экологический ущерб атмосфере и земельным ресурсам, который суммарно составил 1199 тыс. руб./год.

3. ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ БУТАНОЛА НА АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ТОВАРНОГО БЕНЗИНА

*Д. С. Байбулатова, Р. А. Абдурагимов, В. М. Канустин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
baibulatova@gmail.com*

Автомобильный бензин является одним из основных видов моторного топлива, объем производства которого непрерывно растет. Сегодня продукты НПЗ России должны отвечать современным требованиями в соответствии с Техническим регламентом. Для этого требуется длительное время на реконструкцию нефтеперерабатывающих предприятий и, как следствие, значительное повышение капиталовложений. В частности, важно обеспечить хорошие характеристики горения топлив.

Как известно, детонационная стойкость бензинов оценивается величиной октанового числа (ОЧ). Октановые числа по моторному (ОЧм) и исследовательскому (ОЧи) методам различаются, так как их определяют при разных режимах испытаний.

Известно, что для повышения ОЧ во многих странах применяют кислородсодержащие соединения (оксигенаты) — простые эфиры и алифатические спирты. Наибольший интерес на сегодняшний день представляет бутанол, эксплуатационные характеристики которого значительно выше, чем этанола. Он обладает высокой фазовой стабильностью, невысокой агрессивностью по отношению к деталям двигателя, трубопроводам, резине и т. д. Однако он имеет сравнительно невысокое ОЧ (ОЧи = 99,6) по сравнению с этанолом (ОЧи = 121) и изопропанолом (ОЧи = 117). Для большего повышения октанового числа и улучшения физико-

химических характеристик автомобильного бензина перспективно также использовать N-метиланилин (ММА; ОЧ_и = 280).

В качестве добавок к бензину использовали смеси вышеперечисленных компонентов различного состава. Всего исследовали пять добавок. Шифр добавки указывает на входящие в нее компоненты: БИ — бутанол + изопропанол; БЭ — бутанол + этанол; БМ — бутанол + ММА; БМИ — бутанол + ММА + изопропанол; БМЭ — бутанол + ММА + этанол. В шифр добавки входит также число, характеризующее суммарную концентрацию второго и/или третьего компонента (например, в составе добавки БМЭ-30 содержится 70% бутанола и 30% ММА с этанолом в соотношении 50:50). Добавки вводили в компоненты товарного бензина (прямогонный бензин, ОЧ_и = 63; бензин каталитического крекинга, ОЧ_и = 91; бензин риформинга, ОЧ_и = 96,5) в количестве 3; 5 и 10% мас. Октановое число исходных бензинов в смеси с добавками определяли на установке УИТ-85. Результаты испытаний приведены в таблице.

Результаты испытаний бензинов

Бензин	Состав, % мас.		ОЧ _и
	бензин	добавка, % мас.	
1	2	3	4
Прямогонный	100	0	63,0
БИ-30	97	3	64,5
	95	5	65,5
	90	10	67,0
БЭ-30	97	3	64,5
	95	5	66,0
	90	10	68,5
БМ-30	97	3	67,0
	95	5	76,0
	90	10	80,0
БМИ-30	97	3	66,0
	95	5	68,6
	90	10	73,0
БМЭ-30	97	3	65,7
	95	5	68,0
	90	10	68,5

Окончание таблицы

1	2	3	4
Каталитического крекинга	100	0	91,0
БМ-30	97	3	92,7
	95	5	93,8
	90	10	96,5
БМИ-30	97	3	92,1
	95	5	92,5
	90	10	94,5
БМЭ-30	97	3	92,0
	95	5	92,5
	90	10	94,6
Каталитического риформинга	100	0	96,5
БИ-30	97	3	97,0
	95	5	97,0
	90	10	97,0
БЭ-30	97	3	96,0
	95	5	96,5
	90	10	96,5
БМ-30	97	3	97,5
	95	5	98,5
	90	10	99,0
БМИ-30	97	3	97,5
	95	5	98,0
	90	10	98,5
БМЭ-30	97	3	97,0
	95	5	97,5
	90	10	98,0

Видно, что самой эффективной является 10%-ная концентрация добавок, независимо от вида исследуемого бензина. Наибольший прирост ОЧ_и по сравнению с исходным (от 4 до 17 ед.) наблюдается при введении добавок в прямогонный бензин. В бензине каталитического крекинга прирост составил от 3,5 до 5,5 ед., а в риформате — от 0,5 до 2,5 ед. Можно предположить, что степень повышения ОЧ существенно зависит от группового химического состава исследуемого бензина, т. е. от индивидуальной приемистости групп углеводородов бензина к вводимым

компонентам, а также от исходного ОЧ бензина (т. е. чем оно ниже, тем больший наблюдается прирост).

Среди исследуемых добавок наибольший прирост ОЧ дает добавка БМ-30. Эта добавка при содержании 10% в бензине повысила ОЧ прямогонного бензина на 17 ед., каталитического крекинга — на 5,5 ед., а риформата — на 2,5 ед. Введение третьего компонента в состав добавки БМ дает меньший прирост ОЧ бензина, но с экологической точки зрения такой состав добавки является более целесообразным, так как введение третьего компонента уменьшает содержание более токсичного ММА (БМЭ, БМИ) по сравнению с двойной добавкой БМ.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ, ЗАКЛАДЫВАЕМЫХ НА ДЛИТЕЛЬНОЕ ХРАНЕНИЕ В УСЛОВИЯХ РОСРЕЗЕРВА

*К. В. Бакланов, Е. В. Хаустова
ФГБУ НИИПХ Росрезерва
fguniiph@mail.ru*

Актуальность работы обусловлена тем, что развитие технологии производства, ужесточение требований безопасности и изменение технических характеристик транспорта ведет к постоянным изменениям методов контроля качества нефтепродуктов. Эффективная технология хранения нефтепродуктов, обеспечивающая сохранение качества, должна исходить из состава и свойств каждого хранимого вида нефтепродуктов. В особенности это касается автомобильных бензинов. В связи с этим возникает необходимость обеспечения оптимальных методов контроля показателей качества современных автомобильных бензинов для закладки на длительное хранение в Росрезерв.

Целью работы является обоснование выбора оптимальных методов контроля показателей качества современных автомобильных бензинов, закладываемых на длительное хранение в условиях Росрезерва.

Задачи работы:

- оценка нормативных требований к сохраняемости автомобильных бензинов;
- характеристики сохраняемости автомобильных бензинов;
- оценка методов контроля показателей качества автомобильных бензинов при длительном хранении.

Проблема сохранения качества автомобильных бензинов при длительном хранении активно исследовалась в 1930—1970 гг., обоснованы требования к сохраняемости и разработаны соответствующие методы испытаний в соответствии с ГОСТ 2084. Согласно ГОСТ 2084, основным показателем стабильности автомобильных бензинов является склонность к образованию отложений: фактических смол и нагароотложений. Стандарт регламентировал показатели качества этилированных и неэтилированных автомобильных бензинов и методы их испытаний. Однако ГОСТ 2084 способствовал нерегулируемому производству и реализации фальсифицированных автомобильных бензинов.

Поэтому, согласно ГОСТ Р 51105 и ГОСТ Р 51866, введены новые показатели качества бензинов: содержание свинца и марганца. В Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» введено требование к отсутствию свинца, марганца и железа в бензинах с 01.01.2009 г. С этой целью применены новые методы испытаний: атомно-абсорбционная спектрометрия для определения свинца по ГОСТ Р 51942 или ГОСТ Р ЕН 237—2008, марганца по ГОСТ Р 51925, фото-колориметрия для определения железа по ГОСТ Р 52530. Жесткие требования к поставщикам исключают прием бензинов с металлосодержащими присадками в государственный резерв.

По ГОСТ Р ЕН 13132 или ГОСТ Р ЕН 1601 определяется массовая доля кислорода, объемная доля олефиновых углеводородов определяется по ГОСТ Р 52714 или ГОСТ Р 52063. Такие сложные и дорогостоящие испытания экономически целесообразно проводить в территориальных испытательных лабораториях.

Для современных автомобильных бензинов установление соответствия между значениями индукционного периода, срока хранения и концентрации фактических смол является нецелесообразным. Индукционный период для бензинов, предназначенных для длительного хранения, должен быть не менее 1200 мин.

Альтернативным методом можно считать определение химической стабильности методом СПО по ГОСТ 22054. Вместе с тем, затраты времени на получение одного результата составляют 48 ч, что совершенно неприемлемо для контроля качества топлив в условиях комбинатов Росрезерва. Количество кислорода (доля поглощенного кислорода — ДПК), поглощенное бензином в условиях испытания — показатель, более объективно характеризующий процесс окисления автомобильных бензинов при хранении по сравнению с приведенными выше методами. Разработана автоматизированная установка для определения химической стабильности автомобильных бензинов по доле поглощенного кислорода.

В настоящее время установлены следующие критерии пригодности автомобильных бензинов для длительного хранения: содержание фактических смол до 2 мг/100 мл и ДПК не более 25%; сходимость результатов испытаний — не более 5% от среднего значения ДПК, воспроизводимость — не более 10%.

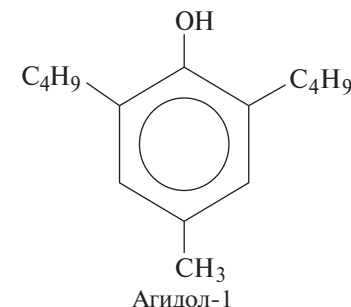
Из пробной партии изготовленных установок ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России» планирует передать один экземпляр ФГБУ НИИПХ Росрезерва для проведения сравнительных испытаний и установления метрологических характеристик нового метода испытаний.

СВЯЗЬ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИНА С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРИСАДКИ

*В. А. Любименко, И. Н. Гришина,
И. М. Колесников, С. И. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
sikolesn@mail.ru*

Товарные бензины с ОЧ (ИМ) 80, 92, 95 и 98 состоят из бензиновых фракций первичной перегонки нефти и фракций вторичных процессов — риформинга низкооктановой бензиновой фракции (БФ) 85–180°C и каталитического крекинга вакуумного газойля, мазута или их смесей. Такие бензины содержат четыре класса углеводородов: парафиновые и изопарафиновые, нафте-

новые, алкилароматические и непредельные. При хранении товарные бензины подвергаются окислению кислородом воздуха с образованием кислородсодержащих соединений и смол. Для предотвращения окислительных процессов в воздушной «подушке» над бензином, находящемся в резервуаре, используют антиокислительные присадки типа Агидол-1 или Агидол-12. Агидол-1 представляет собой 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол.



Под действием кислорода, растворенного в БФ, идут процессы последовательного окисления углеводородов (УВ) в кислородсодержащие соединения и смолы как конечные продукты.

Молекулы кислорода при обычных температурах находятся в низшем триплетном, т. е. электронно-возбужденном состоянии O_2^* .

Можно допустить, что после первоначального инициирования процесса окисления УВ бензиновой фракции кислородом воздуха развивается цепной процесс, который и приводит к накоплению в БФ смол и кислородсодержащих соединений.

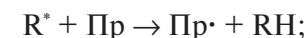
Для ингибирования процессов окисления углеводородов БФ кислородом воздуха применяются присадки, которые выполняют следующие функции:

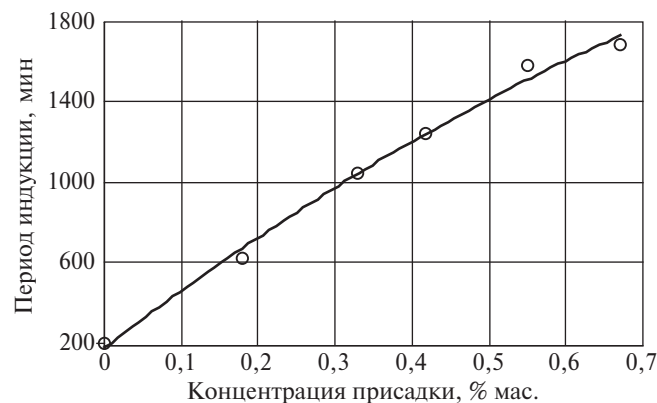
— снимают возбуждения у возбужденных молекул углеводородов с переводом электронов с $p_{pp}^{*\uparrow}$ -МО на $p_{pp}^{0\downarrow}$ -МО, с $y_{pp}^{*\uparrow}$ -МО на $y_{pp}^{0\downarrow}$ -МО, с $y_{sp}^{*\uparrow}$ -МО на $y_{sp}^{0\downarrow}$ -МО по схеме:



— разлагают возбужденные молекулы гидропероксидов углеводородов до спиртов, кислот и альдегидов;

— обрывают цепи за счет столкновений молекул присадки с радикалами по схеме:





Зависимость периода индукции окисления бензиновой фракции от концентрации антиокислительной присадки 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола

— снижают скорости образования высокомолекулярных продуктов конденсации олефинов, альдегидов, ароматических УВ и др.

Присадки в товарном бензине повышают период индукции — отрезок времени, по истечении которого начинается интенсивное окисление УВ бензиновой фракции при 373 К в атмосфере кислорода под начальным давлением 0,7 МПа.

На рисунке приведены данные о ингибировании процесса окисления бензина крекинга при изменении концентрации присадки 2,4-диметил-6-трет-бутилфенола от 0 до 0,67% мас.

Из рисунка следует, что без присадки индукционный период (ИП) окисления бензина составляет 200 мин. В присутствии антиокислительной присадки ИП резко возрастает уже при концентрации присадки 0,05% мас. и продолжает увеличиваться с повышением концентрации присадки.

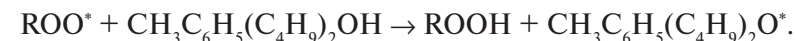
Из данных рисунка следует повышенная ингибирующая активность присадки по отношению к процессу окисления БФ: индукционный период непрерывно возрастает с ростом концентрации присадки, что может быть выражено функциональной зависимостью:

$$\tau = \tau_0 + k \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right),$$

где τ и τ_0 — индукционный период окисления бензина без присадки и с присадкой, соответственно; C_0 — начальная концентра-

ция присадки. Отклонение расчетных значений ИП от экспериментальных данных составляет в среднем 4,3%.

Антиокислитель 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол относится к экранированным фенолам и эффективен до начала окисления и на начальных его стадиях, когда количество гидропероксидов в топливе невелико. При взаимодействии с пероксидными радикалами 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол образует стабильный радикал по реакции



При рекомбинации радикала $CH_3C_6H_5(C_4H_9)_2O^*$ с другими радикалами образуются неактивные продукты.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РИФОРМАТА С МИНИМАЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БЕНЗОЛА

В. А. Любименко, И. М. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
kolesnim@mail.ru

Согласно стандартам Евро-4 товарные бензины должны содержать от 1 до 0,5% об. бензола и до 35% об. ароматических углеводородов. Одним из направлений производства риформатов с пониженным содержанием в них бензола и ароматических углеводородов является подбор фракций бензина с определенными пределами температур выкипания.

В ОАО «МНПЗ» с этой целью были проведены исследования физико-химических свойств и детального углеводородного состава исходных бензиновых фракций со следующими температурными пределами их выкипания, °С: н.к.—62, н.к.—82, 82—120, 80—180, 110—180. Сравнительные свойства этих фракций представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что во фракции н.к.—62°С содержится, в основном, смесь *i*- и *n*-C₅H₁₂. С повышением содержания *i*-C₅H₁₂ в смеси увеличивается ОЧ фракции с 76,5 до 80,8 (ММ).

*Физико-химические свойства бензиновой фракции,
выкипающей в интервале н.к.—62°С*

Плотность, кг/м ³	Углеводородный состав, % мас.					ОЧ (ММ)	ОЧ (ИМ)
	ΣC_4	$\Sigma i-C_5$	$\Sigma n-C_5$	$\Sigma i-C_6$	бензол		
611	1,2	48,8	49,8	0,2	1,2	75,6	77,0
612	1,2	50,0	48,5	0,3	1,3	76,7	77,3
613	1,4	55,4	43,1	0,1	1,4	78,3	79,1
613	1,6	64,2	34,2	—	1,5	80,8	81,8

Эту фракцию добавляют в товарный бензин для регулирования давления паров бензина по Рейду.

Во фракции н.к.—82°С содержатся в преобладающем количестве пентаны и гексаны, а также в небольшом количестве содержатся углеводороды ΣC_3 , ΣC_4 , ΣC_7 и ΣC_9 . При риформинге такой фракции из нее уже могут в значительном объеме образоваться циклопентан, циклогексан и бензол. Бензол может образоваться при дегидрировании нафтенов и дегидроциклизации гексанов.

Во фракции 60—82°С дополнительно повышается содержание ΣC_6 вплоть до 85,78% мас. и содержатся также углеводороды ΣC_5 и ΣC_7 . При риформинге такой фракции в риформате будет преобладать бензол. Как и для фракции н.к.—82°С, при риформинге этой фракции из углеводородов ΣC_7 может получаться толуол.

На основе анализа закономерностей, полученных при проведении экспериментов на установках ЛЧ-35-11/300М и ЛЧ-35-11/1000 и квантово-химических расчетов взаимодействия бензола с компонентами узких бензиновых фракций были проведены исследования по оптимизации состава бензиновой фракции, обеспечивающей при риформинге минимальное содержание бензола в риформате.

На промышленных установках были проведены следующие пробеги с использованием различных видов сырья: стандартной бензиновой фракции 85—180°С; бензиновой фракции с утяжеленным началом кипения; с утяжеленным началом кипения и облегченным концом кипения; сырья с разделенными потоками.

При риформинге стандартной БФ с температурами выкипания 94—176°С содержание суммы ароматических углеводородов и бензола в риформате, полученном на установке ЛЧ-35-11/300М, равно 53,42 и 3,9% мас., а на установке ЛЧ-35-11/1000 — 59,9 и 3,7% мас., соответственно.

При повышении начальной температуры кипения гидрогенизата (ГГ) до 102°С содержание в риформате ароматических углеводородов равно 56,6 и 59,2, бензола — 2,17 и 1,98% мас. соответственно для двух установок. При снижении температуры конца кипения ГГ до 164°С — 1,2 и 1,1% мас.

При риформинге бензиновых фракций, выкипающих в интервале 100—137°С, (на установке ЛЧ-35-11/300М) выходы АрУВ и бензола равны 52 и 1,25% мас., а при риформинге БФ, выкипающей в интервале 114—180°С, 61 и 1,04% мас, соответственно.

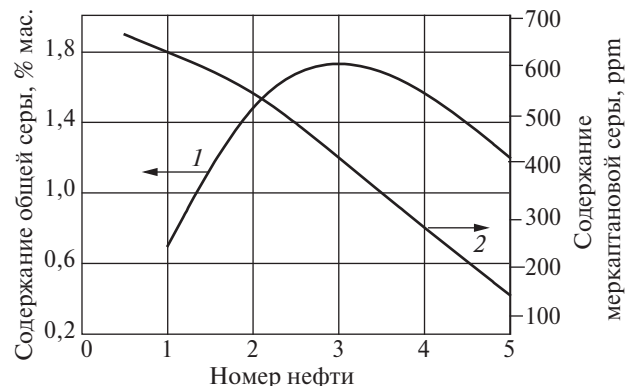
Последние два эксперимента на промышленных установках позволили в качестве оптимальной выбрать фракцию ГГ, выкипающую в интервале 110—185(180)°С. Риформаты, произведенные на установках ЛЧ-35-11/300М и ЛЧ-35-11/1000М, использовали для производства товарных бензинов по стандарту Евро-4.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПО УЗКИМ БЕНЗИНОВЫМ ФРАКЦИЯМ

*В. А. Любименко, И. М. Колесников, С. И. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
kolesnim@mail.ru*

В ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» был проведен мониторинг подготовки нефтяных фракций для процесса риформинга путем определения общей и меркаптановой серы в нефти и смеси нефти с газоконденсатом (ГК), а также во фракциях, выделенных из нефти.

Содержание общей и меркаптановой серы в нефти и смесях нефтей с газоконденсатом определяли с помощью потенциометрического титрования навесок образцов. Из каждого образца нефти и ее смесей с ГК отбирали по 4 фракции на АРН-2, выкипающие в интервалах температур н.к.—62; 62—105; 105—140; 140—180°С. Для каждой фракции определяли содержание общей и меркаптановой серы. Результаты исследования содержания общей и меркаптановой серы в нефтях представлены на рисунке. При переходе от образца № 1 к образцу № 5 общее содержание серы проходит через максимум. Содержание меркаптановой серы



Содержание общей серы (1) и меркаптановой серы (2) в нефтях:
 1 – нефтесмесь, $\rho = 821,8$; 2 – нефть, $\rho = 842$; 3 – нефтесмесь, $\rho = 854$;
 4 – нефтесмесь, $\rho = 853,4$; 5 – нефть, $\rho = 861,3 \text{ кг/м}^3$

в нефтях и их смесях с газоконденсатом при переходе от образца № 1 нефти к образцу № 5 снижается с 699 до 105 ppm.

Содержание общей серы во фракциях, полученных из исследованных образцов нефтей и нефтесмесей, меняется в следующем ряду: № 2 > № 1 > № 3 > № 4 > № 5. Важно отметить, что общая сера в значительном количестве накапливается во фракции 140–180°C.

Это частично коррелирует с накоплением меркаптановой серы в этих же фракциях. Следовательно, две фракции, выделенные из нефтей типа № 1 и № 2, не могут направляться на гидроочистку (ГО) и на риформинг в связи с повышенным содержанием в них общей серы. В гидрогенизате содержание серы не должно превышать 3–5 ppm. Этому требованию может соответствовать только фракция сырья № 5. Однако все фракции можно подвергать ГО, изменяя условия ГО.

По общему содержанию серы и по содержанию меркаптановой серы критерием выбора нефти или смесей нефтей и ГК могут служить фракции, выкипающие в интервале 140–180°C. Согласно этому критерию, при ограничении в содержания общей серы менее 0,1% и меркаптановой серы менее 105 ppm, наиболее предпочтительным продуктом для ГО и риформинга является образец нефти № 5. По этим двум показателям в ОАО «НК НПЗ» производится подкачка к нефти с низким содержанием серы газового конденсата или нефтей с более высоким содержанием соединений серы.

Экспериментально было установлено, что при отборе из фракции н.к.–180°C узкой фракции н.к.–62°C снижается содержание меркаптановой и общей серы в БФ, подаваемой в блок ГО.

Отбор фракции н.к.–62°C из фракции н.к.–180°C способствует снижению содержания бензола в риформате, так как с этой фракцией выделяются бензолообразующие углеводороды состава C_6H_{14} и C_7H_{16} .

Внедрение соответствующей технологической схемы в ОАО «НК НПЗ» производительностью 100–160 м³/ч позволило минимизировать содержание бензола в кубе колонны К-8 до 0,48% мас., что создает благоприятные условия для повышения ОЧ (ММ) фракции н.к.–62°C за счет повышения содержания в ней изопарафиновых УВ с 1–2 до 11–15% мас. При отборе этой фракции увеличен выход фракции 85–180°C с 11,7 до 12,8% мас. и снижено общее содержание серы во фракции 85–180°C.

ВАРИАНТЫ ПРОИЗВОДСТВА ФРАКЦИИ АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ УСТАНОВКИ АВТ-4 ООО «ЛУКОЙЛ–ПЕРМНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»

А. В. Журавлев, А. С. Фадеев, Е. А. Чернышева
 ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»,
 РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
 Aleksandr.Zhuravlev@pnos.lukoil.com

В связи с конъюнктурой рынка, большинство НПЗ сталкиваются с периодической необходимостью выработки зимнего дизельного топлива (ДТ). Основным показателем, характеризующим низкотемпературные свойства топлива, является температура помутнения. В зависимости от содержания парафиновых углеводородов, фракция ДТ с температурой помутнения не выше –35°C может быть получена из фракций с различными началом и концом кипения. Для западносибирской нефти, являющейся основным сырьем ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез», требуется ограничение 95%-ной точки выкипания (T_{95}) до 270–280°C.

Получение фракции зимнего ДТ, как правило, производится путем уменьшения отбора фракции через стриппинг дизельного топлива и объединения ее с утяжеленной по началу кипения фракцией реактивного топлива (РТ). При этом возможно либо расширение фракционного состава атмосферного газойля за счет дизельных фракций, либо получение вместо него компонента летнего ДТ с T_{95} не выше 360°C .

Получение фракции арктического ДТ по данной схеме имеет ряд недостатков:

- снижается отбор светлых на установке АВТ в случае, если расширяется фракция атмосферного газойля;
- повышаются энергозатраты на вакуумном блоке в случае, если вместо атмосферного газойля выводится компонент дизельного топлива летнего с T_{95} не выше 360°C , так как увеличивается выход мазута.

Такое количество узких мест приводит к необходимости поиска альтернативных решений для производства арктического ДТ.

Анализ профиля парожидкостных нагрузок атмосферной колонны показал, что максимальное количество флегмы находится на тарелке ЦО, с которой также выводится реактивное топливо. Контактные устройства в зоне циркуляции практически не участвуют в ректификации, и жидкость на них близка по фракционному составу отбираемому выше дистилляту. Эти два фактора позволяют предложить следующие схемы вывода арктического ДТ.

1. Вывод арктического ДТ с тарелки отбора первого циркуляционного орошения (ЦО) через стриппинг реактивного топлива в полном объеме.

2. Вывод части арктического ДТ с тарелки отбора фракции РТ через стриппинг РТ и вовлечение в него ЦО.

Для проверки жизнеспособности данных решений были созданы модели в Aspen HYSYS. Результаты расчетов и сравнение их с вариантом работы колонны в режиме получения фракции арктического ДТ с тарелки РТ через стриппинг РТ описаны ниже.

Согласно расчетам, лучшей схемой, позволяющей обеспечить максимально эффективное производство арктического ДТ, является вывод фракции через стриппинг с тарелки отбора циркуляционного орошения — вариант №1. В этом случае достигается максимальная степень рекуперации тепла паров атмосферной колонны в схеме нагрева нефти с помощью ЦО.

Таким образом, в результате модернизации схемы получения арктического ДТ удастся решить следующие задачи:

- максимизировать отбор светлых нефтепродуктов в атмосферном блоке;
- минимизировать нагрузку на вакуумный блок;
- обеспечить высокую степень рекуперации тепла ЦО атмосферной колонны для нагрева нефти и минимизировать нагрузку на конденсационное оборудование;
- обеспечить регламентную температуру вывода фракции арктического ДТ с установки без усиления схемы теплообмена и исключить необходимость монтажа дополнительного динамического оборудования.

СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

М. В. Калинина, И. В. Капитонов
ОАО «ВНИИ НП»
vniinp.mitusova@mail.ru

От низкотемпературных свойств дизельного топлива в значительной мере зависит бесперебойная работа топливной системы двигателя. Принимая во внимание холодный климат на большей территории России, выпускаемые зимние и арктические дизельные топлива должны обладать хорошими низкотемпературными свойствами.

В настоящее время в России доля производимого летнего дизельного топлива составляет 84,4%, на зимнее приходится менее 14,6% и около 1% — на арктическое. При этих показателях потребность рынка в зимних и арктических дизельных топливах обеспечивается лишь на 30%. Для получения дизельных топлив с требуемыми низкотемпературными свойствами прибегают чаще всего к снижению конца кипения дизельного топлива, что приводит к уменьшению выхода дизельного топлива и суммы светлых нефтепродуктов. Для улучшения низкотемпературных свойств в местах потребления используют смеси летних сортов дизельных топлив с реактивным топливом или бензином. При разбавлении дизельных топлив компонентами

более легкого фракционного состава приходится использовать значительное количество разбавителя, что отрицательно влияет на изнашивание топливных насосов, цетановое число и вязкость топлива.

Для увеличения объемов производства в России зимних дизельных топлив необходимо использовать депрессорные присадки, потребность в которых в настоящее время составляет 1–1,5 тыс. т/год, а в перспективе составит 5–7 тыс. т/год. Механизм действия депрессорных присадок основан на их сорбции на поверхности кристаллов парафинов и предотвращении дальнейшего роста кристаллов. В основном применяются депрессорные присадки двух типов: сополимеры этилена с винилацетатом и полимеры акрилатов, но последние менее эффективны. Депрессорные присадки используются обычно вместе с диспергатором или же сразу в виде готовой депрессорно-диспергирующей присадки. Депрессоры совместно с диспергаторами способствуют кристаллизации и образованию поляризованных мелких кристаллов. Механизм действия диспергаторов парафинов заключается в том, что они, выкристаллизовываясь из топлива вместе с депрессорными присадками, образуют множество мелких кристаллов. За счет электростатических сил отталкивания кристаллы диспергируются и более равномерно распределяются по всему объему топлива. При этом концентрация депрессора может быть уменьшена в 1,5–2 раза. Важное значение для оценки действия депрессорной присадки имеет оптимальное отношение концентраций депрессора и диспергатора.

Для оценки поведения дизельных топлив при низких температурах используется методика холодного хранения, которая позволяет оценить седиментационную устойчивость. Топливо считается устойчивым, если разница по показателям температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости топлива с присадкой после холодного хранения по сравнению с исходным топливом составляет не более 2°. Седиментационная устойчивость зависит как от качества топлива, так и от качества и концентрации присадки.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИЗ ПАРАФИНИСТОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

*А. П. Миляев, Р. Г. Радюков, А. С. Суслова,
Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова*

*Астраханский государственный технический университет
xtng@rambler.ru*

Известно, что явления самоорганизации и структурирования в жидкостях надмолекулярной структурной организации открывают возможности для управления химико-технологическими процессами, так как являются характерной особенностью поведения конденсированных сред, проявляющейся при внешних воздействиях и чувствительной к ним. Перевод жидких систем в экстремальное или активное состояние дает возможность более полно реализовать потенциальные возможности сырья.

Одним из наиболее привлекательных с экономической, технической и экологической точек зрения является комбинирование фильтрации с такими энергетически слабыми внешними воздействиями на сырье, как ультразвуковая и магнитная обработка в динамическом режиме.

Цель данной работы — экспериментальное исследование влияния волновых воздействий на процесс очистки углеводородного сырья путем фильтрации и подбор фильтрующего материала.

В качестве объекта исследования были выбраны астраханский стабильный газоконденсат, нефти Грозненского района, а также нефть месторождения им. Ю. Корчагина.

В качестве фильтрующего материала лучше всего себя зарекомендовал волоконный титановый материал, сочетание фильтрации через который с волновым воздействием позволяет увеличить степень очистки исходного углеводородного сырья.

Проведен анализ качества дизельной фракции и остатка, получаемых при разгонке углеводородного сырья после предварительной волновой обработки и фильтрации на волоконном материале. Показано, что низкотемпературные свойства этих фракций заметно улучшаются.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ВОВЛЕЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. И. Сайдахмедов

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

saydahmedov@yandex.ru

В настоящее время весьма перспективным и экологически обоснованным является получение дизельного топлива, содержащего в различные продукты растительного происхождения. В мире уже применяется дизельное топливо на основе моноалкиловых эфиров высших карбоновых кислот растительного или животного происхождения*. Например, в дизельное топливо добавляют метиловый эфир рапсового масла.

Использование дизельного топлива с содержанием продуктов растительного происхождения снижает эмиссию практически всех вредных веществ по сравнению с использованием нефтяных дизельных топлив. Кроме этого, это расширяет источники ресурсов дизельного топлива, что весьма актуально в связи с продолжающимся ростом его потребления.

Данный подход к применению такого дизельного топлива используется в Великобритании с вовлечением в его состав подсолнечного масла, во Франции — рапс-метиловый эфира.

В Узбекистане сосредоточены огромные ресурсы масличных культур, прежде всего хлопкового масла, что делает актуальным изучение возможности использования хлопкового масла и метиловых эфиров, полученных из него, в качестве компонентов дизельного топлива.

Образцы такого дизельного топлива получали смешиванием дизельного топлива Бухарского нефтеперерабатывающего завода с хлопковым маслом Янгйюльского масложиркомбината и смесью метиловых эфиров жирных кислот, полученной путем прямой переэтерификации хлопкового масла метиловым спиртом при температуре 80–90°C в присутствии едкого калия.

Европейским стандартом EN 590 с 2005 г. разрешается добавлять в дизельное топливо метиловые эфиры жирных кислот в ко-

личестве не более 5% для сохранения оптимальных эксплуатационных характеристик дизельного двигателя.

С учетом этого нами исследованы образцы дизельного топлива с содержанием до 5% мас. хлопкового масла и метиловых эфиров. Отметим, что по физико-химическим свойствам смесь метиловых эфиров отличается от самого масла меньшими значениями плотности, вязкости и температуры вспышки, более высоким цетановым числом.

Результаты исследований показали, что дизельное топливо, хлопковое масло и его метиловые эфиры полностью растворимы друг в друге и не расслаиваются.

Цетановое число дизельного топлива с содержанием этих компонентов находится в прямой зависимости от доли хлопкового масла и метиловых эфиров и превышает аналогичный показатель чистого дизельного топлива на 3–5 пунктов, причем больший эффект увеличения цетанового числа достигается при добавлении смеси метиловых эфиров.

Плотность и кинематическая вязкость дизельного топлива несколько повышаются, наблюдается некоторое утяжеление фракционного состава топлива, особенно при добавлении хлопкового масла. Йодное число возрастает с 0,14 до 0,2, что объясняется высоким йодным числом хлопкового масла и смеси метиловых эфиров. Однако эти показатели находятся в допустимых пределах.

Установлено, что хлопковое масло и смесь эфиров обладают депрессорными свойствами. Так, добавление хлопкового масла и его метиловых эфиров приводит к снижению температуры застывания дизельного топлива с –12 до –22°C. Очевидно, это связано с наличием в составе хлопкового масла и его метиловых эфиров различных кислот, эфиров и соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Данное обстоятельство является важным фактором увеличения ресурсов дизельного топлива за счет расширения фракционного состава исходного дизельного топлива в ущерб его температуре застывания, с последующей ее корректировкой до требований действующего стандарта добавлением масла или смеси эфиров в виде компонента топлива и депрессоров.

В таблице представлены физико-химические свойства дизельного топлива, полученного с использованием 5% мас. хлопкового масла и смеси эфиров.

* Pryde E. H. — J. Amer. Oil Chem. Soc. — 1984. — V. 61. — N. 10. — P. 1609–1610.

*Физико-химические свойства дизельного топлива
с добавлением хлопкового масла и смеси эфиров*

Показатели	Топливо с добавлением 5% мас.	
	хлопкового масла	смеси эфиров
1	2	3
Показатели горючести		
плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	822	820
цетановое число, не менее	55	56
Фракционный состав		
50% перегоняется при температуре °C, не выше	254	252
96% перегоняется при температуре °C, не выше	360	358
Показатели прокачиваемости		
температура застывания, °C, не выше,	–18	–22
температура помутнения, °C, не выше,	–6	–7
коэффициент фильтруемости, не более	1	1
содержание воды	Отс.	Отс.
содержание механических примесей	Отс.	Отс.
предельная температура фильтруемости, °C, не выше	–9	–9
Показатели склонности к образованию отложений		
концентрация фактических смол, мг/100 см ³ топлива, не более	11	11
йодное число, г/100 г топлива, не более	0,2	0,2
коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,012	0,012
зольность, %, не более	0,002	0,002
Показатели совместимости с материалами		
массовая доля серы %, не более, в топливе вида I	0,16	0,16
массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,001	0,001
содержание сероводорода	Отс.	Отс.
испытание на медной пластинке	Выдерж.	Выдерж.
содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.

Окончание таблицы

1	2	3
Показатели противоизносных свойств		
вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	3,8	3,9
кислотность, мг КОН/100 см ² топлива, не более	Отс.	Отс.
Показатели воспламеняемости		
температура вспышки, определяемая в за- крытом тигле, °C, не ниже:		
для дизелей общего назначения	58	60

Анализ физико-химических свойств полученных топлив показывает, что все определенные показатели соответствуют требованиям стандарта Oz Dst 989:2001.

Для Узбекистана, располагающего огромными возможностями по выращиванию и производству растительных культур, получение дизельного топлива с вовлечением хлопкового масла и его метиловых эфиров позволит расширить объем производства дизельного топлива и снизить выбросы вредных веществ с отработавшими газами при сгорании топлива.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВВЕДЕНИЯ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

*И. С. Чавдаров, Т. П. Клокова, Н. А. Ковальчук,
Ю. А. Володин, И. Р. Облащикова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
lubric@narod.ru*

Опыт применения дизельного топлива (ДТ) показал, что в зимний период времени возникают технологические проблемы, связанные с неконтролируемой кристаллизацией *n*-парафинов. В результате этого процесса топливо теряет подвижность и плохо прокачивается через трубопроводы и фильтры. Депрессорно-диспергирующие присадки сорбируются на поверхности заморо-

дающихся кристаллов и препятствуют их росту и ассоциации. На НПЗ депрессорные присадки дозаторами вводят в горячий (45–65°C) поток ДТ при перемешивании (поток прокачивается мощными центробежными насосами). На нефтебазах и нефтяных терминалах отсутствует возможность нагревания топлива, что приводит к снижению эффективности действия депрессорно-диспергирующих присадок.

Данная работа посвящена исследованию влияния условий (температуры, перемешивания и природы разбавителя присадки) введения депрессорных присадок на низкотемпературные свойства ДТ. Для исследований были взяты два образца ДТ: база 1 — ДТ после гидроочистки с Рязанской НПК и база 2 — ДТ после гидрообессеривания и гидродеароматизации из компании «ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас». Базы 1 и 2 близки по фракционному составу, но различаются групповым углеводородным составом. Массовая доля аренов в базах 1 и 2 составляет соответственно 33,1 и 12,2%. Низкотемпературные свойства — температура помутнения (ТП), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (ТЗ) у базы 2 несколько ниже, чем у базы 1. В качестве присадок использовали депрессор Keroflux 6196 в концентрации 333 ppm, который является сополимером ацетиленов с винилацетатом и представляет собой присадку низкой молекулярной массы в органическом растворителе, и диспергатор Keroflux 3614 в концентрации 168 ppm, представляющий собой смесь амидов в органическом растворителе.

Между температурой введения присадки и перемешиванием в промышленных условиях существуют сложные взаимосвязи. Для изучения влияния перемешивания на эффективность действия комплексной присадки была проведена серия опытов по введению присадки в ДТ (база 1 и 2) при температурах от –10 до 50°C без и с дополнительным перемешиванием мешалкой с постоянной скоростью вращения. Результаты определения ПТФ при введении присадки без перемешивания показали, что с понижением температуры введения присадки ПТФ обоих образцов повышается. Лучшую приемистость к присадке показала база 1, содержащая 33,1% мас. аренов (в том числе 24,7% мас. моноциклических), во всем интервале температур. Введение присадки при перемешивании в базы 1 и 2 приводит к более значительному снижению ПТФ, причем наибольший эффект снижения ПТФ для базы 2 наблюдается при температурах введения присадки от

15 до 50°C. Зависимость ПТФ базы 1 от температуры ввода присадки при перемешивании носит полиэкстремальный характер. Наибольший эффект снижения ПТФ наблюдается при низких температурах (от 5 до –5°C) и при 50°C.

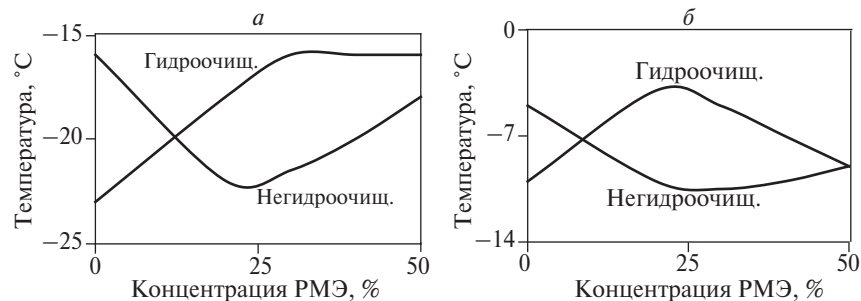
При исследовании влияния природы разбавителя на эффективность действия присадок в качестве разбавителей использовали керосиновую фракцию (массовая доля аренов 15%) и базу 1. Было установлено, что более эффективными являются растворы с меньшей концентрацией разбавителя как для керосина, так и для базы 1. Однако лучшие результаты получены при использовании базы 1.

Таким образом, эффективность действия комплексной присадки в условиях нефтебаз и терминалов зависит как от технологии ее введения (температуры и интенсивности перемешивания), так и от углеводородного состава топлива. Поэтому для каждого конкретного случая должна подбираться своя оптимальная композиция депрессор — диспергатор, а также условия ее введения.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА РАПСОВОГО МАСЛА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Е. Б. Шевченко, М. Ю. Мручок, М. В. Струбицкий
Украинский государственный
химико-технологический университет
e_shevchenko@ua.fm*

Дизельные топлива на основе продуктов растительного происхождения представляют существенный интерес для Украины, не имеющей достаточных ресурсов нефти, но располагающей богатым сельскохозяйственным потенциалом. В частности, для получения моторных топлив могут использоваться метиловые эфиры подсолнечного и рапсового масел (РМЭ). В докладе представлены результаты исследования влияния добавки РМЭ на низкотемпературные свойства дизельного топлива и приемистость смесей дизельного топлива и РМЭ к депрессорным присадкам. Для исследования было взято прямогонное дизельное топливо до



Влияние добавки РМЭ на температуру застывания (а) и предельную температуру фильтруемости (б) дизельного топлива

гидроочистки (содержание серы — 0,5%) и после гидроочистки (содержание серы — 50 ppm). Гидроочищенное топливо характеризуется худшими низкотемпературными свойствами по сравнению с негидроочищенным. Это принято объяснять изменением молекулярно-массового распределения высоkozастывающих парафинов в результате гидроочистки. Поэтому следовало ожидать, что и влияние добавки РМЭ на разные топлива будет различным.

Нами установлено, что добавка РМЭ улучшает температуру застывания (T_z) и предельную температуру фильтруемости (ПТФ) гидроочищенного топлива, а в случае негидроочищенного — их ухудшает их (см. рисунок).

Изменение характера зависимости T_z и ПТФ РМЭ в дизельном топливе при содержании 25–30% достоверны, но нами пока

Депрессия температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив с добавками РМЭ и депрессорных присадок (концентрация присадок — 0,05%)

Присадка	Топливо негидроочищенное с добавкой РМЭ, %					Топливо гидроочищенное с добавкой РМЭ, %				
	0	20	30	40	50	0	20	30	40	50
<i>Депрессия температуры застывания</i>										
На основе сополимера этилена и винилацетата	7	10	11	5	4	14	7	8	7	5
На основе полиалкилметилакрилата	0	5	2	3	2	2	2	2	1	2
<i>Депрессия предельной температуры фильтруемости</i>										
На основе сополимера этилена и винилацетата	14	10	11	4	4	6	14	13	7	7
На основе полиалкилметилакрилата	0	2	0	2	2	0	1	2	0	1

не могут быть объяснены, так как требуют дополнительного изучения.

Что касается депрессорных присадок, то их влияние зависит от активного компонента депрессора (см. таблицу)

Как видно из таблицы, депрессорная присадка на основе полиалкилметилакрилата оказывает незначительное влияние на снижение T_z . Депрессия этого показателя составляет от 0 до 5°. На депрессию ПТФ данная присадка влияет также незначительно. Введение депрессорной присадки на основе сополимера этилена и винилацетата обеспечивает снижение T_z на 7–14° и ПТФ — на 7–14°.

Дизельные топлива с добавками (20%) РМЭ и депрессорной присадкой на основе сополимера этилена и винилацетата выдержали тест на седиментационную устойчивость в условиях хранения при отрицательных температурах без добавки диспергатора парафинов.

Исследования показали, что депрессорная присадка на основе сополимера этилена и винилацетата эффективна в дизельных топливах с добавками РМЭ. Полученные данные требуют дополнительных испытаний седиментационной устойчивости в условиях хранения при отрицательных температурах.

4. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО СЫРЬЯ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Е. А. Чернышева, А. В. Зуйков, А. В. Тимошкина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
zuykov@yandex.ru*

Выполнение требований Технического регламента требует от НПЗ проведения реконструкции и модернизации существующих мощностей, а также строительства комплексов глубокой переработки нефти на основе процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга. Особое внимание в программах развития нефтеперерабатывающей отрасли уделено производству дизельного топлива повышенного качества. Согласно прогнозам, потребление дизельного топлива в России будет увеличиваться примерно на 2% в год от суммарного выпуска. В планах развития нефтепереработки в России до 2020 г. (по данным Минэнерго России) производительность установок каталитического крекинга (КК) увеличится на 9,5 млн т/год, гидрокрекинга — на 38,1 млн т/год.

Одним из продуктов процесса КК является легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) — компонент дизельного топлива. Возрастающее потребление дизельного топлива (ДТ) и увеличение мощностей термогидрокаталитических процессов требует вовлечения в производство дизельного топлива газойлей вторичного происхождения, в том числе ЛГКК.

Вовлечение в переработку ЛГКК требует разработки критериев оценки оптимального соотношения компонентов в смеси сырья с целью достоверного определения режима гидроочистки и эксплуатационных характеристик товарного топлива.

В качестве объектов исследования были выбраны прямогонное дизельное топливо и легкий газойль каталитического крекинга с ОАО «Московский НПЗ».

Методом хромато-масс-спектрометрии был исследован состав дистиллятов на наличие серосодержащих соединений. Была предложена методика распределения соединений серы в зависимости от сложности их структуры и реакционной способности на 4 группы:

- 1) (легкопревращаемые) сульфиды, дисульфиды, тиофаны, тиофены, меркаптаны, бензотиофены;
- 2) группа дибензотиофена;
- 3) группа 4-метилдибензотиофена;
- 4) группа 4,6-диметилдибензотиофена.

Данную методику распределения мы применили для определения структурного состава серосодержащих соединений в исследуемых компонентах и их смесях различного состава.

Смесевые композиции прямогонного ДТ и ЛГКК характеризуются различным соотношением групп углеводородов и серосодержащих соединений, что будет влиять на режим процесса гидроочистки — температуру процесса и эксплуатационные свойства конечного продукта — цетановый индекс (ЦИ) и плотность. Далее в работе был проведен расчет группового углеводородного состава композиционного сырья (прямогонного ДТ и ЛГКК).

На основе кинетического уравнения с эмпирическими коэффициентами выявлена зависимость режимных параметров граничных факторов и показателей качества продукции и проведен расчет оптимального режима проведения гидроочистки смеси сырья — прямогонного ДТ и ЛГКК (на действующих установках); Показано, что для получения продукта класса 3 возможно вовлечение ЛГКК в прямогонное дизельное топливо в количестве не более 20%, а для получения класса 4 — не более 10% с учетом конверсии полициклических ароматических углеводородов в процессе.

Для получения дизельного топлива класса 3 из смеси сырья, содержащего 80% прямогонного ДТ и 20% ЛГКК, при увеличении срока межрегенерационного пробега катализатора до 24 мес. целесообразно проведение процесса при начальной температуре реакции 350°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и давлении 3,5 МПа; для получения дизельного топлива класса 4 из

смесового сырья, при сохранении условий возможно вовлечение 10% ЛГКК.

Таким образом, на основе выявленных зависимостей расчетным путем можно определить оптимальный состав сырьевой композиции для получения дизельного топлива требуемого качества.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

*Е. А. Чернышева, И. А. Козлов, А. И. Груданова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева
a.i.grudanova@yandex.ru*

В настоящее время в мире общей тенденцией развития нефтяной отрасли стало ужесточение экологического законодательства, направленное на снижение вредных выбросов при сжигании топлив, а также постоянное повышение требований к качеству нефтепродуктов. Углубление переработки нефти приводит к необходимости вовлечения в состав товарных продуктов дистилятов вторичного происхождения. Однако их использование в качестве компонентов топлив без предварительного облагораживания невозможно из-за содержания в них большого количества непредельных и соединений серы. Проведение процессов облагораживания вторичных дистилятов требует разработки высокоэффективных катализаторов. В качестве таких катализаторов могут быть использованы блочные каталитические системы на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ). Преимуществами катализаторов на основе ВПЯМ являются высокая каталитическая активность, доступная технология регенерации, возможность нанесения на пористую матрицу практически любого каталитически активного компонента.

В качестве объектов исследования были выбраны вторичные бензины с ОАО «Московский НПЗ». При использовании в процессе гидрооблагораживания каталитической системы, содержащей в качестве активного компонента палладий, а в качестве носителя — активный оксид алюминия (гамма-форма), достигнута степень обессеривания бензина каталитического крекинга более 95%. Установлено, что предложенная каталитическая система обладает достаточной активностью в отношении гидрирования непредельных соединений. Следует отметить также наличие некоторого изомеризирующего действия разработанного катализатора. Это способствует повышению октанового числа, в отличие от процесса гидроочистки на стандартных катализаторах, в котором в результате гидрирования олефинов октановое число снижается на 8–10 пунктов, поскольку ни одна из реакций, промотируемых традиционными катализаторами гидроочистки, не компенсирует снижение октанового числа продукта, вызванное насыщением олефинов.

Однако при повышенном содержании серы в сырье палладий быстро дезактивируется, так как он адсорбирует сероводород, образующийся в результате реакции гидрирования соединений серы. Установлено, что менее чувствительными к высоким концентрациям серы являются катализаторы на основе палладия, содержащие в качестве подложки сульфатированный оксид циркония. Это было подтверждено при гидрооблагораживании высокосернистого бензина висбрекинга (содержание серы 0,63% мас.). Сульфатированная подложка оттягивает на себя свободную электронную пару палладия, благодаря чему он не вступает в реакцию с серосодержащими молекулами. В связи с этим становится возможным уменьшить концентрацию палладия в катализаторе без снижения его каталитической активности.

Отметим, что современный процесс гидроочистки, позволяющий получить гидрогенизат с содержанием серы менее 50 ppm, проводят при высоких давлениях и температуре. В случае использования предложенного катализатора обеспечивается требуемая степень очистки, но в значительно более мягких условиях ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ атм). При данных параметрах гидроочистка на стандартных алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторах не протекает, а на промышленном платиновом катализаторе протекает, но не с такой глубиной. К тому же,

платиновый катализатор быстро дезактивируется при высоком содержании в сырье общей серы.

Таким образом, применение высокопористых ячеистых катализаторов на основе палладия позволяет подвергать гидроочистке дистилляты с различным содержанием серы и получать продукты требуемого качества, решить проблему высокого содержания непредельных соединений при одновременном сохранении октановых характеристик в более мягких условиях проведения процесса по сравнению с традиционными катализаторами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ СЫРЬЕВОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ МАЗУТА АСТРАХАНСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*В. Ф. Казамбаев, Ю. В. Тишаев, Е. А. Чернышева,
Х. М. Кадиев, Э. Магомадов
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН
spartak50604@mail.ru*

Одним из эффективных направлений облагораживания тяжелого углеводородного сырья и повышения глубины переработки нефти является процесс гидрооблагораживания остатков с использованием суспендированных катализаторов, основанный на расщеплении высокомолекулярных компонентов сырья и его частичном обессеривании, с получением легких и средних дистиллятных фракций.

В последнее время в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности все большее внимание уделяется разработке новых технологических процессов с использованием наноразмерных каталитических систем. Такие системы близки по каталитическим свойствам к традиционным катализато-

рам, но способны работать в процессе превращения высокомолекулярного сырья продолжительное время без дезактивации. Наноразмерные частицы активных компонентов катализатора должны быть относительно устойчивы к седиментации.

В качестве прекурсора наноразмерного катализатора используется водорастворимая соль каталитически активного металла, способная превращаться в каталитически активное соединение в условиях реакции. Прекурсором молибденсодержащего катализатора являлась водорастворимая соль молибдена. Водный раствор соли молибдена вводится в нагретое до 70°C сырье (в дисперсионную среду) и подвергается диспергированию с помощью роторно-кавитационного диспергатора, предназначенного для смешения и гомогенизации различных материалов в жидких средах. Концентрация водного раствора соли составляет 2% мас., при содержании 0,05% мас. молибдена в расчете на сырье.

Дисперсный состав эмульсии определяет свойства наноразмерного катализатора. Уменьшение диаметра капель эмульсии приводит к уменьшению размеров частиц катализатора и увеличению его удельной поверхности. Введение ПАВ в сырье влияет на изменение капель эмульсии и степень диспергирования водного раствора прекурсора.

В данной работе авторами исследовано влияние добавки ПАВ на средний диаметр капель водного раствора парамолибдата аммония (ПМА) в сырье, определены оптимальные концентрации и время диспергирования. В качестве сырья использовали остаток атмосферной перегонки газового конденсата Астраханского ГПЗ. Применяемые ПАВ: нафтеновые кислоты, нефтенол НЗ и нефтехимеко. Проведенные исследования показали, что при введении ПАВ размер капель изменяется полиэкстремально.

Получен материальный баланс гидроконверсии мазута без добавления ПАВ и с добавлением его в оптимальной концентрации. Представлены количественные и качественные характеристики получаемых продуктов. Процесс гидроконверсии проводили при следующих условиях: объемная скорость подачи сырья 1,2 ч⁻¹, давление 7 МПа, температура 450°C, соотношение водород : сырье 1000 нл/л сырья.

Таким образом, показано, что изменение размеров капель в сырьевой эмульсии влияет на количество и качество получаемых продуктов.

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

*А. В. Зуйков, Е. А. Чернышева,
А. А. Сеницина, Е. С. Рехлецкая
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
zuykov@yandex.ru*

Введенный Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» требует от нефтеперерабатывающих заводов производства бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

Одним из основных компонентов автомобильных топлив является бензин каталитического крекинга, который характеризуется высоким содержанием соединений серы, непредельных и ароматических углеводородов, что приводит к невозможности его использования в качестве компонента автомобильных бензинов без предварительного облагораживания.

При гидроочистке вторичных бензинов одной из важных проблем является значительная потеря октанового числа в результате гидрирования непредельных углеводородов, так как олефины характеризуются высокими октановыми числами. При традиционном гидрооблагораживании потеря октанового числа составляет 5–7 пунктов, поскольку ни одна из реакций, промотируемых традиционными катализаторами гидроочистки, не компенсирует снижение октанового числа продукта, вызванное гидрированием олефинов. Поэтому современные технологии облагораживания бензинов вторичного происхождения в основном направлены на достижение требуемого содержания серы с минимальными потерями октанового числа.

Целью данной работы является получение высококачественного бензина каталитического крекинга со сверхнизким содержанием серы и минимальной потерей октанового числа.

В качестве объекта исследований был выбран бензин каталитического крекинга с ОАО «Московский НПЗ». Для подбора наиболее рационального варианта гидрооблагораживания данного дистиллята были исследованы его физико-химические характеристики.

В результате анализа полученных данных предложены следующие направления гидрооблагораживания исследуемого вторичного бензина:

— селективное гидрооблагораживание широкой фракции бензина каталитического крекинга с подбором оптимальных параметров процесса;

— фракционирование бензина каталитического крекинга на легкую и тяжелую фракции с последующим гидрообессериванием только остаточной фракции.

Процесс гидрообессеривания для предложенных вариантов проводили на катализаторе Syn Cat-1 — алюмокобальтмолибденом катализаторе с изомеризирующей функцией.

В результате исследования было выявлено следующее:

— в варианте без фракционирования потеря октанового числа, несмотря на значительный процент гидрированных олефинов, уменьшается за счет увеличения содержания в продукте ароматических и изопарафиновых углеводородов;

— в гидрогенизате, полученном из фракционированного бензина, минимальные потери октанового числа достигаются за счет сохранения олефинов.

Таким образом, оба предложенных варианта гидрооблагораживания позволяют получить продукт со сверхнизким содержанием серы при минимальной потере октанового числа. Вариант без фракционирования представляется наиболее экономически выгодным, поскольку требует минимальных капитальных затрат на модернизацию установки.

5. МАСЛА, СМАЗКИ, ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ КАВИТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ МАСЕЛ

*С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов, В. А. Винокуров,
Ю. Н. Киташов, О. М. Чеховская
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
sikolesn@mail.ru*

Актуальной является проблема повышения качества товарных нефтяных масел при минимизации энергозатрат на их производство с рациональным использованием дорогостоящих присадок.

Недостаточная степень гомогенизации товарных масел снижает их качество, повышает расход дорогостоящих присадок и влечет за собой повышенный износ трущихся деталей и узлов в двигателях внутреннего сгорания и других механизмах.

В лаборатории промышленной кинетики и катализа кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина разработан проточный гидродинамический кавитационный смеситель (ПКС), в котором мощные кавитационные волны возникают при перепаде давления уже 0,2 мПа, а простым регулированием можно проводить процессы диспергирования в дорезонансной области с высокой эффективностью. Для подтверждения эффективности применения ПКС при получении товарных масел были использованы технология и компоненты ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания» для получения товарного масла М-10Г2к:

- компонент масла гидроочищенный из вязкой масляной фракции;
- компонент масла остаточный гидроочищенный
- присадки: Детерсол-140, С-150, ДФ-11, ПМА «Д», ПМС-200А.

РАЗДЕЛ 5

Сравнительные показатели масла М-10Г2к, полученного с использованием ПКС и по стандартной технологии ЗАО «РНПК»

Показатели	Норма (по ГОСТ 8581–78)	М-10Г ₂ к с использо- ванием ПКС		М-10Г ₂ к по стандарт- ной тех- нологии	Метод испытания
		пакет присадок 100%	пакет присадок 92%		
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	11,0±0,5	11,4	11,4	10,9	ГОСТ 33
Индекс вязкости, не менее	85	96	95	93	ГОСТ 25371
Содержание механиче- ских примесей, %, не более	0,015	0,004	0,004	0,004	ГОСТ 6370
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	220	245	242	239	ГОСТ 4333
Температура застывания, °С, не выше	–15	–18	–16	–15	ГОСТ 20287
Коррозионность на пла- стинках из свинца, г/м ² , не более	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	ГОСТ 20502
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	ГОСТ 5726
Щелочное число, мг КОН/1 г масла, не менее	6,0	7,8	6,9	6,2	ГОСТ 11362
Зольность сульфатная, %, не более	1,15	0,98	0,90	0,98	ГОСТ 12417
Стабильность по индук- ционному периоду осад- кообразования (ИПО) в течение 50 ч	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	ГОСТ 11063
Цвет на приборе ЦНТ в ед. ЦНТ, не более	3,0	1,2	1,2	1,2	ГОСТ 20284
Массовая доля активных элементов, %, не менее					ГОСТ 13538
кальций	0,19	0,26	0,24	0,26	
цинк	0,05	0,07	0,06	0,07	
фосфор	0,05	0,06	0,06	0,06	
Диаметр пятна износа, мм	0,40*	0,32	0,33	0,46	ГОСТ 9490

* По техническим требованиям для двигателей КАМАЗ.

Все компоненты были взяты в пропорциях в соответствии с технологическим регламентом на производство товарного масла М-10Г2к.

Для сравнения был взят образец товарного масла М-10Г2к, полученный по стандартному технологическому регламенту. Сравнительные данные приведены в таблице.

Проведенные исследования подтвердили высокую эффективность проточного гидродинамического кавитационного смесителя (ПКС), применение которого, позволило значительно сэкономить присадки (Детерсол-140, С-150, ДФ-11, ПМА «Д», ПМС-200А) при сохранении, а по некоторым показателям и улучшении качественных характеристик получаемых моторных масел.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

*Л. Станьковски, В. А. Дорогогинская, Б. П. Тонконогов
ООО «РОСА-1»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
kriestik@list.ru, dvia@list.ru, bpt@gubkin.ru*

Отработанные смазочные материалы (ОСМ) представляют собой смесь углеводородов и гетероатомных органических соединений, характерных для свежих смазочных материалов, а также образовавшихся в результате старения и других процессов, происходящих в процессе эксплуатации. Состав этой смеси непостоянный и зависит от вида смазочного масла, условий его применения и степени сработанности. Суммарное содержание продуктов старения масла, продуктов старения и гидролиза функциональных присадок и продуктов изнашивания в ОСМ высокое. Так, в отработанных моторных маслах среднего качества оно составляет примерно 20%. Дополнительно в коммерчески доступных поставках ОСМ содержатся посторонние примеси, полученные за счет воды, охлаждающих жидкостей, тормозных жидкостей, моющих средств, а также ряда проблемных отходов, например, лакокрасочных материалов.

Большая часть компонентов ОСМ обладает поверхностно-активным действием. К таким компонентам относятся сульфонафтеновые кислоты, производные фенола, образовавшиеся из моюще-диспергирующих алкилфенольных присадок, или нафтеновые кислоты, образовавшиеся при старении основы. Поверхностным действием обладают также отдельные посторонние примеси, в частности, гликоли и спирты.

Ряд компонентов ОСМ, например смолистые вещества, продукты превращения полимерных присадок, полимеры, образовавшиеся в процессе старения, обладают ограниченной растворимостью в масляной основе. В этих условиях становится очевидным, что ОСМ являются относительно устойчивым коллоидным раствором сложного состава, в котором дисперсионной средой является смесь углеводородов с отдельными гетероатомными соединениями, а дисперсной фазой — смесь высокомолекулярных соединений, смол, мыл, воды и продуктов изнашивания.

Коллоидная природа ОСМ является важнейшим фактором, осложняющим процесс их переработки.

Авторами рассмотрена связь между структурой ОСМ как коллоидного раствора и проблемами, возникающими на отдельных стадиях их переработки. В докладе детально рассмотрены процессы подготовки (стабилизации) сырья, вакуумной разгонки, кислотно-контактной очистки, селективной очистки.

В процессе стабилизации сырья методом обработки щелочным раствором (условно метод можно назвать коагуляцией) наличие большой доли поверхностно-активных веществ (ПАВ) осложняет как процесс нейтрализации кислот и омыления продуктов старения, так и процесс отстаивания водно-грязевого слоя. При этом достаточно большое содержание нефтепродукта в водно-грязевом слое неизбежно, а сам этот слой в основном состоит из эмульсии типа «масло в воде». Лучший результат достигается путем соединения нескольких приемов: требуется оптимизация расхода щелочи, дезактивация ПАВ, присутствующих в ОСМ, добавлением неорганических солей, контроль уровня pH, а также введение вспомогательного синтетического ПАВ для оптимизации распределения воды между слоями, образующимися после обработки ОСМ раствором щелочи.

В процессе вакуумной разгонки наблюдается ряд осложнений, с которыми не сталкиваются при перегонке нефти. ОСМ свойственна существенно более высокая зольность и коксуемость

по сравнению с сырьем для производства масел, получаемым из большинства нефтей. Надо также учесть, что мыла, содержащиеся в ОСМ, обладают загущающим действием и существенно повышают вязкость дисперсионной среды. Этот прирост вязкости особенно значителен после отгона дистиллятов, поэтому кубовому остатку перегонки свойственна вязкость более 100 мм²/с при температуре 100°C.

Показано, что в процессе селективной очистки имеет место осложнение процесса отстаивания смеси сырья с селективным растворителем за счет образования коллоидного раствора, стабилизированного ПАВ, формирующегося из продуктов разложения присадок.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ К РЕГЕНЕРАЦИИ

*Л. Станьковски, А. А. Молоканов,
В. А. Дорогочинская, А. В. Ставицкая
ООО «РОСА-1»,
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина
dvia@list.ru*

Процесс, именуемый коагуляцией, широко применяют для удаления из отработанных смазочных материалов (ОСМ) дисперсной фазы, включающей продукты окисления, отработанные присадки и металлические частицы изнашивания двигателя. Термином «коагуляция» обычно обозначают химическое воздействие — нейтрализацию щелочью органических кислот и омыление, приводящее к слипанию и осаждению частиц загрязнений. Продукты этого взаимодействия представляют собой водорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие осаждению воды в виде эмульсии типа «масло в воде» с последующим образованием водно-грязевого слоя.

Целью работы являлось исследование возможности интенсификации процесса коагуляции с применением ПАВ, в том числе

изучение распределения элементов в зависимости от способа обработки ОСМ, оценка на основании этих данных влияния различных ПАВ на эффективность процесса и оптимизация состава коагулянта.

В качестве критерия эффективности коагуляции использовали остаточное содержание воды и металлов в верхнем слое. Исследовано влияние на эффективность процесса коагуляции ряда неионогенных и анионных ПАВ, а также их коммерческих смесей в концентрации от 0,01 до 1% в различных режимах обработки и отстаивания. Объектом исследования являлись синтетические и минеральные моторные, промышленные, турбинные масла разной степени сработанности, поставленные на предприятие по сбору и переработке ОСМ ООО «РОСА-1». В качестве коагуляторов применяли: гидроксид натрия, тринатрийфосфат, кальцинированную соду, КМЦ, метасиликат натрия и моноэтаноламин (МЭА) в чистом виде и в сочетании с различными типами ПАВ.

Разработана методика, позволяющая определять послойное распределение металлов (Ca, Zn, Fe, Cu) в ОСМ при коагуляции в зависимости от способа обработки ОСМ, оценить влияние различных ПАВ на эффективность процесса и подобрать оптимальный состав коагулятора. Эффективность удаления сработанных присадок определяли по остаточной концентрации Ca и Zn, а удаления мелкодисперсных продуктов изнашивания — по концентрации Fe и Cu.

Выявлено, что при коагуляции раствором щелочи с незначительным содержанием неионогенного ПАВ содержание железа в верхнем слое в три раза меньше по сравнению с нижним слоем, а цинка — в пять раз. Показано, что при коагуляции щелочью железо удаляется лучше, чем силикатом, в то время как цинк, напротив, удаляется хуже.

Отмечено влияние ПАВ на дезактивацию детергентно-диспергирующих присадок, уменьшение солюбилизующей способности по отношению к воде сульфонатов металлов, в частности, сульфонатов кальция.

Подобраны оптимальные условия проведения процесса коагуляции: температура 70–80°C, отстаивание при 80°C в течение 12 ч.

Хорошие результаты (глубокая демееталлизация верхнего слоя, содержание воды в верхнем слое до 2%) получены при исполь-

зовании в качестве коагуляторов метасиликата натрия, моноэтаноламина, фосфатов, а также при использовании смеси коагулирующих агентов на основе смеси щелочи с солями в сочетании с неионогенными ПАВ.

Удовлетворительные данные были получены при применении этоксилированных алкилфенолов и аминов при их расходе до 0,2%.

Показано, что использование ПАВ в сочетании с классическими коагуляторами также оказывает влияние на процесс деэмульсации (коалесценции), проходящий параллельно с процессом коагуляции: содержание воды в верхнем слое снижается с 15 до 2–4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТУРБИННОГО МАСЛА ТП-32Р

*В. Г. Спиркин, И. Р. Татур, Е. Н. Попов, М. А. Силин
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина,
ООО «Новые технологии»
masla@gubkin.ru*

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ООО «Новые технологии» разработано турбинное масло Тп-32Р (ТУ 0253-001-85622387–2008, изм.1) на основе минерального масла, содержащее присадки и ингибиторы коррозии, улучшающие антиокислительные, противоизносные, деэмульгирующие свойства, а также защищающие узлы трения от коррозионно-механического разрушения в присутствии сероводорода, влаги и диоксида углерода.

В соответствии с Программой подконтрольной эксплуатации газоперекачивающего агрегата ГПА-Ц-16 на смазочном масле Тп-32Р производства ООО «Новые технологии» осуществлялось наблюдение работы двигателя НК-16СТ в составе ГПА-Ц-16 на газопроводе «Уренгой — Центр 11» Чайковской компрессорной станции филиала ООО «Газпромтрансгаз Чайковский». Продолжительность испытаний составляла 2016 ч.

Партия турбинного масла Тп-32Р по показателям вязкости, плотности, кислотному числу, стабильности против окисления,

а также температуре вспышки в открытом тигле, температуре застывания и времени деэмульсации соответствовала требованиям технических условий.

Испытания проводились на эксплуатационных режимах работы газоперекачивающего агрегата, рекомендуемых руководством по эксплуатации двигателя НК-16 СТ. Отклонений по температурам масла в маслблоке не наблюдалось. Замена фильтров проводилась в соответствии с принятой практикой эксплуатации фильтров. При понижении уровня масла в маслбаке двигателя производили долив масла, суммарное количество которого составило 49 л при среднем расходе масла 0,13 л/ч.

Анализы выполнялись в химической лаборатории Чайковской компрессорной станции.

Для оценки изменения физико-химических показателей турбинного масла Тп-32Р в процессе его эксплуатации в ГПА был проведен анализ образцов масла с различным временем наработки по СТО Газпром 2-2.4-134–2007.

Эксплуатационные показатели турбинного масла Тп-32Р удовлетворяли внутрикорпоративным требованиям СТО 2-2.4-134–2007. Эксплуатационные показатели (фактор нестабильности F_n , структурный коэффициент β) турбинного масла Тп-32Р после подконтрольной эксплуатации в течение 2016 ч соответствовали нормам СТО для свежего масла Тп-22с, марка 1 (ТУ 38.01821–2001, изм.1–22).

По результатам опытно-промышленных испытаний турбинное масло Тп-32Р рекомендовано для использования на предприятиях ОАО «Газпром» в качестве смазочного материала в газоперекачивающих агрегатах взамен широко используемого турбинного масла Тп-22с марки 1.

Кроме того, турбинное масло Тп-32Р обладает высокими защитными свойствами в сероводородных средах и может использоваться на объектах ОАО «Газпром», добывающих, транспортирующих и перерабатывающих газ с высоким содержанием сероводорода.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ МАСЕЛ-ПЛАСТИФИКАТОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ШИННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*М. Е. Цаплина, А. В. Филиппов
ООО «ЛЛК-Интернешнл»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
tsapliname@lukoil.com*

В настоящее время востребованны продукты, получаемые из так называемых побочных продуктов маслблока. К ним относятся экстракты, получаемые при селективной очистке вакуумных дистиллятов. Одним из целевых продуктов, получаемых из экстрактов, является масло-пластификатор типа ПН-6 с высоким содержанием полициклической ароматики. Актуальность получения экологически чистых масел-пластификаторов связана с ужесточением европейских и мировых требований к качеству нефтяных масел-пластификаторов — в соответствии с Директивой 2005/69/ЕС Европейского парламента и Совета европейского союза от 16 ноября 2005 г. нефтяные масла-пластификаторы не могут поступать в продажу и использоваться в производстве шин и их компонентов на территории ЕС с 01.01.2010 г., если они содержат более 3% полициклических ароматических (ПЦА) углеводородов (по методике IP 346).

Это позволяет рассматривать получаемые на отечественных установках селективной очистки экстракты как перспективное сырье для производства масел-мягчителей.

Учитывая актуальность и важность проблемы квалифицированной переработки вакуумных дистиллятов, сохраняющей уникальные свойства экстрактов, целью настоящего исследования являлась разработка технологии получения масел-пластификаторов типа TDAE — из сырья установки селективной очистки № 37/4 в ООО «ЛУКОЙЛ–Нижегороднефтеоргсинтез».

Для получения масел-пластификаторов с содержанием ПЦА ниже 3%, разработана технология двухступенчатой селективной очистки дистиллятов фенолом, подобраны условия, позволяющие получать масла-пластификаторы, соответствующие европейским образцам. Данная технология включена в Генеральные

схемы развития маслблоков НПЗ Группы «ЛУКОЙЛ» на 2011–2021 гг., которые согласованы руководством ОАО «ЛУКОЙЛ».

Полученные продукты предполагается использовать в качестве пластификаторов при производстве шин.

Установлено, что процесс двухступенчатой селективной очистки в изученных условиях ведет к уменьшению молекулярной массы и числа колец в средней молекуле полициклических ароматических углеводородов. В масле-пластификаторе при этом доминируют н-алканы, что позволяет получить масло-пластификатор в соответствии с требованиями Европейского Союза.

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ МАСЛОБЛОКА. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕРЕЗИНА НА МАСЛОБЛОКЕ ООО «ЛУКОЙЛ–ВОЛГОГРАДНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»

*М. Е. Цаплина, Г. А. Хоштария
ООО «ЛЛК-Интернешнл»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
tsapliname@lukoil.com*

Весьма актуальной представляется задача организации в ООО «ЛУКОЙЛ–Волгограднефтепереработка» (далее ВНП) специального производства высокоплавких церезинов и микрокристаллических восков из остатков переработки волгоградских нефтей. В 2010 г. было образовано совместное предприятие между компаниями ООО «ЛЛК-Интернешнл» и ОАО «РЖД», которое получило название ООО «Инновационные технологии смазок» (ИНТЕСМО) с местом базирования в г. Волгограде на территории ВНП. На данном предприятии планируется выпускать полный ассортимент углеводородных смазок, отвечающих самым современным требованиям.

Нефтяные церезины, парафины и получаемые на их основе восковые сплавы находят широкое применение в производстве консистентных и защитных смазок при приготовлении различных восковых составов и сплавов. На сегодняшний день рыночная стоимость 1 т церезина составляет до 100 тыс. руб.

В данной работе исследовано содержание высокоплавких церезинов и микрокристаллических восков в петролатуме смеси нефтей, поступающих на ВНП, и установлена возможность получения церезинов с температурой каплепадения 85, 80, 75°C и микрокристаллических восков с температурой плавления около 65 и 55°C.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, независимо от сорта выделяемого церезина (температуры обезмасливания), глубина обезмасливания обуславливается числом ступеней обработки и величиной разбавления петролатума растворителем.

Учитывая потребность в высокоочищенных церезинах и восках, пригодных для применения даже в пищевой промышленности, была предложена технологическая схема, в соответствии с которой, наряду с глубоким обезмасливанием получаемых продуктов, предусмотрено раздельное производство двух восковых фракций, что позволит получать товарные нефтяные воски путем компаундирования и удовлетворить запросы широкого круга потребителей. В этом случае получение церезинов 80 и 75 может осуществляться без перестройки технологического режима путем сплавления церезина 85 с восками 65 и 55 в необходимом соотношении. К достоинствам схемы следует также отнести и возможность получения средних и высокоплавких восков с температурой плавления 65–70°C без вовлечения дефицитного высокоплавкого церезина 85.

Выводы:

1. Волгоградский петролатум содержит твердые углеводороды с высокой температурой плавления, что позволяет использовать его в качестве сырья для промышленного производства высокоплавких церезинов 75, 80 и 85.

2. В ООО «ЛУКОЙЛ–Волгограднефтепереработка» целесообразно организовать производство петролатума, наряду с высокоплавким церезином 85, микрокристаллических восков для шинной, бумажной и пищевой промышленности.

3. Выделение высокоплавкого церезина из петролатума смеси нефтей ВНП возможно с применением МЭК-толуольной смеси содержанием МЭК 50–60% мас. в качестве селективного растворителя. При этом процесс выделения церезина из петролатума должен проводиться не менее, чем в две ступени.

4. Волгоградский нефтяной церезин 80 может быть использован в качестве сырья в производстве товарного церезина как

диэлектрика, заливочного и пропиточного материала, а также как загуститель некоторых консистентных смазок ГОИ-54и, ЦИАТИМ, канатных смазок.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

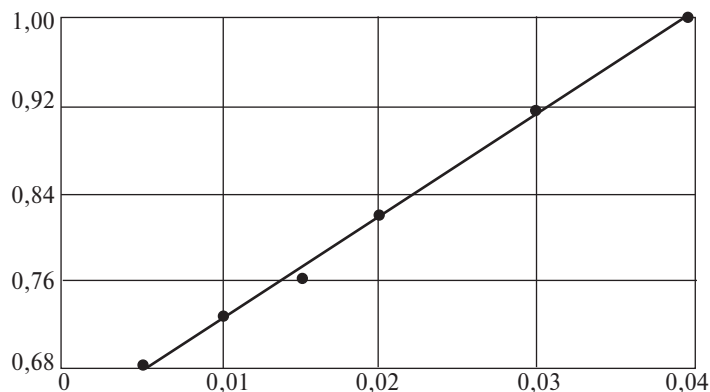
*Е. М. Лукьянченко, В. А. Дорогочинская,
П. Д. Санжеев, С. С. Ананьев
НПП «Буревестник»,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
dvia@list.ru*

В настоящее время в связи с усложнением используемых механизмов и агрегатов все более ужесточаются требования к смазочным материалам как со стороны производителей техники: двигателей внутреннего сгорания, газоперекачивающих агрегатов, паровых и газовых турбин, коробок передач и гидравлических систем, так и со стороны производителей масла. Помимо мониторинга состояния масла в процессе эксплуатации и последующей утилизации отработанных смазочных материалов (ОСМ), определение содержания элементов необходимо и при производстве товарных масел и присадок.

Данный метод был выбран ввиду ряда преимуществ, а именно широкого диапазона охватываемых концентраций, возможности проведения анализа без предварительной пробоподготовки и экспрессности метода.

Работа реализуется на рентгенофлуоресцентном анализаторе БРА-18 производства НПП «Буревестник», позволяющем определять концентрации до 3 ppm элементов средней группы от V до Zn и до 1–2 ppm тяжелых элементов от Zn до U.

Суть метода заключается в учете межэлементного влияния и матричного эффекта путем моделирования матрицы и «набора» элементов реального образца в образцах с известными концентрациями элементов, используемых для построения градуировочных кривых. В ходе поиска матрицы наиболее подходящей



Градуировочная характеристика для определения фосфора
в концентрациях до 400 млг⁻¹

матрицей было признано вазелиновое масло, как наиболее чистое.

В ходе работы было проведено исследование режимов проведения анализа с целью определения наиболее эффективного режима. Критерием при выборе служил предел обнаружения элемента при данных условиях измерения. Затем с учетом индивидуальных пределов обнаружения был найден режим, оптимальный для всего набора элементов.

В результате обработки данных выбор был сделан в пользу следующего режима: ускоряющее напряжение 6 кВ, ток 212 мкА и экспозиция 180 с. В этом режиме определялись кальций, фосфор и барий. На рисунке представлена градуировочная характеристика для определения фосфора в маслах и присадках. По этому графику можно судить о правильности подобранного уравнения связи — все точки, полученные при измерении градуировочных образцов лежат на полученной прямой. Также в ходе эксперимента было показано, что полученное уравнение связи справедливо при экстраполяционном определении содержания фосфора в концентрациях до 1% мас.

6. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

КООПЕРАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ В ГАЗОНЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

И. М. Колесников

*РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
kolesnim@mail.ru*

Кооперативным называют катализ механической смеси двух или более катализаторов в разном агрегатном состоянии или разной модификации, имеющих, как правило, разный химический состав, которые изменяют скорость каталитической реакции и селективность смеси.

Твердые катализаторы, находящиеся в кристаллическом или аморфном состоянии, построены из сочетания ансамблей полиэдров. Если ансамбли полиэдров упаковываются в решетку твердого тела в произвольной ориентации, то они образуют аморфную решетку. При строгой ориентации ансамблей полиэдров в решетке твердого тела трансляцией создаются элементарные ячейки, в которых и создается кристаллическая решетка твердого тела.

Кооперативный катализ появляется в той механической смеси твердых катализаторов, в которой соприкасаются друг с другом ансамбли полиэдров, содержащие полиэдры с наименьшим координационным числом. Таким полиэдром является $[\text{Me}\Gamma_4]$ -тетраэдр, где Γ — лиганд. Примером таких ансамблей тетраэдров является сочетание тетраэдров $[\text{AlO}_4 \cdot \text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4 \cdot \text{MoO}_4]$, $[\text{AlO}_4 \cdot \text{CoO}_4]$ и др. Такие ансамбли тетраэдров присутствуют в решетках таких катализаторов: синтетических алюмосиликатов, цеолитов, алюмокобальтмолибденовых катализаторов и во многих других.

При кооперации катализаторов, в случае контактирования полиэдров, в которых катион имеет максимальное координационное число, может происходить ингибирование активности

катализаторов. При изменении отношения содержаний катализаторов в механической смеси их активность и селективность может изменяться по сложной, полиэкстремальной зависимости. Представленные экспериментальные данные о риформинге углеводородов, окислению СО, гидрированию олефинов и другим каталитическим процессам несут информацию о кооперативном катализе.

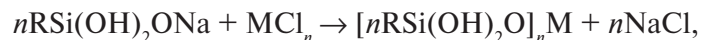
ОРГАНОМЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ — ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

*С. И. Колесников, Б. В. Винокуров,
М. Ю. Кильянов, О. М. Чеховская
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ВНИИ НП»
sikolesn@mail.ru*

Современные цеолитсодержащие катализаторы крекинга (ЦАСК) содержат цеолиты и аморфную алюмосиликатную фазу в оптимальном отношении.

В отличие от цеолита, активность аморфной фазы носит неселективный характер. Однако именно активность этой фазы обуславливает основную долю расщепления высокомолекулярных молекул углеводородов нефти.

В работах различных исследователей сообщается об успешных результатах при крекинге нефтяных фракций на нанокатализаторах, модифицированных металлоорганическими соединениями различной структуры и химического состава. Нами разработан простой и эффективный способ введения атомов металлов в силоксановую цепь по реакции обменного разложения моновалентных солей органосилантриолов галогенидами металлов, протекающую по следующей общей схеме:



где $\text{M} = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Zn}, \text{Mn}$ и др.; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ и др.; n — валентность металла.

В наших исследованиях модифицирование образцов катализаторов ЦЕОКАР-2 и ДА-250 осуществляли цирконийфенилсилоксаном (ЦФС) в нано-форме, который наносили на поверхность катализаторов в количестве 0,25–3% мас.

Модифицирование значительно активизирует катализатор ДА-250, и именно в связи с оптимальным содержанием в нем Al_2O_3 (выше 45%). При невысоком содержании Al_2O_3 , как, например, в отечественном катализаторе Цеокар-2, модифицирование приводит к деактивирующему воздействию.

Модификация катализаторов крекинга позволяет не только повысить активность промышленных катализаторов, но и восстанавливать активность отработанных катализаторов при невысоких затратах, не выводя катализатор из технологического процесса.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА НАГРЕВАНИЯ СЫРЬЯ В ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

*Т. В. Ривкина, М. А. Ривкин, П. В. Клименко, А. Ю. Фисенко
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «Термолит»,
ООО «Русойл»*

С целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов из нефтяных остатков после проведения атмосферной перегонки традиционно используются термокаталитические процессы.

Термокаталитические процессы совершенствуются, но в недостаточной мере уделяется внимание одной из немаловажных проблем, влияющих на побочные процессы образования и накопления смолы и кокса. Это — результат местного перегрева перерабатываемого сырья в технологическом оборудовании и на катализаторах. При проведении процесса чаще всего оперируют какой-то усредненной температурой нагрева потока сырья, ре-

акционных зон и поверхностей контакта, определяемой в точках нахождения температурных датчиков. Решив проблему четкого регулирования температуры всей массы исходного сырья в необходимых пределах при проведении процессов термического и каталитического крекинга, появится возможность снизить интенсивность реакций разложения и коксообразования.

В связи с этим в последнее десятилетие активно проводятся исследования и попытки промышленного внедрения вариантов энергонасыщения реакционной массы для инициирования и более четкого регулирования реакций распада. Это приводит к снижению температур огневого нагрева и внесению дополнительного количества тепла. С этой целью используют энергию различной природы, включая и самый простейший подогрев паром, так называемый «парофазный» крекинг.

Инженер и ученый прошлого века Гудри очень изящно на то время решил задачу неравномерного температурного режима в аппаратах нагрева и реакционных системах. Он использовал в качестве регулятора температуры в реакционной зоне смесь натриевых и калийных солей, которые циркулировали по трубкам в среде катализатора. Это позволило уменьшить влияние местных перегревов в каталитической системе на образование смолистых веществ и кокса.

Разрабатываемая технология «Термолит» предлагает подогрев и регулирование температуры реакционной массы проводить путем теплообмена с применением сплава металлов. Данный способ хорошо изучен и применяется в атомной энергетике. Основное достоинство этого метода — самовыравнивание температуры расплавом металлов и исключение тем самым зон перегрева, возможность регулирования температуры нагрева с точностью до нескольких градусов. Достигается это за счет интенсивного перемещения сплава при возникновении разности температур, что способствует более равномерному распределению энергетического потока и высокого коэффициента теплопередачи. Система регулирования очень простая и сравнима с частотными регуляторами, которыми можно регулировать и расход сырья, и температуру среды.

Применение жидкометаллических сплавов дает возможность совмещать в одном аппарате подогреватель и реактор термических и каталитических процессов с большими возможностями варьирования и регулирования параметров процесса.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТА РАВНОВЕСНОГО КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

*А. В. Тростина, В. М. Капустин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
trostinaav@mail.ru*

Современные установки каталитического крекинга достаточно совершенны и универсальны и позволяют использовать потенциальные возможности применяемых катализаторов для глубоких каталитических превращений тяжелого углеводородного сырья в целевые продукты заданного качества с максимальными выходами при минимуме затрат. В этой связи для применения на установках каталитического крекинга предлагаются результаты выбора оптимального варианта среди исследованных на микропилотной установке образцов равновесных микросферических катализаторов каталитического крекинга:

— образец 1 на основе ультрастабильного цеолита, который обеспечивает катализатору более высокую селективность по выходу бензина Омского НПЗ;

— образец 2 на основе цеолита, выращенного на матрице из каолиновой глины по технологии компании «ENGELHARD» (США);

— образец 3 на основе ультрастабильного цеолита (образец разработан компанией «GRACE DAVISON», США/Германия).

Целью испытаний было сравнение селективности указанных образцов по выходу бензина, сжиженного газа, сухого газа и кокса с получением зависимости выхода соответствующих продуктов крекинга от конверсии сырья. Для этого проводили испытания каждого катализатора при трех режимах крекинга с различной жесткостью процесса, что позволяло изменять конверсию сырья в диапазоне 70,3–75,9% мас. для образца 1 (Люкс-2); 69,4–76,7% мас. для образца 2 (Reduction DMS); 71,9–80,2% мас. для образца 3 (Spectra 913). Данные образцы катализаторов испытывали на гидроочищенном вакуумном газойле (GRACE).

Опыты выполняли при температуре 527°C и трех значениях кратности циркуляции катализатора: 3,6; 4; 4,4. Варьирование кратности циркуляции осуществляли путем изменения массы ка-

Результаты испытаний образцов равновесных катализаторов

Образец	Кратность циркуляции	Конверсия, %	Выход, %			
			сухого газ	сжиженного газ	бензина	кокса
Люкс-2	3,6	70,3	1,3	19,9	47,3	1,8
	4	72,3	1,4	20,2	48,7	2
	4,4	75,9	1,9	21,5	50	2,5
Reduction DMS	3,6	69,4	1,8	20	45,3	2,3
	4	73,1	2	21,1	47,4	2,6
	4,4	76,7	2,5	22,2	48,9	3,1
Spectra 913	3,6	71,9	1,7	20,5	47,5	2,2
	4	75,5	1,9	21,8	49,3	2,5
	4,4	80,2	2,7	23,8	50,4	3,3

тализатора в реакторе (4,5; 5 и 5,5 г). Количество пропущенного сырья (1,25 г) и продолжительность опыта (30 с) поддерживали постоянными. Результаты испытаний представлены в таблице.

На основании полученных результатов изученные образцы равновесных катализаторов можно расположить по эффективности следующим образом:

— в порядке убывания селективности по бензину:

$$1 > 3 > 2;$$

— в порядке убывания селективности по сжиженному газу:

$$2 > 3 > 1;$$

— в порядке убывания селективности по сухому газу:

$$2 > 3 > 1;$$

— в порядке убывания селективности по коксу:

$$2 > 3 > 1.$$

Выводы: сравнительные испытания трех образцов равновесных катализаторов крекинга показали, что наибольшей селективностью по бензину обладает образец 1 (ЛЮКС-2), по сжиженному газу — образцы 2 и 3 (Reduction DMS и SPECTRA 913). Образец 1 (ЛЮКС-2) имеет также наименьшую селективность по сухому газу и коксу.

**ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ
УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
В ОАО «МОСКОВСКИЙ НПЗ» ПРИ УМЕНЬШЕНИИ
СОДЕРЖАНИЯ Re_2O_3 В КАТАЛИЗАТОРАХ
И ОДНОВРЕМЕННОМ УВЕЛИЧЕНИИ ЗАГРУЗКИ
РЕАКТОРА СЫРЬЕМ**

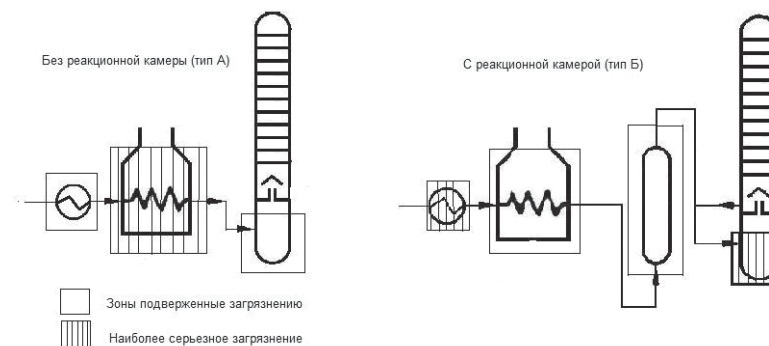
*И. С. Максимов, М. И. Левинбук, С. Е. Кузнецов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
Институт нефтехимического синтеза РАН
им. А. В. Топчиева,
ОАО «Московский НПЗ»
maksimov-1963@mail.ru, levinbuk@rambler.ru*

Особенностью установки каталитического крекинга в ОАО «Московский НПЗ» является высокий потенциал по загрузке сырья реактора (6600 т/день). Это, учитывая скорость циркуляции катализатора (1100 т/ч), обуславливает кратность циркуляции, равную 4 т/т, характеризующуюся низкими выходами целевых продуктов. Специальный подбор в течение последних 10 лет серии катализаторов крекинга со снижением содержания Re_2O_3 (с 1,5 до 0,82% мас.) и повышением количества цеолита Y (с 60 до 134 м²/г) обеспечил сохранение высоких выходов бензина (54,5% мас.), а также олефинов C_3 (5,5% мас.) и C_4 (7% мас.) при уменьшении отношения катализатор : сырье с 5,7 до 4,5 без проведения существенной модернизации действующего оборудования установки. Данный промышленный опыт имеет важное значение в связи с более чем десятикратным повышением мировых цен на Re_2O_3 , наблюдаемым в последнее время. В докладе также рассмотрены варианты модификации цеолита Y с целью дальнейшего снижения содержания Re_2O_3 в катализаторе при сохранении термопаровой стабильной активности цеолита и выходов целевых продуктов крекинга. Данный подход позволяет уменьшить капитальные затраты при увеличении производительности по сырью действующих установок каталитического крекинга.

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА УСТАНОВКАХ ПЕЧНОГО ВИСБРЕКИНГА И С СОКИНГ-КАМЕРОЙ

А. Н. Головин, Ф. М. Хуторянский,
В. М. Капустин, М. М. Аббасов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «ТАНЕКО»

Agolovin1987@gmail.com, Fkhoturianski@koltech.ru,
Abbasov_MM@taneko-npz.ru



Типичные зоны загрязнения установок висбрекинга двух типов

Сравнение параметров мониторинга коксоотложения
для двух технологий процесса

Параметры	Изменение величины в сутки		Отношение величин
	печной висбрекинг (тип А)	с выносной реакционной камерой (тип Б)	
Давление на входе в змеевик печи, кПа	0,5833	0,3859	1,51
Температура на выходе последнего сырьевого теплообменника, °С	0,0405	0,0298	1,36
Температура стенки змеевика печи, °С	0,0122	0,0099	1,23

Интерес к процессу висбрекинга, который наблюдается в настоящее время во многих странах, в том числе и в России, определяется в частности, необходимостью углубления переработки нефти и улучшения качества остаточных продуктов. Сравнительно простой, не требующий разработки специального и дорогостоящего оборудования, процесс висбрекинга в настоящее время является перспективным в схемах глубокой переработки высоковязких нефтяных остатков. Висбрекинг представляет собой эффективный и гибкий жидкофазный процесс термической переработки остаточного сырья в мягких условиях.

Ограничивающим фактором длительности пробега установок висбрекинга является коксоотложение, которое приводит к преждевременным остановам для чистки аппаратуры и удаления кокса.

В настоящей работе приведены результаты обследования и анализа эксплуатации двух типов установок висбрекинга: печного висбрекинга и висбрекинга с выносной реакционной (сокинг) камерой.

На рисунке приведены типичные зоны загрязнения коксом установок висбрекинга двух типов.

Для предотвращения отложения кокса в аппаратуре на обеих установках висбрекинга подается высокотемпературный ингибитор коксообразования, выполняющий функцию диспергатора.

В образовании кокса в процессе висбрекинга не последнюю роль играют реакции полимеризации, которые в основном протекают в кубе фракционирующей колонны. Поэтому перед колонной в схемах обеих рассматриваемых установках предусмотрена

подача антиосадителя, который сочетает функции стабилизатора асфальтенов и ингибитора полимеризации.

В настоящей работе на основании анализа эксплуатации двух установок рассмотрены вопросы мониторинга коксообразования, представлена динамика коксообразования в змеевиках печи, теплообменниках, ректификационной колонне и сокинг-камере. Проиллюстрировано изменение основных технологических параметров во времени и проведено сравнение параметров мониторинга коксоотложения для двух технологий процесса (см. таблицу).

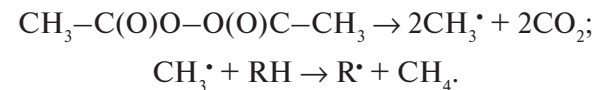
Таким образом, на основании проведенных исследований выявлены основные закономерности коксообразования на установках висбрекинга различных типов.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРОВ КРЕКИНГА И ИНГИБИТОРОВ КОКСООБРАЗОВАНИЯ

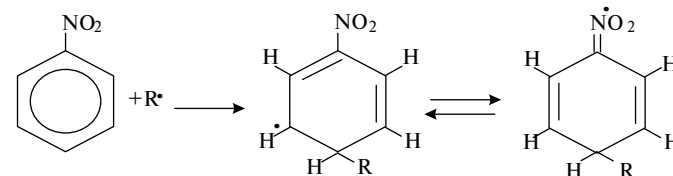
*Н. Н. Петрухина, Б. П. Туманян
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
petnati@mail.ru*

Повышение доли высокосастивающего нефтяного сырья в общем балансе нефтепереработки, в том числе необходимость переработки остаточных нефтяных фракций требуют включения в схемы нефтеперерабатывающих предприятий различных видов процесса термического крекинга. В этой связи дальнейшее изучение механизма термических превращений компонентов нефтяного сырья с целью интенсификации процесса термического крекинга представляет определенный интерес. Различные исследования в этой области связаны с оптимизацией соотношения выходов дистиллятов и остатка, уменьшением температуры осуществления процесса и снижением коксообразования в реакционной массе. Регулирование соотношения выходов продуктов термического крекинга может осуществляться введением в сырье инициаторов, генерирующих высокоактивные радикалы при низкой температуре, и ингибиторов коксообразования.

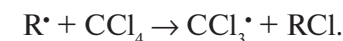
В качестве инициаторов термических превращений можно использовать пероксиды, учитывая, что энергия активации инициирования цепи близка энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов [1]. Так, энергия связи С—С в молекулах углеводородов составляет в среднем 320–400 кДж/моль, а связи О—О в молекулах пероксидов — всего 105–175 кДж/моль [2]. В результате термодинамического расчета, исходя из энтальпий образования и энтропий участников реакции [3], установлено, что крекинг *n*-додекана с образованием гексана и гексена-1 возможен только при температуре выше 272°C. В то же время свободные радикалы из пероксида бензоила образуются уже при температуре 80–95°C [1]. Свободные радикалы пероксида будут взаимодействовать с углеводородами сырья, иницируя крекинг при более низких температурах. В качестве примера приведен механизм образования радикалов R• углеводородов сырья в присутствии пероксида ацетила:



Однако инициатор способствует не только процессу крекинга, но и активизирует реакции уплотнения, что приводит к усилению коксообразования в реакционной массе. Указанные нежелательные эффекты могут снижаться введением в процесс регуляторов молекулярной массы — ингибиторов коксообразования. Данные соединения насыщают свободные валентности радикалов, превращаясь в малоактивные радикалы. В частности, взаимодействие нитробензола с углеводородным радикалом R• приводит к образованию стабилизированного резонансом радикала:



Другие ингибиторы, например, тетрахлорид углерода, участвуют в передаче растущей цепи, т. е. обрывают цепь при взаимодействии с парамагнитными центрами смол и асфальтенов:



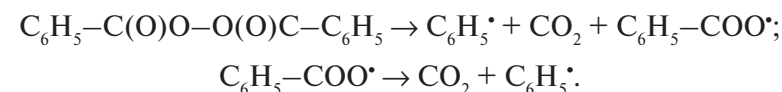
Эффективность такого ингибитора можно выразить константой передачи цепи C_s :

$$C_s = k_s/k_p,$$

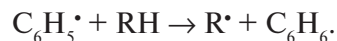
где k_s , k_p — константы скорости соответственно передачи и роста цепи.

Такие ингибиторы, как меркаптаны, тиогликолевые кислоты, ацетон и др. под действием инициаторов образуют радикалы, которые присоединяются к молекулам олефинов. Можно предположить следующий механизм совместного действия инициатора (пероксида бензоила) и ингибитора коксообразования (этилмеркаптана).

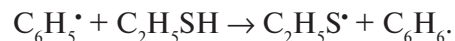
1. Зарождение цепи:



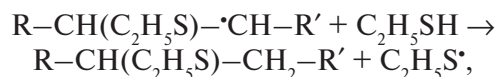
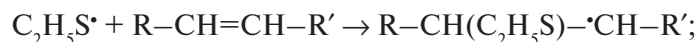
2. Взаимодействие радикалов с молекулами сырья:



3. Образование радикалов ингибитора коксообразования:



4. Присоединение радикала ингибитора к непредельным продуктам крекинга:



где R, R' — алкил или арил.

Таким образом, взаимодействие радикалов ингибитора с непредельными углеводородами и асфальтенсодержащими компонентами реакционной массы препятствует протеканию реакций уплотнения. В результате снижается коксообразование и уменьшается вязкость остатка крекинга. Подбор соотношения инициатор : ингибитор : сырье является важной прикладной задачей, решение которой позволяет регулировать выход дистиллятных продуктов термического крекинга и получать остатки требуемой вязкости.

Литература

1. Уотерс У. Химия свободных радикалов / Под ред. Я. К. Сыркина. — М.: Госиноиздат, 1948. — 320 с.
2. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971. — 806 с.

7. ПРОИЗВОДСТВО ПРИСАДОК И СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

ДЕЙСТВИЕ ДЕПРЕССОРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРИСАДОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ ВОСТОЧНО-ПЕРЕВАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. С. Иванкова, Е. А. Чернышева, Е. С. Рехлецкая,
В. Е. Терентьев, Н. М. Абдулов, Т. И. Столоногова
ОАО «Орскнефтеоргсинтез»,
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина,
ОАО «ВНИИ НП»
anastasiya.s.ivankova@yandex.ru

Начиная с 90-х годов прошлого столетия, на переработку поступают все более «проблемные» нефти, обогащенные высокоплавкими парафиновыми углеводородами, смолистыми и асфальтеновыми компонентами. В связи с этим, при транспортировке и переработке таких нефтей возникают проблемы, связанные с прокачкой и отложением асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) на стенках трубопроводов и в резервуарах. Нередко это приводит к выходу из строя теплообменной аппаратуры, а также к увеличению давления в трубопроводных системах.

Для решения этих проблем требуется проведение мероприятий, позволяющих улучшить низкотемпературные и реологические свойства нефти. Одним из таких решений является введение ПАВ, химических реагентов и присадок. Нами было исследовано действие многофункциональных присадок на физико-химические и структурно-механические свойства нефти. Для исследований были использованы отечественные депрессорно-

реологические присадки типа ДМН, разработанные ОАО «ВНИИ НП». Выбранные образцы присадок различаются содержанием активного компонента, молекулярной массой сополимера и используемыми растворителями. Роль присадок заключается в модификации поверхности кристаллов парафинов таким образом, что они теряют способность к слипанию. Чем эффективнее присадка, тем на более ранней стадии кристаллообразования она начинает оказывать влияние на этот процесс.

Объектом исследования являлась нефть Восточно-перевального месторождения. Результаты исследований физико-химических характеристик показали, что нефть является легкой, практически не содержит асфальтенов, но имеет высокое содержание смол и твердых парафинов с высокой температурой плавления. При исследовании структурно-механических характеристик нефти было выявлено, что система обладает низкой устойчивостью, а значит склонна к расслоению. Это приводит к изменению структуры нефтяной системы, и, следовательно, увеличивает вероятность выпадения смол и твердых парафинов.

Перед началом исследования были определены оптимальная температура ввода присадки, которая обеспечивала бы необходимый депрессорный эффект, и оптимальная концентрация вводимой присадки. Таким образом, присадки вводили в концентрации 0,01% мас. при температуре 30°C. Далее была выявлена зависимость физико-химических и структурно-реологических свойств нефти от типа вводимой присадки. Были исследованы кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, размеры частиц дисперсной фазы и их концентрация, плотность и устойчивость системы.

Установлено, что по совокупности показателей качества и комплексному воздействию на нефть Восточно-перевального месторождения максимальное улучшение физико-химических свойств системы с точки зрения улучшения прокачиваемости, уменьшения отложений АСПО в теплообменной аппаратуре и резервуарах при хранении и переработке наблюдается для присадки ДМН-1005, приготовленной на основе печного топлива. Индекс расплава данной присадки равен 24,8, молекулярная масса — 15 000–20 000, концентрация активного вещества — 10% мас.

Таким образом, была показана необходимость выбора наиболее эффективной присадки конкретно для каждой нефти, поскольку ее физико-химический состав существенно влияет на

структурно-механические свойства присадок. При этом важно подобрать не только саму присадку, а также и оптимальную температуру ввода и концентрацию присадки, которая должна быть максимально низкой в целях экономической целесообразности применения присадки.

ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ РАЗЛИЧНОГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

*Т. П. Клокова, Ю. А. Володин,
Н. А. Ковальчук, И. С. Чавдаров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
lubric@narod.ru*

Дизельное топливо в настоящее время является дефицитным продуктом, так как прямогонные фракции с началом кипения 130–150°C и концом кипения 250–315°C используются в качестве реактивного топлива.

Основным направлением увеличения производства дизельного топлива (ДТ) следует считать деструктивные процессы, позволяющие повысить глубину переработки нефти и увеличить выход светлых нефтепродуктов. К этим процессам относятся термический крекинг, коксование, каталитический крекинг и гидрокрекинг. Наиболее перспективным деструктивным процессом, увеличивающим выход ДТ, является гидрокрекинг. Однако этот процесс реализован не на всех НПЗ. Необходимый объем производства ДТ обеспечивается в основном за счет легких газойлей термических процессов и каталитического крекинга.

Российские климатические условия определяют большую потребность в ДТ зимних и арктических марок. Между тем, доля летнего ДТ составляет 88%, зимнего — 11%, арктического — 1% от общего объема производства. До середины 1980-х гг. низкозастывающие ДТ вырабатывались только снижением конца кипения фракции с 360 до 280°C для арктического и до 300–320°C для зимнего ДТ. В настоящее время надежным и перспективным

методом улучшения низкотемпературных свойств ДТ является использование депрессорных присадок, воздействующих на химические и физические процессы, происходящие в топливе.

Цель данной работы — исследование влияния депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства ДТ различного компонентного состава. В качестве объектов исследования были взяты прямогонная дизельная фракция 220–350°С (ПДТ) Рязанского НПЗ и легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) Московского НПЗ. ПДТ и ЛГКК близки по фракционному составу, кинематической вязкости и температуре вспышки в закрытом тигле. Однако в силу своего происхождения они существенно различаются по групповому углеводородному составу и, следовательно, низкотемпературным свойствам. Для ПДТ и ЛГКК предельная температура фильтруемости (ПТФ) составляет соответственно –5 и –21°С. Для регулирования ПТФ дизельных фракций (ПДТ и ЛГКК и их смесей в соотношении ПДТ : ЛГКК = 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75) использовали депрессорно-диспергирующие присадки Keroflux 6100 (депрессор) и Keroflux 3614 (диспергатор) в концентрациях 200 и 100 ppm соответственно.

Показано, что увеличение концентрации ЛГКК в смеси с ПДТ приводит к снижению ПТФ, максимальная депрессия составляет 9° при содержании 75% об. ЛГКК. Использование присадок существенно влияет на ПТФ как исходных компонентов, так и их смесей. Депрессия ПТФ для ПДТ и ЛГКК равна 16 и 4° соответственно. Влияние присадки на ПТФ смесей носит экстремальный характер. Максимальное снижение ПТФ достигнуто при содержании в смеси 50 и 75% об. ЛГКК (депрессия возрастает до 20°.)

В литературе имеются сведения о том, что эффективность действия депрессорных присадок зависит от концентрации *n*-парафинов в топливе и их распределения по молекулярной массе, а также от содержания моноциклических ароматических углеводородов. Большой эффект действия присадки наблюдается при широком диапазоне распределения *n*-парафинов и их невысокой концентрации. Моноциклические ароматические углеводороды обуславливают лучшую приемистость ДТ к присадкам.

По-видимому, в нашем случае смеси ПДТ и ЛГКК в отношениях 50 : 50 и 25 : 75 характеризуются широким диапазоном распределения *n*-парафинов по молекулярной массе и их невысокой

суммарной концентрацией, а также высоким содержанием моноциклических ароматических углеводородов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МОТОРНЫМИ МАСЛАМИ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

А. С. Недайборщ, М. В. Калинина
ОАО «ВНИИ НП»
vniinp.mitusova@mail.ru

В настоящее время производство высококачественных дизельных топлив невозможно без использования присадок различного функционального назначения. Впервые противоизносные присадки были допущены к применению в 2001 г. В дизельных топливах с улучшенными экологическими свойствами. С введением в действие ГОСТ Р 52368 (ЕН 590)—2005 потребность в противоизносных присадках возросла, поскольку без их добавления невозможно изготовить дизельное топливо Евро с содержанием серы 350, 50 и 10 ppm.

На нефтеперерабатывающих заводах используются как зарубежные присадки, так и присадки отечественных производителей. Противоизносные присадки различных фирм синтезируют на основе высших карбоновых кислот или эфиров карбоновых кислот. Химическая природа присадки в совокупности с характеристиками дизельного топлива (содержании в нем серы, полициклических ароматических углеводородов, фракционным составом, вязкостью) влияют на эффективность действия присадки.

Кроме высокой функциональной эффективности, противоизносные присадки должны удовлетворять требованиям, определяющим возможность их применения в условиях эксплуатации. Для этого используют методы, характеризующие взаимодействие противоизносных присадок с моторным маслом и водой (метод DGMK 531-1 «Каталог критериев тестирования смазывающих присадок в дизельных топливах для применения на нефтеперерабатывающих заводах»).

Изготавливают противоизносные присадки, в основном, на основе жирных кислот, чаще всего таловых масел. Состав послед-

Сравнение состава отечественной и зарубежной противоизносных присадок методом хромато-масс-спектрометрии

Присадка	Количество пиков	Молекулярная масса соединений в основных пиках
Отечественная образец 1	4	281–415
образец 2	4	284–355
Зарубежная присадка	1	264

них зависит от породы деревьев, из которых их получают. Они также различаются кислотным числом (от 96 до 155 мг КОН/г) и содержанием смоляных кислот (от 5 до 50%). Смоляные кислоты (дитерпеновые кислоты) — природные карбоновые кислоты, главным образом фенантренового ряда общей формулы $C_{19}H_{27-31}COOH$ с молекулярной массой примерно 300. Среди смоляных кислот особенно часто встречаются трициклические соединения, различающиеся положением двойных связей или заместителей и пространственной конфигурацией.

В таблице представлены сравнительные данные о составе отечественной и зарубежной противоизносных присадок, полученные на основе хроматографического исследования.

Видно, что отечественные присадки имеют более широкий интервал распределения молекулярной массы, чем зарубежные присадки. Наличие в составе присадки соединений с более высокой молекулярной массой может стать причиной забивки мембранного фильтра при оценке совместимости противоизносной присадки с моторным маслом.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ В ЗАЩИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ БАКОВ-АККУМУЛЯТОРОВ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

*И. Р. Татур, С. Я. Иванов, Д. В. Шарафутдинова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
masla@gubkin.ru*

Для защиты внутренней металлической поверхности баков-аккумуляторов горячего водоснабжения от коррозии и защиты

воды от аэрации широкое применение получили защитные жидкости, представляющие собой раствор высокомолекулярного полиизобутилена в индустриальном масле. Эффективность работы защитных жидкостей определяется их вязкостно-температурными, противокоррозионными, антиаэрационными свойствами.

Исследована возможность применения в защитных жидкостях взамен ныне используемого полиизобутилена П-200 низкомолекулярного полиизобутилена (марка П-20), высокоокисленного атактического полипропилена (ВАПП), низкомолекулярного бутадиенового каучука (МНПБ).

Установлено, что по величине загущающего эффекта в индустриальном масле И-20А вышеуказанные загустители можно расположить в следующий ряд: МНПБ > КП-20С > ВАПП. Определены предельные значения содержания загустителей в индустриальном масле И-20А, удовлетворяющие требования по вязкостным свойствам защитных жидкостей.

Исследование антикоррозионных свойств показало, что все составы защитных жидкостей на основе низкомолекулярных полимеров обладают лучшей защитной способностью, чем традиционная защитная жидкость на основе П-200. Наиболее высокий защитный эффект наблюдается при использовании в качестве загустителя ВАПП.

Установлено, что под слоем защитной жидкости все исследуемые составы продемонстрировали способность сохранять уровень концентрации растворенного кислорода в воде ниже предельно допустимого.

Выявлено, что при термомеханической деструкции вязкость растворов низкомолекулярных полимеров в масле И-20А изменяется медленнее более чем в 2 раза по сравнению с традиционной защитной жидкостью и остается в пределах нормы, установленной ТУ на защитные жидкости.

Таким образом, результаты комплексных исследований показали возможность использования низкомолекулярных полимеров в качестве загущающего компонента для защитных жидкостей баков-аккумуляторов горячего водоснабжения, при этом упрощается технология приготовления защитной жидкости, а целевые продукты имеют достаточно высокие эксплуатационные характеристики.

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИСАДКАХ ПРОТИВОИЗНОСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ГЛУБОКО ГИДРООЧИЩЕННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

*И. Р. Хайрудинов, Е. Г. Ахметзянов,
И. С. Файзрахманов, В. М. Капустин
Институт нефтехимпереработки РБ,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
VMKapustin@rambler.ru*

Переход отечественных НПЗ к производству глубоко гидроочищенных дизельных топлив с содержанием серы до 0,001–0,005% в соответствии с нормативами EN-590 потребовал поставки заводам противоизносных присадок для дозирования в топливо с целью обеспечения нормальной эксплуатации двигателей, в частности, топливных насосов высокого давления (ТНВД). Наряду с импортными противоизносными присадками, позволяющими довести качество дизтоплив до указанных нормативов, появились отечественные присадки аналогичного назначения — «Альта», «Каскад-5», «Миксент-2030», «Байкат», основой которых являются продукты переработки талловых масел [1].

Вместе с тем, испытания дизельных топлив с присадками, полученными из продуктов переработки талловых масел, которые, как оказалось, содержат нежелательные примеси, показывает, что при эксплуатации дизелей выявляются нагарообразование в цилиндре, закоксовывание форсунок, в результате чего ухудшаются условия работы двигателей [2].

В этой связи представляется важным провести поиск других видов противоизносных присадок, не приводящих к таким явлениям. Одной из таких присадок является предложенная нами эфирная добавка (ЭД), полученная при бутанолизе рапсового масла [3]. При введении такой ЭД в количестве 1% в дизельное топливо с содержанием серы 0,0345% удается снизить диаметр пятна износа (Ди), определяемого по ГОСТ 12156-1–2006 с 594 до 216 мкм. По нормам EN-590 этот показатель должен быть не выше 460 мкм. В случае более глубоко гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы 0,003%, для которого ве-

*Результаты испытаний веществ в качестве
присадки противоизносного действия*

Вещество	Содержание, %		Диаметр пятна износа, мкм	Примечание
	топливо	присадка		
1. Исходное топливо (ДТ)	100,0	—	675	—
2. Смесь ДТ и гептил-бутирата	95,0	5,0	672	Эфир неэффективен
3. Смесь ДТ и нонил-бутирата	95,0	5,0	622	Эфир неэффективен
4. Смесь ДТ и диэфира этиленгликоля и изо-масляной кислоты	95,0	5,0	395	Слабый эффект
5. Смесь ДТ и олеиновой кислоты	95,0	5,0	175	Очень хороший эффект
6. То же	99,0	1,0	184	Очень хороший эффект
7. То же	99,5	0,5	276	Очень хороший эффект
8. Смесь ДТ и бутилового эфира рапсового масла	99,0	1,0	356	Хороший эффект

личина Ди составляла 675 мкм, удалось при такой же дозировке ДЭ снизить Ди до 356 мкм. Эти результаты свидетельствуют о достаточно хорошей эффективности бутиловых эфиров рапсового масла при их применении в качестве противоизносной присадки.

Нами дополнительно были опробованы и другие органические продукты на предмет их соответствия требованиям к противоизносным присадкам (см. таблицу).

Полученные данные показывают, что насыщенные сложные эфиры (образцы 2, 3) не оказывают заметного противоизносного действия. В случае применения диэфира (образец 4) наблюдается слабый эффект, но имеются возможности для его улучшения. Хорошими противоизносными свойствами обладают смеси дизельного топлива с олеиновой кислотой. На наш взгляд, целесообразно учесть эти сведения при подборе рецептур композиционных присадок противоизносного действия, применяемых в дизельных топливах классов Евро.

1. Данилов А. М. Современное состояние производства и применения присадок при выработке дизельных топлив Евро-3, 4 и 5. — М.: Спутник, 2009. — 27 с.
2. Митусова Т. Н. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2010. — № 4–5. — С. 51–53.
3. Хайрудинов И. Р. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2011. — № 1. — С. 43–45.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТОПЛИВНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ И ИХ ВКЛАД В МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК В ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ

С. Т. Башкатова, Ю. Б. Егоркина, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
sophy@comail.ru

В настоящей работе предпринята попытка рассмотрения механизма действия присадок различного функционального назначения в дизельных топливах (ДТ) с позиций классических представлений химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Сегодня уже ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что ДТ являются типичными представителями дисперсных систем, в частности, топливных дисперсных систем (ТДС), так как им присущи два основных признака, отличающих классические дисперсные системы от истинных растворов: гетерогенность и дисперсность.

Частицы дисперсной фазы в ТДС образуются из длинноцепочечных предельных углеводородов (УГ) нормального строения с высокой температурой плавления (*n*-парафинов), гетероатомных соединений, содержащих в качестве гетероатомов серу, азот, кислород, а также смол, асфальтенов и, несомненно, присадок, если их вводят в ДТ. Дисперсионной средой ТДС является жидкий раствор, который образуют УГ, обладающие хорошей взаимной растворимостью. Исходя из классических представлений, в ТДС, вероятно, имеют место различные типы межмолекулярных взаимодействий (ММВ), ответственных за механизм действия присадок.

Нами получены экспериментальные данные, подтверждающие ММВ между УГ ТДС и новыми присадками различного на-

значения, разработанными в России в последние годы. С помощью метода УФ-спектрофотометрии нам удалось доказать, что ММВ между УГ ДТ и депрессорами (ЭВА и АМА-ВА) приводят к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) между ними. В УФ-спектрах растворов депрессоров в ДТ присутствуют новые полосы поглощения в видимой области спектра, отсутствующие в спектрах отдельных компонентов.

Еще одним доказательством ММВ между депрессорами и ДТ является независимость кинематической вязкости ДТ от концентрации депрессора. Кроме того, нами установлено, что удельная электропроводность κ ДТ, смеси сомономеров, а также смеси присадок с ДТ, не является суммой κ каждого из них. Это, на наш взгляд, связано с тем, что ММВ возникают уже на стадии их смешения. Принимая во внимание тот факт, что с увеличением концентрации присадки в ДТ значение κ возрастает, можно предположить, что взаимодействие между присадкой и УГ ДТ протекает по адсорбционному механизму. Для подтверждения этого нами была исследована зависимость поверхностного натяжения σ ДТ от содержания в нем различных присадок. Установлено, что при увеличении концентрации присадок, независимо от их функционального назначения и химической природы, значение σ ДТ в присутствии присадок всегда уменьшается. Учитывая, что, по определению, поверхностное натяжение — это работа образования единицы новой поверхности, понятно, что, чем меньше его значение, тем большей устойчивостью обладает данная гетерогенная система.

Таким образом, все исследованные в настоящей работе присадки — депрессорные, диспергирующие, противоизносные, антидымные и цетаноповышающие — стабилизируют ТДС. Более того, доказано, что повышение стабильности ТДС всегда сопровождается улучшением показателей ее качества. Особое внимание обращают на себя исследованные композиции, которые являлись основой многофункциональных присадок для ДТ. Их способность понижать поверхностное натяжение зависит от концентрации в ДТ и от состава композиции. Следует заметить, что именно композиционные присадки способствуют значительному снижению σ ТДС по сравнению с присадками монофункционального действия. При этом эффективность многофункциональных присадок в ДТ также существенно выше, чем монофункциональных присадок, причем при меньшей концентрации первых в топливе.

Для ответа на вопрос, по какому механизму происходит повышение стабильности ТДС, необходимо указать, что все химические соединения, используемые в качестве присадок, обладают свойствами ПАВ. По этой причине присадки—ПАВ легко адсорбируются на границе раздела фаз ТДС, ориентируясь при этом таким образом, что их полярная часть оказывается обращенной в сторону полярной фазы ТДС, а неполярная — в сторону неполярной фазы. Благодаря процессам адсорбции и специфической ориентации присадок, значение σ на границе раздела фаз ТДС снижается, что свидетельствует о повышении стабильности системы.

Таким образом, нами экспериментально доказано, что присадки стабилизируют ТДС по механизму, аналогичному механизму стабилизации классических дисперсных систем с помощью ПАВ. Полученные экспериментальные данные доказали, что именно ММВ, проявляющиеся в ТДС с присадками, являются ответственными за эффективность этих присадок в топливах. Способность различных присадок-ПАВ снижать поверхностное натяжение ТДС свидетельствует о едином механизме их действия в ДТ, который связан с повышением стабильности ТДС, что хорошо согласуется с классическими представлениями химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Сопоставление данных, полученных при исследовании эффективности различных присадок в ДТ, с их способностью снижать значение σ , приводит к выводу: чем больше присадки снижают σ , тем большую эффективность они проявляют в топливе.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ

*И. Н. Гришина, В. А. Любименко,
И. М. Колесников, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
kolesnim@mail.ru*

Современные присадки к дизельным топливам (ДТ) являются композиционными, многофункциональными, т. е. улучшаю-

щими качество ДТ одновременно по нескольким параметрам. Компоненты таких присадок проявляют синергизм при введении в ДТ: эффективность каждого из входящих в композицию соединений превышает эффективность действия индивидуального соединения.

Одним из видов многофункциональных присадок к ДТ являются депрессорно-диспергирующие присадки. В качестве депрессорной составляющей таких присадок используют: сополимеры этилена (пропилена) с винилацетатом (ЭВА), сополимеры высших алкилметакрилатов (АМА) с акрилонитрилом или винилацетатом.

Депрессорно-диспергирующие присадки — это новый вид присадок к ДТ, который обеспечивает не только снижение температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости ДТ, но и повышает седиментационную устойчивость топлив при низких температурах.

Диспергирующими составляющими присадок к ДТ служат соединения, являющиеся поверхностно-активными веществами (ПАВ): алкилсукцинимиды, алкилмалеинимиды, алкиламины итаконовой кислоты.

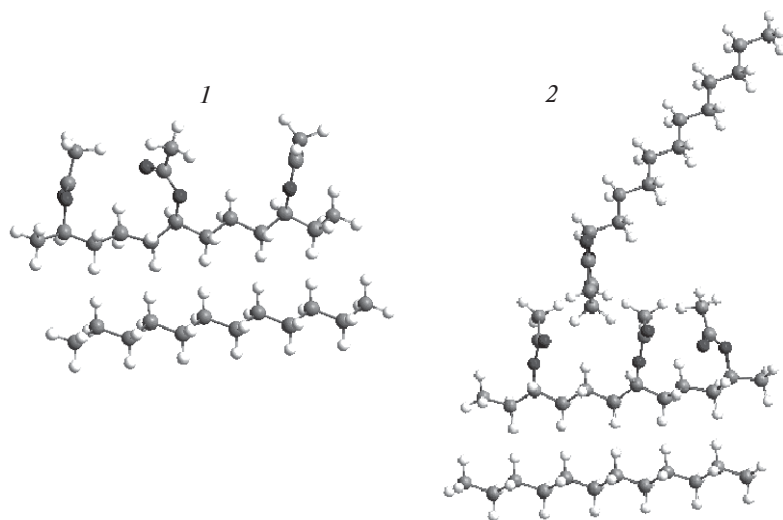
Методами электронной микроскопии установлено, что макромолекулы депрессорной присадки, растворенной в ДТ, имеют палочкообразную форму, а в толуоле — глобулярную. Это свидетельствует о том, что депрессорные присадки в наибольшей степени взаимодействуют с парафиновыми углеводородами дизельных топлив.

Как известно из литературных данных, кристаллы парафинов, образующиеся в присутствии депрессорных присадок, имеют значительно меньшие размеры по сравнению с кристаллами в отсутствие присадок, и палочкообразную форму, однако механизм действия депрессорных присадок детально не изучен. Также не изучен механизм действия диспергирующих присадок в присутствии депрессорных.

В данной работе методами компьютерной химии смоделировано поведение депрессорно-диспергирующих присадок в дизельных топливах. Созданы трехмерные модели комплексов парафинов с присадкой на основе сополимера этилена с винилацетатом в присутствии диспергирующих присадок на основе алкилсукцинимидов, алкиламинов итаконовой кислоты и алкиламинов малеинимида. На рисунке показаны трехмерные модели взаимо-

РАЗРАБОТКА МОЮЩИХ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

М. А. Силин, Л. В. Иванова, Е. А. Буров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
silin.m@gubkin.ru, ivanova.l@gubkin.ru,
burov_egor48@mail.ru



Взаимодействие парафинового углеводорода
с депрессорно-диспергирующей присадкой:

1 — комплекс молекулы $C_{12}H_{26}$ с депрессором ЭВА; 2 — комплекс молекулы $C_{12}H_{26}$
с депрессором ЭВА и диспергатором (алкилсукцинимидом)

действующих молекул парафина и молекулы депрессора ЭВА и модель комплекса парафина с депрессорной и диспергирующей присадкой. Как видно из рисунка, молекулы депрессора адсорбируются на поверхности кристалликов парафинов, препятствуя их росту, а молекулы диспергатора, адсорбируясь на поверхности кристалликов парафинов с адсорбционным слоем из молекул депрессора, стабилизируют дисперсную систему, препятствуя укрупнению кристалликов парафинов.

Рассчитаны энтальпии образования комплексов парафинов с депрессорно-диспергирующими присадками: энтальпия образования комплекса 2 (см. рисунок) составляет 18,08 ккал/моль.

Из рисунка можно отметить, что молекула депрессорной присадки ориентируется углеводородным радикалом к поверхности парафинового кристаллика, а винилацетатными группами в объем дисперсионной среды. Диспергирующая присадка в смеси ориентируется функциональной группой к полярной части молекул депрессорной присадки.

Синтез современных отечественных моющих присадок для производства высококачественных моторных топлив является важным и перспективным направлением. Основным требованием к моющим присадкам на сегодняшний день является обеспечение чистоты всей топливной системы, включая впускную систему двигателя в камеру сгорания, где рабочая температура может достигать 300°C. Такие условия эксплуатации выдвигают особые требования к термической стабильности моющих присадок. В настоящее время в России практически не выпускаются присадки данного класса, и для производства топлива с улучшенными характеристиками нефтяные компании используют импортные присадки фирм «BASF» и «Afton Chemical».

Цель работы — синтезировать в лабораторных условиях присадки, обладающие хорошей моющей способностью и высокой термической стабильностью. В большей степени данным требованиям соответствуют соединения, относящиеся к классу сукцинимидов.

Оценка моющих свойств, по методу определения межфазного натяжения позволила выделить из серии образцов два наиболее перспективных, для которых были проведены стендовые испытания по стандарту Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков (СТО АНН 40488460-001—2004).

Полученные результаты показали значительное снижение отложений на впускных клапанах двигателя. При этом присадка БИС-1 снизила количество отложений в 8 раз (эффективность 87,5%), а присадка БИС-2 — в 12 раз (эффективность 91,7%).

ТЕРМОСТОЙКИЙ АНТИКОРРОЗИОННЫЙ СОСТАВ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

М. Э. Гончаренко, Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров
ООО «МЕТАС»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
metas@hotmail, frext@inbox.ru

Защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии является актуальной задачей. Тенденцией последнего времени является увеличение в нефтепереработке доли тяжелых сернистых нефтей, что повышает опасность коррозии оборудования, а также прогаров змеевиков печей. Последствиями этого являются повышение числа аварийных ситуаций и более частый ремонт технологического оборудования.

Авторами разработан и испытан высокотемпературный антикоррозионный состав «Метас», который образует на поверхности металла прочный защитный слой из оксидов титана и алюминия. Фосфатно-минеральный метастабильный водный комплекс, входящий в состав «Метаса», способен прекращать уже начавшееся коррозионное поражение металла. Активные компоненты комплекса внедряются в структуру металла и образуют химически и механически прочный поверхностный слой, стойкий при температурах до 2000°C. Покрытие из состава «Метас» не токсично и не канцерогенно, не раздражает кожных покровов. При нагревании выше температуры разложения, выделение вредных веществ не происходит. Состав при разведении концентрата дистиллированной водой в отношении 1:4 наносят традиционными способами на очищенную от пластовой ржавчины и старой краски, ПИНС либо аналогичных покрытий поверхность металла в 2–3 слоя с интервалом 40–60 мин при общем расходе 1 л на 6–8 м² (100–150 г/м²).

Испытания, проведенные на Карагандинской ТЭЦ-1, показали, что пластины из углеродистой стали, покрытые составом «Метас» и помещенные на 2 недели в 5%-ный раствор серной кислоты, не имели коррозионного повреждения. Циклическое нагревание образцов до 1000°C также показало устойчивость покрытия «Метас» к высоким температурам. В области нефтегазопереработки состав «Метас» перспективен для покрытия

металлоконструкций, стенок резервуаров, трубопроводов, труб печей (в том числе пиролиза), колонн, реакторов и трактов дымоходов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПАСТЫ ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СХВАТЫВАНИЯ РЕЗЬБОВЫХ ДЕТАЛЕЙ

И. Р. Татур, М. Б. Бергельсон
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
masla@gubkin.ru

В настоящее время на российском рынке представлены приработочные пасты ВНИИНП-225, ВНИИНП-232 и Лимол. Однако они не отвечают требованиям, предъявляемым к тяжело нагруженным узлам трения: расширенному интервалу рабочих температур (–30...+850°C), высоким удельным нагрузкам (до 4000 МПа). Кроме того, пасты отечественного производства по составу, свойствам и назначению практически идентичны, поэтому применяются лишь в узкоспециализированных областях. За рубежом выпускается более 20 сортов высокотемпературных паст.

Пасты американской фирмы «Dow Corning» серии Molykote отличаются высокой концентрацией твердых смазочных материалов, диспергированных в масле для удобства применения. Пасты применяют для предотвращения прикипания, заклинивания, обеспечения легкого монтажа-демонтажа резьбовых соединений при высоких температурах. Они превосходят пасты отечественного производства не только по эксплуатационным свойствам, но и по разнообразию типов и областей применения паст (для каждого диапазона температур — определенная паста с наполнителем, обладающим теми или иными свойствами).

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ОАО «ВНИИНЕФТЕМАШ» для предотвращения термоокислительного схватывания резьбовых деталей при высоких температурах разработаны отечественные высокотемпературные пасты серии PSWP, которые обладают более высокими эксплуатационными характе-

ристиками и технико-экономическими показателями, чем аналогичные пасты американской фирмы «Dow Corning». В настоящее время отечественные высокотемпературные пасты серии PSWP применяются на более, чем на 100 объектах энергетического комплекса России.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОСКОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ БЕТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. М. Капустин, Д. Ю. Махин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
rgu_makhin@mail.ru, VMKapustin@rambler.ru

На установках российских маслблоков вырабатывается широкий ассортимент минеральных масел и парафинов различных марок. Постоянное повышение требований к качеству нефтепродуктов, а также ужесточение экологических требований в условиях отсутствия модернизации оборудования производства делает нефтепродукты отечественных маслблоков малорентабельными. Последствиями этого может стать либо закрытие маслблоков (РНПК, г. Рязань), либо вывод производственных линий маслблоков из эксплуатации (остановлены производственные линии гачей депарафинизации в ОНОС, г. Орск).

Следует отметить, что нефтяные парафины используются не только как индивидуальные вещества, но и в виде компонентов различных смесей. Однако за последние годы объем их производство в России сильно уменьшился. В этой связи актуальной задачей является разработка композиций на основе нефтяных восков отечественного происхождения, обладающих качественными характеристиками и отвечающих требованиям экологических стандартов. Одним из видов таких композиций являются восковые эмульсии.

Восковые эмульсии представляют собой нефтяные коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой — частицы парафина. Для стабилизации частиц парафина применяют специальные эмульгаторы, содержа-

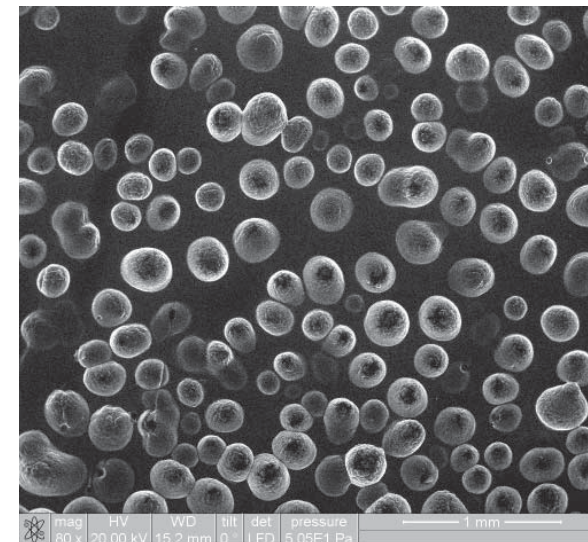


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок восковой эмульсии, полученный на приборе QUANTA 200 3D в режиме низкого вакуума

щие гидрофобную и гидрофильную части. Строго говоря, восковые эмульсии представляют собой взвесь частиц парафина в водной среде, т. е. являются суспензиями (рис. 1). В виду того, что дисперсная фаза и дисперсионная среда при приготовлении композиции находятся в жидком состоянии, закрепился термин «эмульсии».

Одним из актуальных направлений использования восковых эмульсий является защита бетонных изделий от температурно-влажностных воздействий. Последствия вредного воздействия воды, а также попеременного замораживания и оттаивания увлажненного бетона приводят к растрескиванию и разрушению материала.

Поскольку в процессах влагопоглощения бетонов задействованы капиллярные поры с поперечным сечением 0,1–1 мкм, авторами были синтезированы восковые эмульсии с размером частиц не более 1 мкм на основе различных нефтяных парафинов и гачей отечественного производства.

При введении восковых эмульсий в цементный раствор частицы парафина, адсорбируясь на поверхности пор материала, повышают поверхностное натяжение на границе раздела «поверхность поры — вода», увеличивая тем самым поверхностную

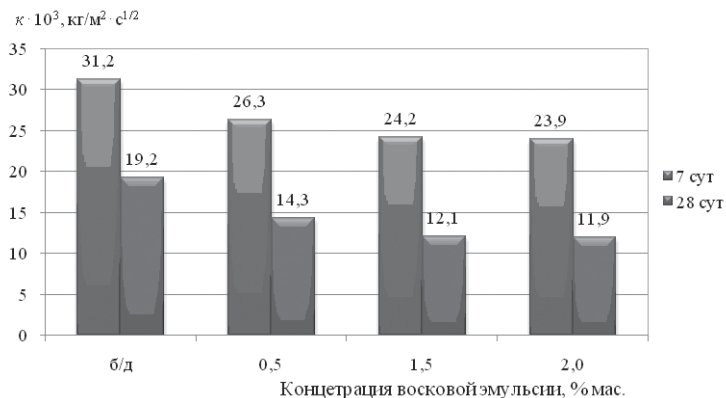


Рис. 2. Зависимость коэффициента капиллярного водопоглощения материала от концентрации восковой эмульсии

энергию материала и уменьшая коэффициент капиллярного водопоглощения (κ), а значит, повышают гидрофобные свойства материала (рис. 2).

Из рис. 2 видно, при введении восковой эмульсии коэффициент κ уменьшается как в ранние (7-е сутки), так и в поздние (28-е сутки) сроки твердения, при этом наибольшее снижение водопоглощения достигается при введении 2% мас. эмульсии.

Авторами исследовано влияние восковых эмульсий на прочность бетона. Она снижается при введении восковых эмульсий в количестве более 1,5% мас. В то же время при меньшей концентрации добавки наблюдается незначительное увеличение прочности бетона, что авторы связывают со снятием внутренних напряжений в структуре материала.

Из приведенных данных следует, при использовании восковых эмульсий для защиты бетонных конструкций можно достичь существенной экономии материальных средств и трудозатрат на поддержание бетона в рабочем состоянии.

8. ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В СИСТЕМЕ ГУДРОН — КАУЧУК

С. В. Дезорцев, М. Ю. Доломатов,
А. А. Николаева, И. Е. Нигматуллина
Институт нефтехимпереработки РБ, г. Уфа,
Уфимская государственная академия сервиса
dezortsev@rambler.ru, inhpa@inhpa.ru, dolomatov@gmail.com

Одним из важнейших эксплуатационных свойств нефтеполимеров является температура размягчения (стеклования), которая характеризует фазовый переход (ФП) 2-го рода. По современным представлениям он имеет кинетическую природу. Знание особенностей фазового перехода позволяет создавать нефтеполимеры с заданными эксплуатационными свойствами.

Целью работы является разработка нефтеполимеров с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В задачи исследования входит изучение пластических и релаксационных свойств композиций на основе нефтяного гудрона и термоэластопласта ДСТ-30-01 (ТУ 38103267–80) в зависимости от состава методом фазовых диаграмм.

Для изучения ФП 2-го рода использовали модифицированный авторами способ оценки времени релаксации и интервала температур размягчения на основе стандартного метода определения температуры размягчения битумных материалов по КиШ (ГОСТ 11506–73).

Зависимость температуры размягчения композиций от содержания полимера имеет явно выраженный нелинейный характер (рис. 1). Ширина интервала фазового перехода в зависимости от концентрации полимера также изменяется неравномерно.

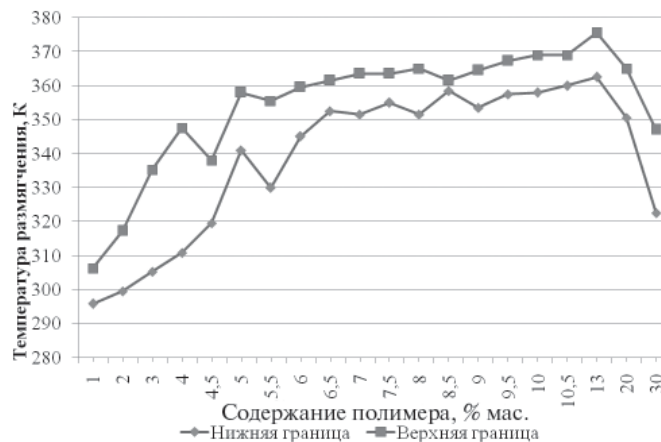


Рис. 1. Зависимость интервала температур размягчения композиций от содержания полимера

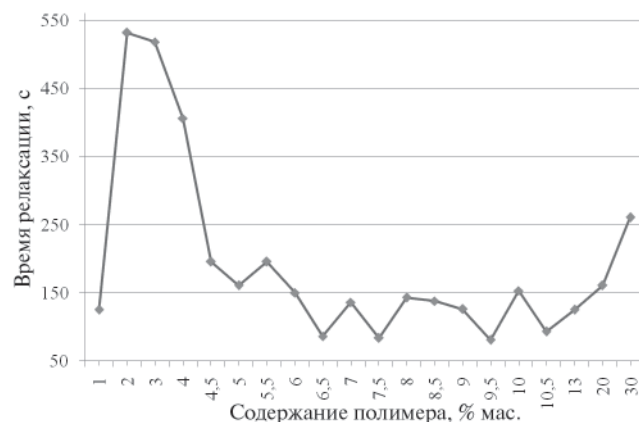


Рис. 2. Зависимость интервала температур размягчения композиций от содержания полимера

Околокритическая область, где наблюдается аномальное поведение, заканчивается при содержании полимера 5,5% мас. Критическая точка наблюдается при концентрации полимера 5,5% мас.

На участке с концентрацией полимера от 5,5 до 13% мас. наблюдается вторая область, которая характеризуется практически постоянными значениями границ интервала температуры размягчения.

Вторая критическая точка наблюдается при концентрации полимера 13% мас.

Время релаксации не является постоянной величиной (рис. 2). Это связано с изменением характера межмолекулярных взаимодействий по мере изменения концентрации полимера.

Таким образом, зная как ведет себя система при переходе из твердого аморфного в пластичное состояние, можно создавать нефтеполимерные компаунды с заданными эксплуатационными свойствами.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В СИСТЕМЕ ГУДРОН — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

С. В. Дезорцев, М. Ю. Долматов,
Д. В. Ивушкина, И. Е. Нигматуллина
Институт нефтехимпереработки РБ», г. Уфа
Уфимская государственная академия сервиса
dezortsev@rambler.ru, inhp@inhp.ru, dolomatov@gmail.com

Знание особенностей фазовых переходов (ФП) позволяет создавать нефтеполимеры с заданными эксплуатационными свойствами, важнейшими из которых являются температуры плавления, размягчения, адгезия к различным материалам и т. д. Процесс размягчения (стеклования) может быть показан на диаграммах состояния как фазовый переход второго рода.

Целью работы является разработка нефтеполимеров с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В задачи исследования входит изучение пластических и релаксационных свойств композиций на основе нефтяного гудрона и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) со среднечисловой молекулярной массой 5750 г/моль (вискозиметрия в толуоле).

ФП 2-го рода изучали путем оценки времени релаксации и интервала температур размягчения на основе стандартного метода КиШ (ГОСТ 11506–73).

Зависимость температуры размягчения от содержания полимера имеет явно выраженный нелинейный характер (рис. 1). В случае НМПЭ ширина интервала фазового перехода практически не зависит от концентрации полимера. Отсутствует явно

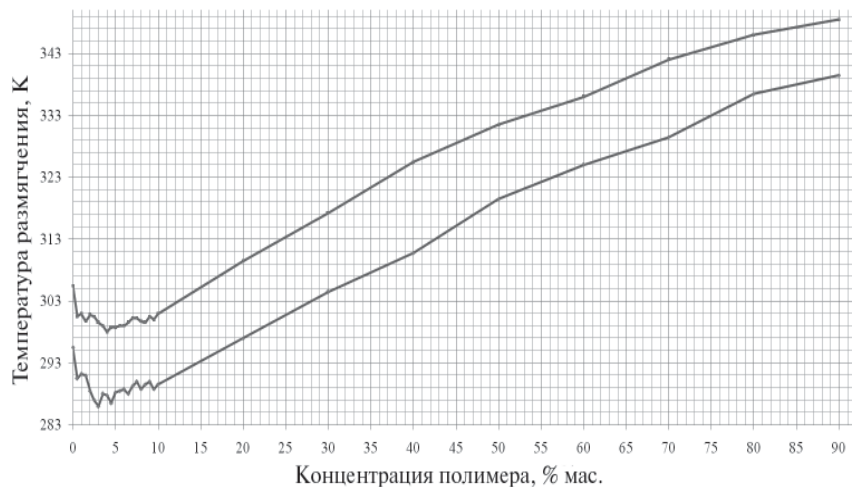


Рис. 1. Зависимость интервала температур размягчения от содержания полимера

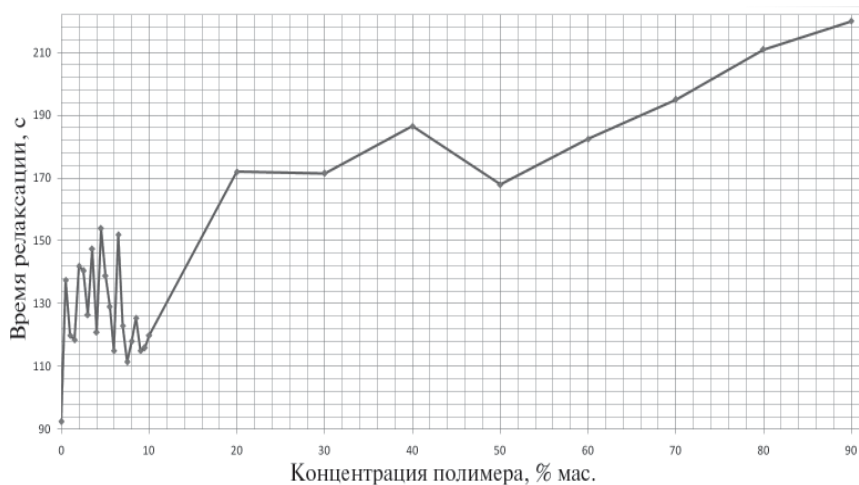


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от содержания полимера

выраженная окологритическая область, и ФП не является очень резким (4°) в силу низкой степени кристалличности и малой среднечисловой молекулярной массы полимера. Можно предположить механизм растворения НМПЭ в дисперсионной среде без образования структурной решетки. Однако введение в гудрон НМПЭ разрушает исходную структуру НДС.

На рис. 2 изображена зависимость времени релаксации системы гудрон — НМПЭ от содержания полимера. Время релаксации не является постоянной величиной.

Поведение системы гудрон — НМПЭ в области ФП 2-го рода резко отличается от поведения системы гудрон — ПЭВП, приготовленной с использованием того же гудрона*. Видимо, имеют значение средняя числовая молекулярная масса и степень кристалличности полиэтилена.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АСФАЛЬТИТА ГУДРОНА ЗАПАДНОСИБИРСКОЙ НЕФТИ

А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин
Башкирский государственный университет
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
alf6058@yandex.ru

Развитие нефтехимии и нефтепереработки невозможно без повышения качества нефтепродуктов и увеличения глубины переработки углеводородного сырья. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется разработкам и внедрению эффективных и безотходных технологий. На предприятиях нефтепереработки масляного профиля существует проблема квалифицированного применения асфальта пропановой деасфальтизации, который используется в качестве компонента котельного топлива**.

Нами установлено, что одноступенчатой термообработкой под вакуумом концентратов асфальтенов (асфальтита), выделенных из асфальта пропановой деасфальтизации методом сольвентного фракционирования, при использовании в качестве растворителя легкого бензина, можно получить пеки, способные к

* Дезорцев С. В., Долomatов М. Ю., Ларионов С. Л. и др. — Башкирский химический журнал. — 2010. — Т. 17. — № 3 — С. 202–205.

** Хайрудинов И. Р., Султанов Ф. М., Галиуллина А. З. и др. — Нефтегазопереработка — 2009: Материалы Международной научно-практической конференции, Уфа, 27 мая 2009 г. — Уфа: Изд. ГУП ИНХП РБ, 2009. — С. 67–71.

формованию. Выделенный асфальтит имел следующие физико-химические характеристики: плотность 1,09 г/см³, коксуемость 42% мас., молекулярная масса 1250, температура размягчения 146°С, содержание парафино-нафтеновых, легких, средних и тяжелых ароматических углеводородов, смол, асфальтенов и карбенов соответственно 3,8; 2,5; 5,1; 3,7; 15,1, 69 и 0,8% мас.

В условиях формования многокомпонентная дисперсионная среда асфальтита состоит из мальтенов и незначительной наиболее низкомолекулярной части асфальтенов, а дисперсная фаза — из наиболее высокомолекулярных компонентов — асфальтенов и нерастворимых в толуоле соединений. Вытягиваемое волокно с момента выхода расплава из отверстия фильеры по мере понижения его температуры превращается в структурированную дисперсную систему. Этот процесс завершается на бобине с образованием конденсационно-кристаллизационных структур.

Непосредственно перед формованием асфальтит дополнительно подвергали термообработке при 280°С и давлении 13,2 кПа в атмосфере азота до тех пор, пока над расплавом не появлялась вспененная масса (около 20 ч). После охлаждения в токе азота до комнатной температуры этот слой отбрасывали, а нижний монолитный слой подвергали формованию при постоянной подаче расплава на фильеру с диаметром отверстий от 0,3–0,5 мм через 2–4-слойный фильтр из углеродной ткани, помещенной между сетками с диаметром отверстий 50 мкм. Нить принималась на равномерно вращающуюся бобину диаметром 60 или 80 мм с раскладчиком. Формование подготовленного таким методом асфальтита западносибирской нефти происходило практически без обрывов и пульсаций. Скорость приема волокна превышала 10 м/с, величина фильерной вытяжки составила 31 000%, минимальный диаметр волокна — 17 мкм, а коэффициент вариации диаметра по длине $\pm 9,6\%$.

Волокнообразующие свойства полученного пека позволяют предположить, что полученный из асфальтитов пек должен стать хорошим сырьем для производства углеродных штапельных и комплексных нитей, войлока, ваты и углеродных микросфер.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПЕКОВ МЕТОДОМ ТЕРМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АСФАЛЬТИТА ГУДРОНА

*А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин
Башкирский государственный университет,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
alf6058@yandex.ru*

Нефтяные пеки являются перспективным и доступным источником сырья для получения углеродных материалов. В настоящее время в странах мира с развитой нефтепереработкой разрабатываются и интенсивно строятся новые установки производства нефтяных пеков методом термополиконденсации тяжелых нефтяных остатков [1].

Нами изучена возможность получения волокнообразующих пеков методом термополиконденсации концентрата асфальтенов гудрона западносибирской нефти (таблица), выделенного из асфальта пропановой деасфальтизации легким бензином C₅–C₇. Термополиконденсацию предложено проводить в две стадии: на первой стадии асфальтит подвергают термообработке в среде вы-

Физико-химические характеристики асфальтита гудрона западносибирской нефти

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1091
Коксуемость, % мас.	42,0
Температура размягчения, °С	146
Молекулярная масса	1250
Углеводородный состав, % мас.	
парафино-нафтеновые	3,8
легкие ароматические	2,5
средние ароматические	5,1
тяжелые ароматические	3,7
смолы	15,1
асфальтены	69,0
карбены и карбоиды	0,8
Зольность, % мас.	0,10

сокоароматизированного растворителя — фракции 370–450°С тяжелой смолы пиролиза бензина (ТСП) с установки ЭП-300 ОАО «Газпром нефтехим Салават» при атмосферном давлении, температуре 380°С в течение 2,5 ч, и отношении растворитель : асфальтит — 1:1, а на второй стадии выдерживают остаток термообработки при температуре 350–360°С в течение 2 ч при остаточном давлении 1,32 кПа. Пек 1, полученный в результате атмосферно-вакуумной термополиконденсации смеси асфальтита гудрона западносибирской нефти с фракцией ТСП, имел показатель ароматичности $C/(C+H) \cdot 100 = 91,8$ и содержание углерода 93,2% мас. и был пригоден для формования волокон. Содержание α -фракции в пеке составляло 24,9% мас., температура размягчения — 180°С. Также установлено, что волокнообразующие пеки можно получить одноступенчатой термообработкой под вакуумом концентрата асфальтенов. Пек 2 был получен термодеструкцией асфальтита с выходом 73% мас. при давлении 1,4 кПа и температуре 350°С в течение 3 ч. Пек 2 по составу и свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к прекурсорам углеродных волокон [2]: показатель ароматичности $C/(C+H) \cdot 100 = 92,5$, содержание углерода — 91,7% мас., содержание α -фракции в пеке — 5,7% мас., температура размягчения — 187°С.

Литература

1. Брагинский О. Б. Мировая нефтехимическая промышленность. — М.: Наука, 2003. — 556 с.
2. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. — М.: Изд. Варшавский, 2005. — 496 с.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ

А. В. Неизвестная, М. В. Самсонов,
В. В. Мальцев, С. Е. Кузнецов, А. А. Гуреев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «Московский НПЗ»
a_gureev@mail.ru

Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) по ГОСТ Р 52056—2003 применяют в составе полимерно-асфальтобетонных смесей для

строительства, реконструкции и ремонта покрытий автодорог, мостов и взлетно-посадочных полос аэродромов. Применение ПБВ позволяет увеличить деформационную устойчивость покрытий во всем диапазоне эксплуатационных температур, т. е. повысить безопасность эксплуатации автомобильного и воздушного транспорта. Из существующих представлений о структуре полимерно-битумных вяжущих композиций наиболее правильным, на наш взгляд, является представление о них как о системах, в которых полимер при определенном содержании образует пространственные структурные каркасы, ответственные за деформационные характеристики композитов. Это положение хорошо согласуется с современными взглядами на процессы структурообразования в растворах полимеров. Условия работы дорожных битумов в покрытиях, а также некоторые теоретические положения о структуре битумов и полимеров позволили сформулировать следующие требования к классу полимеров, наиболее пригодных для получения полимерно-битумных вяжущих с требуемыми свойствами:

- макромолекулы полимера должны обладать склонностью к ассоциации;
- полимер должен быстро и хорошо распределяться в дисперсионной среде битума без деструкции;
- полимер должен образовывать в битуме такую структурную сетку, которая сохраняет прочность при температурах не ниже 60°С и эластичность при температуре до –60°С;
- структурная сетка полимера должна формироваться в битуме после окончания укатки битумоминеральной смеси или обратимо разрушаться при воздействии реальных напряжений от укатки.

Из существующих классов полимеров предъявленным выше требованиям в наибольшей степени удовлетворяют термоэластопласты. Это относительно новый класс полимеров, который сочетает в себе одновременно высокую прочность, присущую пластмассам, и эластичность, свойственную эластомерам. Однако их высокая стоимость в значительной мере сдерживает их применение. Полиолефины — класс полимеров, высокая химическая стойкость, эластичность в широком интервале температур, особенно при отрицательных температурах, и механическая прочность дают возможность при совмещении с битумами получить материалы с хорошими эксплуатационными характеристиками. Наиболее распространенными и дешевыми полимерами являются полиэтилен и полипропилен. Исследования полиэтилен-битумных композиций

показали, что полиэтилен присутствует в битуме в виде дисперсии, причем степень его диспергирования зависит от способа введения в композицию. Современным модификатором на основе полиэтилена является, например, модификатор «Элвалой» компании «Дюпон». Введение небольшого количества этого модификатора в исходный битум придает композиции свойства эластичности и приводит к увеличению температуры размягчения битумного вяжущего; также существенно повышается уровень когезии и улучшается сцепление с гранитной крошкой. В отличие от СБС полимеров, которые физически диспергируются в битуме, «Элвалой» вступает в химическую реакцию с битумом. После модификации битума полимером «Элвалой» расслаивания системы не происходит, благодаря чему возможно ее длительное хранение и транспортировка.

Проведенные исследования показали возможность использования полиэтилена в качестве модификатора в составе ПБВ. При этом чрезвычайно велика роль типа пластификатора, используемого для растворения полимера перед его введением в битум. Одни из них повышают прочностные свойства ПБВ, другие — улучшают пластичность, морозостойкость и др.

Была рассчитана экономическая эффективность такого технологического решения по замене полимера в ПБВ. Например, себестоимость разработанной продукции на базе полиэтилена составила ~65% от себестоимости традиционного ПБВ с применением полимера ДСТ.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Е. В. Семенова, А. В. Лакомых,
М. В. Самсонов, В. В. Мальцев, А. А. Гуреев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
a_gureev@mail.ru*

Одним из эффективных путей улучшения эксплуатационных свойств битумов и битумоминеральных композиций является использование в их составе резиновой крошки, полученной измел-

чением отработанных шин или резиновых технических изделий. Введение резиновой крошки в битум может вызвать как улучшение, так и ухудшение его характеристик, поэтому важно разработать оптимальную рецептуру приготовления резинобитумных композиций. Улучшение качества резинобитумной композиции будет достигнуто в том случае, когда резиновая крошка будет пластифицирована при минимальной степени ее деструкции. При пластификации резиновой крошки парафино-нафтеновыми углеводородами возможно улучшение низкотемпературных свойств резинобитумных композиций. Однако протекторные и диафрагменные резины имеют большее химическое сродство к ароматическим компонентам битумов, чем к парафино-нафтеновым углеводородам, поэтому процессы набухания, пластификации и деструкции таких резин проходят быстрее в битумах и нефтяных остатках с более высоким содержанием ароматических компонентов (углеводородов, смол, асфальтенов).

Существует «сухой» метод модификации битумов резиновой крошкой, который нашел применение в производстве асфальтобетонных для нижних слоев и слоев оснований, где проблема разуплотнения и выкрашивания резины решалась за счет перекрытия верхними плотными слоями. В так называемых «мокрых» методах модификации, основанных на разложении и девулканизации резины в битумах при высоких температурах, происходит выброс токсичных веществ, содержащихся в резине, а образовавшиеся жидкие низкомолекулярные каучуковые фрагменты фактически пластифицировали битум и снижали адгезию вяжущего, понижая сдвиговые характеристики асфальтобетона и его водостойкость.

Одна из новых разработок — технология химического модифицирования нефтяных битумов мелкодисперсной резиновой крошкой и БИТумно-Резиновые Экологически чистые Композиционные материалы на ее основе (сокращенно — технология и материалы БИТРЭК). Получают резинобитумные материалы БИТРЭК, в которых резина не разлагается и не растворяется, а связывается с компонентами битума прочными, но достаточно подвижными химическими связями и проявляет высокие эксплуатационные свойства уже в составе нового композиционного материала. Недостатками метода, которые обуславливают небольшие масштабы его использования, являются необходимость применения мелкодисперсной резиновой крошки, имеющей высокую стоимость, а также значительное влияние на свойства композиции ре-

жимов гомогенизации и характеристик исходной крошки. В ООО «Колтекспецреагенты» был разработан модификатор асфальтобетона «КМА». Он представляет собой мелкораздробленную резиновою крошку, поверхность частиц которой подвергнута обработке специальным химическим реагентом. Модификатор «КМА» не способствует повышению прочности сцепления битума с гранитным щебнем — типичным представителем кислых минеральных материалов, используемых при производстве асфальтобетонных смесей. Созданный в последние годы российскими специалистами модификатор асфальтобетонов «Унирем» представляет собой сыпучий композиционный материал на основе активного порошка дискретно девулканизованной резины. Он рекомендован к применению при производстве любых типов асфальтобетонов «сухим способом» (т. е. не требует приготовления полимерно-битумного или резинобитумного вяжущего).

В нашей работе выявлена возможность модификации свойств ПБВ полиэтиленом, резиновой крошкой (отходом переработки автомобильных покрышек) и пластификатором — полупродуктом НПЗ. Отработаны методики компаундирования компонентов, изучены свойства полученных композиций. Определены закономерности влияния дисперсности композиций на их важнейшие эксплуатационные свойства. Установлены рецептуры и технологические параметры процесса получения ПБВ, отличающихся высокой рентабельностью производства и применения.

ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ПО СХЕМЕ «ОКИСЛЕНИЕ — КОМПАУНДИРОВАНИЕ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСТАНОВКИ ВИСБРЕКИНГА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА СЫРЬЯ ОКИСЛЕНИЯ

Н. Г. Евдокимова, Э. А. Ялиева
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салавате
ruskih1@rambler.ru

Основной задачей исследований было определение оптимальной глубины окисления сырья битумного производства на осно-

ве гудрона смеси западносибирских нефтей и вакуумного остатка (той же смеси) с установки висбрекинга с целью получения битумов дорожных марок по схеме «окисление — компаундирование». Исследования сырья битумного производства с использованием вакуумного остатка висбрекинга позволили установить область активного состояния процесса окисления с целью получения глубокоокисленного битума. Показано, что интенсификация процесса окисления возможна при содержании в сырье 20–35% мас. вакуумного остатка висбрекинга. С целью определения влияния температуры размягчения глубокоокисленного битума, полученного на основе модифицированного сырья, на свойства компаундированных дорожных битумов были получены битумы с температурами размягчения в диапазоне 60–65, 70–75, 80–85°C. Сырьем для их получения служили смеси гудрона с 25, 30 и 35% мас. вакуумного остатка висбрекинга. Были определены основные свойства и дисперсные характеристики полученных битумов (таблица).

*Основные свойства и дисперсные характеристики
глубокоокисленных битумов*

Эффектив- ность процесса, <i>K/Ko</i>	Температура размягчения, °C	Коли- чество отдува, % мас.	Пенетрация, ×0,1 мм		Диаметр частиц дис- персной фазы, нм	Фактор устойчиво- сти
			при 25°C	при 0°C		
Сырье – гудрон АВТ						
1	61	2,0	44	20	503	0,55
1	73	2,5	45	18	768	0,61
1	85	2,0	41	16	980	0,74
Сырье – гудрон АВТ + 25% вакуумного остатка висбрекинга						
2,16	62	7,0	44	30	800	0,74
1,86	70	6,5	40	22	881	0,70
1,86	80	7,0	37	19	814	0,58
Сырье – гудрон АВТ + 30% вакуумного остатка висбрекинга						
2,01	62	4,0	47	27	1000	0,82
1,76	70	3,0	43	24	733	1,00
1,77	80	4,0	40	19	596	1,00
Сырье – гудрон АВТ +35% вакуумного остатка висбрекинга						
2,10	65	4,0	49	27	1263	0,80
1,88	75	3,0	49	24	960	0,87
1,93	82	5,0	45	20	640	0,93

Установлено, что с увеличением температуры размягчения глубокоокисленного битума пластичность битумов снижается. Наилучшие пластичные свойства имеют глубокоокисленные битумы, полученные из модифицированного сырья с 35% мас. вакуумного остатка висбрекинга. Однако анализ размеров частиц дисперсной фазы и фактора устойчивости показал, что более оптимальной дисперсной структурой обладают битумы, полученные окислением гудрона с 30% мас. вакуумного остатка висбрекинга.

Глубокоокисленные битумы компаундировали с гудроном смеси западносибирских нефтей до получения товарных дорожных битумов марок БНД 60/90 и БНД 90/130 с температурами размягчения 47 и 43°C соответственно. Анализ свойств компаундированных битумов показал, что наиболее пластичные дорожные битумы были получены на основе глубокоокисленных битумов с температурами размягчения в диапазоне 60–65 и 70–75°C. Наиболее устойчивыми к термоокислительным процессам оказались битумы, на основе глубокоокисленного битума, полученного окислением сырья с 25% мас. вакуумного остатка висбрекинга. Эти битумы имели температуру размягчения в диапазоне 70–75°C. Установлено, что для получения битумов по технологии «окисление — компаундирование», соответствующих требованиям ГОСТ 22245–90 целесообразно на стадии «окисление» использовать гудрон с установок АВТ с 30% мас. вакуумного остатка висбрекинга до получения глубокоокисленного битума с температурой размягчения в диапазоне 70–75°C.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СЫРЬЯ БИТУМНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСТАНОВКИ ВИСБРЕКИНГА

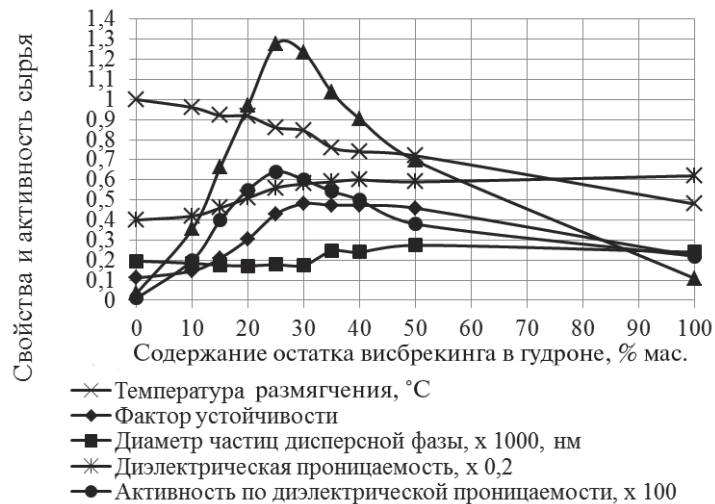
*Н. Г. Евдокимова, Э. А. Ялиева, А. А. Гуреев
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салавате,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ruskih1@rambler.ru, a.gureev@mail.ru*

На некоторых НПЗ реализована технология получения нефтяных битумов, основанная на смешении глубокоокисленного

битума с тяжелыми нефтяными остатками (метод «окисление — компаундирование»). Она позволяет несколько повысить эффективность производства и улучшить свойства нефтяных битумов. Однако качество получаемых нефтяных битумов, как на стадии окисления, так и на стадии компаундирования не всегда соответствует предъявляемым требованиям, что связано с недостаточным содержанием наиболее желательных компонентов в сырье для производства битумов. Известно, что для улучшения качества сырья битумного производства (гудрона) целесообразно вводить в него тяжелые ароматические и смолисто-асфальтеновые концентраты. Однако такие мероприятия требуют дополнительных исследований в области регулирования свойств смесового сырья, основанного на положениях физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. Для более эффективного проведения процесса окисления, а также для создания битумных материалов заданного качества необходимо осуществить технологические процессы при оптимальных размерах частиц дисперсной фазы, т. е. в критических (активных) состояниях системы. Выявлению оптимального содержания вакуумного остатка висбрекинга в сырье окисления при производстве битумов посвящена данная работа.

В работе для производства глубокоокисленного битума на стадии окисления были использованы гудрон из смеси западносибирских нефтей, полученный атмосферно-вакуумной перегонкой нефти на установках АВТ, и вакуумный остаток той же смеси с установки висбрекинга ОАО «Газпром нефтехим Салават». Показано, что диэлектрический и фотоколориметрический методы позволяют достаточно точно определить область активированного состояния сырья и подобрать величину оптимального внешнего воздействия на сырье (см. рисунок).

Установлено, что область активного состояния системы находится в диапазоне содержания в гудроне АВТ 20–35% мас. вакуумного остатка висбрекинга. Окисление модифицированного сырья в активном состоянии позволило на 40% увеличить интенсивность процесса окисления и получить более пластичный глубокоокисленный битум. Таким образом, использование оптимального количества вакуумного остатка висбрекинга в качестве компонента сырья битумного производства позволяет оптимизировать групповой углеводородный состав сырья и повысить эф-



Зависимость свойств сырья от его состава

фективность стадии окисления производства битумов, работающего по технологии «окисление — компаундирование».

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ

*Е. Ю. Гусев, Н. А. Бобыкин, М. В. Самсонов,
 С. Е. Кузнецов, А. А. Гуреев
 РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
 ОАО «Московский НПЗ»
 a.gureev@mail.ru*

Современные технологии позволяют наметить два основных варианта модификации органических вяжущих элементной серой: их пластификация и загущение. Пластификация серой рекомендована при использовании вязких битумов (марок БН и БНД) для приготовления асфальтобетонных смесей для северных регионов стран Европы и СНГ. Необходимо понизить температуру хрупкости пластифицируемых битумов с целью повышения трещиностойкости дорожных покрытий и улучшения условий совмещения органических вяжущих и холодных минеральных материалов.

Загущение серой рекомендуют при использовании вязких битумов и приготовлении асфальтобетонных смесей для южных регионов Европы и СНГ, когда необходимо повысить температуру размягчения битумов для повышения сдвигоустойчивости слоев дорожных покрытий и адгезионной способности вяжущих. Этот вариант улучшения свойств органического вяжущего эффективен в случае использования маловязких органических компонентов. Их модифицируют добавкой ~15–25% мас. серы; при этом полученные продукты способны заменить кондиционные вяжущие — вязкие битумы.

Успешному использованию серы способствуют три основные причины. Первая заключается в возможности снижения расхода битума — при уменьшении содержания битума в серобитумных вяжущих за счет добавления более дешевой и доступной в значительных количествах серы обеспечивается снижение затрат на устройство дорожных одежд.

Вторая причина заключается в возможности широкого использования в дорожном строительстве местных песчаных грунтов, слабых каменных материалов, золы и шлаков, что также обеспечивает существенный экономический эффект.

Третья причина заключается в улучшении свойств асфальтобетонных смесей на основе серобитумного вяжущего:

- в значительном повышении прочности при сжатии, что дает возможность уменьшить толщины соответствующих слоев дорожных покрытий;

- более высокой теплоустойчивости без значительного увеличения жесткости при низких температурах, что снижает опасность образования в слоях дорожных покрытий трещин в холодное (зимнее) время года и пластических деформаций в жаркий (летний) период;

- возможности приготовления смесей на основе серобитумного вяжущего при более низких температурах нагрева компонентов;

- более высокой устойчивости серобитумных материалов к динамическим нагрузкам;

- более высокой устойчивости к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей позволяет использовать серобитумные вяжущие при устройстве покрытий на стоянках автомобилей.

Наряду с преимуществами, которыми обладают асфальто-бетонные смеси на основе серобитумных вяжущих, они имеют и недостатки, препятствующие их широкому применению. Основными из них являются: повышенная токсичность, вызванная выделением сероводорода и серного ангидрида, низкая водостойкость, коррозия, более длительный контроль качества таких смесей и вяжущих и др.

В проведенных исследованиях были испытаны композиции различных полимеров (гранулированный и низкомолекулярный полиэтилены высокого давления) и пластификаторов (затемненная вакуумная фракция, асфальтит и др.) с комовой серой в концентрациях 1,5–3% мас. Установлены закономерности изменения важнейших физико-химических показателей этих композиций, связанные с изменением их дисперсности, регистрируемой методом микроскопии. Показана принципиальная возможность и установлены технологические параметры технологии производства эффективных серосодержащих дорожных битумных материалов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАУНДИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА

*И. М. Цороев, М. В. Юрин, А. А. Гуреев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ibrahm@bk.ru*

На современном этапе производства битумных вяжущих только компаундированные битумы удовлетворяют требованиям к качеству дорожных асфальтобетонных покрытий.

Битум — типичная нефтяная дисперсная система, свойства которой определяются ее дисперсностью, которая может быть изменена путем регулирования группового химического состава битума.

На ряде НПЗ России и стран СНГ (например, в ОАО «Новополюцкий НПЗ» и в ОАО «Ново-Ярославский НПЗ») уже используют технологию смешения глубокоокисленного продукта с неокисленным для производства компаундированных дорожных

битумов улучшенного качества. В настоящее время данную технологию внедряют в ООО «ЛУКОЙЛ — Пермнефтеоргсинтез».

Вместе с тем до сих пор отсутствуют системные исследования и разработки по изучению влияния глубины окисления, качества и количества компонентов на характеристики получаемых компаундированных дорожных битумов.

В работе, опираясь на предыдущий опыт исследований в битумной лаборатории РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина по оптимизации группового химического состава гудронов из смеси западносибирских нефтей, были получены как образцы гудронов с различным групповым химическим составом, так и продукты с различной глубиной окисления.

Работа состояла из нескольких этапов. На первом этапе проводили подготовку сырья для окисления, т. е. оптимизацию его фракционного и группового состава, вводили в гудрон 5% мас. 5-го вакуумного погона 400–545°C с АВТ-10.

На втором этапе получали глубокоокисленные битумы строительных марок с различной температурой размягчения.

Влияние температуры размягчения окисленного компонента на изменение показателей качества компаундированных битумов

Показатели	Образец компаундированного битума				
	15% мас. ПГ + 85% мас. БН 50/50 $T_{раз} = 59,7^{\circ}\text{C}$	30% мас. ПГ + 70% мас. БН 70/30 $T_{раз} = 68,4^{\circ}\text{C}$	35% мас. ПГ + 65% мас. БН 70/30 $T_{раз} = 75,2^{\circ}\text{C}$	48% мас. ПГ + 52% мас. БН 90/10 $T_{раз} = 104,8^{\circ}\text{C}$	ГОСТ 22245-90 БНД 60/90
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм					
при 25°C	81	74	80	77	61-90
при 0°C	32	28	31	30	≥ 20
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	49,5	50,3	50,1	54,9	≥ 47
Растяжимость, см					
при 25°C	118	93	110	27	≥ 55
при 0°C	3,7	3,5	3,7	3,7	≥ 3,5
Температура хрупкости, °C	–23,3	–24,3	–29,3	–28,0	≤ –15
Индекс пенетрации	–0,1	–0,1	0	1,1	–1,0... +1,0

ПГ — прямогонный бензин.

Последний, третий этап заключался в получении битумов дорожных марок методом компаундирования подготовленного гудрона и глубокоокисленного продукта.

Из полученных экспериментальных данных, представленных в таблице, можно заключить, что использование метода компаундирования глубокоокисленного подготовленного гудрона с неокисленным позволяет получать компаундированные дорожные битумы с улучшенными прочностными и низкотемпературными свойствами. Это, в свою очередь, повышает долговечность асфальтобетонных смесей, используемых для ремонта и строительства автодорог.

ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ ТАЛАКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ

*М. В. Яковлева, Л. А. Томская, Р. З. Сафиева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «Сургутнефтегаз»
safieva@mail.ru*

На установке получения битума на Талаканском нефтегазо-конденсатном месторождении осуществляются технологические процессы подготовки и переработки нефти:

- обезвоживание и обессоливание нефти;
- атмосферная и вакуумная перегонка нефти;
- окисление гудрона с получением битума.

Нефть, поступающая на установку, содержит хлористых солей до 100 мг/л; воды до 0,5%, механических примесей до 0,05%. Вода с растворенными в ней солями находится в виде мелких капель размером от 1,6 до 10 мкм. На поверхности этих капель собираются естественные эмульгаторы, нефтяные кислоты, асфальто-смолистые вещества, микрорекристаллы парафинов, механические примеси, содержащиеся в нефти, которые образуют прочные эмульсии. Это затрудняет слияние капель воды, их укрупнение и осаждение. Повышенное содержание хлоридов и воды способствует проявлению ряда негативных факторов:

- коррозия оборудования, вызванная образованием соляной кислоты;
- повышение давления в аппаратах при нагревании нефти;
- снижение производительности установки;
- ухудшение теплопередачи, вызванное образованием отложений на стенках труб теплообменников и печей;
- снижение качества товарных нефтепродуктов.

При снижении содержания хлоридов до 3–5 мг/л из нефти удаляются железо, кальций и магний, содержание ванадия снижается более чем в два раза. Обезвоживание и обессоливание нефти на установке производится термоэлектрическим способом, который объединяет термический, химический и электрический способы и позволяет довести содержание воды до 0,1%, солей до 3 мг/л. При этом в значительной мере удаляются и механические примеси.

В условиях перегонки нефти в результате гидролиза остающихся после ее обессоливания хлоридов кальция и магния, а также распада хлорорганических соединений образуется хлористый водород. Для нейтрализации соляной кислоты нефть обрабатывают разбавленным водным раствором щелочи с целью перевода хлоридов кальция и магния в слабогидролизующийся хлорид натрия. Расход щелочи на 1 т нефти поддерживают в пределах 5–10 г.

Если стадия смешения организована неудовлетворительно, щелочь может выпадать из смеси, накапливаться в низких местах теплообменников и трубопроводов, концентрироваться за счет испарения воды и вызывать щелочное растрескивание металла.

При нагревании нефти в технологической печи до высоких температур (350–380°C) происходит распад сернистых и хлорорганических соединений с образованием сероводорода и хлористого водорода. Одновременное присутствие в водной среде сероводорода и хлористого водорода в конденсационно-холодильной системе вызывает синергетическое коррозионное воздействие на металл. На стадии защиты оборудования этой системы от сопряженной сероводородной и хлористоводородной коррозии применяют нейтрализаторы (амины) для связывания сероводорода и хлора, и пленкообразующие ингибиторы для защиты поверхности металла от воздействия раствора соляной кислоты.

Целью данной работы является изучение поведения коррозионно-активных примесей в процессе переработки талаканской нефти и разработка способов защиты оборудования.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНОГО ПЕКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

П. В. Кугатов, Б. С. Жирнов

*Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салават
kugpv@mail.ru, jbc2@mail.ru*

Нефтяные пеки широко используются при производстве углеродных материалов в качестве связующих веществ [1]. При этом в процессе карбонизации «зеленых» заготовок, состоящих из связующего и наполнителя, образуются материалы, имеющие открытую пористость [2]. Это наиболее желательно для адсорбентов и катализаторов. В этом случае наиболее целесообразным является использование наполнителя с небольшим размером частиц (например, сажи).

Нами были получены образцы пористого углеродного материала на основе сажи и нефтяного пека, полученного в ГУП ИНХП РБ [3, 4]. Сажу смешивали с измельченным пеком, гранулировали полученную смесь и спекали «зеленые» гранулы при температуре 600–1000°C. Для улучшения условий перемешивания в исходную смесь добавляли растворитель, в качестве которого применяли углеводороды парафиновые и ароматические.

Известно, что нефтяные пеки состоят из следующих условных групповых компонентов (в зависимости от их способности растворяться в различных растворителях): мальтены, асфальтены, карбены и карбоиды. При использовании в качестве растворителя, например, толуола, в жидкую фазу перейдут мальтены и асфальтены. Учитывая линейные размеры их молекул (не более 10 нм [5]) и размеры частиц сажи (10–200 нм [6]), можно предположить, что в процессе перемешивания частицы сажи окружаются молекулами смол и асфальтенов. В результате карбонизации полученной смеси получается пористый углеродный материал с развитой удельной поверхностью (50–200 м²/г) и большим удельным объемом пор (0,4–1 см³/г). Гранулы данного пористого углеродного материала также характеризуются высокой механической прочностью и низким содержанием золы. Поэтому он может найти промышленное применение в качестве носителя катализаторов и адсорбента.

Литература

1. Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. — М.: Химия, 1973. — 296 с.
2. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. — М.: Химия, 1976. — 192 с.
3. Кугатов П. В., Жирнов Б. С. — Башкирский химический журнал. — 2011. — Т. 18. — № 2. — С. 81.
4. Пат. 2417835 РФ.
5. Берг Г. А., Хабибуллин С. Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. — Л.: Химия, 1986. — 192 с.
6. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. — Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. — 228 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*И. В. Пискунов, О. Ф. Глаголева,
Н. Ю. Белоконь, К. А. Иноземцев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «НПП ИМКОПОЗИТ»
9015020283@skypoint.ru*

Нефтяной битум представляет собой типичную концентрированную дисперсную систему, состоящую из асфальтенов и ассоциированных с ними высокомолекулярных смол в среде, образованной маслами и низкомолекулярными смолами. Изучение и регулирование свойств данных продуктов имеет большую практическую важность в связи с острой потребностью рынка в битумных композиционных материалах высокого качества.

Целью исследования является изучение влияния на нефтяной битум полимерных модификаторов и поиск оптимальной рецептуры модели битум-полимерной смеси с их участием, предназначенной для использования в качестве основы различных строительных композиционных материалов. Распространенным является применение для модификации битума бутадиен-стирольных термоэластопластов, для которых, однако, характерна невысокая

термоокислительная стабильность, несмотря на то, что они направляются антиоксидантами. Нами же в качестве модификатора был использован распространенный выпускаемый промышленностью предельный эластомер — полиизобутилен различной средней молекулярной массы (от 1000 до 20000). Выбор полимерного модификатора определялся некоторыми важными свойствами, присущими полиизобутилену: низкой газопроницаемостью, стойкостью к старению и сшивке из-за отсутствия кратных связей в его структуре, а также неограниченной совместимостью с минеральными маслами, что определяет коллоидную стабильность получаемой смеси.

С помощью изменения содержания полимера в дисперсной системе было изучено влияние содержания полиизобутиленов на изменение структурной вязкости смеси, описываемой реологическими кривыми. Полимер сравнительно низкой молекулярной массы оказывает пластифицирующее действие, что выражается в снижении вязкости системы. Кроме того, введение модификатора позволяет снизить зависимость вязкости от температуры системы по сравнению с исходным битумом, что обеспечивает расширение температурного интервала использования материала.

Весьма важно, что отсутствие кратных связей в структуре эластомера благоприятно сказывается на термоокислительной стабильности получаемой битум-полимерной смеси. Было проведено исследование процесса термоокислительного старения смеси, в результате которого выяснилось, что применение выбранных полимеров приводит к уменьшению градиента изменения динамической вязкости системы в процессе длительного термического состаривания, т. е. все изучаемые смеси более стабильны, чем исходный битум.

Таким образом, показана целесообразность применения низко- и среднемолекулярных полиизобутиленов в качестве добавок к битумам для получения основы высококачественных композиционных материалов различного назначения с точки зрения улучшения их основных эксплуатационных свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖИДКОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*А. И. Груданова, Ю. В. Кожевникова,
Е. А. Чернышева, Л. А. Смирнова, В. Ю. Асаула
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
a.i.grudanova@yandex.ru*

В настоящее время одним из приоритетных направлений модернизации и технологического развития экономики России является энергоэффективность и энергосбережение, в том числе разработка новых видов топлива. В силу климатических, технических и финансовых факторов на территории страны наиболее приемлемым является использование биомассы в качестве альтернативного источника энергии, как наиболее распространенного во всех регионах.

Среди современных технологий энергетического использования биомассы пиролиз является наиболее универсальным. Процесс позволяет перерабатывать практически любое сырье, содержащее органические компоненты, в частности различные отходы. Поскольку продукты пиролиза отходов не могут быть использованы в качестве топлива в чистом виде из-за их специфических свойств, актуальной становится задача разработки технологий, позволяющих вовлекать биокomпоненты в товарное топливо углеводородного происхождения, что позволит увеличить топливные ресурсы и уменьшить поступление в окружающую среду вредных выбросов от использования топливных компаундов.

В качестве объектов исследования был выбран жидкий биопродукт пиролиза опилок еловой древесины и товарный мазут марки М 100. Были исследованы структурно-механические и дисперсные свойства топлив, полученных компаундированием этих продуктов в различных соотношениях. На основании данных, полученных с помощью фотоэлектроколориметра, рассчитан средний диаметр частиц дисперсной фазы и определена устойчивость дисперсных систем.

Диаметр частиц и устойчивость системы мазут — биопродукт изменяются экстремально, максимальный размер частиц и минимальная агрегативная устойчивость наблюдаются при содержании биопродукта в смеси около 12%. смесь такого состава будет наименее устойчива к расслоению. При последующем увеличении концентрации биопродукта в смеси диаметр частиц постепенно уменьшается, вместе с тем устойчивость системы возрастает. Это объясняется реорганизацией составляющих дисперсной системы на межмолекулярном уровне при смешивании компонентов. Изменение структуры дисперсной системы зависит от природы смешиваемых компонентов, величины и характера взаимодействия углеводородных и неуглеводородных содержащихся в них соединений, и определяется в конечном итоге суммарным балансом сил межмолекулярных взаимодействий в системе.

Установлено, что возможно введение до 10% мас. биопродукта в товарный мазут, поскольку при дальнейшем увеличении концентрации биопродукта показатели качества мазута ухудшаются, в частности не соответствует стандарту температура вспышки, определяющая требования к котельным топливам по пожарной безопасности. В качестве положительного эффекта отметим, что введение застывающего при отрицательных температурах биопродукта позволяет снизить температуру застывания мазута и расширить температурный интервал хранения и транспортировки в зоне низких температур, уменьшить в котельном топливе содержание соединений серы, поскольку в биоккомпоненте они отсутствуют.

Полученное топливо можно использовать в различных энергетических установках, а также на мини-ТЭЦ. Положительный экономический эффект от замены топочного мазута смесевым топливом, содержащим 10% жидкого биопродукта, достигается за счет снижения затрат на сырье, а также увеличения пробега котельных агрегатов, поскольку введение биопродукта способствует уменьшению нагарообразования в процессе эксплуатации аппаратов.

Таким образом, реализация предложенной технологии позволит сохранить ресурсы ископаемого топлива, уменьшить выбросы трудно сгораемых компонентов, произвести безопасную утилизацию отходов различного происхождения, создать новые рабочие места, способствуя тем самым улучшению социального и экономического положения в стране, и, что очень важно, улучшению экологической обстановки.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКОГО БИОПРОДУКТА ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОВАРНОГО КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*В. Ю. Асаула, Ю. В. Кожевникова, Е. А. Чернышева,
Л. А. Смирнова, А. И. Груданова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
vica_asaula.88@mail.ru*

Универсальной современной технологией энергетического использования растительной биомассы является процесс пиролиза. Проведенные исследования физико-химических свойств жидкого биопродукта, полученного пиролизом древесной биомассы, а также его смесей с мазутом и нефтью, показали возможность его использования биопродукта в качестве компонента товарного котельного топлива.

Товарное котельное топливо представляет собой многокомпонентную смесь, состоящую из гудрона, остатка висбрекинга, вакуумного газойля с установок АВТ, газойлей установки каталитического крекинга, фракции н.к.—350°C вакуумных колонн установок АВТ. Проведенные в работе исследования показали возможность замены одного или нескольких дистиллятных компонентов при приготовлении товарного мазута марки М-100 (мазут № 1) жидким биопродуктом.

По данным фракционного состава биопродукта было выявлено, что возможно и целесообразно заменить им фракцию газойля 195–270°C, поступающую на станцию смешения с установки каталитического крекинга (мазут № 2). В качестве образца мазута № 3 приготовлен образец с заменой на биопродукт фракций 195–270 и 270–420°C установки каталитического крекинга. Компонентный состав мазутов № 1–3 представлен в таблице.

Вовлечение жидкого биопродукта в состав товарного котельного топлива позволит высвободить дополнительное количество фракций 195–270°C и 270–420°C, которые могут быть использованы более целесообразно с экономической точки зрения.

Полученные образцы мазута по физико-химическим характеристикам соответствуют требованиям ГОСТ и паспорту качества

Компоненты мазута	Содержание компонентов, % мас.		
	мазут № 1	мазут № 2	мазут № 3
Остаток висбрекинга	35,8	35,8	35,8
Гудрон	43,4	43,4	43,4
Вакуумный газойль	14,7	14,7	14,7
Фр. 270–420°С кат. крекинга	2,6	2,6	—
Фр. 195–270°С кат. крекинга	2,4	—	—
Фр. >420°С кат. крекинга	1,1	1,1	1,1
Жидкий биопродукт пиролиза еловой древесины	—	2,4	5

на товарные мазуты марки М 100. Наблюдается незначительное уменьшение содержания серы и сероводорода, в составе мазута появляется небольшое количество воды.

При косвенном определении величины нагарообразования по методу люминометрического числа отмечено уменьшение интенсивности пламени для образцов, содержащих в составе жидкий биопродукт. Таким образом, при использовании жидкого биопродукта в качестве компонента для приготовления мазута, улучшаются нагарообразующие свойства топлива.

Мазут является нефтяной дисперсной системой, и кроме выполнения требований нормативной документации важное практическое значение имеет показатель устойчивости системы. Этот показатель позволяет оценить пригодность тяжелого топлива после хранения и совместимость остаточных топлив при смешивании. Чем ниже устойчивость топлива, тем меньше допустимые сроки его хранения. Устойчивость остаточного топлива характеризует вероятность осаждения асфальтенов в нефтяной среде.

В лабораторных условиях для полученных образцов товарного мазута были определены фактор устойчивости, коэффициент флокуляции и средний диаметр частиц дисперсной фазы. Полученные результаты показали, что для образцов мазута, содержащих входит жидкий биопродукт, устойчивость системы снижается незначительно, что существенно не сказывается на характеристиках хранения и транспортировки котельных топлив.

Таким образом, показана возможность использования жидкого биопродукта пиролиза в качестве компонента топочного мазута на

стадии его приготовления. Данное решение обеспечит требуемое качество мазута, несколько улучшив его некоторые характеристики, а также позволит сохранить ресурсы нефтяного сырья, благодаря использованию продуктов альтернативных технологий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИСАДОК — ПОГЛОТИТЕЛЕЙ СЕРОВОДОРОДА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЗУТА

*В. А. Дорогогинская, О. В. Романова, Б. П. Тонконогов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
dvia@list.ru*

В настоящее время Россия является ведущей страной в мире по производству остаточных нефтяных топлив. В 2010 г. объем производства остаточных топлив в России составил 67,3 млн т. Лишь треть от этого количества реализуется на внутреннем рынке. На экспорт поставляется 64% выпускаемого мазута.

С 2007 г. экспортные контракты на мазут ограничивают содержание сероводорода на уровне 2 мг/кг. Для производства мазута с улучшенными экологическими свойствами предложено использовать специальные присадки — поглотители сероводорода. На российском рынке наиболее широко представлены поглотители сероводорода, в составе которых активными веществами являются формальдегид, метанол, амины, производные триазина. Актуальной задачей в настоящее время является изучение основных закономерностей действия различных типов поглотителей на мазут и его компоненты и выявление оптимального типа поглотителей.

Авторами исследованы различные технологические аспекты применения поглотителей сероводорода. Показано, что скорость протекания реакции связывания сероводорода определяется следующими факторами:

- концентрацией поглотителя;
- концентрацией сероводорода;
- эффективностью смешения для лучшего диспергирования присадки в мазуте;

- температурой мазута в точке ввода присадки;
- время реакции.

Испытано девять поглотителей сероводорода, различающихся химическим составом и произведенных различными компаниями. Шесть поглотителей в качестве основного компонента содержали производные триазинов, один поглотитель — глиоксаль, один поглотитель — диэтилэтанами́н, один поглотитель — формальдегид. Эффективность поглотителей оценивали по их действию на прямогонный и вторичный компонент мазута, а также их смеси, приготовленные в следующих отношениях:

- 37% прямогонного компонента и 63% вторичного (смесь № 1)
- 47% прямогонного компонента и 53% вторичного (смесь № 2)
- 57% прямогонного компонента и 63% вторичного (смесь № 3)

Наименьшее содержание сероводорода было характерно для прямогонного компонента мазута — 19,8–25,6 мг/кг, наибольшее — для вторичного компонента мазута — 90,4–112,4 мг/кг.

Выявлено, что эффективность всех поглотителей зависит от концентрации сероводорода и от состава обрабатываемых компонентов мазута. В отношении вторичного компонента мазута эффективность поглотителей значительно ниже, чем в отношении прямогонного компонента, что может быть связано с высоким содержанием сероводорода во вторичном компоненте.

Для всех поглотителей выявлена продолжительность действия во времени. При хранении образца мазута, обработанного любым поглотителем вне зависимости от его химического состава, через сутки содержание сероводорода уменьшается более чем в два раза.

Показано, что при обработке вторичного компонента мазута и смесей большинство поглотителей вызывает появление водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ). Изменение показателя ВКЩ чаще наблюдается при действии поглотителей на вторичный компонент мазута.

Выявлены наиболее эффективные поглотители, обеспечивающие остаточное содержание сероводорода менее 2 мг/кг сразу после обработки и не вызывающие появления ВКЩ в процессе хранения. Это поглотители № 5, в котором действующим веще-

ством является алкилтриазин, и № 9, в котором действующим веществом является формальдегид. Оптимизированы концентрации поглотителей № 5 и № 9 для обработки прямогонного и вторичного компонентов мазута.

Вызывало опасение возможное негативное влияние поглотителей на устойчивость мазута. В связи с этим изучено влияние поглотителей сероводорода на кинетическую и агрегативную устойчивость различных компонентов мазута. В качестве критериев устойчивости определяли коэффициент флокуляции, фактор устойчивости и средний размер частиц дисперсной фазы для компонентов мазута до и после обработки их поглотителями № 5 и № 9, а также спустя 4 недели после обработки. Не удалось установить отрицательного влияния поглотителей № 5 и № 9 на устойчивость компонентов мазута.

Проведенные исследования позволят оптимизировать технологию производства товарного мазута с улучшенными экологическими свойствами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕЗЕРВУАРОВ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*С. А. Гудкова, Ю. В. Кожевникова,
Л. А. Смирнова, В. Р. Мифтахова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Svetix90@yandex.ru*

При добыче, транспорте и хранении нефти и нефтепродуктов происходит накопление асфальто-смоло-парафиновых отложений на стенках насосно-компрессорных труб и трубопроводов, на дне резервуаров и оборудования.

На нефтеперерабатывающих заводах сталкиваются в основном с отложениями в резервуарах хранения сырой нефти, нефтепродуктов (например, выпадение парафинов в резервуарах с дизельным топливом) и в аппаратах различных установок (например, в электродегидраторах установок ЭЛОУ). При этом уменьшается полезный

объем резервуаров и аппаратов, затрудняется нормальная работа насосов и других устройств. Накопления в резервуарах препятствуют движению нефти и перемешиванию ее слоев, что способствует локализации концентрированных агрессивных растворов солей и, как следствие, протеканию коррозионных процессов в районе днища, уторного сварного шва и первого пояса резервуара.

Нефтеперерабатывающие заводы при очистке емкостей от осадков несут убытки в виде оплаты услуг за утилизацию донных отложений, а также в виде потерь потенциального энергетического топлива. Известно, что донные отложения являются горючими продуктами с несколько меньшей теплотворной способностью, чем у стандартного топлива. Однако из-за особенностей физико-химических свойств донные отложения невозможно сжигать по обычной технологии.

На кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина проводятся научно-исследовательские работы в области утилизации донных отложений нефтяных резервуаров в качестве компонентов котельных топлив.

Показатель устойчивости к расслоению для тяжелых топлив имеет большое значение при их хранении и дальнейшем использовании. Изучали устойчивость к расслоению топливной системы мазут:отложения.

Экспериментально установлено, что при добавлении донных отложений до 6% мас. система имеет минимальные размеры частиц, т. е. наиболее устойчива к расслоению. При введении 12% мас. донных отложений в мазут фактор устойчивости существенно снижается.

Изучали также влияние фракционного состава донных отложений на качество котельного топлива. Если отложения содержали большое количество легких фракций, они понижали температуру вспышки котельного топлива. Концентрат донных отложений, полученный отпаркой легких фракций и используемый как компонент котельного топлива, снижал фактор устойчивости.

Таким образом, для приготовления котельного топлива, содержащего мазут и донные отложения, необходимо предварительно изучать свойства отложений и индивидуально подбирать отношение мазут : донные отложения, учитывая важный показатель — устойчивость системы к расслоению. Использование донных отложений как компонентов котельных топлив экономически оправдано, так как при этом увеличивается выход котельного

топлива и снижаются затраты на утилизацию некондиционных нефтяных шламов.

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ВЯЗКОСТИ В НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*С. В. Дезорцев, М. Ю. Долматов
Институт нефтехимпереработки РБ, г. Уфа,
Уфимская государственная академия сервиса
dezortsev@rambler.ru, inhp@inhp.ru, dolomatov@gmail.com*

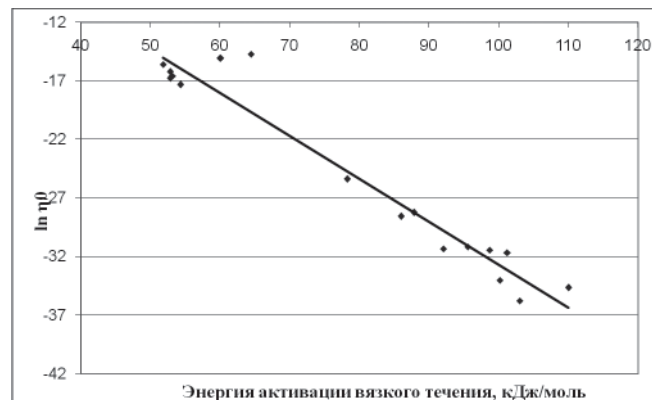
Целью настоящего исследования является изучение компенсационного эффекта вязкости (КЭВ) в нефтеполимерных системах. Этот эффект является следствием наличия взаимосвязанных энергетических состояний многокомпонентных систем (марковские процессы), объясняемых структурной неоднородностью [1]. Его суть состоит в линейной зависимости между энтропией активации (входит в состав характеристической вязкости η_0) и энергией активации, т. е. по мере уменьшения концентрации в среде активных компонентов с увеличением энергии активации должна возрастать характеристическая вязкость.

Известно, что процессы вязкого течения растворов высокомолекулярных соединений имеют релаксационную природу, подчиняются закону Френкеля — Эйринга [2] и соответствуют дырочной теории строения жидкостей:

$$\eta = \eta_0 e^{(\Delta E_a / RT)},$$

где η — динамическая вязкость; ΔE_a — энергия активации вязкого течения; T — абсолютная температура; $\eta_0 = e^{(-\Delta S_a / R)}$ — предэкспонента в уравнении Френкеля — Эйринга (функция энтропии активации).

На ротационном вискозиметре Brookfield модели DV-II + Pro были изучены реологические характеристики искусственно созданных в лаборатории нефтеполимерных систем нефтяной гудрон — полиэтилен высокого давления с концентрацией полимера от 0 до 30% мас. В результате исследований установлено, что компенсационный эффект вязкости в таких системах имеет четко выраженный линейный характер (см. рисунок).



Компенсационный эффект вязкости в системах гудрон – полиэтилен

Исходя из вышеизложенного можно получать нефтеполимерные системы с заданными пластическими (температура размягчения — стеклования) и реологическими свойствами.

Литература

1. Доломатов М. Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. Часть 1. Физико-химическая теория сложных органических и нефтехимических систем. — Уфа: ИПНХП АН РБ, УТИС, 2000. — 124 с.
2. Бартенев Г. М., Зеленеv Ю. В. Курс физики полимеров. — Л.: Химия, 1976. — 288 с.

КОКСОВАНИЕ КАК СЛОЖНЫЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОТЫ АППАРАТОВ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Р. Р. Суюнов
ЦТК ЕВРО

Известно, что объем производства моторных топлив в России значительно ниже, чем в развитых странах при гораздо более высокой доле вырабатываемого топочного мазута. В России в структуре производства нефтепродуктов 27% занимает мазут и лишь

15,3% — бензин. Переработка тяжелого остаточного сырья призвана сыграть главную роль в повышении конверсии нефти.

В большинстве случаев при переработке тяжелого асфальтено-содержащего сырья используется сочетание процессов отторжения углерода и добавления водорода: коксование, затем гидроочистка (ГО) дистиллятов; ГО остатков, затем коксование; ГО остатков с последующим каталитическим крекингом; деасфальтизация и переработка деасфальтизата (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование). В любом случае в схемах переработки остатков существенную роль играет процесс коксования.

Установлено, что при коксуемости сырья до 6–8% можно проводить каталитический крекинг, от 8–14% — гидропроцессы, а при более высокой коксуемости — только термические процессы — в основном это коксование в разных модификациях.

Каждый НПЗ выбирает компоненты сырья коксования, исходя из реальных возможностей с учетом необходимости обеспечить стабильную смесь, не склонную к расслоению на фазы, и позволяющую получить качественный кокс с улучшенными физико-химическими, электрическими, прочностными и другими свойствами.

Асфальтены нефтяных остатков в большей или меньшей степени (в зависимости от состава дисперсионной среды и внешних факторов) диспергированы в сплошной углеводородной фазе (дисперсионной среде) с помощью смол и полициклических ароматических углеводородов. Меняя состав дисперсионной среды, можно регулировать агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтенов.

Высокие требования предъявляются к стабильности сырья термических и термокаталитических процессов, а также сырья для производства технического углерода, кокса, крекинг- и висбрекинг-остатков и т. п. Конечная температура нагрева остаточного сырья в печах висбрекинга, коксования, являющаяся критерием термоустойчивости сырья, не должна превышать определенного максимально допустимого значения, выше которого происходит забивание труб печи коксом, а получаемый на установках висбрекинга топочный мазут нестабилен. Это приводит к закоксовыванию топливных форсунок в процессе их эксплуатации.

Межремонтный пробег на установках термического крекинга и замедленного коксования определяется в основном длительностью работы трубчатых печей.

Образование слоя коксоотложений является сложным физико-химическим процессом, связанным с составом, физико-химическими и дисперсными свойствами сырья, кинетическими, гидродинамическими, теплотехническими, конструктивными факторами. Большое влияние на интенсивность коксоотложений оказывают реагенты, которые добавляются в нефть на стадии ее подготовки к переработке (кальцинированная сода, щелочь и др.). Закоксовывание змеевиков печи замедленного коксования может быть вызвано также выбросом коксующейся массы из коксовой камеры в колонну с последующим попаданием нестабильной смеси вторичного сырья в трубы печей, расслоением ее с оседанием смолоподобного остатка на внутренней поверхности трубы и формированием из него неподвижного слоя коксовых отложений. Между пленкой и ядром потока нагреваемого сырья происходит непрерывный массообмен. Толщина пленки (и, соответственно, образующегося слоя коксовых отложений) зависит от скорости потока, физических свойств обеих фаз, геометрии змеевика и т. д. Для предупреждения преждевременного закоксовывания печного змеевика и увеличения межремонтных пробегов существуют различные технологические приемы. Очистка же труб от уже отложившегося кокса ранее осуществлялась механическим способом. Впоследствии его заменили более предпочтительным паро-воздушным, который, однако также имеет существенные недостатки.

Все более широкое распространение получает гидродинамический способ очистки печных труб, сущность которого состоит в пропускании в змеевик через устройство для ввода специальных скреперов, которые потоком воды прогоняются по всей длине змеевика без его вскрытия. Этот метод применяется за рубежом (pigging), а также получил свое развитие у нас в стране благодаря разработанной ЗАО «МАГИКРОТ» (группа «ЦТК-ЕВРО») технологии высокоэффективного способа очистки труб. По этой технологии сначала используется пробивной скрепер, а затем — чистящий скрепер для удаления твердого кокса. Эта компания предложила также и осуществляет лазерную диагностику внутренних поверхностей реакторов установки замедленного коксования. Новая система диагностики выявляет потенциально опасные участки возникновения дефектов на поверхности металла, позволяет локализовать их, сравнить уровень деформации каждого реактора и таким образом способствовать своевременному

реагированию на замеченные дефекты, а также выявить аппараты, нуждающиеся в более тщательном надзоре.

Таким образом, изучение и регулирование коллоидно-химических и дисперсных свойств тяжелых нефтяных остатков, соответствующая подготовка их к переработке важны как с точки зрения рационального использования подобного сырья в процессах получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, так и для обеспечения надежной работы аппаратуры установок переработки остаточного сырья.

О МЕХАНИЗМЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ГУДРОНЕ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК

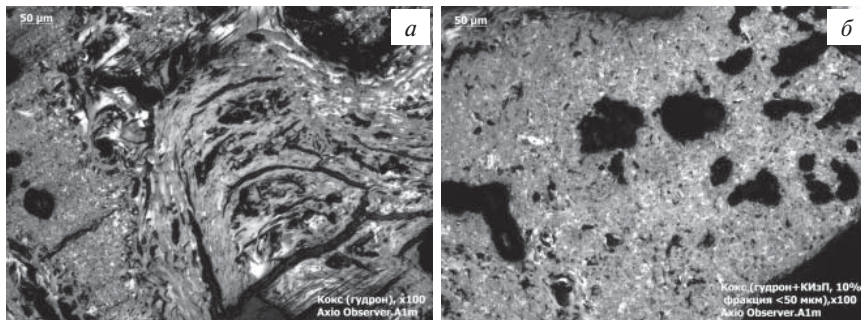
А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина

*Государственный научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита
(ФГУП «НИИграфит»)
petravic1104@yandex.ru*

Возможность получения нефтяных коксов с заданными свойствами в зависимости от области применения неразрывно связана со знанием механизмов коксообразования, изменяя которые можно влиять на свойства получаемого кокса. Общего механизма, который бы описывал все известные экспериментальные данные в этой области, до сих пор не существует. Ежегодно в отечественной и зарубежной литературе публикуются результаты теоретических и экспериментальных исследований кинетики образования кокса, что свидетельствует о накопленных экспериментальных данных и наличии явлений, не нашедших ранее надежной и убедительной трактовки.

В данной работе исследовалось влияние высокодисперсных углеродных добавок в сырье коксования на структуру и свойства образующихся коксов.

В качестве сырья использовано малосернистый прямогонный гудрон с Волгоградского НПЗ. При его коксовании образуется рядовой кокс со средним баллом микроструктуры 4,1 и действи-



Структура коксов из: а — рядового гудрона; б — модифицированного гудрона

тельной плотностью $d_{\text{н}} = 2,12 \text{ г/см}^3$. Исходный гудрон модифицировали добавками высокодисперсных (менее 50 мкм) и грубодисперсных (100–315 мкм) фракций коксов различной природы. Количество добавки варьировали в пределах 5–10% мас.

Введение добавок в сырье коксования позволяет увеличить содержание изотропной составляющей в получаемом коксе (структурная составляющая с оценкой микроструктуры 2 балла) в 2,8–3,7 раза. Кокс, полученный из модифицированного гудрона, обладает изотропной структурой (рисунок, а, б), имеет действительную плотность до $2,06 \text{ г/см}^3$, средний балл микроструктуры 2,4.

Как известно, образование кокса в процессе термолитза нефтяных остатков происходит через ступенчатое структурирование, в результате которого происходит фазовый переход жидкого сырья в твердую фазу кокса. Изучение фазовых переходов прежде всего сводится к проблеме определения природы сил, ответственных за структурирование. Попытки найти его причины так или иначе связаны со структурами, объединенными под названием асфальтены. Это обусловлено тем, что коксообразование начинается только при достижении определенной концентрации асфальтенов, при которой происходит образование их ассоциатов.

Фундаментальные исследования, проведенные Ф. Г. Унгером методом ЭПР, позволили установить, что понятия парамагнетизм и асфальтены неразделимы, а основополагающую роль в образовании асфальтеновых комплексов играют спин-спиновые взаимодействия свободных радикалов.

В процессе термолитза нефтяных остатков происходит образование и увеличение концентрации асфальтенов (или по-

другому — стабильных свободных радикалов) до определенного значения, когда происходит образование ассоциатов за счет спин-спинового взаимодействия по механизму молекулярной кристаллизации.

Критический радиус ассоциата можно определить по известной формуле:

$$R_{\text{кр}} = \Delta H \omega / 3a^2 RT \ln(C_1/C_0), \quad (1)$$

где ΔH — энтальпия; ω — удельный объем фазы в расчете на одну молекулу; a — расстояние между молекулами; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; C_1 — критическая концентрация; C_0 — бифуркационная концентрация асфальтенов, связанная с удерживающей способностью среды.

С учетом того, что $C_1 < C_0$, уменьшение критической концентрации C_1 приводит к уменьшению критического радиуса ассоциатов и увеличению их количества, что в конечном итоге приводит к образованию более изотропной структуры, характеризующейся небольшими размерами структурных элементов. Таким образом, изменяя дисперсную фазу, можно регулировать размеры и количество образующихся асфальтеновых ассоциатов и, соответственно, регулировать структуру и свойства образующегося кокса.

Введение твердых углеродсодержащих добавок в коксующуюся систему приводит к уменьшению радиуса образующихся ассоциатов асфальтенов, что связано с внесением в систему дополнительной поверхности и образованию зародышей ассоциатов асфальтенов по гетерогенному механизму. Следовательно, с повышением дисперсности добавки эффект от ее введения должен возрастать. Этот вывод подтверждается данными, полученными в ходе настоящей работы.

Наибольшая удельная поверхность наблюдается у добавки тонкодисперсного кокса марки КНПС, наименьшая — у фенольного кокса.

Необходимость отдельного рассмотрения влияния добавок прокаленных и непрокаленных коксов связана, по нашему мнению, с разными электронными свойствами, в частности с природой парамагнитных центров коксов.

Таким образом, в ходе работы установлено, что основными факторами, определяющими влияние добавления кокса на процесс формирования коксовой структуры из гудрона, являются дисперсность добавки и ее парамагнитные свойства.

НАПОЛНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПИРОЛИЗОМ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, МАТРИЦ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

*Е. А. Данилов, Ю. В. Гаврилов, Н. Ю. Бейлина
ФГУП «НИИГрафит»,
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева
danilovegor1@gmail.com*

Применение наноматериалов в качестве основного компонента наполнителя в композициях по аналогии с техническим углеродом долгое время не рассматривалось в качестве промышленной технологии, и разработки в этом направлении не велись. Ситуация изменяется по мере непрерывного снижения стоимости многослойных углеродных нанотрубок, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы. При достижении удельной стоимости нанотрубок лишь на порядок большей, чем свойственная техническому углероду, целесообразным может оказаться применение их в качестве основного компонента наполнителя, способного придать композиции ряд ценных свойств (пониженное удельное электрическое сопротивление, повышенный коэффициент теплопроводности, анизотропии, прочности на сжатие, растяжение и изгиб).

В настоящей работе описана методика изготовления углеродного материала на основе получаемых на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон. В качестве типичных связующих, образующих матрицу углеродных материалов, использовали фенол-оформальдегидные смолы, каменноугольные и нефтяные пеки.

Углеродный нановолокнистый наполнитель (в основном, многослойные углеродные нанотрубки, далее — МУНТ) получен химическим осаждением из газовой фазы. В качестве источника углерода использовались метан и пропан-бутановая смесь, являющуюся продуктом пиролиза нефтей и переработки попутных нефтяных газов. Синтез МУНТ проводили на Fe—Co катализаторе (носитель — γ -оксид алюминия) при размере частиц

100—300 мкм (93,7% мас.) в трубчатых кварцевых реакторах различного диаметра при температуре 600°C для пропан-бутановой смеси и 690–710°C при использовании метана. Выход целевого продукта (смесь МУНТ и углеродных нановолокон — УНВ), составляет 30—33 г/г катализатора в час, зольность 2,9—3,2% мас. Продукт более высокого качества, в основном представляющий собой войлочные сростки МУНТ диаметром 10—40 нм и длиной до 20 мкм, получали при использовании в качестве прекурсора метана и смеси пропан-бутана и водорода. Исследовано распределение частиц по диаметрам. В соответствии с данными ультразвукового рассева и электронно-микроскопического исследования, средний размер агрегатов составляет 20—30 мкм. Именно этот продукт без дальнейшей переработки использовали в качестве наполнителя для композита.

В качестве связующего были испытаны: новолачная и резольная фенол-формальдегидные смолы (ФФС), среднетемпературный каменноугольный пек (с температурой размягчения 68,2°C) с авода «Губахинский кокс», а также пиролизный нефтяной пек (с температурой размягчения 170°C) с Новоуфимского НПЗ.

Для приготовления композита компоненты в заданном соотношении совместно измельчали до размера частиц 250—300 мкм (>95%), затем смесь перемешивали при кипячении в растворителе (для пеков — в толуоле, для ФФС — в ацетоне) в течение 60 мин. Растворитель упаривали при давлении 10—20 мм рт. ст. на ротаторном испарителе, после чего проводили сушку полученного пресс-порошка под вакуумом при температуре, на 30 градусов превышающей температуру кипения растворителя. В случае использования в качестве матрицы новолачной ФФС проводилось частичное отверждение при температуре 150°C в течение 60 мин.

После окончания термообработки при 150°C пресс-порошков, кристаллизующихся в виде ламеллярных частиц линейного размера 1—2 мм, их измельчали до размера куска 150—300 мкм (>93% мас.) и затем формовали в матрицу диаметром 20 мм при комнатной температуре. Также проводили исследование по горячему формованию образцов при температуре 150°C, что привело к резкому снижению величин упругого последействия (от 2—4% до 0,1—0,2%).

В дальнейшем для всех композиций проводилась карбонизация при температуре 800 и 1000°C (скорость нагревания

Наименование	$\sigma_{сж}$, МПа	УЭС, мкОм·м	λ , Вт/м·К
Прессованные образцы	1,3–1,4	310–630	—
Горячее прессование на основе ФФС	56,7	315–570	—
Обоженные образцы на основе нефтяного пека	10,2–16,9	40–64	14–23
Обоженные образцы на основе ФФС	7,4	38–45	18
Графитированные образцы на основе каменноугольного пека	—	3–5,5	≤45

2 град./мин, время выдержки при конечной температуре 120 мин). Результаты опытов показали, что композиты на основе нефтяного пека отличаются наибольшим выходом коксового остатка.

При карбонизации формованных заготовок при температурах 800 и 1000°C были получены образцы композита с результирующей усадкой порядка 0–2%, кажущейся плотностью 0,5–1 г/см³. При использовании в составе пресс-порошка 48–52% мас. связующего кажущаяся плотность карбонизованного материала составляет 0,85–0,96 г/см³ при величине открытой пористости 56–59% об., истинной плотности (по спирту) 1,846±0,23 (800°C) и 1,982±0,31 (1000°C) г/см³. Основные технические характеристики полученных материалов приведены в таблице.

В работе получены высокопористые образцы карбонизованных композиций на основе МУНТ и связующих различной природы. Установлен ряд закономерностей влияния природы и содержания связующего на свойства (плотность, усадку при карбонизации, удельное электросопротивление (УЭС), коэффициент теплопроводности, пористость) конечного материала. Показано, что МУНТ, получаемые из углеводородных газов, в том числе в том случае, когда целевым продуктом процесса является водород, могут использоваться в качестве тонкодисперсного наполнителя карбонизованных композиций, в частности, на основе нефтяного пека. Композиции отличаются низким УЭС, что делает перспективным их применение при получении токопроводящих композитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ НА АНАЛИЗАТОРЕ ELEMENTAR

*В. К. Стрелкова, О. Ф. Глаголева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
strelkova-valentina@yandex.ru*

Данное исследование проводилось инструментальным методом на анализаторе Elementar Analysensysteme vario MICRO, позволяющем с высокой точностью определять элементный состав (в частности, содержание углерода, водорода, азота, серы).

В качестве объектов исследования использовались:

- жидкие продукты нефтепереработки (западно-сибирская нефть и полученный из нее гудрон);
- эталонные образцы сырых и прокаленных коксов, полученных из сырья различного происхождения — нефтяного, сланцевого, каменноугольного по разной технологии (периодическое и замедленное коксование).

Для сопоставления с нефтяными системами анализировали также образец каменного угля.

В ходе эксперимента было отмечено, что по мере концентрирования нефтяного остатка, богатого смолами и асфальтенами (т. е. коксогенными компонентами), содержание углерода и серы повышается от нефти к гудрону и далее к коксу.

При прокаливании содержание углерода в коксе увеличивается по сравнению с исходным сырьем, удаляются влага и летучие вещества, разлагаются соединения серы — при этом уменьшается содержание серы (образцы пекового и игольчатых коксов). Возрастает и отношение углерод : водород. Одновременно упорядочивается структура кокса.

Самым высоким содержанием углерода среди непрокаленных образцов (уступая только игольчатому коксу) характеризуется малосернистый нефтяной пиролизный кокс марки КНПС (специального назначения) псевдоизотропной микроструктуры. Нефтяной кокс анизотропной структуры — сырье для производства электродов высших сортов — характеризуется очень высоким содержанием углерода (98,5% мас.) и низким содержанием серы, которое обусловлено низким содержанием серы в сырье.

Преимуществом данного инструментального метода измерения является не только его высокая точность, но и возможность анализа как сухих образцов, так и жидких сред. Это позволяет устанавливать связь между качеством исходного сырья (в частности, содержанием серы) и полученных. Проблема снижения содержания серы и других гетероатомов в продуктах переработки нефтяного сырья является весьма актуальной. Данный метод позволяет оперативно контролировать связь этого показателя для сырья и продуктах его переработки, а также устанавливать степень концентрирования углерода, что особенно важно для процессов переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*К. Серышев, В. А. Тюменев, О. Ф. Глаголева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ofprof@mail.ru*

Традиционным сырьем установок замедленного коксования является гудрон. При этом в большинстве случаев из-за его неудовлетворительных свойств, прежде всего высокого содержания серы, азота и соединений металлов, получается кокс плохого качества. Между тем, российские НПЗ располагают широким ассортиментом других типов нефтяных остатков (тяжелый газойль каталитического крекинга, экстракты селективной очистки масел, тяжелая смола пиролиза и др.), которые зачастую используются в основном как разбавители котельного топлива.

Введение этих компонентов в сырье коксования позволит, с одной стороны, улучшить его реологические свойства (прокачиваемость), а также однородность (стабильность), улучшить качество получаемого кокса и увеличить выход светлых нефтепродуктов, обладающих повышенной добавленной стоимостью, с другой стороны — организовать их более рациональное применение добавляемых компонентов и расширить ресурсы ценного сырья процесса коксования.

В связи с этим актуальным является изучение коксования смесей остатков и тяжелых дистиллятов различного происхождения

с использованием основных положений теории нефтяных дисперсных систем.

В данной работе на лабораторной установке была проведена серия опытов коксования смесей основного сырья (гудрона) с различными добавками деструктивного происхождения и отходами масляного производства в различных соотношениях при различных термобарических условиях. Изучали реологические свойства исходного сырья и микроструктура полученного кокса, косвенно оцениваемая по показателю удельного электросопротивления. В ходе экспериментов фиксировали температуру начала коксования (падения первой капли), температуру начала выделения газа (видимое активное выделение), температуру активной стадии процесса, температуру окончания коксования (по окончании выделения газа и начала прокалки). Снимали температурные кривые процесса, определяли материальный баланс.

Максимальный выход кокса наблюдался при коксовании смеси гудрона с тяжелой смолой пиролиза (5%), а наилучшее качество кокса — с экстрактами селективной очистки масел (15%). Увеличение давления благоприятно влияло на выход и электрические свойства кокса, однако, его повышение более 0,3 МПа неэффективно. На основании полученного практического материала был сделан ряд выводов и рекомендаций по проведению процесса и целесообразности использования добавок в различных аспектах (реологические свойства сырья, выход кокса, его качество, выход дистиллятных продуктов). Отмечалось неаддитивное изменение свойств смесей остатков, что свидетельствует о закономерностях, присущих нефтяным дисперсным системам и сложности протекающих в них межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, можно говорить о том, что для обеспечения наилучшего режима проведения и результатов процесса необходим подбор оптимальных соотношений компонентов сырья.

Из всех исследованных возможных компонентов сырья коксования лишь деасфальтизат был признан не подходящим из-за ухудшения электрических свойств и микроструктуры кокса. Остальные добавки могут быть охарактеризованы как благоприятные для получения кокса улучшенного качества.

В ходе процесса фиксировалась температура активной стадии коксования, в результате чего можно прогнозировать оптимальную проектную температуру, т. е. имеется возможность более чет-

ко подбирать параметры процесса для получения различных целевых продуктов заданного качества.

Таким образом, показано, что результаты коксования смесей нефтяных остатков зависят прежде всего от структурно-группового и фракционного состава, а также от взаимного влияния компонентов и их склонности к зарождению и развитию новой фазы как основы коксообразования и формирования определенной структуры кокса, которая может регулироваться соотношением исходных компонентов сырья.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОБРАЗЦОВ НЕФТЯНОГО КОКСА РАЗНОГО РАЗМЕРА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

*А. О. Харцхаев, О. Ф. Глаголева, Ю. Л. Шишкин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ofprof@mail.ru*

Производство анодов для выплавки алюминия — одна из важнейших областей квалифицированного применения нефтяного кокса. Поэтому одним из основных свойств нефтяного кокса является его электропроводность. Последняя зависит от того, насколько упорядочена структура кокса, которая определяется как качеством сырья, так и технологическим режимом работы реактора установки замедленного коксования. Технология замедленного коксования не позволяет получить однородный по свойствам кокс как по высоте, так и по диаметру коксового массива. Верхний слой кокса (1,5–2 м) из-за малой продолжительности нахождения в реакторе и вспучивания коксующейся массы за счет усиленного газообразования характеризуется повышенным выходом летучих, наименьшей механической прочностью и измельчается при гидравлической выгрузке в наибольшей степени. Коксовая мелочь (частицы размером менее 8 мм) характеризуется повышенной зольностью и высоким содержанием серы по сравнению с крупнокусковым коксом (более 25 мм). Таким образом, свойства кокса меняются в зависимости от того, на каком уровне реактора он образовался. Размер куска, как уже было отмечено,

косвенно может указывать на местоположение образования кокса в реакторе.

В связи с неполной проработкой проблемы фракционного состава коксов, из которых изготавливается сырье (шихта) для производства анодов, было решено провести исследование изменения электропроводности кусков разных размеров в зависимости от степени их температурной обработки.

В настоящем докладе приведены результаты исследования изменения электропроводности коксов разных размеров с их термообработкой (сушкой и прокалкой).

Объектами исследования являлись образцы малосернистого кокса Ангарского НПЗ (содержание серы 1,5%) — образец АК и сернистого кокса Новокуйбышевского НПЗ (содержание серы 4,2%) — образец НК. Электропроводность для обоих образцов измеряли для кусков размером больше 25 мм и меньше 25 мм. Таблетку для измерения изготавливали из предварительно полученного истиранием порошка кокса.

Опыт показал, что электропроводность образцов кокса АК выше, чем аналогичных образцов НК. Этот результат можно объяснить нарушением структуры включениями серы у более сернистого кокса НК. Электропроводность всех образцов после их выдержки в сушильном шкафу в течение 1 ч увеличилась в среднем в 1,4–1,6 раза. Прокаливание в лабораторных условиях (10 мин при 800°C) дало увеличение электропроводности в среднем в 3 раза. Это свидетельствует о важной роли стадии прокаливания в упорядочении структуры в общей цепочке получения товарного кокса.

Необходимо также отметить, что и для АК, и для НК электропроводность образцов размером > 25 мм превышает электропроводность образцов из мелких кусков (< 25 мм), что подтверждает имеющиеся сведения о различии в строении и свойствах коксов, образовавшихся на разных уровнях коксового слоя в реакторе.

Таким образом, опытным путем показано, что существенное влияние на качество анодной продукции должен оказывать не только вид, сорт кокса и степень его термообработки, но также и нюансы его формирования в реакторе. Полученные в ходе экспериментов результаты можно использовать в дальнейших исследованиях по предварительной подготовке кокса к прокаливанию и подбору шихты оптимального состава для приготовления анодной массы.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СМЕСЕЙ СЕРНИСТЫХ И МАЛОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ

*А. О. Харцхаев, О. Ф. Глаголева, Ю. Л. Шишкин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
ofprof@mail.ru*

Как известно, самая важная область применения нефтяного кокса — цветная и черная металлургия, где он используется как основа для получения токопроводящей продукции — анодов и анодной массы, необходимых в производстве алюминия, и электродов, используемых при выплавке стали. Эти коксы должны обладать хорошей электропроводностью. В настоящее время потребность в таком коксе остается высокой. Принимая во внимание тот факт, что свойства нефтяных систем при смешении меняются неаддитивно, в целях решения проблемы дефицита качественного кокса было решено исследовать смеси малосернистого и сернистого коксов на предмет зависимости их электропроводящих свойств от состава смеси.

В настоящем докладе приведены результаты исследований изменения электропроводности смесей с различным содержанием сернистого и малосернистого коксов. Объектами исследования являлись образцы малосернистого кокса Ангарского НПЗ (содержание серы 1,5%) и сернистого кокса Новокуйбышевского НПЗ (содержание серы 4,2%). Смеси получали путем измельчения образцов до размера в 50 меш и смешения получившихся порошков. Таким образом, смесь состояла из одинаковых по размеру частиц. Было решено составлять смеси в следующих отношениях: 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 и 50:50 соответственно малосернистого и сернистого коксов.

Получены зависимости изменения электропроводности коксовой смеси от указанных отношений. Из них видно, что при термообработке нефтяного кокса его электропроводность значительно увеличивается, что объясняется большей упорядоченностью структуры коксов, обработанных при высокой температуре. Как и предполагалось, фактически измеренные величины электропроводности отличаются от рассчитанных по правилу аддитивности. При этом для смесей с содержанием малосернистого кокса 10, 20 и 30% фактический показатель больше, чем рассчитанный. Также стоит отметить, что электропровод-

ность всех смесей с содержанием малосернистого кокса 20–30% превосходит электропроводность «чистых» образцов. Это подтверждает предположение о рентабельности смешения малосернистого кокса с сернистым в целях экономии первого при получении сырья анодной продукции. Повышение электропроводности этих смесей предположительно можно объяснить возникновением новых структур при взаимодействии активных центров порошкообразных коксов разного вида.

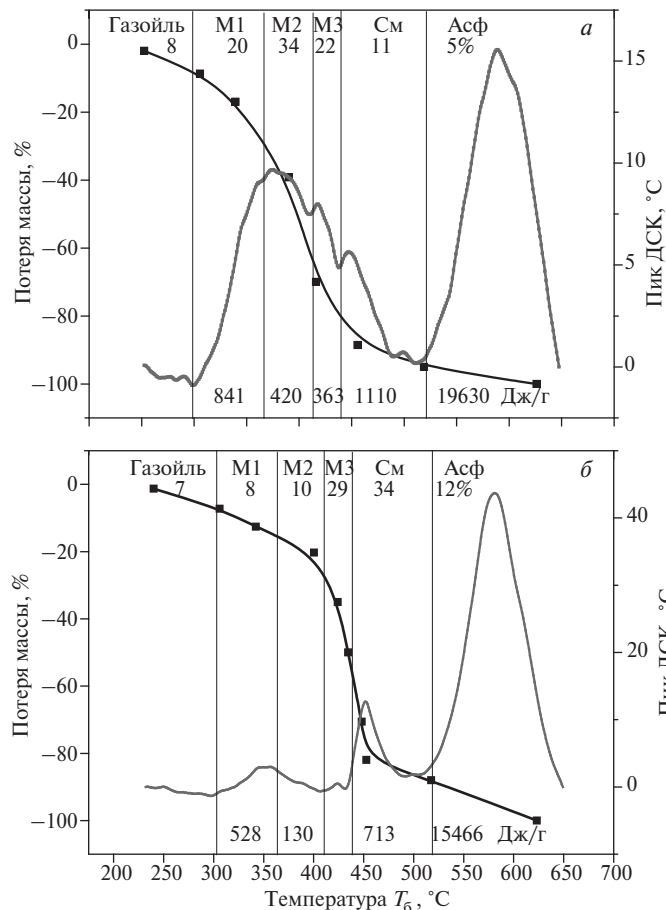
Таким образом, опытным путем показано, что смешение малосернистых и сернистых коксов необходимо использовать в исследованиях состава смеси — сырья для получения анодной продукции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА АМБАРНЫХ НЕФТЕШЛАМОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

*Ю. Л. Шишкин, А. В. Назаров, Ю. Н. Киташов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
yu.l.shishkin@mail.ru*

От компонентного (химического, группового) состава тяжелых нефтяных остатков (ТНО) зависит направление их дальнейшей переработки и использования. Поэтому актуальной является задача разработки экспрессных и точных методов такого анализа ТНО. Большими возможностями в этом плане обладает метод дифференциальной сканирующей калориметрии в сочетании с термогравиметрией (метод ТГ-ДСК). Ниже приведены результаты сравнительного анализа двух амбарных нефтешламов Б1 и Б2 (рисунок).

На рисунке, а, представлена кривая ДСК, состоящая из двух пиков, первый из которых отвечает окислению парафинонафтовой (масляной), а второй — смолоасфальтеновой частей шлама. На эту кривую наложена кривая потери массы. В верхнем поле рисунка приведены условные обозначения компонентов: М1, М2 и М3 — легкие, средние и тяжелые масляные фракции,



Кривые ТГ-ДСК шламов Б1 (а) и Б2 (б), обезвоженных нагревом до 170°C

См — смолы, Асф — асфальтены, а также их процентные содержания.

Интервалы окисления компонентов: 300–360 (М1), 360–400 (М2), 400–430 (М3), 430–510 (См), асфальтена 510–620°C (Асф). Задаваясь интервалами окисления компонентов, по кривой ТГ можно рассчитать их процентные содержания, а по кривой ДСК — удельные теплоты окисления (приведены в нижнем поле рисунка). По данным ТГ-ДСК, шлам Б1 содержит 8% тяжелого дистиллята (газойля), 20% легких, 34% средних и 22% тяжелых масляных фракций, 11% смол, 5% асфальтенов. Значительное содержание масла делает шлам текучим, понижая его вязкость.

Низкие удельные теплоты окисления масла указывают на его низкую парафинистость. Интересно отметить снижение парафинистости масла при переходе от легких к тяжелым фракциям: 841, 420, 363 Дж/г для фракций масла соответственно М1, М2 и М3 (см. рисунок, а).

По данным кривых ТГ-ДСК, в шламе Б2 содержится 8, 10 и 29% масляных фракций соответственно М1, М2 и М3, что в сумме значительно меньше, чем в шламе Б1. Напротив, смол и асфальтенов шлам Б2 содержит заметно больше.

Таким образом, метод ТГ-ДСК позволяет выявить тонкие различия различных ТНО и оценить их качественные характеристики.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАДИИ ПРОКАЛИВАНИЯ КОКСА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Р. С. Ковальчук, О. Ф. Глаголева
ОАО «НК ЛУКОЙЛ»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
heroic@mail.ru

Нефтяной кокс является важным продуктом нефтепереработки, востребованным в различных отраслях промышленности.

Стадия прокаливания — завершающий этап производства коксов необходимый для их квалифицированного использования прежде всего в металлургической промышленности, а также в производстве конструкционных графитовых изделий, в атомной технике и др. Особенно эта стадия важна для коксов замедленного коксования, для которых из-за специфики технологии характерны неоднородность основных показателей, содержание большого количества влаги и летучих веществ. Прокаливание улучшает качество кокса и значительно повышает его товарную стоимость.

Общий объем произведенного в 2010 г. в России сырого кокса составил менее 2 млн т, а прокаленного — всего 217 тыс. т. Этого крайне недостаточно, и значительное количество кокса приходится импортировать.

Основное количество выпускаемого в стране прокаленного кокса (до 80%) расходуется на выплавку алюминия. Это рядовые

кокс для производства анодов и анодной массы, которые используются в электролизерах и участвуют в реакции получения алюминия из глинозема.

Существуют различные способы прокалики кокса в печах разной конструкции, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. С учетом лучших технико-экономических показателей (в том числе возможности выработки водяного пара) в мире и в нашей стране предпочтение отдается технологии прокаливания кокса в барабанных печах, в которых одновременно с прокаликой производится значительное количество водяного пара.

Совершенствование стадии прокаливания состоит в предварительной подготовке сырья — сырого кокса с установки замедленного коксования. По нашим данным, оптимизация гранулометрического состава сырого кокса, а также его предварительная сушка значительно повышают выход прокаленного кокса. На основании результатов исследования коксов, отобранных с установок замедленного коксования, были выданы рекомендации применительно к прокалочному комплексу Волгоградского НПЗ, а также другим промышленным установкам прокаливания:

— предварительный рассев кокса с удалением из сырья прокалики пылевидных частиц, практически полностью выгорающих при прокалике;

— включение в схему коксового производства промежуточной стадии сушки кокса для удаления влаги (при 110–120°C за счет тепла дымовых газов прокалики), что позволит существенно снизить линейную скорость движения паров в прокалочной печи и, соответственно, уменьшить унос кокса.

При соответствующем выборе конструкции сушилки возможно совмещение процесса сушки с отделением пылевых фракций.

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительное слово ректора Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина	3
--	---

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	5
---	---

<i>В. М. Капустин, Е. А. Чернышева</i> Нефтяные дисперсные системы — инновационный ресурс переработки тяжелого нефтяного сырья	5
---	---

<i>Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева</i> Нефтяные дисперсные системы — наноструктурированные «мягкие» системы	10
--	----

<i>Н. М. Лихтерова</i> Дисперсное строение нефти и нефтепродуктов с позиции супрамолекулярной химии	12
--	----

<i>О. Ф. Глаголева</i> Нефтяные остатки как дисперсные системы. Варианты переработки остатков	13
--	----

<i>Т. Г. Гюльмисарян, М. А. Иваницкий, В. М. Капустин</i> Энергосбережение — резерв развития производства технического углерода	15
--	----

<i>А. П. Янгузова, Р. З. Сафиева</i> исследование поведения асфальтенов в модельных системах и нефтях на ранних стадиях агрегирования	17
--	----

<i>А. М. Данилов</i> Новые задачи в области разработки присадок к топливам	19
---	----

<i>Н. Д. Чернышева</i> методика анализа и рекомендации по формированию элементов национальной энергетической стратегии	21
---	----

2. ПОДГОТОВКА И ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	23
---	----

<i>А. В. Журавлев, Г. С. Федотова</i> Оптимизация работы установок ЭЛОУ в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»	23
--	----

<i>Е. В. Малзрыкова, Ф. М. Хуторянский, В. М. Капустин, Т. А. Антоненко</i> Разработка композиционного деэмульгатора «Геркулес 1603С»	25
<i>Х. Ф. Лыу, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, А. М. Безгина, А. Л. Черемискин</i> Исследование комплексного действия депрессорной присадки и ультразвукового излучения на температуру застывания различных типов нефтей.....	27
<i>А. В. Ставицкая, В. М. Филатов, Р. З. Сафиева</i> Определение содержания нефти в газоконденсате с помощью метода бик-спектроскопии	28
<i>О. П. Лыков, А. М. Спасенков, В. И. Лазарев</i> Борьба с вспениванием алканоламиновых растворов в процессах очистки газов от сероводорода и диоксида углерода	29
<i>Л. В. Пахместеров, Д. А. Аркатов, Г. В. Власова, Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова</i> Некоторые аспекты использования волновых воздействий для промысловой подготовки парафинистых нефтей	31
<i>С. И. Сайдахмедов</i> Переработка смеси тяжелых нефтей и газоконденсата оптимального состава	32
<i>С. И. Сайдахмедов, Э. Э. Сайдахмедов, И. М. Сайдахмедов</i> Перспективы использования горючих сланцев.....	35
<i>Н. О. Тютюгина, С. С. Анджаев, Ф. М. Хуторянский</i> Лабораторные исследования высокопарафинистых водонефтяных эмульсий Республики Калмыкия	37
<i>В. И. Бердников, Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров</i> Снижение потерь паров углеводородов на эстакадах налива нефтепродуктов с использованием абсорбционных установок типа барк	39
<i>Л. А. Магадова, Г. С. Хузина, М. С. Подзорова, О. В. Варенникова, Н. М. Журавлева, Б. А. Шишканов</i> Оптимизация подачи деэмульгатора на Якушкинском месторождении ОАО «Самаранефтегаз»	41

<i>Х. Ф. Лыу, Е. А. Чернышева, Ю. Л. Шишкин</i> Исследование низкотемпературных свойств смесей высокопарафинистых нефтей	43
<i>Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров, Г. С. Тесленко</i> Интенсификация работы очистных сооружений с применением волновых технологий.....	45
<i>Э. Р. Зверева</i> Утилизация отхода теплоэнергетики	47
3. ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА	49
<i>Д. С. Байбулатова, Р. А. Абдурагимов, В. М. Капустин</i> исследование влияния смесей различного состава на основе бутанола на антидетонационные свойства компонентов товарного бензина.....	49
<i>К. В. Бакланов, Е. В. Хаустова</i> Обоснование выбора оптимальных методов контроля показателей качества современных автомобильных бензинов, закладываемых на длительное хранение в условиях Росрезерва.....	52
<i>В. А. Любименко, И. Н. Гришина, И. М. Колесников, С. И. Колесников</i> Связь индукционного периода окисления бензина с концентрацией антиокислительной присадки	54
<i>А. Любименко, И. М. Колесников</i> Оптимизация физико-химических свойств бензиновых фракций для производства риформата с минимальным содержанием бензола	57
<i>В. А. Любименко, И. М. Колесников, С. И. Колесников</i> Распределение серы по узким бензиновым фракциям	59
<i>А. В. Журавлев, А. С. Фадеев, Е. А. Чернышева</i> Варианты производства фракции арктического дизельного топлива на примере установки АВТ-4 ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»	61
<i>М. В. Калинина, И. В. Капитонов</i> Способы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив.....	63

<i>А. П. Миляев, Р. Г. Радюков, А. С. Суслова, Л. Б. Кириллова, Н. А. Пивоварова</i> Способ получения топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками из парафинистого углеводородного сырья	65
<i>А. И. Сайдахмедов</i> Получение дизельных топлив с вовлечением компонентов растительного происхождения	66
<i>И. С. Чавдаров, Т. П. Клокова, Н. А. Ковальчук, Ю. А. Володин, И. Р. Облащикова</i> Влияние условий введения депрессорно- диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив	69
<i>Е. Б. Шевченко, М. Ю. Мручок, М. В. Струбицкий</i> Влияние содержания метилового эфира рапсового масла на низкотемпературные свойства дизельного топлива	71
4. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	74
<i>Е. А. Чернышева, А. В. Зуйков, А. В. Тимошкина</i> Оптимизация состава композиционного сырья установки гидроочистки дизельного топлива	74
<i>Е. А. Чернышева, И. А. Козлов, А. И. Груданова</i> Высокопористые ячеистые катализаторы на основе палладия для процессов гидрооблагораживания вторичных дистиллятов	76
<i>В. Ф. Казамбаев, Ю. В. Тишаев, Е. А. Чернышева, Х. М. Кадиев, Э. Магомадов</i> Исследование влияния добавки поверхностно- активных веществ на дисперсность сырьевой эмульсии при проведении процесса гидроконверсии мазута Астраханского газоконденсатного месторождения	78
<i>А. В. Зуйков, Е. А. Чернышева, А. А. Синицина, Е. С. Рехлецкая</i> Облагораживание вторичных дистиллятов путем селективного гидрообессеривания	80

5. МАСЛА, СМАЗКИ, ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ	82
<i>С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов, В. А. Винокуров, Ю. Н. Киташов, О. М. Чеховская</i> Ресурсосберегающая кавитационная технология производства моторных масел	82
<i>Л. Станьковски, В. А. Дорогочинская, Б. П. Тонконогов</i> Коллоидно-химические процессы при переработке отработанных смазочных масел	84
<i>Л. Станьковски, А. А. Молоканов, В. А. Дорогочинская, А. В. Ставицкая</i> Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процесса коагуляции при подготовке отработанных смазочных масел к регенерации	86
<i>В. Г. Спиркин, И. Р. Татур, Е. Н. Попов, М. А. Силин</i> Результаты опытно-промышленных испытаний турбинного масла Тп-32Р	88
<i>М. Е. Цаплина, А. В. Филиппов</i> Регулирование дисперсной структуры масел- пластификаторов, используемых в шинной промышленности	90
<i>М. Е. Цаплина, Г. А. Хоштария</i> Глубокая переработка отходов маслблока. Исследование возможности получения церезина на маслблоке ООО «ЛУКОЙЛ— Волгограднефтепереработка»	91
<i>Е. М. Лукьянченко, В. А. Дорогочинская, П. Д. Санжеев, С. С. Ананьев</i> Определение содержания элементов в отработанных смазочных материалах методом рентгенофлуоресцентного анализа	93
6. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	95
<i>И. М. Колесников</i> Кооперативный катализ в газонефтепереработке	95

<i>С. И. Колесников, Б. В. Винокуров, М. Ю. Кильянов, О. М. Чеховская</i> Органометаллосилоксаны — эффективные модификаторы катализаторов крекинга углеводородов	96
<i>Т. В. Ривкина, М. А. Ривкин, П. В. Клименко, А. Ю. Фисенко</i> Совершенствование метода нагревания сырья в термокаталитических процессах с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов	97
<i>А. В. Тростина, В. М. Капустин</i> Выбор оптимального варианта равновесного катализатора каталитического крекинга.....	99
<i>И. С. Максимов, М. И. Левинбук, С. Е. Кузнецов</i> Промышленный опыт эксплуатации установки каталитического крекинга в ОАО «Московский НПЗ» при уменьшении содержания Re_2O_3 в катализаторах и одновременном увеличении загрузки реактора сырьем	101
<i>А. Н. Головин, Ф. М. Хуторянский, В. М. Капустин, М. М. Аббасов</i> Динамика процесса коксообразования на установках печного висбрекинга и с сокинг-камерой	102
<i>Н. Н. Петрухина, Б. П. Туманян</i> Термические превращения нефтяного сырья в присутствии инициаторов крекинга и ингибиторов коксообразования	104
7. ПРОИЗВОДСТВО ПРИСАДОК И СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ	107
<i>А. С. Иванкова, Е. А. Чернышева, Е. С. Рехлецкая, В. Е. Терентьев, Н. М. Абдулов, Т. И. Столонова</i> Действие депрессорно-реологических присадок на физико-химические свойства нефти восточно-перевального месторождения	107
<i>Т. П. Клокова, Ю. А. Володин, Н. А. Ковальчук, И. С. Чавдаров</i> Влияние депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив различного компонентного состава	109

<i>А. С. Недайборщ, М. В. Калинина</i> Взаимодействие с моторными маслами противоизносных присадок для современных дизельных топлив	111
<i>И. Р. Татур, С. Я. Иванов, Д. В. Шарафутдинова</i> Применение низкомолекулярных полимерных загустителей в защитных жидкостях баков-аккумуляторов горячего водоснабжения	112
<i>И. Р. Хайрудинов, Е. Г. Ахметзянов, И. С. Файзрахманов, В. М. Капустин</i> К вопросу о выборе активного вещества в присадках противоизносного действия для глубоко гидроочищенных дизельных топлив.....	114
<i>С. Т. Башкатова, Ю. Б. Егоркина, В. А. Винокуров</i> Межмолекулярные взаимодействия в топливной дисперсной системе и их вклад в механизм действия присадок в дизельных топливах	116
<i>И. Н. Гришина, В. А. Любименко, И. М. Колесников, В. А. Винокуров</i> Механизм действия депрессорно-диспергирующих присадок к дизельным топливам.....	118
<i>М. А. Силин, Л. В. Иванова, Е. А. Буров</i> Разработка моющих присадок к моторным топливам повышенной термической стабильности	121
<i>М. Э. Гончаренко, Ю. Н. Киташов, А. В. Назаров</i> Термостойкий антикоррозионный состав для нефтегазового оборудования	122
<i>И. Р. Татур, М. Б. Бергельсон</i> Высокотемпературные пасты для тяжело нагруженных узлов трения и предотвращения термоокислительного схватывания резьбовых деталей	123
<i>В. М. Капустин, Д. Ю. Махин</i> Использование восковых эмульсий для улучшения гидрофобных свойств бетонных материалов.....	124

8. ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ.....	127
<i>С. В. Дезорцев, М. Ю. Доломатов, А. А. Николаева, И. Е. Нигматуллина</i> Фазовые переходы второго рода в системе гудрон — каучук	127
<i>С. В. Дезорцев, М. Ю. Доломатов, Д. В. Ивушкина, И. Е. Нигматуллина</i> Фазовые переходы второго рода в системе гудрон — низкомолекулярный полиэтилен	129
<i>А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин</i> Изучение волокнообразующей способности асфальтита гудрона западносибирской нефти.....	131
<i>А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин</i> Получение нефтяных волокнообразующих пеков методом термополиконденсации асфальтита гудрона	133
<i>А. В. Неизвестная, М. В. Самсонов, В. В. Мальцев, С. Е. Кузнецов, А. А. Гуреев</i> Разработка рецептуры и технологии получения полимерно-битумных вяжущих на основе термопластов	134
<i>Е. В. Семенова, А. В. Лакомых, М. В. Самсонов, В. В. Мальцев, А. А. Гуреев</i> Разработка рецептуры и технологии производства резиносодержащих дорожных битумных материалов.....	136
<i>Н. Г. Евдокимова, Э. А. Ялиева</i> Получение дорожных битумов по схеме «окисление — компаундирование» с использованием вакуумного остатка установки висбрекинга в качестве модификатора сырья окисления	138
<i>Н. Г. Евдокимова, Э. А. Ялиева, А. А. Гуреев</i> Регулирование свойств сырья битумного производства с использованием вакуумного остатка установки висбрекинга	140
Е. Ю. Гусев, Н. А. Бобыкин, М. В. Самсонов, С. Е. Кузнецов, А. А. Гуреев модификация свойств дорожных битумных материалов элементарной серой	142

<i>И. М. Цороев, М. В. Юрин, А. А. Гуреев</i> Закономерности производства компаундированных дорожных битумов улучшенного качества	144
<i>М. В. Яковлева, Л. А. Томская, Р. З. Сафиева</i> Подходы к решению задач по переработке нефти Талаканского месторождения Западной Якутии	146
<i>П. В. Кугатов, Б. С. Жирнов</i> Использование нефтяного пека для получения новых пористых углеродных материалов.....	148
<i>И. В. Пискунов, О. Ф. Глаголева, Н. Ю. Белокоп, К. А. Иноземцев</i> Изучение влияния физико-химических свойств компонентов на характеристики многокомпонентных нефтяных дисперсных систем	149
<i>А. И. Груданова, Ю. В. Кожевникова, Е. А. Чернышева, Л. А. Смирнова, В. Ю. Асаула</i> Исследование влияния концентрации жидкого продукта пиролиза биомассы на физико-химические, эксплуатационные и структурно-механические свойства котельного топлива	151
<i>В. Ю. Асаула, Ю. В. Кожевникова, Е. А. Чернышева, Л. А. Смирнова, А. И. Груданова</i> Использование жидкого биопродукта пиролиза древесины в качестве компонента для приготовления товарного котельного топлива.....	153
<i>В. А. Дорогочинская, О. В. Романова, Б. П. Тонконогов</i> Исследование особенностей применения присадок — поглотителей сероводорода для улучшения экологических свойств мазута.....	155
<i>С. А. Гудкова, Ю. В. Кожевникова, Л. А. Смирнова, В. Р. Мифтахова</i> Исследование влияния концентрации донных отложений резервуаров на физико-химические и структурно-механические свойства котельного топлива	157
<i>С. В. Дезорцев, М. Ю. Доломатов</i> Компенсационный эффект вязкости в нефтеполимерных системах	159

Р. Р. Суюнов

Коксование как сложный физико-химический процесс.

Совершенствование работы аппаратов установки

замедленного коксования.....160

А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина

О механизме коксообразования в гудроне

в присутствии высокодисперсных углеродных добавок 163

Е. А. Данилов, Ю. В. Гаврилов, Н. Ю. Бейлина

Наполнение углеродными нанотрубками,

полученными пиролизом легкого углеводородного сырья,

матриц карбонизованных композитов.....166

В. К. Стрелкова, О. Ф. Глаголева

Определение элементного состава углеродсодержащих

веществ на анализаторе Elementar169

К. Серышев, В. А. Тюменев, О. Ф. Глаголева

Исследование процесса коксования сырья

различного происхождения 170

А. О. Харцхаев, О. Ф. Глаголева, Ю. Л. Шишкин

Электропроводность образцов нефтяного кокса

разного размера с различным содержанием серы 172

А. О. Харцхаев, О. Ф. Глаголева, Ю. Л. Шишкин

Электропроводность смесей сернистых

и малосернистых нефтяных коксов 174

Ю. Л. Шишкин, А. В. Назаров, Ю. Н. Киташов

Определение компонентного состава амбарных

нефтешламов методами сканирующей калориметрии

и термогравиметрии..... 175

Р. С. Ковальчук, О. Ф. Глаголева

Совершенствование стадии прокаливания кокса

замедленного коксования..... 177

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аббасов М. М., 102

Абдулов Н. М., 107

Абдурагимов Р. А., 49

Ананьев С. С., 93

Анджаев С. С., 37

Антоненко Т. А., 25

Аркатов Д. А., 31

Асаула В. Ю., 151, 153

Ахметзянов Е. Г., 114

Байбулатова Д. С., 49

Бакланов К. В., 52

Башкатова С. Т., 116

Безгина А. М., 27

Бейлина Н. Ю., 163, 166

Белоконь Н. Ю., 149

Бергельсон М. Б., 123

Бердников В. И., 39

Бобыкин Н. А., 142

Буров Е. А., 121

Варенникова О. В., 41

Винокуров Б. В., 96

Винокуров В. А., 82, 116, 118

Власова Г. В., 31

Володин Ю. А., 69, 109

Гаврилов Ю. В., 166

Гимаев Р. Н., 131, 133

Глаголева О. Ф., 13, 169, 149, 170,
172, 174, 177

Головин А. Н., 102

Гончаренко М. Э., 122

Гришина И. Н., 54, 118

Груданова А. И., 76, 151, 153

Гудкова С. А., 157

Гуреев А. А., 134, 136, 140, 142, 144

Гусев Е. Ю., 142

Гюльмисарян Т. Г., 15

Данилов А. М., 19

Данилов Е. А., 166

Дезорцев С. В., 127, 129, 159

Доломатов М. Ю., 127, 129, 159

Дорогочинская В. А., 84, 86, 93, 155

Евдокимова Н. Г., 138, 140

Егоркина Ю. Б., 116

Жирнов Б. С., 148

Журавлев А. В., 23, 61

Журавлева Н. М., 41

Зверева Э. Р., 47

Зуйков А. В., 74, 80

Иваницкий М. А., 15

Иванкова А. С., 107

Иванова Л. В., 121

Иванов С. Я., 112

Ивушкина Д. В., 129

Иноземцев К. А., 149

Кадиев Х. М., 78

Казамбаев В. Ф., 78

Калинина М. В., 63, 111

Капитонов И. В., 63

Капустин В. М., 5, 15, 25, 52, 99,
102, 114, 124

Кильянов М. Ю., 82, 96

Кириллова Л. Б., 31, 65

Киташов Ю. Н., 39, 45, 82, 122,
175

Клименко П. В., 97

Клокова Т. П., 69, 109

Ковальчук Н. А., 69, 109

Ковальчук Р. С., 177

Кожевникова Ю. В., 27, 151, 153,
157

Козлов И. А., 76
 Колесников И. М., 54, 57, 59, 95, 118
 Колесников С. И., 54, 59, 82, 96
 Кугатов П. В., 148
 Кузнецов С. Е., 101, 134, 142

 Лазарев В. И., 29
 Лакомых А. В., 136
 Левинбук М. И., 101
 Лихтерова Н. М., 12
 Лукьянченко Е. М., 93
 Лыков О. П., 29
 Лыу Х. Ф., 27, 43
 Любименко В. А., 54, 57, 59, 118

 Магадова Л. А., 41
 Магомадов Э., 78
 Максимов И. С., 101
 Малзрыкова Е. В., 25
 Мальцев В. В., 134, 136
 Махин Д. Ю., 124
 Миляев А. П., 65
 Мифтахова В. Р., 157
 Молоканов А. А., 86
 Мручок М. Ю., 71
 Мухамедзянова А. А., 131, 133

 Назаров А. В., 39, 47, 122, 175
 Недайборщ А. С., 111
 Неизвестная А. В., 134
 Нигматуллина И. Е., 127, 129
 Николаева А. А., 127

 Облащикова И. Р. 69

 Пахместеров Л. В., 31
 Петров А. В., 163
 Петрухина Н. Н., 104
 Пивоварова Н. А., 31, 65
 Пискунов И. В., 149
 Подзорова М. С., 41
 Попов Е. Н., 88

 Радюков Р. Г., 65
 Рехлецкая Е. С., 80, 107
 Ривкина Т. В., 97
 Ривкин М. А., 97
 Романова О. В., 155

 Сайдахмедов А. И., 66
 Сайдахмедов И. М., 35
 Сайдахмедов С. И., 32, 35
 Сайдахмедов Э. Э., 35
 Самсонов М. В., 134, 136, 142
 Санжеев П. Д., 93
 Сафиева Р. З. 10, 17, 28, 146
 Семенова Е. В., 136
 Серышев К., 170
 Силин М. А., 88, 121
 Синицина А. А., 80
 Смирнова Л. А., 151, 153, 157
 Спасенков А. М., 29
 Спиркин В. Г., 88
 Ставицкая А. В., 28, 86
 Станьковски Л., 84, 86
 Столоногова Т. И., 107
 Стрелкова В. К., 169
 Струбицкий М. В. 71
 Сулова А. С., 65
 Суюнов Р. Р., 160
 Сюняев Р. З., 10

 Татур И. Р., 88, 112, 123
 Терентьев В. Е., 107
 Тесленко Г. С., 47
 Тимошкина А. В., 74
 Тишаев Ю. В., 78
 Томская Л. А., 146
 Тонконогов Б. П., 84, 155
 Тростина А. В., 99
 Туманян Б. П., 104
 Тюменев В. А., 170
 Тютюгина Н. О., 37

 Фадеев А. С., 61
 Файзрахманов И. С., 114

Федотова Г. С., 23
 Филатов В. М., 28
 Филиппов А. В., 90
 Фисенко А. Ю., 97

 Хайбуллин А. А., 131, 134
 Хайрудинов И. Р., 114
 Харцхаев А. О., 172, 174
 Хаустова Е. В., 54
 Хоштария Г. А., 91
 Хузина Г. С., 41
 Хуторянский Ф. М., 37, 102, 25

 Цаплина М. Е., 90, 91
 Цороев И. М., 144

 Чавдаров И. С., 69, 109

 Черемискин А. Л., 27
 Чернышева Е. А., 5, 27, 43, 61, 74, 76, 78, 80, 107, 151, 153
 Чернышева Н. Д., 21
 Чеховская О. М., 82, 96

 Шарафутдинова Д. В., 112
 Шевченко Е. Б., 71
 Шишканов Б. А., 41
 Шишкин Ю. Л., 43, 172, 174, 175

 Юрин М. В., 144

 Яковлева М. В., 146
 Ялиева Э. А., 138, 140
 Янгузова А. П., 17

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.
Материалы VI международной
научно-технической конференции

Оформление и верстка В. В. Земсков

Все права защищены. Никакая часть данного издания не может быть воспроизведена в любой форме или любыми средствами, электронными и механическими, включая фотографирование, ксерокопирование и иные средства копирования или сохранения информации, без письменного разрешения издательства.

Формат 60×90 ¹/₁₆.