

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№1⁽⁶⁰⁾ 2009

Главный редактор
Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ
К. С. БАСНИЕВ
А. И. ВЛАДИМИРОВ
А. И. ГРИЦЕНКО
А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ
О. Н. КУЛИШ
А. Л. ЛАПИДУС
Н. А. МАХУТОВ
И. И. МОИСЕЕВ
В. А. ХАВКИН

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Б. З. Соляр, Э. З. Аладышева, Р. Г. Галиев,
В. А. Хавкин

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ
ОСТАТОЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ 3

ЭКОЛОГИЯ

А. В. Исакова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОСТНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД 12

А. И. Андрюшин

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ВСПЛЫТИЯ
ПУЗЫРЕЙ ВОЗДУХА В РЕАЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ ФЛОТАТОРА 16

ИССЛЕДОВАНИЯ

Ф. А. Коробков, И. К. Хрущева, Г. Б. Низамутдинова,
А. Ю. Копылов, Т. И. Комлева, В. В. Пресняков,
А. Ф. Вильданов, А. М. Мазгаров

ОДНОСТАДИЙНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ОЧИСТКА
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ
ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ 18

В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров,
С. Г. Стрельцов

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА
В ПРОПИЛЕН НА МОЛИБДЕН-КЕРАМИЧЕСКОМ
МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 23

А. Р. Садриев, И. Р. Миргалиев, А. А. Гречухина,
Г. А. Морозов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ 28

Д. А. Гончаров, А. С. Гончаров, Т. Н. Шабалина

ГИДРОДЕАЗОТИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ..... 32

ТЕХНОЛОГИИ

С. В. Крашенников, С. В. Шурупов, В. В. Чупин,
О. Е. Филатова, Л. В. Моргун

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ
ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ.
СУЛЬФАТАЦИЯ Al_2O_3
В ОТСУТСТВИЕ КИСЛОРОДА 38

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

В. В. Зацепин

К ВОПРОСУ О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРИМЕНЕНИЯ
ТЕХНОЛОГИЙ ВОДОГАЗОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ
ВОДОГАЗОВОЙ СМЕСИ 43

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский,
А. Е. Скрыбина

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПРОБ НЕСТАБИЛЬНОГО
ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА 49

С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова,
С. А. Леонтьева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКЕНОВ
В БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВАХ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
НА КАТИОНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ..... 58

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА
ЗА 2008 ГОД..... 61

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: oilgas@gubkin.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

При перепечатке любых
материалов ссылка на журнал
«Технологии нефти и газа» обязательна

№1⁽⁶⁰⁾ 2009

Журнал зарегистрирован
в Министерстве РФ по делам печати,
телерадиовещания и средствам массовой
коммуникации

Свидетельство о регистрации
ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья

Б. З. Соляр, Э. З. Аладышева, Р. Г. Галиев, В. А. Хавкин
ОАО «ВНИИ НП»

На отечественных НПЗ процесс каталитического крекинга (КК) направлен на переработку дистиллятных видов сырья, главным образом вакуумных газойлей с невысоким концом кипения.

С целью углубления переработки в процессе крекинга в современной промышленности используют два направления:

- вовлечение в крекирование остаточных видов сырья;
- предварительное облагораживание остатков с последующим крекированием, т.е. комбинацию процессов.

К числу важнейших преимуществ КК остаточного сырья (первое направление) относится возможность его безостаточной переработки в дистиллятные продукты при сравнительно невысоких эксплуатационных затратах. Однако непосредственный крекинг остаточного сырья связан с некоторыми трудностями.

Из-за высокой коксуемости сырья и повышенного содержания металлов в сырье (в особенности никеля и ванадия) возрастают тепловая нагрузка на регенератор и степень дезактивации катализатора. Очевидно, что рентабельность и реализация процесса связаны в первую очередь именно с этими двумя проблемами. В РФ и странах СНГ до настоящего времени нет ни одной установки, перерабатывающей остаточное сырье, в то время как на 40% установок ККФ в США вовлекают остатки. При этом под остаточным сырьем понимают смеси вакуумного газойля с мазутом в соотношении, определяемом техническими возможностями установки и экономикой [1].

Последние достижения в области КК остаточного сырья позволяют подвергать непосредственному крекированию сырье с коксуемостью до 10% мас. и содержанием металлов до 30 мг/кг. Такое сырье перерабатывают либо на реконструированных, либо на специально спроектированных и построенных установках КК.

Таким образом непосредственное крекирование остаточного сырья позволяет вовлечь в переработку лишь ограниченные ресурсы остатков. С целью кардинального решения задачи углубления переработки нефти остаточное сырье, в частности мазуты, необходимо перерабатывать деструктивными процессами практически нацело. Эта задача решается только путем

комбинирования процессов с обязательной стадией предварительной подготовки или облагораживания остатков (второе направление). В общем виде схему такой переработки можно представить следующим образом: подготовка сырья — каталитический крекинг — переработка углеводородных газов.

Один из распространенных методов подготовки остатков — деасфальтизация растворителями. Деасфальтизат может быть использован непосредственно или после гидрообессеривания в качестве сырья КК или гидрокрекинга. Однако в процессе образуется значительное количество трудно утилизируемого асфальтизата. Гидрогенизационные процессы подготовки остатков дают высокий выход сырья для КК с низким содержанием металлов и коксуемостью. Однако для этого требуется высокое давление — 15–20 МПа, что ведет к значительным эксплуатационным затратам.

Особенности технологического и аппаратного оформления процесса каталитического крекинга остаточного сырья

Процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое (КК) является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти, в значительной мере определяя технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля. Основное назначение этого процесса — производство высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов — сырья для получения высокооктановых компонентов бензинов (алкилата и метилтретбутилового эфира), а также сырья для нефтехимических производств.

Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики — как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого).

В России доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки составляет всего 7% против 35% в США, 25% в Китае, 15% в странах ЕЭС [2, 3].

В настоящее время за рубежом эксплуатируется более 400 установок КК общей мощностью примерно 480 млн т/год [4]. Практически все эти установки были спроектированы и построены на основе лицензий ведущих западных компаний: ЮОП (184 уст.), Келлог — в настоящее время фирма называется КБР (99 уст.), Экксон (59 уст.), Тексако (15 уст.), Стоун энд Уэбстер (СЭУ) (10 уст.), АББ Луммус Глобал (АББ ЛГ), Шелл и Шеврон (по нескольким установкам).

В последнее время наибольшую активность в маркетинге услуг в области КК проявляют фирмы СЭУ, КБР, ЮОП, АББ ЛГ.

Ниже рассматриваются особенности технологии этих четырех фирм — лицензиаров процесса КК.

1. Процесс КК фирмы Стоун энд Уэбстер

Процесс КК фирмы СЭУ, разработанный в 80-е годы, быстро получил широкое распространение [6–8]. За короткий срок было построено 10 крупнотоннажных установок в различных странах мира. Основное предназначение технологии СЭУ — переработка нефтяных остатков с коксуемостью по Конрадсону до 10–12% мас. и содержанием тяжелых металлов до 30–40 ppm. В то же время ее можно успешно использовать для крекирования дистиллятного сырья.

Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока (РБ) установки КК фирмы СЭУ приведена на рис. 1.

Как видно, характерной чертой процесса является наличие двух регенераторов. При крекинге дистиллятного сырья может быть использован только один регенератор.

Одним из наиболее эффективных элементов технологии СЭУ является система ввода сырья в лифт-реактор. Система включает группу (как правило, шесть) радиальных высоконапорных форсунок, равномерно размещенных по периметру лифт-реактора. Форсунки рассчитаны на высокий перепад давления (6–11 атм) и высокую скорость истечения струи (90–110 м/с). Конструкция форсунки предусматривает ударное дробление струи. Расход водяного пара в зависимости от качества сырья изменяется от 2 до 5% мас. Система обеспечивает средний размер образующихся капель ~60 мкм.

На новых установках фирмы СЭУ лифт-реактор размещается внутри сепарационной камеры по ее оси. На конце лифт-реактора устанавливается запатентованный фирмой инерционный сепаратор, позволяющий быстро и эффективно отделять пары нефтепродуктов от отработанного катализатора. Эффективность

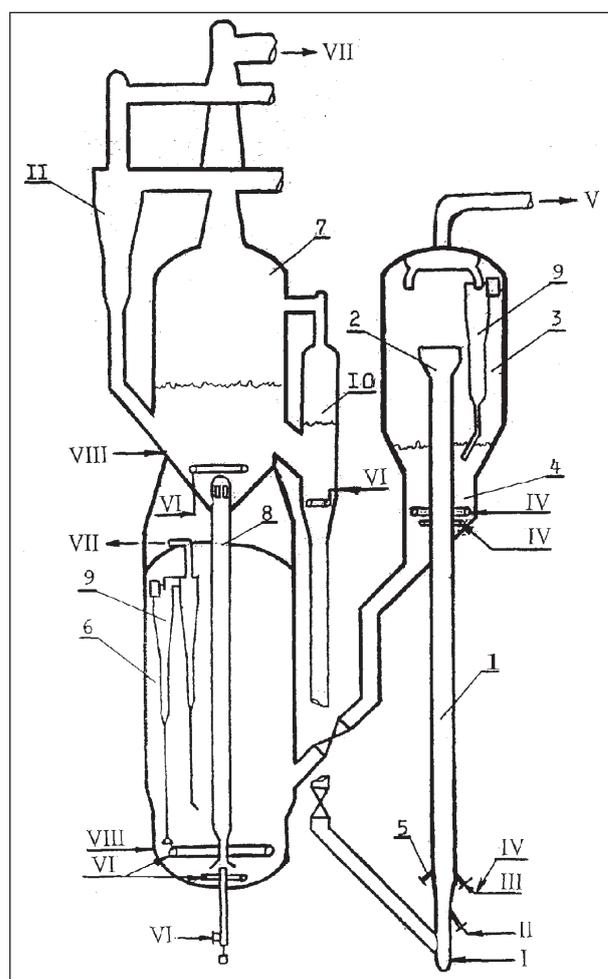


Рис. 1. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга фирмы Стоун энд Уэбстер: 1 — прямоточный реактор; 2 — сепаратор; 3 — сепарационная камера; 4 — десорбер; 5 — форсунки для ввода сырья; 6 — регенератор I ступени; 7 — регенератор II ступени; 8 — подъемник; 9 — циклоны; 10 — камера вывода катализатора; 11 — выносные циклоны; I — оживающий агент; II — транспортирующий агент; III — сырье; IV — водяной пар; V — продукты крекинга; VI — воздух; VII — дымовые газы; VIII — топливо в регенератор

разделения газозвеси сепаратором достигает 95%. Одновременно конструкция сепаратора позволяет значительно сократить количество паров, увлекаемых катализатором в отпарную зону.

Для стадии отпарки отработанного катализатора разработаны каскадные элементы новой конструкции, способствующие повышению эффективности контакта водяного пара с твердыми частицами. Благодаря этому достигается низкое содержание водорода в коксе (6% мас.) при

невысоком расходе водяного пара в стриппинг (2,5 кг/т циркулирующего катализатора).

Фирма СЭУ одна из первых предложила использовать при переработке нефтяных остатков двухстадийную регенерацию, осуществляемую последовательно в двух аппаратах. На первой стадии выгорает примерно 50% кокса и практически весь водород при частичном окислении СО в СО₂. Пониженная температура на первой стадии предохраняет катализатор от интенсивной дезактивации, несмотря на высокое содержание водяного пара в составе дымовых газов.

Вторая стадия регенерации проводится уже при высокой температуре, но в то же время при минимальном содержании водяного пара в дымовых газах. Последнее обеспечивает существенное снижение скорости необратимой дезактивации катализатора.

При коксуемости сырья по Конрадсону до 8% мас. технология КК СЭУ позволяет вести процесс без включения в схему холодильника катализатора. В случае переработки более тяжелого сырья фирма СЭУ применяет проточный холодильник с плотным псевдооживленным слоем, лицензия на который приобретена в КНР.

В качестве воздухораспределителя фирма использует несколько замкнутых трубчатых колец, размещаемых концентрично оси регенератора. Эта оригинальная конструкция, запатентованная фирмой СЭУ, отличается простотой и удобством обслуживания, обеспечивая в то же время требуемую равномерность распределения воздуха по сечению аппарата.

Регенератор второй стадии является полым аппаратом с наружным размещением циклонных сепараторов. Такое техническое решение позволяет избежать применения специальных жаростойких сталей, что необходимо при внутреннем размещении циклонов, поскольку температура на второй стадии достигает 800°С.

В целом процесс КК фирмы СЭУ отличается достаточно высокой надежностью, управляемостью и гибкостью.

2. Процесс КК фирмы КБР

Фирма КБР выступает на рынке с процессами, предназначенными как для переработки дистиллятного («Ортофлу»), так и остаточного сырья («НОС») [6,7,9,10]. Отдельные элементы технологии предлагаемых процессов разработаны совместно с фирмами Мобил и Эксон (США).

Принципиальные схемы процессов «Ортофлу» и «НОС» близки. В конструктивном оформлении процессы отличаются лишь раз-

мерами регенератора и наличием выносного холодильника катализатора. Схема РБ установки «НОС» фирмы КБР приведена на рис. 2.

Как видно из рисунка, схема РБ отличается соосным расположением реактора над регенератором с наружным размещением лифт-реактора. Циркуляция регулируется клапанами конусного типа. Схема РБ фирмы КБР выгодно отличается от процессов других фирм компактностью.

Фирма КБР совместно с Мобил разработала усовершенствованную систему ввода сырья в лифт-реактор, обеспечивающую тонкодисперс-

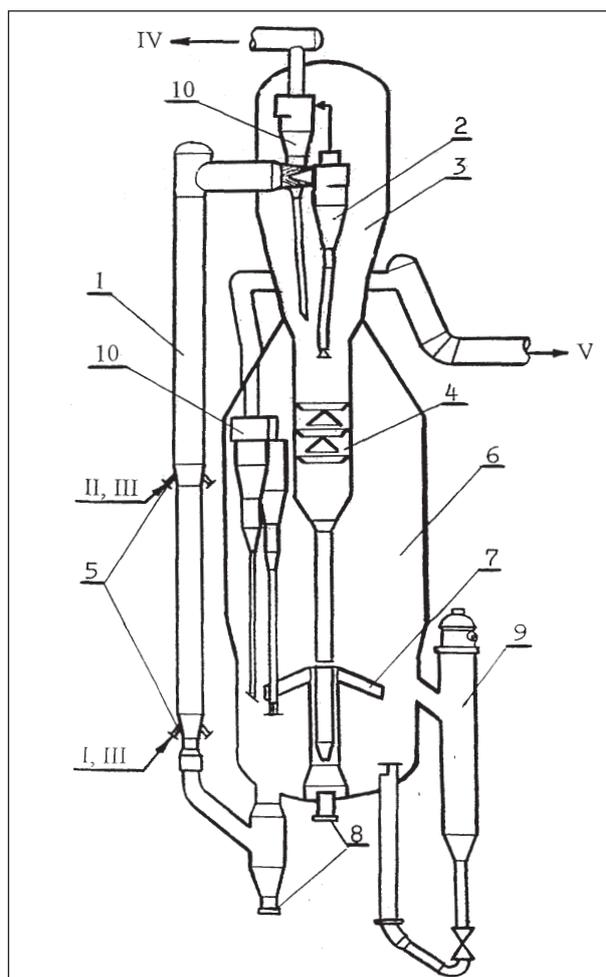


Рис. 2. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга фирмы КБР: 1 — прямоточный реактор; 2 — разгружающий циклон; 3 — сепарационная камера; 4 — десорбер; 5 — форсунки для ввода сырья; 6 — регенератор; 7 — распределитель катализатора; 8 — клиновые задвижки; 9 — холодильник катализатора; 10 — циклоны; I — трудно крекируемое сырье; II — легко крекируемое сырье; III — водяной пар; IV — продукты крекинга; V — дымовые газы

ный распыл сырья и равномерное распределение по сечению лифт-реактора. Распыл сырья осуществляется посредством шести струйных щелевых форсунок, работающих при умеренном перепаде давления (1,5–3,5 атм) и высокой скорости истечения парожидкостной струи (до 100 м/с). Умеренный перепад давления на форсунках позволяет снизить затраты энергии на привод сырьевых насосов. Преимуществом этой конструкции форсунки является более равномерное распределение образующихся капель по размерам.

В технологии КБР предусматривается раздельная подача в лифт-реактор сырья различного качества. Например, сырье с высоким содержанием азота, относящееся к труднокрекируемому, вводится в нижнюю зону лифт-реактора, а сырье с низким содержанием азота и, следовательно, более легко крекируемое, вводится в верхнюю зону лифт-реактора. По данным фирмы, такая комбинация позволяет повысить выход олефинов C_3 и C_4 на 15% отн.

Еще одной совместной разработкой с фирмой Мобил, используемой в последних модификациях процессов фирмы КБР, является система замкнутых циклонов реактора. Система представляет собой один или два разгружающих циклона грубой очистки на конце лифт-реактора, размещенных, как правило, внутри компактной сепарационной камеры, соединенных непосредственно с группой одноступенчатых циклонов, предназначенных для окончательной очистки паров от увлеченного катализатора.

Система замкнутых циклонов позволяет сократить до минимума время пребывания продуктов в сепарационной зоне реактора и затормозить протекание в ней нежелательных реакций газофазного термкрекинга, что способствует снижению выхода сухого газа и бутана.

Отметим, что использование этой системы диктует необходимость применения специальной программы пуска и остановки установок КК.

На стадии отпарки увлеченных углеводородов фирма КБР применяет технологию ступенчато-противоточного контактирования. Её преимуществом является быстрое удаление углеводородов, поступающих в отпарную зону в объеме между частицами. Поскольку физически увлеченные углеводороды представляют собой ценные нефтепродукты, обогащенные водородом, их эффективная отпарка обеспечивает как повышение выхода целевых продуктов, так и снижение температуры регенерации. Последнее особенно важно при переработке утяжеленного сырья.

В отличие от фирм СЭУ и ЮОП, использующих при переработке остаточных видов сырья двухстадийную регенерацию катализатора, КБР во всех модификациях своих процессов предусматривает только одностадийную регенерацию, что, очевидно, упрощает схему РБ и сокращает капитальные затраты. Однако при крекинге нефтяных остатков высокие значения температуры регенерации и содержания ванадия на катализаторе могут способствовать необратимой дезактивации катализатора в присутствии водяного пара.

Для предупреждения ускоренной дезактивации катализатора КБР применяет специальное устройство для подачи отработанного катализатора в регенератор, позволяющее равномерно распределять его по горизонтальному сечению в верхней части псевдоожиженного слоя, организуя тем самым противоточное движение регенерационного газа и катализатора.

Одновременно этот технический прием позволяет снизить выбросы оксидов азота в окружающую среду.

В схему процесса «НОС» включен проточный холодильный катализатор с плотной фазой кипящего слоя. По информации фирмы, конструкция холодильника отличается высокой надежностью и гибкостью работы. Интенсивность теплоотвода контролируется скоростью циркуляции катализатора через холодильник и расходом воздуха на ожигание катализатора.

Установки КК фирмы КБР отличаются высокой механической надежностью, обеспечивающей длительность межремонтного пробега установки не менее 3 лет.

3. Процесс КК фирмы ЮОП

Начиная с 40-х годов фирмой ЮОП лицензировано пять различных модификаций процесса КК. В настоящее время фирма предлагает заказчикам две модификации процесса с лифт-реактором: для переработки дистиллятного сырья и переработки остаточного сырья (процесс «RCC») [6, 7, 11, 12, 13]. Отличие этих процессов состоит в основном в технологии регенерации катализатора.

При крекинге дистиллятного сырья применяется технология регенерации в высокоскоростном псевдоожиженном слое (ВПС), при крекинге нефтяных остатков — технология двухстадийной регенерации, причем обе стадии проводятся в турбулентном режиме.

На рис. 3 представлена принципиальная схема процесса «RCC» фирмы ЮОП.

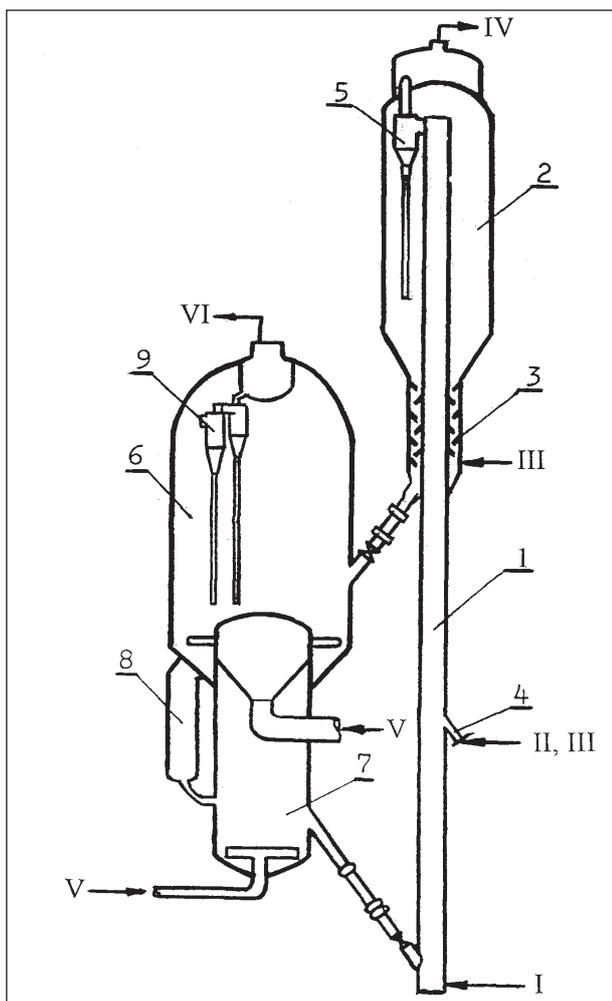


Рис. 3. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга фирмы ЮОП: 1 — прямоточный реактор; 2 — сепарационная камера; 3 — десорбер; 4 — форсунки для ввода сырья; 5 — разгружающий циклон; 6 — регенератор I ступени; 7 — регенератор II ступени; 8 — холодильник катализатора; 9 — циклоны; I — транспортирующий агент; II — сырье; III — водяной пар; IV — продукты крекинга; V — воздух; VI — дымовые газы

В технологии ЮОП большое внимание уделяется начальному контактированию сырья и регенерированного катализатора. С этой целью разработана система «лифт-газ», предусматривающая транспортирование катализатора в разбавленном восходящем потоке к точке смешения с сырьем. В качестве транспортирующего агента могут быть использованы водяной пар, углеводородные газы или их смесь.

Система «лифт-газ» снижает обратное перемешивание катализатора, улучшает равномерность распределения сырья, способствует пассивации тяжелых металлов на катализаторе.

Диспергирование сырья в лифт-реактор осуществляется через струйные радиальные форсунки, оснащенные специальной камерой предварительного смешения сырья и водяного пара, что позволяет обеспечивать тонкодисперсный распыл сырья даже при умеренном перепаде давления.

В процессе КК фирмы ЮОП тщательно контролируется газодинамический режим в лифт-реакторе. При этом преследуется цель добиться условий движения потока, соответствующих условиям реактора идеального вытеснения.

Для быстрого прекращения каталитических реакций фирма ЮОП разработала серию сепарационных устройств различных модификаций, устанавливаемых на конце лифт-реактора.

Сепараторы инерционного типа с истечением газокатализаторного потока в сепарационную камеру рекомендуется применять при переработке тяжелого сырья, поскольку устройства этого типа предотвращают коксование стенок камеры (реактора).

При крекинге дистиллятов, по мнению фирмы, целесообразно использовать систему замкнутых циклонов, в которой пары нефтепродуктов очищаются от катализатора последовательно в двух циклонах, непосредственно соединенных с лифт-реактором, т. е. без вывода в сепарационную камеру. Сокращение времени пребывания паров в сепарационной зоне реактора обуславливает снижение вклада термических реакций, что в результате позволяет повысить температуру крекинга, увеличить выход олефинов C_3-C_5 и октановое число бензина.

В последних моделях своих установок ЮОП применяет усовершенствованную систему отпарки катализатора, характеризующуюся повышенным соотношением высота/диаметр отпарной зоны и большим количеством каскадных элементов. Благодаря повышению эффективности и времени контакта фаз расход водяного пара снижается на 30–50% при сохранении глубины отпарки.

Отличительной чертой технологии крекинга дистиллятного сырья ЮОП является проведение регенерации катализатора в ВПС (комбасторе) при высокой линейной скорости газа 1,5–2,5 м/с, в то время как в традиционных системах скорость газа не превышает 1 м/с. Для повышения температуры и концентрации катализатора в ВПС предусматривается рециркуляция последнего из сборной камеры в нижнюю часть комбастора.

Регенерация в ВПС, отличаясь практически полным отсутствием внешнедиффузионных

ограничений, обеспечивает минимальное содержание кокса на катализаторе (0,05% мас.) при сравнительно небольшой загрузке катализатора в систему. Технология регенерации в комбасторе используется более чем на тридцати установках.

Как отмечалось выше, в процессе крекинга нефтяных остатков ЮОП применяет технологию двухстадийной регенерации. В отличие от аналогичной технологии СЭУ, в которой дымовые газы выводятся отдельно с каждой из стадий, в процессе ЮОП дымовые газы со второй стадии поступают на первую, где весь объем дымовых газов очищается в циклонах и направляется далее на санитарную очистку.

Это техническое решение упрощает устройство второй высокотемпературной стадии регенерации, поскольку позволяет отказаться от размещения в ней циклонов. Однако при этом значительно возрастают габариты аппарата на первой стадии регенерации.

В процессах КК ЮОП используются два типа холодильников катализатора: проточный и с обратным перемешиванием. В обеих модификациях катализатор находится в состоянии плотного псевдо-оживленного слоя. Теплоотвод осуществляется посредством трубок фильда, причем по внутренним трубкам подается вода, а через кольцевой зазор выводится водяной пар.

Сильной стороной процессов КК ЮОП является надежная система циркуляции катализатора, что обусловлено использованием коротких и прямых напорных стояков, рациональным размещением основных аппаратов РБ.

4. Процесс КК фирмы АББ Луммус Глобал

Фирма АББ ЛГ приобрела лицензию на технологию КК у компании Тексако в середине 90-х годов. Эта технология отличается усовершенствованными сырьевыми форсунками и устройством прекращения реакции на выходе из лифт-реактора [6, 7, 14, 15]. На рис. 4 показана принципиальная схема РБ процесса КК АББ ЛГ.

Фирма АББ ЛГ применяет запатентованную систему ввода сырья Micro-Jet, которая обеспечивает диспергирование потока сырья на мелкие капли и равномерное их распределение по сечению лифт-реактора. Форсунка Micro-Jet представляет собой устройство типа «труба в трубе», где сырье течет по внутреннему пространству, а водяной пар — по кольцевому зазору. Поток сырья трансформируется в тонкую пленку, проходя через завихритель, расположенный на конце центральной трубы. Пленка сырья

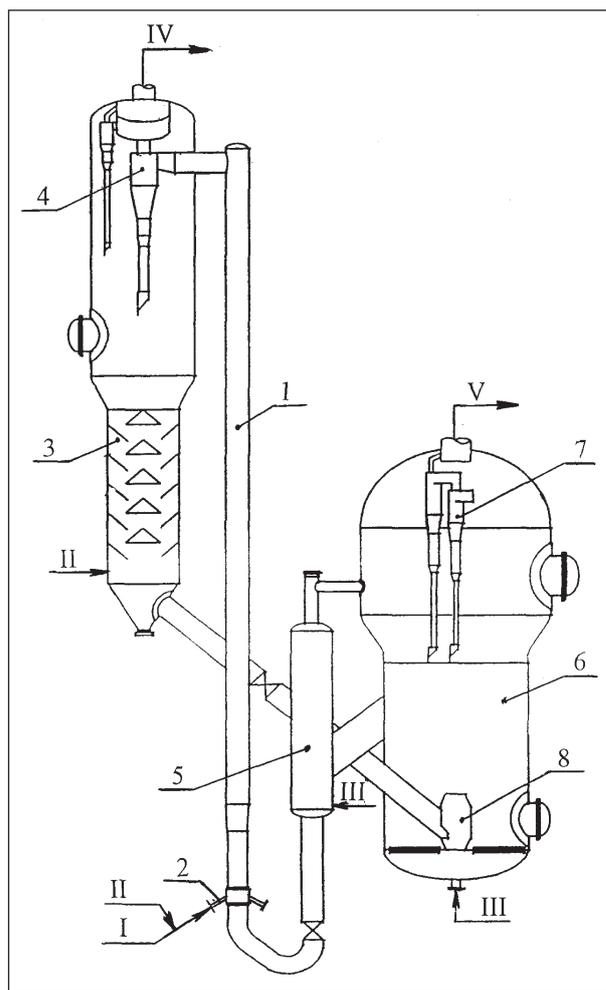


Рис. 4. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга фирмы АББ Луммус Глобал: 1 — проточный реактор; 2 — форсунки узла ввода сырья; 3 — десорбер; 4 — замкнутые циклоны; 5 — напорная емкость; 6 — регенератор; 7 — циклоны; 8 — узел распределения отработанного катализатора; I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — продукты крекинга; V — дымовые газы

разбивается струями водяного пара, выходящего из кольцевого зазора. Образующиеся мелкие капли быстро эжектируются в лифт-реактор через сопло-наконечник специальной конструкции, которое формирует несколько малых струй.

Совокупность этих струй обеспечивает плоский веерообразный профиль распыла с максимальным перекрытием сечения лифт-реактора.

Форсунки Micro-Jet проверены в промышленных условиях и показали удовлетворительную работу. Существенное улучшение степени конверсии и структуры выхода было достигнуто при реконструкции одной из установок КК с применением форсунок Micro-Jet (табл. 1).

Табл. 1. Результаты применения форсунок Micro-Jet

Показатель	Значение до реконструкции	Улучшение после реконструкции
Температура выхода из лифт-реактора, °С	Базовое	-5,6
Выход C ₃ , % об.	Базовое	+0,4
Выход C ₄ , % об.	Базовое	+1,3
Выход бензина C ₅ -221°С, % об.	Базовое	+1,3
Конверсия, % об.	Базовое	+2,1

Недостатком этих форсунок является пониженная скорость паросырьевого потока на выходе из наконечника (не более 50 м/с), что ограничивает эффективность распыления сырья.

Технология КК АББ ЛГ предусматривает применение замкнутой системы циклонов для прекращения реакции на выходе из лифт-реактора. Эта система состоит из двухступенчатых циклонов: циклон первой ступени напрямую присоединен к лифт-реактору, а циклон второй ступени — к выходу из циклона первой ступени. Особенность этой системы заключается в том, что циклоны первой ступени работают при более низком давлении, чем давление в аппарате, в котором размещены циклоны. Такой баланс давлений, по мнению специалистов АББ ЛГ, обеспечивает движение водяного пара вверх по пылевозвратным стоякам циклонов, что способствует проведению предварительной отпарки катализатора.

Система замкнутых циклонов фирмы АББ ЛГ работает на нескольких промышленных установках. В табл. 2. представлены показатели, достигнутые на одной из установок КК после внедрения системы замкнутых циклонов.

5. Процесс КК (MSCC) фирм ЮОП — БАРКО

Процесс миллисекундного каталитического крекинга (MSCC) был разработан фирмой БАРКО, которая передала компании ЮОП исключительные права на лицензирование этого процесса в 1995 г. Первая промышленная проверка процесса была проведена на установке КК мощностью 500 тыс. т/год на НПЗ фирмы Коастал.

В настоящее время в мире эксплуатируются три установки, применяющие технологию MSCC. Технология MSCC коренным образом отличается от известных современных технологий, базирующихся на проведении крекинга сырья в лифт-реакторе при малом времени контакта (2–4 с).

Отличие заключается в запатентованной фирмой конструкции реакционного устройства, позволяющей проводить процесс при очень коротком времени контактирования [16–18].

Это сводит к минимуму нежелательные вторичные каталитические и термические реакции, в результате чего заметно снижаются выход сухого газа и величина коксовых отложений за проход («дельта» кокс). Одновременно наблюдается увеличение содержания олефинов во фракции C₄ и бензине при росте октанового числа бензина по ИМ.

Схема РБ установки MSCC представлена на рис. 5. Как видно, схема принципиально не отличается от традиционных за исключением расположения точки ввода сырья. Если в известных процессах сырье вводится в нижнюю часть лифт-реактора (транспортной линии), в процессе MSCC оно диспергируется на самом конце транспортной линии регенерированного катализатора. При этом струя сырья и поток катализатора формируются таким образом, чтобы обеспечить перекрестный короткий контакт, при котором осуществляются мгновенное испарение и крекинг исходного сырья.

Остальные элементы схемы процесса MSCC являются традиционными и не требуют специальных пояснений.

Технология MSCC предусматривает применение высокоактивных катализаторов, про-

Табл. 2. Результаты внедрения системы замкнутых циклонов фирмы АББ ЛГ

Показатели	Значение	
	до реконструкции	после реконструкции
Продукты, % мас.:		
сухой газ	Базовое	-0,4
сжиженный газ	Базовое	+1,4
бензин	Базовое	+4,8
легкий каталитический газойль	Базовое	-3,3
декантат	Базовое	-2,9
Конверсия	Базовое	+6,2
Рабочие условия:	7747	8128
загрузка сырья, т/сут		
температура, °С:		
на выходе из лифт-реактора	512	531
в регенераторе	739	723
Соотношение катализатор/ сырье	5,2	7,0
«Дельта» кокс, % мас.	0,93	0,76

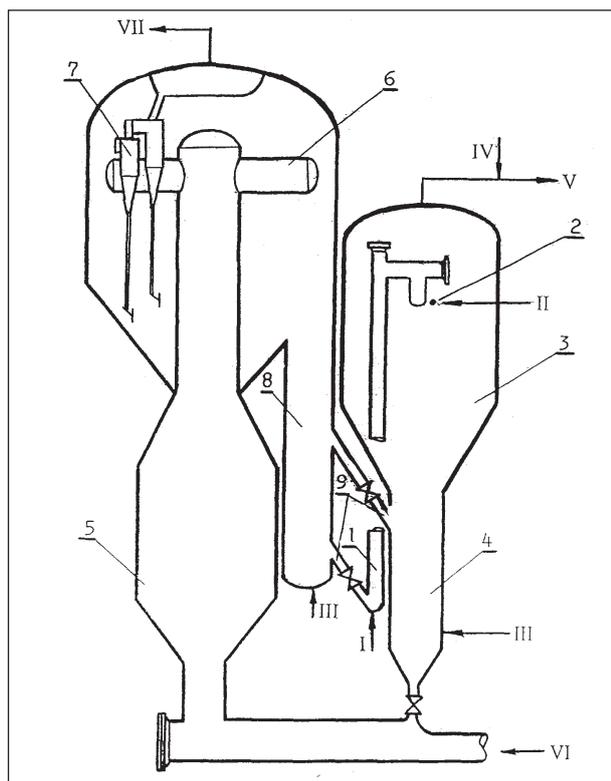


Рис. 5. Схема реакторного блока установки миллисекундного каталитического крекинга (MSCC) фирм ЮОП — БАРКО:

- 1 — пневмоподъемник; 2 — узел ввода сырья;
 3 — сепарационная камера; 4 — десорбер;
 5 — регенератор; 6 — сепаратор; 7 — циклоны;
 8 — камера вывода катализатора; 9 — напорный стояк; I — транспортирующий агент; II — сырье;
 III — водяной пар; IV — охлаждающий агент;
 V — продукты крекинга; VI — воздух;
 VII — дымовые газы

ведение процесса при повышенных температуре крекинга и кратности циркуляции.

Высокая кратность циркуляции и низкий «дельта» кокс приводят к заметному снижению

Табл. 3. Выход продуктов в процессе MSCC, % мас.

Продукт	Показатели	
	проектные	фактические
Сухой газ	3,2	2,73
ППФ	6,12	6,47
ББФ	10,98	10,86
Бензин	52,06	52,68
Легкий газойль	13,61	12,4
Кубовый остаток	7,63	9,31
Кокс	5,3	4,45
Сероводород	0,1	0,1
Потери	1,0	1,0

температуры регенерации, что является положительным фактором при переработке остаточного сырья. Однако при переработке дистиллятного сырья температура может упасть до очень низкого уровня, что обусловит увеличение габаритов регенератора.

Материальный баланс процесса MSCC по данным работы введенной в эксплуатацию в 2004 г. установки Мозырского НПЗ приведен в табл. 3 [17].

Нефтяные компании России все более активно включают в планы развития отечественных НПЗ современные мощные установки КК дистиллятного сырья [19]. Что касается каталитического крекинга нефтяных остатков, то этот вопрос не находит своего положительного решения.

Как видно из приведенного обзора, достигнутый прогресс в развитии процесса КК позволяет вовлечь в переработку более тяжелые виды сырья. В этой связи можно констатировать необходимость пересмотра вышеуказанных позиций и активного внедрения процесса КК остаточного сырья на российских НПЗ.

Литература

1. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. — М.: Техника, 2001.
2. Капустин В. М. Современные процессы комплекса каталитического крекинга для производства моторных топлив европейского качества. Сборник тезисов. — М.: Президиум РАН, 2008.
3. Соляр Б. З. Современные процессы комплекса каталитического крекинга для производства моторных топлив европейского качества. Сборник тезисов. — М.: Президиум РАН, 2008.
4. Хавкин В. А. Современные процессы комплекса каталитического крекинга для производства моторных топлив европейского качества. Сборник тезисов. — М.: Президиум РАН, 2008.
5. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. — Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1999. — 321 p.
6. Wilson J. W. Fluid Catalytic Cracking. Technology and operation. — Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1997. — 323 p.
7. Справочник современных процессов нефтепереработки // Нефтегазовые технологии. — 2001. — № 3. — С. 110–112.

8. Ross J. L., Hibble P. W., Dharia D. J. Catalytic cracking technologies to maximize gasoline, diesel and/or LPG // Grace Davison FCC Technology Conference, 1994, Athens, Greece.
9. Johnson T. E., Miller R. B., Santner C. R. Commercialized technology advancements for the modern FCC // Grace Davison FCC Technology Conference, 1994, Athens, Greece.
10. Johnson T. E., Miller R. B., Santner C. R. FCC reactor product-catalyst separation // Grace Davison FCC Technology Conference, 1994, Athens, Greece.
11. Lacijan L. A., Schnaith M. W., Van Opdorp P. J. FCC refinery solutions for the European market // Petroleum Technology Quarterly, Spring 2002. — P. 25–35.
12. Seibert K. D. The delta coke challenge // 12th Grace Davison FCC Technology Conference, 2004, Seville, Spain.
13. Lacijan L. A., Nilwiedrial S., Rheman H. Modern design, troubleshooting tools create a successful FCC revamp // Oil and Gas J. — № 36. — P. 54–59.
14. Glendinning R. J., McQuiston H. L. New developments in FCC process technology // Grace Davison FCC Technology Conference, 1994, Athens, Greece.
15. Сони Д. С. Возможности применения усовершенствованной технологии для реакторного блока каталитического крекинга флюид в промышленных условиях // Конференция RRTC, 2003, Москва.
16. Kauff D. A., Bartholic D. B., Steves C. A. Successful application of the MSCC process. — 1996 NPRA annual meeting, March 17–19, San Antonio, Texas.
17. Барабан В. Г., Данилов Б. А., Балацун А. А. и др. Особенности пуска комбинированной установки каталитического крекинга по технологии MSCC UOP Ltd. // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 1. — С. 14–17.
18. Джиллз Д. Б., Кауфф Д. А., Бартолик Д. Б. Применение ультракороткого времени контакта на установках каталитического крекинга и переработка тяжелых остатков // Конференция Японского института нефти, 1996, Токио, Япония.
19. Шахназаров А. Р. 8-й Петербургский международный форум ТЭК, 8-10 апреля 2008 г. — С. 281.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных окисленатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приводится обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

Определение параметров жидкостной экстракции для обработки нефтесодержащих вод

А. В. Исакова
ОАО «МН «Дружба»

Актуальность проблемы загрязнения поверхностных водоемов сточными водами связана не только с природоохранными и рыбохозяйственными целями, но и с необходимостью подбора оптимальных очистных сооружений, учитывающих специфику технологии предприятия. В каждом конкретном случае выбор схемы технологии очистки производственных сточных вод должен основываться на реальных условиях их образования и учета специфических загрязнителей, однако на практике зачастую происходит внедрение неработоспособных очистных сооружений или сооружений с неоправданно высокими эксплуатационными затратами.

Целью этой работы является научное обоснование и определение основных параметров экстракционной обработки нефтесодержащих сточных вод с использованием в качестве экстрагента нефтяного масла.

Основанием для проведенных исследований стало изучение специфики очистки производственных сточных вод на нефтеперекачивающих станциях (НПС).

Анализ действующих очистных сооружений НПС [1] показывает, что пруды-испарители, принимая сточные воды после нефтеловушек, испытывают нагрузку по концентрациям растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в десятки раз больше проектных величин. Использование флотационных установок после нефтеловушки в качестве дополнительной ступени очистки ограничено по значениям концентраций нефтепродуктов в поступающей воде [1–6]. Для устранения этого недостатка на производстве устанавливают флотационные сооружения, производительность которых в несколько раз превышает объем образующихся сточных вод.

Включение в технологическую схему ступени экстракционной обработки позволит повысить эффективность извлечения нефтепродуктов. Несмотря на высокую эффективность (до 99%) жидкостной экстракции при очистке сточных вод от фенолов на коксохимических заводах [7] и при очистке промысловых сточных вод [8–10], в научно-технической литературе имеется небольшое количество работ по применению экстракции для удаления из нефтесодержащих

сточных вод диспергированных и эмульгированных нефтепродуктов. Это свидетельствует о малоизученности таких процессов и практически отсутствием их применения в промышленных масштабах.

Экспериментальная часть

В качестве экстрагента были выбраны нефтяные масла, содержащие в молекуле от 16 до 20 атомов углерода [12]. Эти соединения, лежащие в основе масел, обеспечивают их низкую растворимость в воде. Растворимость масла в дистиллированной воде при температуре 20°C по нашим данным составляла 1,2–3,0 мг/дм³, нефти 3,4–5,1 мг/дм³. При этом растворимость нефтепродуктов из сточных вод в масле и продуктах переработки нефти имела высокие значения, однако на данном этапе исследований точная величина не определялась.

Малую растворимость нефтяного масла обеспечивает содержание в молекуле от 16 до 20 атомов углерода. При подборе гидравлического режима контакта и смешения воды и нефтяного масла было установлено, что при ламинарном режиме течения образуется наименьшее количество эмульсий.

После экспериментального подбора гидравлического режима были опробованы 6 видов масел (табл. 1).

В каждый выбранный образец масла добавлялась нефть в соотношении масла к нефти 20:1–7 см³ с целью определения выноса нефтемасляных эмульсий с пропускаемой водой.

Полученные значения, представленные на рис. 1, показывают линейную зависимость концентрации нефтепродуктов в пропущенной воде от плотности масла, при этом чем меньше плотность масла, тем лучше его задерживающая способность.

Во время пропускания воды через опытные образцы масла происходили побочные явления, такие как пенность, адгезия на стенках воронки (табл. 2).

На основании представленных данных для проведения дальнейших исследований был выбран образец №1, обладающий наименьшими побочными явлениями и являющийся базовым маслом; оно находится на каждой НПС, что

Табл. 1. Опытные образцы

№ п/п	Вид масла	Фоновое значение в пропущенной воде, мг/дм ³	Плотность, г/дм ³ [12]	Вязкость, мм ² /с	
				при 40°С	при 100°С
1	Индустриальное масло И-20-А	0,068±0,027	0,890	29–35	–
2	Равенол минеральное 15W40	0,125±0,050	0,883	97,5	13,4
3	Равенол полусинтетическое tsi10W40	0,105±0,042	0,871	92,4	14
4	Мобил 1 синтетика 5W50	0,037±0,015	0,865	71	13,5
5	Карбюраторное ДВС М8В	0,044±0,018	0,905	–	8
6	М10Г2К	0,049±0,019	0,900	–	11,0

Табл. 2. Физические явления опытных образцов масла при пропускании через них дистиллированной воды

№ п/п	Вид масла	Физические явления
1	Индустриальное масло И-20-А	Высота пены 1:10 к высоте фильтра. Эмульсия разделяется быстро, незначительная адгезия на стенках воронки
2	Равенол минеральное, 15W40	Высота пены 1:5 к высоте фильтра, через 2–3 мин пузыри лопаются, к стенкам сосуда прилипает пленка нефти с маслом
3	Равенол полусинтетическое tsi10W40	Высота пены 1:4 к высоте фильтра, время разрушения пены 3–4 мин, незначительная адгезия на стенках
4	Мобил 1 синтетика 5W50	Высота пены 1:2 к высоте фильтра, для разрушения пены необходимо время для отстаивания до 10 мин
5	Карбюраторное ДВС М8В	Высота пены 1:5 к высоте фильтра, время разрушения пены 1–2 мин, пузыри быстро лопаются и прилипают к стенкам воронки, проявляется сильная адгезия
6	М10Г2К	Высота пены 1:8 к высоте фильтра, время разрушения 3–4 мин, адгезия не проявляется

обеспечит быструю замену в процессе эксплуатации.

Базируясь на результатах проведенных исследований, для расчета фильтра в качестве пилотного образца необходимо было экспериментально определить следующие данные: высоту фильтрующего слоя; скорость фильтрования; работу фильтра при разных концентрациях нефтепродуктов в поступающих водах; эффективность очистки в зависимости от температуры воды.

Для определения оптимальной высоты слоя масла, при одинаковых условиях, пропускали воду через пять идентичных фильтров, отличающихся высотой слоя масла при соотношении $H_{\text{ф}}:H_{\text{м}}$, как 1:0,03–0,18 (рис. 2).

Полученная зависимость показывает, что существует оптимальная толщина слоя масла, составляющая 4–11% от высоты фильтра, при которой достигается минимальная концентрация нефтепродуктов в очищенной воде. Уменьшение слоя масла приводит к диспергированию

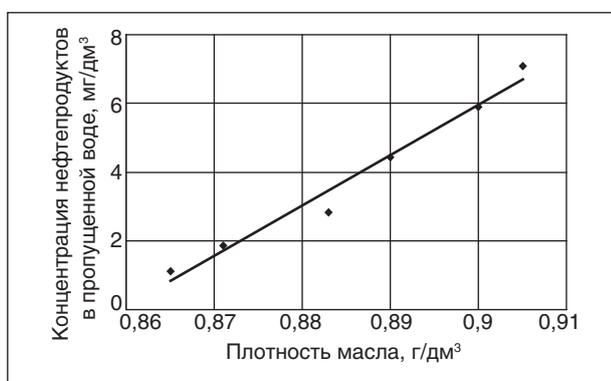


Рис. 1. Зависимость концентрации нефтепродуктов в пропущенной воде от плотности масла

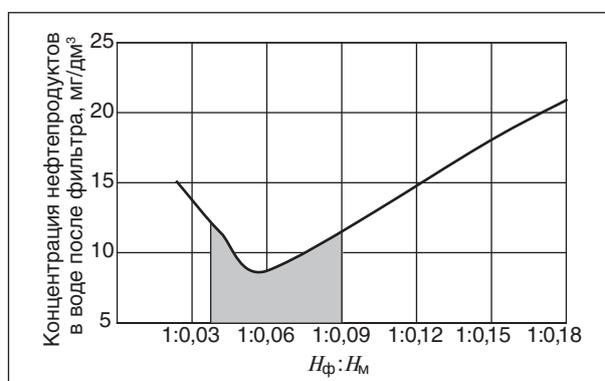


Рис. 2. Зависимость концентрации нефтепродуктов в пропущенной воде от соотношения высоты фильтра к высоте масла

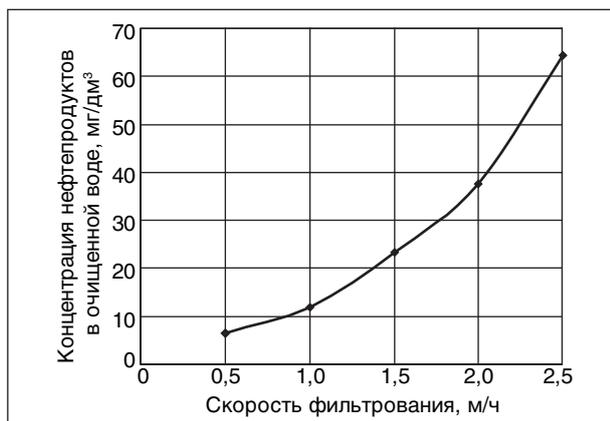


Рис. 3. Зависимость концентрации нефтепродуктов в очищенной воде от скорости фильтрации

масляного слоя и уносу частиц масла из слоя с водным потоком. При увеличении слоя масла более 17 мм (11%) образуется пена, которая не успевает разрушаться и коалесцировать, что приводит ко вторичному загрязнению воды и повышению концентрации нефти в очищаемой воде.

Дальнейшие исследования проводили для выявления влияния скорости фильтрации на эффективность очистки (рис. 3).

Полученная зависимость (рис. 3) показывает, что оптимальная эффективность очистки достигается на скорости фильтрации не более 1–1,2 м/ч.

Следующим пунктом исследований было определение адаптируемости очистки к различным концентрациям нефтепродуктов. Для исследования готовились модельные воды с концентрацией нефтепродуктов от 35 до 350 мг/дм³. Полученные результаты (рис. 4) показывают, что чем выше концентрация нефтепродуктов в поступающей воде, тем выше



Рис. 4. Изменение концентрации нефтепродуктов в очищенной воде от начального содержания нефтепродуктов

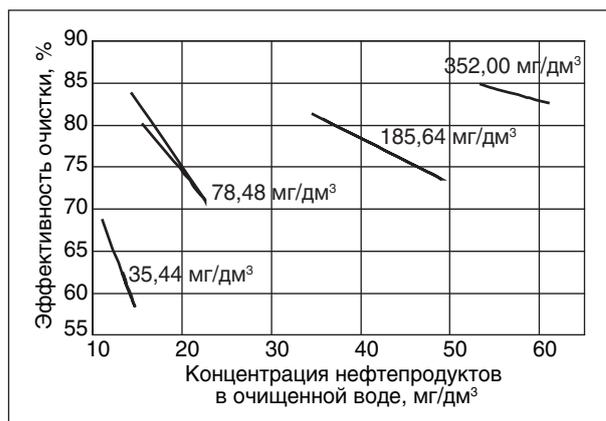


Рис. 5. Зависимость эффективности очистки загрязненной воды от начальной концентрации нефтепродуктов

степень очистки, средние показатели составляют 60–75%; при концентрации нефтепродуктов 350 мг/дм³ эффективность достигает 80–85%. Диапазоны эффективности очистки для различных концентраций нефтепродуктов представлены на рис. 5.

С учетом полученных зависимостей можно предположить, что использование жидкостной технологии с маслом позволит получать высокую эффективность очистки при многоступенчатом фильтровании.

На промышленных объектах температура производственных стоков может меняться в интервале 10–18°C, для этого необходимо определить влияние температуры воды на эффективность очистки.

Полученные экспериментальным методом зависимости эффекта очистки от температуры показали, что снижение температуры приводит к увеличению вязкости масла и уменьшению эффективности задерживания, — оптимальная температура в системе должна быть не ниже 12°C.

Выводы

Показано, что использование данной технологии очистки может осуществляться только при ламинарном режиме водного потока.

Установлено, что в данном фильтре должна поддерживаться толщина слоя масла определенных размеров — 4–11% от высоты фильтра.

Показано, что чем ниже плотность масла, тем лучше удерживающая способность фильтра.

Установлено, что скорость фильтрации через слой масляного фильтра не должна превышать 1,2 м/ч.

Показано, что для получения высокой степени очистки необходимо несколько ступеней фильтрации.

Установлены оптимальные интервалы температур, при которых достигается максимальная степень очистки на одной ступени фильтра.

Литература

1. *Исакова А. В.* Технология очистки промышленных стоков на НПС // Трубопроводный транспорт нефти. Материалы VII Научно-технической конференции молодежи ОАО «АК «Транснефть», 29–30 марта 2007 г. — С. 16–18.
2. *Стахов Е. А.* Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. — Л.: Недра, 1983. — 262 с.
3. *Брусельницкий Ю. М.* Судовые устройства очистки трюмно-балластных вод от нефтепродуктов. — Л.: Судостроение, 1966. — 201 с.
4. *Торочешников Н. С.* Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989.
5. *Круглый стол. Заседание второе. Тема: «Очистка сточных вод от минеральных масел и нефтепродуктов. Методы и сооружения. Эффективность и рамки применимости» // Вода и экология проблемы и пути решения — 2003. — №2. — С. 33–45.*
6. *Яковлев С. В., Шишкин З. Н., Карелин А. А. и др.* Канализация. — М.: Госстройиздат, 1960. — 592 с.
7. *Трейбау Р.* Жидкостная экстракция. — М.: Химия, 1966. — 724 с.
8. *Векслер Г. Б., Волчек А. М., Шаровар И. И., Иванов Д. А.* Комплексная установка очистки нефтесодержащих стоков и донных отложений с использованием низкокипящих экстрагентов // Экология и рациональное природопользование. — СПб, 2005. — 245 с.
9. *Тронов В. П., Гуфранов Ф. Г., Ли А. Д., Волков Ю. Н., Игаев Т. И.* Способ очистки нефтепромысловых сточных вод. Патент №1754666А1.
10. *Рафиков С. Р., Никитин Ю. Е., Егуткин Н. Л.* Способ очистки сточных вод от фенола. Патент №513012.
11. *Жмур Н. С.* Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. — М.: Акварос, 2003. — 512 с.
12. *Справочник «Топлива, смазочные материалы, технические жидкости» ассортимент и применение. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.*

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

Расчетно-экспериментальный метод определения скорости всплытия пузырей воздуха в реальных условиях флотатора

А. И. Андрушин

Московский институт коммунального хозяйства и строительства

Скорость всплытия пузырей газа в жидкости является важным параметром, определяющим время пребывания газа в аэрационном сооружении, интенсивность аэрации и в конечном счете — эффективность очистки сточных вод.

Для идеальной жидкости без учета ее вязкости воздушный пузырь представляет собой эллипсоид, при этом между скоростью всплытия пузыря U и его параметрами имеет место следующее соотношение:

$$\rho \frac{U^2 R_0}{\sigma} = \frac{\rho g R_0^2}{\sigma} \left(\frac{b}{a} \right)^2 + 4 \frac{1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2}{\varphi^2}, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости; a — большая ось эллипсоида; b — малая ось эллипсоида; $R_0 = a^2/b$ — полюс эллипсоида; σ — межфазовое напряжение; g — ускорение силы тяжести; φ — функция, зависящая от отношения b/a :

$$\varphi \left(\frac{b}{a} \right) = 0,363 + 0,864 \frac{b}{a}.$$

Цель работы состояла в экспериментальном уточнении формулы (1) для условий реальной жидкости — воды с пузырями воздуха во флотаторе.

Экспериментальная установка представляла собой вертикальную колонну из прозрачного оргстекла диаметром 0,25 м и высотой 2,0 м. В основании колонны периодически выпускались пузыри воздуха через фильтросную трубку, соединенную с компрессором при помощи двух последовательно соединенных расширительных камер для стабилизации и контроля расхода воздуха. При изменении диаметра фильтроса обеспечивалось изменение эквивалентного радиуса пузырей r_0 в диапазоне от 0,7 до 16 мм. Взаимодействие пузырей между собой в процессе подъема исключалось строго последовательной подачей воздуха, что обеспечивало расстояние между пузырями в воде от 2 до 15 см.

Визуальные наблюдения показали — пузыри имели эллипсоидную форму, что позволяло легко определять эквивалентный радиус r_0 из уравнения

$$R_0 = r_0 \left(\frac{a}{b} \right)^{4/3}, \quad (2)$$

где полюс эллипсоида $R_0 = a^2/b$.

Межфазовое напряжение σ при экспериментах определялось тензометром.

Экспериментальные исследования показали, что скорость всплытия пузырей воздуха в реальной жидкости определяется величиной эквивалентного радиуса сферы r_0 .

При 0,7 мм $< r_0 < 2,6$ мм пузырь воздуха принимал планетарную эллипсоидную форму с отношением b/a порядка 0,45.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), получим

$$U^2 = A g r_0 + B \frac{\sigma}{\rho r_0}, \quad (3)$$

где коэффициенты A и B являются функцией геометрических характеристик пузыря (b/a):

$$A = \frac{\left(\frac{b}{a} \right)^{2/3}}{\varphi^2}, \quad B = 4 \left(\frac{b}{a} \right)^{1/3} \frac{1 - \frac{b^2}{a^2}}{\varphi^2}.$$

Установлено, что функция U^2 , определяемая зависимостью (3), имеет максимум в интервале значений $0 < b/a < 1$.

Экспериментальные исследования показали, что в области практических значений r_0 в аэротенке максимальное значение скорости подъема пузырей достигается при значениях b/a в интервале 0,45–0,46.

Поэтому для данного диапазона величин эквивалентного диаметра r_0 приведенная выше формула (3) может быть с достаточно высокой для практики сходимостью использована для расчета скоростей подъема пузырей в аэротенке.

При 2,6 мм $< r_0 < 10$ мм пузырь деформируется в процессе движения в воде, приобретая чечевицеобразную форму с более или менее регулярной флуктуацией сплюснутости. В этом случае уподоблять пузырь эллипсоиду с более или менее равновеликими осями достаточно рискованно, хотя расчетные значения скорости подъема пузырей U являются соизмеримыми с ее прямыми экспериментальными значениями.

При $r_0 \geq 10$ мм пузырь уподобляется сферическому сегменту и зависимость (1) трансформируется в классическую зависимость Тейлора

$$U^2 = 1,04gr_0, \quad (4)$$

где коэффициент gr_0 определяется экспериментально.

В том случае, когда эквивалентный радиус пузыря $r_0 < 0,7$ мм, пузырь стремится принять сферическую форму и расчет скорости подъема U производится по формуле

$$U^2 = \frac{4}{9}gr_0. \quad (5)$$

Эта зависимость не подтверждена экспериментально в реальных условиях, так как не учитывает вязкостные явления в жидкой среде. Однако, принимая, что при $r_0 \rightarrow 0$ пузырь имеет эллиптическую форму с $b/a \rightarrow 0,465$, получим максимальные значения скорости подъема

пузырей, так как зависимость (3) принимает асимптотический вид:

$$U^2 = 1,07 \frac{\sigma}{\rho r_0}. \quad (6)$$

Комбинируя зависимости (4) и (6), получим расчетную формулу для определения максимальной скорости подъема пузырей воздуха в реальных условиях флотатора:

$$U^2 = 1,07 \frac{\sigma}{\rho r_0} + 1,04gr_0. \quad (7)$$

Таким образом, в результате выполнения работы получено экспериментальное подтверждение расчетной зависимости для определения максимальной скорости подъема пузырей воздуха в реальных условиях флотатора, где вязкость не оказывает существенного влияния на движение пузырей.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

В книге представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

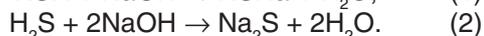
М.: Издательство «Техника», 2001. — 64 с.

Одностадийная жидкофазная очистка легких углеводородных фракций от сернистых соединений

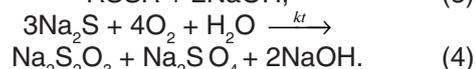
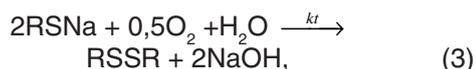
Ф. А. Коробков, И. К. Хрущева, Г. Б. Низамутдинова,
А. Ю. Копылов, Т. И. Комлева, В. В. Пресняков,
А. Ф. Вильданов, А. М. Мазгаров
ОАО «Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья», г. Казань

Увеличение объемов добычи и переработки сернистых нефтей и газоконденсатов, повышение требований к качеству углеводородного сырья, а также решение задачи охраны окружающей среды от загрязнения сернистыми соединениями выдвигают проблему совершенствования методов очистки углеводородного сырья от сернистых соединений в число важнейших проблем. Наличие «активной» серы (сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида, сероуглерода и элементарной серы) в нефтепродуктах, топливных и технологических газах вызывает интенсивную коррозию оборудования, ухудшает термическую стабильность, ускоряет процессы смолообразования. Поэтому для современных процессов нефтехимии требуется глубокая очистка сырья от сернистых соединений.

Существуют различные технологии процессов очистки углеводородного сырья от этих соединений, но одним из наиболее эффективных методов является извлечение низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода регенерируемым щелочным раствором катализаторного комплекса по реакциям



Регенерация раствора катализаторного комплекса осуществляется путем каталитического окисления кислородом воздуха меркаптидов и сульфида натрия до дисульфидов по реакциям

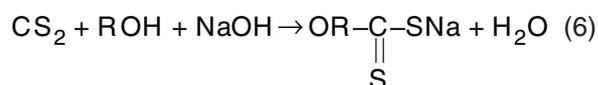


На основе этих реакций и в результате изучения их кинетических закономерностей во ВНИИУС был разработан ряд процессов очистки углеводородного сырья от сероводорода и меркаптанов (процессы ДМД-1 и ДМД-2), которые были успешно внедрены на Пермском ГПЗ,

Новокуйбышевском НХК, Астраханском ГПЗ, Рязанском НПЗ. В этих процессах в качестве катализатора используется разработанный и выпускаемый ВНИИУС катализатор ИВКАЗ, высокая активность и стабильность которого обеспечивает хорошую работу процессов очистки при минимальном его удельном расходе.

В последние годы в широкой фракции легких углеводородов ($\text{C}_2\text{--C}_5$) в ряде регионов мира, кроме сероводорода и меркаптанов, обнаружены примеси карбонилсульфида (COS) и сероуглерода (CS_2), которые также являются причиной коррозии оборудования, отравления катализаторов в процессах нефтехимического синтеза. Содержание карбонилсульфида в пропане по стандартам многих западных стран не должно превышать 1–2 ppm. Это требование связано с тем, что при хранении и транспортировке пропана в присутствии влаги карбонилсульфид гидролизует с выделением сероводорода. Поэтому на газо- и нефтеперерабатывающих заводах пропан или ШФЛУ подвергаются специальной очистке от карбонилсульфида путем его гидролиза в водном растворе едкого натра или диэтанолamina при температуре 60–70°C. Сероуглерод в этих условиях гидролизует очень медленно, и для ускорения реакции необходимо добавлять в щелочной раствор различные спирты. При этом, кроме реакции гидролиза, происходит и реакция ксантогенирования спиртов, в результате чего образуются соответствующие ксантогенаты.

Ключевыми реакциями процесса очистки углеводородного сырья от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода водно-спирто-щелочным раствором являются реакция гидролиза сероуглерода и реакция ксантогенирования спиртов:



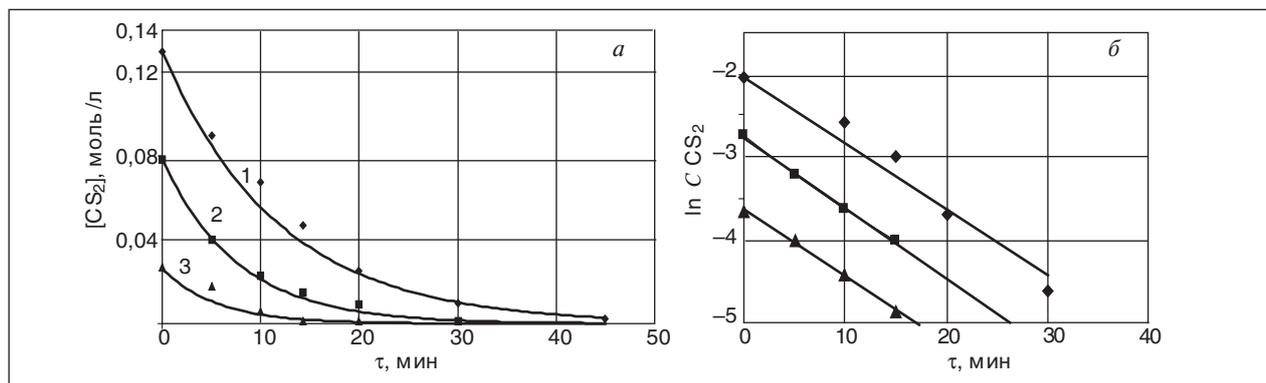


Рис. 1. Кинетические кривые (а) расходования сероуглерода [CS₂], (% мас.): 1 — 1,0; 2 — 0,5; 3 — 0,2 и их полулогарифмические анаморфозы (б)

Изучение основных кинетических закономерностей реакции гидролиза сероуглерода и ксантогенирования спиртов проводили на установке периодического действия в однофазной системе спирт — вода — щелочь.

Кинетические кривые расходования сероуглерода ($T = 20^{\circ}\text{C}$, концентрация щелочи — 3% мас. и концентрация этилового спирта — 40% об.) при различных начальных концентрациях сероуглерода приведены на рис. 1, а. Полулогарифмические анаморфозы (рис. 1, б) представляют собой параллельные прямые во всем интервале исследованных концентраций, что говорит о первом порядке по сероуглероду обеих реакций ксантогенирования и гидролиза во всем изученном интервале начальных концентраций. Изменяя в опытах объемную долю спирта, установили, что эффективная константа скорости растет пропорционально с увеличением концентрации спирта, что свидетельствует о первом порядке реакции по спирту. Эффективная энергия активации при концентрации $[\text{CS}_2] = 0,026$ моль/л, $[\text{NaOH}] = 3\%$ мас. и концентрации этилового спирта — 40% об. равна 72000 ± 300 Дж/моль, логарифм предэкспоненциального множителя $\ln(k_0) = 27,4 \pm 1,0$.

В этом случае кинетическое уравнение расходования сероуглерода имеет вид

$$-\frac{d[\text{CS}_2]}{d\tau} = \frac{d[\text{ROCSSNa}]}{d\tau} + \frac{d[\text{Na}_2\text{S}]}{d\tau} = k[\text{CS}_2]n_{\text{EtOH}}, \quad (7)$$

где n_{EtOH} — объемная доля спирта в растворе, интервал изменения 0,1–0,4; k — константа скорости реакции, равная $0,19 \pm 0,03$ мин⁻¹.

Изучение кинетики реакции гидролиза сероуглерода и ксантогенирования спиртов в присутствии углеводородов проводили с модельным углеводородом — *n*-октаном. Предварительными опытами было показано, что природа растворителей, в качестве которых применяли парафины

C_7 – C_{10} , толуол и ксилол, не влияет на скорость реакции. В качестве спиртов использовали этиловый и метиловый спирты, этиленгликоль, диэтиленгликоль.

Скорость расходования сероуглерода зависит от начальной концентрации сероуглерода и спирта в смеси и не зависит от концентрации едкого натра. Таким образом, в общем виде уравнение скорости реакции гидролиза и ксантогенирования может быть представлено в виде

$$-\frac{d[\text{CS}_2]}{d\tau} = k[\text{CS}_2]P_{\text{гн}}, \quad (8)$$

где $P_{\text{гн}}$ — концентрация гликолей в растворе; k — константа скорости, равная $0,021 \pm 0,005$ мин⁻¹.

Для выяснения соотношения реакции гидролиза и реакции ксантогенирования были проведены опыты при различном содержании сероуглерода в модельных смесях в присутствии различных растворителей. Исследования проводились при 60°C при постоянной концентрации NaOH (1,2%) и времени реакции 30 мин. Данные представлены в таблице.

В результате проведенных исследований было установлено, что скорость реакции не зависит от концентрации щелочи, а зависит от начальной концентрации спирта в растворе и начальной концентрации сероуглерода. При концентрации диэтиленгликоля больше 9% полная конверсия сероуглерода достигается за 30 мин.

Как было показано выше, сероуглерод в спирто-щелочном растворе расходует по двум параллельным реакциям — гидролиза и ксантогенирования. Предварительными опытами было установлено, что лимитирующей стадией процесса регенерации смеси, состоящей из меркаптидов, сульфида и ксантогената натрия, является реакция окисления ксантогената. На

Результаты экспериментов по очистке углеводородов от сероуглерода в присутствии растворителей

№	Спирт	Содержание CS ₂ , ppm	Выход продуктов реакции, %		Степень конверсии сероуглерода, %
			гидролиза	ксантогенирования	
1	ЭГ	192	79	21	45,8
2	ЭГ	191	79	21	64,1
3	ЭГ	458	76	24	51
4	ЭГ	79	71	29	69,6
5	дЭГ	188	21	79	63,8
6	дЭГ	185	20,5	79,5	78,2
7	дЭГ	176	20	80	86,3
8	дЭГ	172	13	87	99,0
9	Этанол	191	16	84	80,1
10	Метанол	189	15,5	84,5	79,8

рис. 2 представлены кинетические кривые окисления меркаптида (кривая 1), сульфида (кривая 2) и ксантогената (кривая 3) натрия в присутствии катализатора ИВКАЗ при температуре 70°C, содержание диэтиленгликоля — 20% об., NaOH — 10% мас., концентрация катализатора — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, расход кислорода — 0,525 л/мин.

Известно, что при окислении молекулярным кислородом в присутствии фталоцианинового катализатора в среде вода — щелочь — диэтиленгликоль ксантогенат, так же как и меркаптит натрия, переходит в соответствующий дисульфид — диксантогендисульфид по реакции

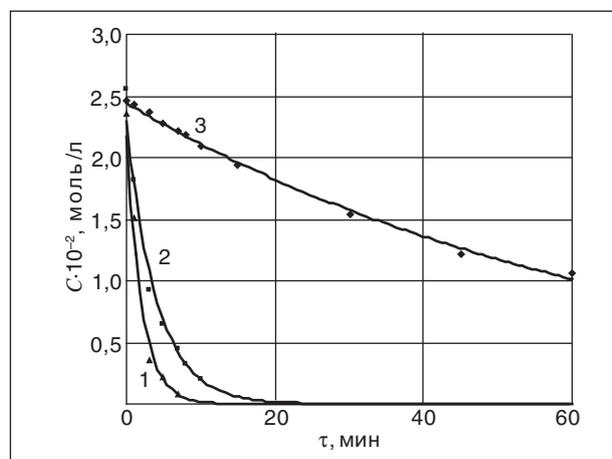
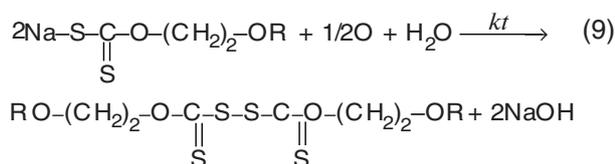


Рис. 2. Кинетические кривые окисления

Для исследования кинетики реакции окисления использовали этилдитиокарбонат (этилксантогенат) натрия.

Типичные кинетические кривые изменения концентрации этилксантогената натрия приведены на рис. 3, а.

Опыты проводились при атмосферном давлении окислением техническим кислородом при температуре 70°C, концентрации катализатора $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л и при различных начальных концентрациях ксантогената натрия. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (рис. 3, б) представляют собой параллельные прямые во всем интервале исследованных концентраций, что свидетельствует о первом порядке реакции по ксантогенату натрия. Варьируя в опытах концентрацию катализатора (от $0,505 \cdot 10^{-4}$ до $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при температуре 70°C и концентрации ксантогената 0,0071 моль/л, установили, что эффективная константа скорости растет пропорционально с увеличением концентрации катализатора. Это свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору.

Полученные результаты с учетом порядка реакции по катализатору и ксантогенату обрабатывали в координатах $1/K' - 1/[\text{O}_2]$, где $K' = K_{\text{эф}}/[K]^{1/n}$.

Обработка полученных результатов в обратных координатах показывает, что расчетные точки хорошо укладываются на прямую, которая описывается линейным уравнением вида

$$\frac{1}{[K_{\text{эф}}]} = \frac{1}{L[\text{O}_2]} + \frac{1}{N}. \quad (10)$$

Расчетами по методу наименьших квадратов были получены оценки коэффициентов L, N . Тогда зависимость приведенной константы скорости от концентрации кислорода принимает вид

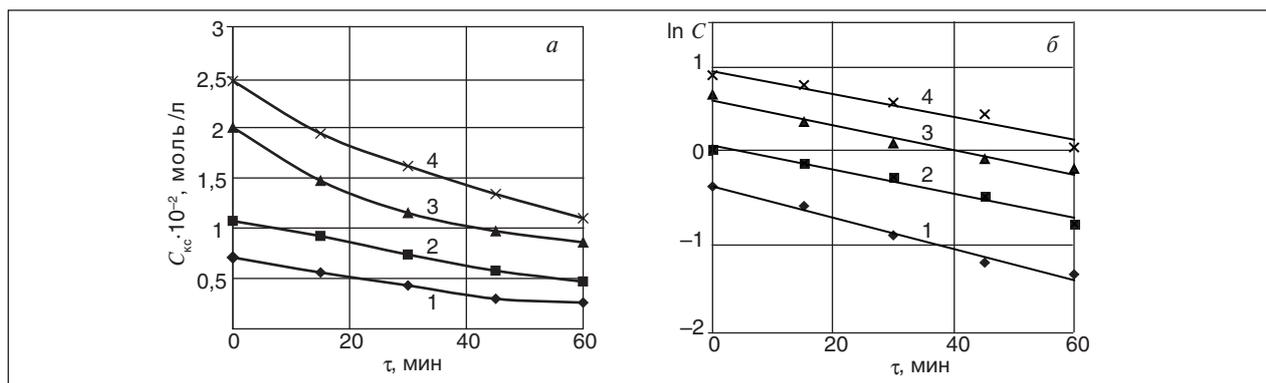


Рис. 3. Кинетические кривые реакции окисления ксантогената (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) при различных начальных концентрациях ксантогената натрия: 1 — 0,71; 2 — 1,07; 3 — 2; 4 — 2,46

$$K_{эф} = \frac{L[O_2]}{1 + L[O_2] \frac{L}{N}}, \quad (11)$$

где $L = 4050$, $N = 100$.

Окончательное уравнение для скорости реакции окисления ксантогената натрия кислородсодержащим газом при температуре 70°C с учетом полученных коэффициентов L и N имеет вид

$$r_{\text{EtOCSSNa}} = \frac{[\text{ROCSSNa}][Kf][O_2]L}{1 + \frac{L}{N}[O_2]}. \quad (12)$$

Для нахождения эффективной энергии активации реакции, определяемой для случая окисления чистым кислородом, изучалась зависимость эффективной константы скорости от температуры при концентрациях (моль/л): $[Kf] = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $[\text{ROCSSNa}] = 0,0071$; $[O_2] = 99,5\%$ об. Вычисленная по методу наименьших квадратов эффективная энергия активации ($E_{\text{акт}}$) равна 87170 дж/моль; $A = 2,33 \cdot 10^8$ л/моль·с.

Таким образом, расчетное уравнение для вычисления скорости реакции окисления ксантогената натрия при атмосферном давлении имеет вид

$$|r| = 2,33 \cdot 10^8 \exp(-87170/RT) [\text{ROCSSNa}][Kf]. \quad (13)$$

Данное кинетическое уравнение использовано при расчете регенератора катализаторного комплекса в процессе одностадийной очистки легких углеводородов от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода (процесс ДМД-2М).

Промышленные испытания процесса ДМД-2М на Новокуйбышевском НХК подтвердили правильность расчетов. Принципиальная технологическая схема процесса ДМД-2М приведена на рис. 4.

Очищаемое сырье подается в куб тарельчатого экстрактора К-1, а катализаторный комплекс (КТК), состоящий из 10–20%-ного раствора каустической соды и 15–20%-ного спирта, подается в верхнюю часть экстрактора насосом Н-1. В экстракторе происходит полное поглощение сероводорода, меркаптанов, а также протекает процесс гидролиза карбонилсульфида и сероуглерода с образованием меркаптидов, сульфида, карбоната и ксантогенатов натрия. Очищенная углеводородная фракция с верха К-1 подается в сепаратор-каплеотбойник С-1, а затем в резервуарный парк. Щелочной раствор, насыщенный меркаптидом, сульфидом и ксантогенатом натрия, нагревается в теплообменнике Т-1 до $50\text{--}70^\circ\text{C}$ и подается в куб регенератора Р-1. Окисление меркаптидов, сульфида натрия до нейтрального тиосульфата натрия и окисление ксантогената натрия до соответствующего диксантогенида с регенерацией щелочи протекают в регенераторе Р-1 в присутствии гомогенного катализатора ИВКАЗ. С верха Р-1 катализаторный комплекс (КТК) с воздухом поступают в сепаратор С-2. Воздух с верха сепаратора подается в ближайшую технологическую печь для сжигания. КТК и дисульфиды из куба С-2 поступают в сепаратор С-3, где дисульфиды отделяются от регенерированного КТК. Дисульфиды направляются в отдельную емкость, а регенерированный КТК подается на стадию экстракции в К-1.

Процесс ДМД-2М для очистки ШФЛУ от сернистых соединений мощностью 120 тыс. т/год испытан на ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» в 2002 году. Процесс обеспечивает удаление COS до 2 ppm, CS_2 до 1,0 ppm, суммы меркаптанов $\text{C}_1\text{--C}_4$ до 30 ppm. На процесс ДМД-2М получено два патента Российской Федерации. Лицензия на строительство двадцати установок ДМД-2М продана Иранской

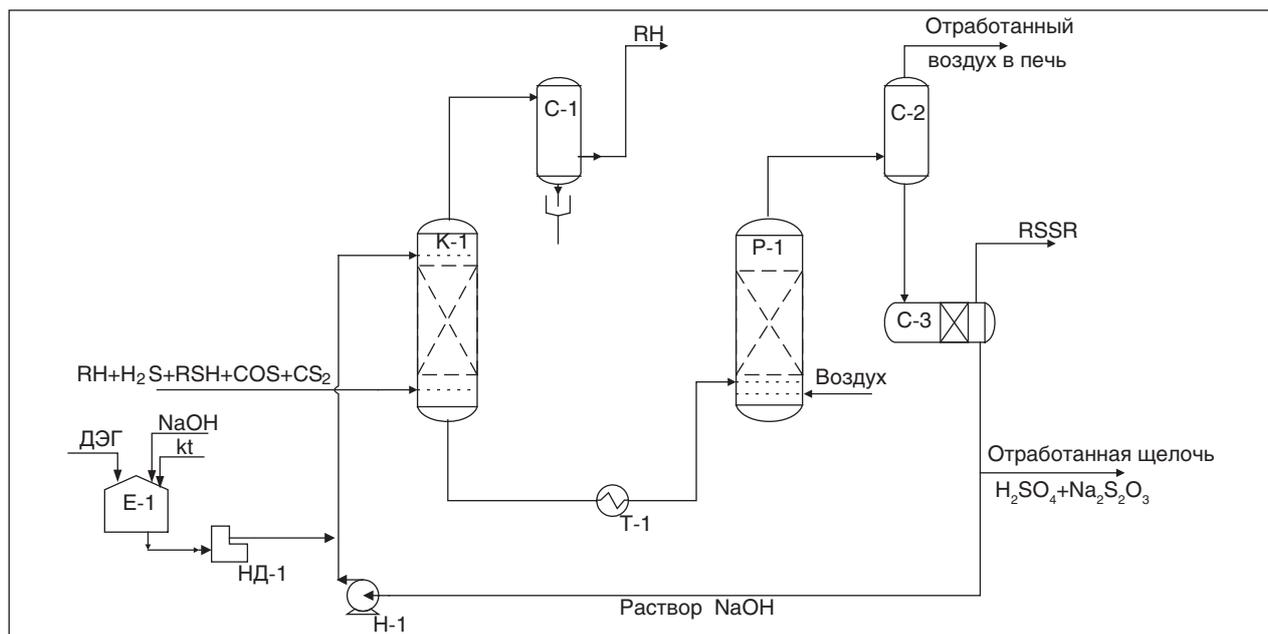


Рис. 4. Технологическая схема процесса ДМД-2М

Национальной нефтяной компании (НИОС). ОАО «ВНИИУС» совместно с Иранским институтом нефтяной промышленности (RIPI) выполнил проект установки для очистки фракций C_3 и C_4 от сернистых соединений ($H_2S + RSH + COS + CS_2$) для газоперерабатывающего завода Kharg Petrochemical Company (KPCC) производительностью 500 т/сут. Ввод в эксплуатацию установки осуществлен в 2008 году.

Технология процесса ДМД-2М позволяет многократно упростить и удешевить технологию очистки ШФЛУ от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода. В 2007 г. на заводе «Лукойл Нефтохим Бургас» (Республика Болгария) была построена и успешно запущена в эксплуатацию установка очистки бутан-изобутановой фракции от меркаптанов, где использовалась технология процесса ДМД-2, производительностью 125 тыс. т/год. В очищенном сырье содержание общей серы составляет менее 20 ppm.

При реконструкции установки каталитического крекинга на Заводе бензинов ОАО

«ТАИФ-НК» возникла необходимость очистки фракций ППФ (ΣC_3) и ББФ (ΣC_4) от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода. На основе технологии процесса ДМД-2М был построен блок очистки от сернистых соединений головки стабилизации бензина (ГСБ), представляющей собой фракцию углеводородов C_3-C_5 . Блок очистки ГСБ производительностью 300 тыс. т/ч был успешно введен в эксплуатацию в 2007 г. Содержание сероводорода в ГСБ до очистки составляет 0,001% мас. и меркаптановой серы 0,1% мас. Процесс обеспечивает стабильную очистку от сероводорода до его отсутствия, содержание меркаптановой серы в продукте не более 10 ppm. Однако в настоящее время из-за незначительного содержания в сырье карбонилсульфида и сероуглерода данный блок работает в режиме процесса ДМД-2 для очистки ГСБ от сероводорода и меркаптанов. В случае необходимости установка может быть переведена в режим работы процесса ДМД-2М, что свидетельствует об универсальности и гибкости данной технологии.

Кинетика дегидрирования пропана в пропилен на молибден-керамическом мембранном катализаторе*

В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, С. Г. Стрельцов
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Введение

Неокислительное дегидрирование пропана — сегодня самый перспективный процесс, с точки зрения рационального использования химического сырья. В нем можно получить сразу два ценных и востребованных продукта: пропилен и водород, спрос на которые в настоящее время превышает предложение.

Каталитическое дегидрирование пропана, как промышленный процесс, долгое время развивалось недостаточно интенсивно из-за существовавшей возможности получать пропилен в достаточном количестве за счет реакций, в которых он образуется как побочный продукт (каталитический и термический крекинг углеводородного сырья) [1]. По мнению некоторых экспертов [2], сегодня эти возможности исчерпаны и не способны удовлетворить возрастающий спрос на пропилен.

Основным недостатком [3] неокислительного дегидрирования пропана считается несовершенство существующих катализаторов, которые не обеспечивают достаточно высокого выхода пропилена, снижая тем самым экономические показатели этого процесса. Кроме того, это эндотермическая реакция, в которой увеличение температуры приводит к возрастанию доли побочных процессов, приводящих к образованию менее ценных, чем пропилен, продуктов (метан, этилен, этан). Таким образом, интенсификация получения пропилена за счет термического ускорения реакции оказывается невозможной.

Вероятно, одним из самых перспективных направлений организации каталитического дегидрирования пропана может оказаться процесс, связанный с применением современных композиционных мембран. Суть такого процесса заключается в *селективном* удалении с помощью мембраны одного или нескольких продуктов дегидрирования непосредственно из рабочего объема реактора, что приводит к ускорению прямой реакции и торможению обратной [4]. Устройство для такого каталитического процесса получило название *мембранно-каталитический реактор* (МКР).

МКР для процессов неокислительного дегидрирования различаются тем, как в них размещен катализатор. Он может располагаться либо в виде слоя (неподвижного, движущегося или псевдооживленного) элементов различной формы (дробленых или формованных частиц), в котором размещена мембрана (мембраны), либо может быть распределен непосредственно на поверхности мембраны (внешней или внутренней). В последнем случае мембрану *называют каталитически активной или мембранным катализатором*. Принципиально в МКР могут использоваться как каталитически инертные, так и активные мембраны.

Разработки этого направления как в России [5], так и за рубежом [6–8] пока находятся на лабораторном уровне, и их развитие сдерживается отсутствием мембран для МКР.

На кафедре химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева разработаны неорганические композиционные мембраны с селективным (разделительным) слоем из молибдена. Экспериментально было установлено, что они термически устойчивы при температурах дегидрирования легких углеводородов и являются катализаторами таких процессов [4].

Разработкам катализаторов, содержащих молибден (точнее, карбид молибдена), посвящено много публикаций, в которых указывается на их способность ускорять многие реакции, в том числе неокислительное дегидрирование легких углеводородов [9, 10]. Согласно литературным данным [11], карбиды молибдена устойчивы к дезактивации при образовании сажи, которая накапливается при термодеструкции углеводородов.

Слой молибдена в каталитически активной мембране выполняет одновременно две функции: собственно катализатора и разделительной перегородки. Увеличение содержания молибдена, с одной стороны, должно увеличивать выход целевого продукта — пропилена, а с другой — увеличивать толщину селективного слоя мембраны, который способствует перераспределению водорода в мембранном реакторе

*Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант №05-08-18001.

между пермеатом (поток, прошедшим через мембрану) и ретантом (не прошедшей через мембрану части реакционной смеси). Такое перераспределение ускоряет прямую реакцию, тем самым способствуя увеличению выхода пропилена. Однако увеличение толщины селективного слоя мембраны, с одной стороны, может увеличивать коэффициент распределения водорода между потоками, а с другой — приводить к росту гидравлического сопротивления мембраны и снижению ее проницаемости. Оптимальное содержание молибдена для таких мембран пока не установлено. Очевидно, оно может быть найдено из зависимостей выхода пропилена по химической реакции и проницаемости водорода через селективный слой молибдена от содержания последнего в каталитически активной мембране. Для подобной оптимизации необходима математическая модель, сочетающая в себе описание кинетики дегидрирования на молибденовом катализаторе и описание процесса мембранного разделения. Однако собственно каталитические свойства материала изучаемых мембран ранее подробно не исследовались, поэтому данная работа посвящена построению кинетической модели реакции.

Целью данной работы являлось определение собственных каталитических свойств молибден-керамических мембран. Особенностью настоящего исследования является то, что на катализаторах, которые мы получили дроблением мембран, молибден находился только на одной из граней частиц, незначительно проникая в поры, в отличие, например, от нанесенных катализаторов, где он распределен по всей внутренней поверхности носителя (подложки).

Материалы

В настоящей работе использовали газы аргон (99,996%), водород (99,999%), гелий (99,995%), метан (99,97%) и пропан (95,0%), а также гексакарбонил молибдена (ГКМ) (99,4%).

Для изучения кинетики реакции дегидрирования пропана использовали дробленный молибден-керамический мембранный катализатор. Для того чтобы избежать влияния измельчения и распада, использовали всю фракцию частиц с размером меньше 2000 мкм. Мембранный катализатор получали методом химического осаждения молибдена из газовой фазы на поверхность керамической подложки. В качестве подложки использовали γ - Al_2O_3 композиционные микрофильтрационные двухслойные керамические мембраны (длина 200 мм,

внутренний/внешний диаметры 5/7 мм). Первый, нижний слой мембраны состоит из крупнозернистых частиц корунда, размер которых около 20 мкм; второй, нафильтрованный слой мембраны состоит из частиц, размер которых около 2 мкм.

Дегидрирование пропана

Изучение кинетики проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Внутренний диаметр реактора 12 мм. Внутри реактора располагался термодатчик чехол, диаметр которого 4 мм. Внутри термодатчика размещали показывающую хромель-алюмелевую термопару. Катализатор располагали в кольцевом пространстве между стенками реактора и термодатчиком чехлом. Регулирующую термопару располагали между реактором и стенками печи. Регулирование нагрева реактора проводили с помощью ПИД-регулятора. Точность регулирования составила $\pm 1^\circ\text{C}$. Регулирующую и показывающую термопары располагали на уровне середины слоя катализатора.

Исходная газовая смесь поступала в реактор, проходила через слой катализатора, на выходе из реактора охлаждалась с помощью обратного холодильника до температуры окружающей среды и после этого поступала на анализ. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа Цвет-580, который был снабжен катарометром. Газ-носитель — гелий. Адсорбент — Poropak-Q (США).

Реакцию проводили в диапазоне температур 580–647°C, объем катализатора 3 см³, время контакта 0,5–3,0 с. К исходному реагенту пропану добавляли 10–20% мол. водорода, для того чтобы уменьшить образование отложений углерода на поверхности катализатора во время реакции и снижение активности катализатора.

Для оценки влияния концентрации катализатора использовали образцы, в которых концентрация молибдена была равна 3, 3,7 и 5% мас. В ходе исследования использовали бинарную смесь пропана с водородом постоянного состава в соотношении газов 4:1.

Влияние концентрации реагента в исходной смеси изучали на катализаторе, содержащем 3% мас. молибдена при температуре 580°C. Использовали трехкомпонентные газовые смеси пропан — водород — азот. Соотношение между водородом и пропаном сохраняли во всех случаях постоянным и равным 0,25. Значения концентрации пропана варьировали в пределах 20–80% об.

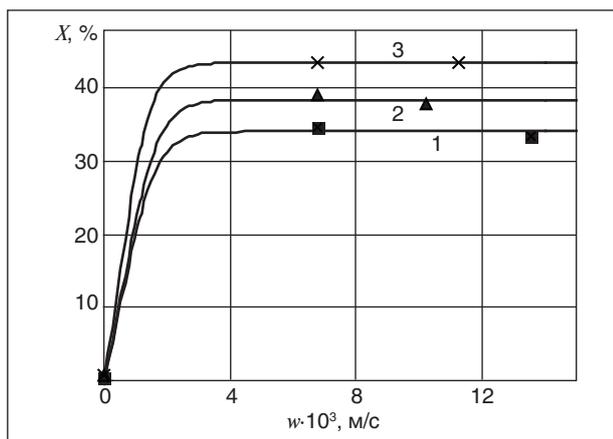


Рис. 1. Зависимость степени превращения пропана от линейной скорости газа для разных объемов катализатора, см³: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 5 (t = 647°C)

Область и условия протекания процесса

На рис. 1 представлена зависимость степени превращения пропана от линейной скорости газа для разных времен пребывания при максимальной температуре эксперимента. Из рисунка видно, что в интервале линейных скоростей (2–6) · 10⁻³ м/с степень превращения пропана остается неизменной во всем интервале изменения времени пребывания (от 0,5 до 3,0 с). Это означает, что процесс протекает в кинетической области. Следовательно, при значениях линейной скорости не ниже 2 · 10⁻³ м/с и температурах не выше 647°C скорость процесса дегидрирования будет определяться скоростью химической реакции.

Выбор и обоснование кинетической схемы

В табл. 1 представлены составы продуктов реакций, протекающих при различных температурах. Видно, что для граничных значений температурного и временного интервалов эксперимента качественный состав продуктов реакции остается неизменным.

Судя по составу продуктов, можно предположить существование следующих реакций в изучаемой системе:

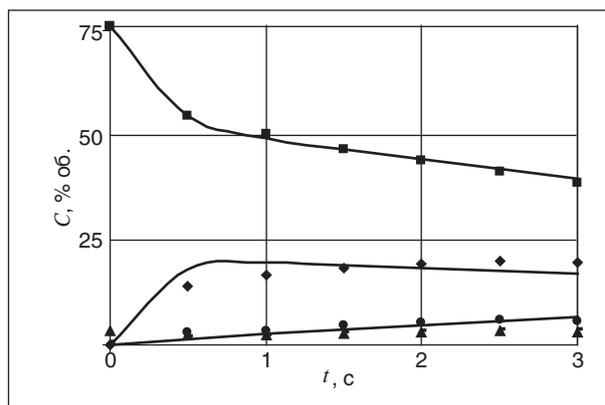
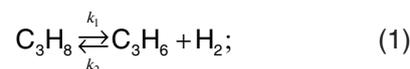


Рис. 2. Первичные кинетические кривые дегидрирования пропана (t = 647°C, содержание молибдена 5% мас.). Вещества: ■ — пропан; ◆ — пропилен; ● — метан; - — этилен; ▲ — этан. Точки — эксперимент, кривые — расчет

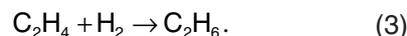
а) дегидрирование пропана:



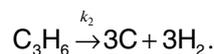
б) крекинг пропана:



в) гидрирование этилена:



Кроме газообразных продуктов, в реакторе образовывалось некоторое количество сажи, получающейся, по-видимому, преимущественно из пропилена:



Первичные кинетические кривые углеводородов представлены на рис. 2. Здесь и далее τ — время пребывания реакционной смеси в проточном реакторе.

Доля реакции (3) невелика, и ее протекание практически не влияет на состав реакционной массы, поэтому она не была включена в кинетическую модель и не учитывалась при обсуждении результатов.

Для реакций (1) и (2) методом структурных групп были выполнены термодинамические расчеты констант равновесия и равновесных

Табл. 1. Состав продуктов на выходе из реактора

t, °C	τ, с	Концентрации, % об.					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
580	0,5	28,8	1,2	1,1	2,3	5,4	61,1
	3,0	30,8	3,1	2,9	6,1	14,1	42,9
647	0,5	28,4	5,6	5,4	3,9	13,5	43,2
	3,0	29,2	10,3	9,9	7,1	24,7	18,9

Табл. 2. Термодинамические данные, равновесные степень превращения и состав продуктов при $T = 853$ К для дегидрирования (1) и крекинга (2) пропана

Реакция	ΔH_{853} , кДж/моль	K_p	X_p , %	Равновесные концентрации, % об.		
				$[H_2]$	$[C_3H_6]$	$[C_3H_8]$
1	+129,5	0,2	41,7	33,4	33,4	47,0
2	+78,7	125,0	—	—	—	—

концентраций веществ, образовавшихся в результате реакций (табл. 2). Из табл. 2 следует, что в наших условиях реакция дегидрирования пропана (1) обратима, а реакция термического крекинга (2) практически необратима. В области исследованных температур обе реакции могут протекать как по гетерогенно-каталитическому механизму, так и по некаталитическому гомогенному механизму, причем доля последнего достаточно велика (см. рис. 2).

Таким образом, в кинетическое описание обеих реакций будут входить каталитическая составляющая, которая должна зависеть от содержания молибдена в катализаторе (мембране), и некаталитическая часть, постоянная при данной температуре процесса.

Допустим, что порядки по реагентам во всех реакциях являются первыми. Тогда изменение концентраций веществ в реакциях (1)–(2) будет описываться следующими дифференциальными уравнениями:

$$\frac{d[C_3H_8]}{d\tau} = -k_1 [C_3H_8] + k_{-1} [C_3H_6][H_2] - k_2 [C_3H_8];$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{d\tau} = k_1 [C_3H_8] - k_{-1} [C_3H_6][H_2] - k_3 [C_3H_6];$$

$$\frac{d[CH_4]}{d\tau} = k_2 [C_3H_8],$$

где k_1 и k_{-1} — константы скорости реакций дегидрирования пропана и гидрирования пропилена;

k_2 — константа скорости крекинга пропана; k_3 — константа скорости сажеобразования.

Концентрации остальных компонентов газовой смеси могут быть рассчитаны из соотношений материального баланса.

Величины параметров кинетической модели определяли с помощью нелинейного метода наименьших квадратов путем сравнения экспериментальных значений концентраций компонентов газовой смеси с рассчитанными после численного интегрирования системы дифференциальных уравнений. Параметры модели практически не изменялись при изменении содержания пропана в исходной смеси в широких пределах (20–80% об.), что говорит о правильности выбора порядков реакций. Как видно из рис. 3, константы кинетических уравнений связаны с количеством активной фазы (молибдена), нанесенной на поверхность раздробленной мембраны. При этом константы прямой и обратной реакций гидрирования-дегидрирования линейно зависят от концентрации катализатора, а константа скорости крекинга пропана практически не зависит от количества нанесенного молибдена. Это, по-видимому, говорит о том, что крекинг в основном — некаталитический процесс, тогда как дегидрирование пропана — гетерогенно-каталитический с заметным вкладом некаталитической реакции. Константа скорости дегидроконденсации пропилена заметно падает с увеличением доли молибдена на поверхности.

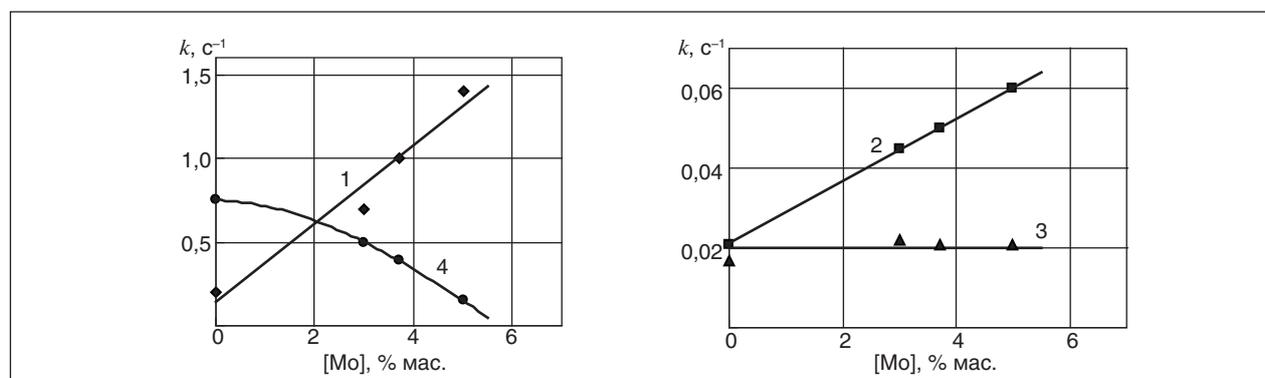


Рис. 3. Зависимость параметров модели от содержания молибдена в катализаторе, $t = 647^\circ\text{C}$. Начальная концентрация пропана 76% об. 1 — k_1 ; 2 — k_{-1} ; 3 — k_2 ; 4 — k_3

Табл. 3. Константы скоростей реакций при разных температурах проведения процесса

Температура, °C	k_1	k_{-1}	k_2	k_3
647	0,96	0,034	0,048	0,95
627	0,72	0,030	0,029	0,76
600	0,48	0,026	0,024	0,70
580	0,22	0,023	0,010	0,32

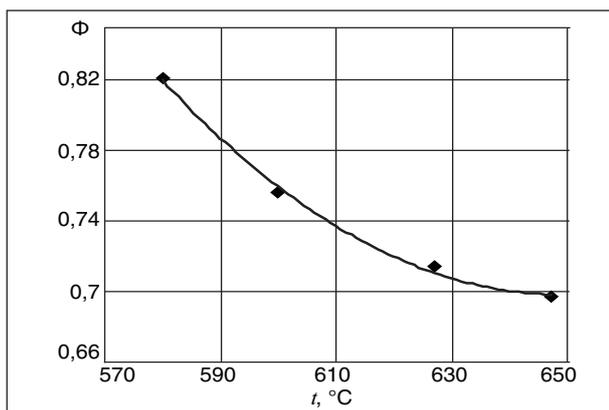


Рис. 4. Селективность реакции по пропилену (Ф) как функция температуры

Зависимости констант скорости прямой и обратной реакций дегидрирования от концентрации молибдена имеют следующий вид:

$$k_1 = 0,14 + 0,24C_{\text{Мо}},$$

$$k_{-1} = 0,021 + 0,008C_{\text{Мо}}.$$

Все параметры модели зависят от температуры, как показано в табл. 3.

Соотношение каталитического и некаталитического процессов в заметной мере определяет селективность по целевому продукту. На селективность реакции также заметно влияет

температура. На рис. 4 показано, как меняется соотношение продуктов дегидрирования и крекинга при изменении температуры. Варьируя условия проведения реакции, можно заметно уменьшить вклад некаталитического крекинга и сформулировать требования к катализатору и в том числе к каталитически активной мембране (мембранному катализатору).

Заключение

Получено кинетическое описание дегидрирования пропана на материале каталитически активной композиционной мембраны с селективным слоем из молибдена. Показано, что материал такой мембраны действительно обладает каталитическими свойствами. Кинетическое описание этого процесса учитывает прямую (дегидрирование пропана), обратную (гидрирование пропилена) реакции, крекинг пропана и сажеобразование из пропилена. Установлено, что нанесение молибдена на мембрану оказывает каталитическое воздействие на реакции дегидрирования и гидрирования, тогда как скорость реакции крекинга практически не зависит от количества катализатора. Наибольшее снижение энергии активации при нанесении молибдена наблюдалось для реакции гидрирования пропилена. При этом все реакции в условиях кинетической области имеют первый порядок по концентрациям пропана и катализатора (молибдена). Селективность дегидрирования возрастает при снижении температуры процесса. Однако для выбора условий дегидрирования в мембранном реакторе полученных данных недостаточно, и он должен учитывать разделительные свойства (селективность или фактор разделения) самой мембраны.

Литература

1. Eisele P., Killpack R. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. — Wiley-CCH, Weinheim, 1998.
2. Nexant, Inc. Prospectus. Technology Developments in Propylene and Propylene Derivatives December 2003, www.nexant.com.
3. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. — 2006. — 111. — P. 133–139.
4. Бобров В. С. Дегидрирование пропана с использованием каталитически-активных неорганических мембран. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 2004. — 155 с.
5. Bobrov V. S., Digurov N. G., Skudin V. V. // J. Memb. Sci. — 2005. — 253. — P. 233–242.
6. Hullmann D., Wendt G., Singliar U., Ziegenbalg G. Propane dehydrogenation over supported platinum silicon nitride catalysts // Appl. Catal. A: General. — 2002. — 225. — P. 261–270.
7. Wang X., Carabineiro H., Lemos F. M. A. N. D. A. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, Propane conversion over a H-ZSM5 acid catalyst. Part 1. Observed kinetics. J. Mol. Catal. A: Chemical. — 2004. — 216. — P. 131–137.
8. Gascon J., Tellez C., Herguido J., Mendez M. Propane dehydrogenation over $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: transient kinetic modeling of propene and coke formation // Appl. Catal. A: General. — 2003. — 248. — P. 105–116.
9. Julbe A., Guzard C. Role of membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel cells // Am. Chem. Sci. Mat. — 2001. — V. 26 (4). — P. 79–92.
10. Гадалова О. Е. Разработка основ CVD-технологии композиционных молибден-керамических мембран. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 2002. — 155 с.
11. Darujati A. R. S., Thomson W. Stability of supported and promoted molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming // App. Cat. (A). — 2005. — 295. — P. 139–147.

Исследование воздействия микроволновой обработки на устойчивость нефтяных эмульсий

А. Р. Садриев, И. Р. Миргалиев, А. А. Гречухина, Г. А. Морозов
Казанский государственный технологический университет

Современная мировая практика показала, что при подготовке нефтей помимо эффективных химических реагентов используют воздействие на водонефтяную эмульсию полями различной физической природы. Это использование электрического [1], магнитного [2] полей, роторно-пульсационно-акустического воздействия [3], применение микроволновых технологий (СВЧ) [4].

Микроволновые технологии имеют ряд преимуществ. При воздействии микроволн на жидкую или твердую среду происходит ее тепловой нагрев, причем теплопроводность воды, нефти и твердых пород различна. При нагревании температура нефти увеличивается в два раза больше, чем температура воды и в 10–20 раз больше, чем температура твердых пород. При этом скорость протекания процесса теплового воздействия на систему значительно выше, чем при классических методах нагрева. Микроволновое воздействие возбуждает дипольное вращение молекул среды при наличии мощных межмолекулярных связей, что приводит к появлению гистерезиса между приложенным полем и индуцированным откликом, а запасенная вследствие этого энергия выделяется при релаксации в виде тепла. Такая обработка приводит к более эффективному разделению нефтяной эмульсии на ее составляющие компоненты (нефть, вода, твердые примеси).

Нами было исследовано микроволновое воздействие на свежие эмульсии, «старые» эмульсии и промежуточные слои из отстойной аппаратуры.

Для проведения исследований была использована лабораторная установка, состоящая из микроволновой камеры, генератора СВЧ на магнетроне 2450 МГц и блока управления (рисунки).

Режим работы установки, который состоит из циклов, регулируется. Каждый цикл состоит из 30 с, из которых максимальная работа генератора — 15 с (90%-ный режим). Оставшееся время работает вентилятор для охлаждения. Возможна и более кратковременная работа генератора: 3 с — 10%-ный режим; 9 с — 30%-ный; 11 с — 50%-ный; 13 с — 70%-ный режим. В зависимости от режима работы генератора изменяется

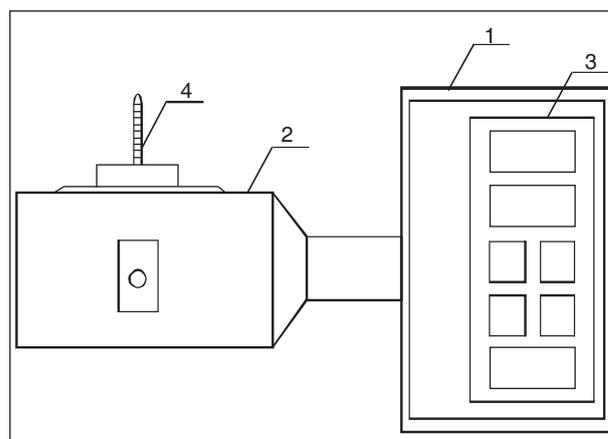
температура нагрева нефтяной среды, которая повышается с увеличением длительности работы генератора.

В опытах сравнивали эффективность обезвоживания нефти термохимическим методом и при микроволновом облучении при различных режимах работы установки. В качестве реагентов-деэмульгаторов использовали РИФ, Реапон-4В, Рекод 752, Полинол. Исследования проводили на естественных и искусственных нефтяных эмульсиях. Эффективность отстоя контролировали в течение 30 мин.

При проведении обезвоживания нефти термохимическим методом в пробу эмульсии дозировали реагент, эффективно ее перемешивали и ставили на отстой в термостатированную баню с заданной температурой. При микроволновой обработке в 150 мл эмульсии дозировали реагент, эффективно перемешивали и сосуд помещали в лабораторную СВЧ-установку, задавая режим обработки и время воздействия. После обработки сосуд с эмульсией вынимали из камеры, измеряли температуру и объем отделившейся воды в течение 30 мин без дополнительного термостатирования.

Результаты испытаний обобщены в табл. 1.

Анализ представленных данных показывает, что все эмульсии устойчивы и без реагентов при ее нагреве обычным методом и при микроволно-



Лабораторная установка СВЧ:

1 — генератор СВЧ на магнетроне 2450 МГц;
2 — микроволновая камера; 3 — блок управления; 4 — термометр

ИССЛЕДОВАНИЯ

Табл. 1. Сравнительные данные по обезвоживанию нефти термохимическим методом и с применением микроволновой технологии

№ эмульсии	Обводненность, % мас.	Плотность нефти, кг/м ³	Реагент	Расход реагента, г/т	Режим СВЧ, %	Температура процесса, °С	Обезвоживание нефти, % мас., через время, мин							
							3	5	8	10	15	20	25	30
1 искусст.	50	877	–	–	–	60	Нет отстоя							
			–	–	30	70	Нет отстоя							
			РИФ	20	–	60	0	0	15	30	65	90	92	98
			РИФ	20	30	70	20	30	50	73	96	100	100	100
			РИФ	20	70	90	100	100	100	100	100	100	100	100
2 искусст.	50	860	–	–	–	60	Нет отстоя							
			–	–	30	60	Нет отстоя							
			РИФ	100	–	60	35	52	75	96	97	97	97	97
			РИФ	50	30	70	0	73	100	100	100	100	100	100
			Полинол	100	–	60	0	15	30	58	92	94	95	98
Полинол	100	30	70	80	86	91	93	100	100	100	100			
3 естеств. девон	40	877	–	–	–	60	Нет отстоя							
			–	–	30	60	Нет отстоя							
			РИФ	20	–	20	Нет отстоя							
			РИФ	20	10	20	Нет отстоя							
			РИФ	20	70	74	0	0	0	33	50	50	50	50
			РИФ	40	–	20	6	13	38	62	76	81	82	82
			РИФ	40	30	66	33	46	50	58	58	61	61	61
			РИФ	100	–	20	54	93	95	97	97	97	97	97
РИФ	100	20	52	50	83	96	100	100	100	100	100			
4 естеств. карбон	60	910	–	–	–	25	Нет отстоя							
			–	–	30	55	Нет отстоя							
			Реапон-4В	100	–	25	0	0	30	50	93	94	94	95
			Реапон-4В	50	30	55	83	95	100	100	100	100	100	100
5 естеств. «старая» девон	80	877	–	–	–	60	Нет отстоя							
			–	–	30	60	Нет отстоя							
			РИФ	100	–	60	5	9	14	19	33	47	63	73
			Полинол	100	–	60	38	76	77	78	79	81	83	84
			Полинол	100	30	60	84	85	88	88	88	88	88	88
			Полинол	50	–	60	0	0	31	63	69	72	72	74
Полинол	50	30	60	67	72	77	84	84	84	84	87			
6 естеств. «старая» карбон	24	880	Полинол	100	–	70	0	8	18	33	50	58	75	83
			Полинол	100	70	73	36	42	48	52	59	76	95	100
7 естеств. «старая» карбон	42	890	Полинол	100	–	60	0	3	5	12	15	30	45	57
			Полинол	100	30	64	26	40	66	67	67	67	67	67

вом воздействии отстоя воды не наблюдается. Микроволновое воздействие в дополнение к реагенту способствует более глубокому и динамичному отстою воды от нефти, особенно при обработке «старых» эмульсий, хотя известно, что «старые» эмульсии разрушаются значительно труднее свежих. В некоторых опытах обработка эмульсии с помощью СВЧ способствует уменьшению дозировки реагента. При повышении интенсивности работы СВЧ-установок эффективность обезвоживания нефти возрастает.

Так как микроволновая обработка показала большую эффективность на более трудноразрушимых нефтеводных системах, далее эта технология была опробована на промежуточных слоях из отстойной аппаратуры. Промежуточные слои — это высокостойкие множественные нефтяные эмульсии с высоким содержанием воды и механических примесей. Иногда для разрушения их требуется увеличение расхода реагента в 5 раз, повышение температуры до 80°C, но чаще эти множественные эмульсии скапливаются в резервуарах на границе раздела фаз, откуда они периодически отбираются и доставляются на установки по переработке нефтяных шламов.

Для проведения испытаний были отобраны два образца промежуточных слоев из отстойников установок подготовки нефти НГДУ «Азнакаевскнефть» (нефти девонского горизонта) и НГДУ «Лениногорскнефть» (нефти карбонового горизонта).

Эффективность обработки контролировали по количеству отделившейся воды через 1 и 24 ч после воздействия того или иного метода. Кроме того, в обработанном образце определяли содержание воды в верхнем и нижнем углеводородном слое. В опыте с образцом №2 не наблюдали отделения воды и контролировали содержание ее по высоте обработанного образца. Это дало возможность вычислить выход обезвоженной нефти и концентрацию воды в нижней части образца. Также дополнительно использовали один из способов обработки промежуточных слоев, представленных в работе [5], в частности добавление бензина в количестве 6% мас. в исходный образец промежуточного слоя.

Результаты обработки промежуточных слоев двумя методами представлены в табл. 2.

Обработка образца №1 показала следующее. Наблюдается селективное действие реа-

Табл. 2. Результаты обработки промежуточных слоев

№ промежуточного слоя, его обводненность	Реагент	Расход реагента, г/т	Режим СВЧ, %	Температура процесса, °С	Обезвоживание, %, за время		Содержание воды, % мас.		Выход, %		Примечания
					1 час	24 часа	Верхний слой	Нижний слой	обезвоженной нефти	промежуточного слоя	
1 35%	Полинол	500	–	80	14	14	32	32	–	95	-
	Рекод 752		–		0	0	35	35	–	100	
	Реапон 4В		–		0	0	35	35	–	100	
	Полинол	1000	–	80	27	30	35	35	–	90	-
	Рекод 752		–		0	–	35	35	–	100	
	Реапон 4В		–		11	15	35	35	–	94	
	Полинол	500	–	80	43	43	0	29	40	60	Добавка 6% мас. бензина
	Рекод 752		–		–	–	35	35	–	100	
	Реапон 4В		–		–	–	35	35	–	100	
	Полинол	300	30	77	48	86	0,26	63	92	15	Добавка 6% мас. бензина
Реапон 4В	500		30		75	0	80	0	60	80	
2 13%	Полинол	300	–	80	Нет отстоя		0,3	21	40	55	Добавка 6% мас. бензина
	Рекод 752		–	80	Нет отстоя		0,1	18	45	60	
	Реапон 4В		–	80	Нет отстоя		0,1	23	45	60	
	–	–	30	93	Нет отстоя		0	30	50	50	
	Рекод 752	300	30	89	Нет отстоя		0	17	65	30	
	Рекод 752	300	30	77	Нет отстоя		0	21	70	20	Добавка бензина
	Рекод 752	500	30	80	Нет отстоя		0	35	85	15	Добавка бензина

гентов — более эффективен реагент Полинол. Повышение его дозировки с 500 до 1000 г/т усиливает отделение воды, за счет чего выход промежуточного слоя уменьшается. Добавление в систему 6% бензина при уменьшении расхода реагента до 500 г/т способствует более динамичному отделению воды: в верхних слоях нефтяной системы вода не обнаружена и количество оставшегося промежуточного слоя уменьшилось.

Подключение микроволновой технологии при прочих равных условиях показало значительно лучший эффект. Так, воздействие СВЧ на промежуточный слой при 30%-ном режиме в течение 5 мин в присутствии реагента Полинол (300 г/т) и 6% мас. бензина показало, что за 1 ч отстоя выделилось 48% воды, через сутки — до 86% от исходной в промежуточном слое. После такой обработки через сутки выделяется 92% нефти с содержанием воды до 0,26% мас., и лишь небольшое количество нефти осталось в более обводненном промежуточном слое, выход которого снизился до 15% от исходного количества.

Результативность использования микроволновой технологии подтвердилась при обработке более устойчивых промежуточных слоев, накопленных в отстойниках при подготовке карбоновых нефтей (промежуточный слой №2).

Добавка бензина к промежуточному слою и наличие деэмульгатора (расход 300 г/т) не

способствует отделению воды из образца, но через сутки сверху образуется слой безводной нефти (40–45% мас.), и количество промежуточного слоя сокращается до 55–60% мас. от исходного. Обработка образца только СВЧ также способствует появлению слоя безводной нефти (до 50% мас.). При тех же условиях, но с применением реагента выход обезвоженной нефти увеличивается до 65% мас. Добавление бензина при наличии реагента еще более повышает выход обезвоженной нефти — до 70–85% мас. и сокращает объем промежуточного слоя до 15–20% с повышением его обводненности.

Таким образом, применение микроволновых технологий показало во всех случаях улучшение отделения нефти и большую эффективность при разрушении очень стойких водонефтедержащих систем — промежуточных слоев. Кратковременное воздействие СВЧ вместе со специально подобранным реагентом-деэмульгатором через сутки отстоя без дополнительного нагрева позволяет выделить из системы до 85% сухой нефти и существенно уменьшить объем трудноразрушимой системы. Такую технологию можно осуществить следующим образом: промежуточные слои отбираются из отстойников, смешиваются с реагентом и растворителем, прокачиваются с определенной скоростью через узел микроволновой обработки и направляются в резервуары на суточный отстой.

Литература

1. Левченко Д. Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. — М.: Химия, 1967. — 200 с.
2. Валеев М. Д., Голубев В. Ф., Голубев М. В. Исследование влияния переменного магнитного поля низкой частоты на устойчивость водонефтяных эмульсий // Нефтяное хозяйство. — 2001. — №11. — С. 37–38.
3. Садриев А. Р., Гречухина А. А., Хамидуллин Р. Ф. Изучение влияния механико-акустического воздействия на процесс обезвоживания нефти // Технологии нефти и газа. — 2008. — №3. — С. 42–46.
4. Морозов Г. А. СВЧ-микроволновые технологии в нефтегазодобывающем комплексе // Антенны. — 2003. — №07–08. — С. 69–81.
5. Тронов В. П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. — Казань: Фэн, 2002. — 512 с.

Вниманию специалистов!

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

Гидродеазотирующая способность катализаторов гидроочистки

Д. А. Гончаров, А. С. Гончаров, Т. Н. Шабалина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Введение

Как известно, к основным химическим элементам, составляющим нефть, относятся углерод и водород, за которыми по процентному содержанию следуют сера и азот. Азот является четвертым по распространенности химическим элементом, составляющим нефть. Его содержание может достигать 1,8% мас. [1]. Постоянно высокие цены на нефть делают крайне привлекательными как переработку тяжелых нефтей в целом, так и более глубокую переработку относительно «дешевых» нефтяных остатков любых нефтей в частности [2–3]. В этом аспекте главный процесс углубления переработки нефти — каталитический крекинг — не теряет своей актуальности [4]. Например, бензиновый фонд Китая на 78% состоит из бензина каталитического крекинга [5–6]. До 90% мас. азота и более концентрируется в остатках, кипящих выше 450°C [7]. Их концентрация начинает особенно резко возрастать после перехода температуры кипения в точку 500°C (рис. 1). При этом наблюдается стойкая тенденция как утяжеления нефтей, подаваемых на нефтепереработку, так и утяжеления конца кипения вакуумного газойля. Следовательно, на установки каталитического

крекинга подается сырье со все большим содержанием органического азота.

Азотсодержащие соединения делятся на соединения основного и нейтрального характера (иногда выделяют еще и азотсодержащие соединения слабоосновного характера). Достаточно редко в сырье каталитического крекинга производят определение содержания общего азота, включающего в себя азотсодержащие соединения всех типов, и еще реже — измерение содержания основного азота. Доля последнего может колебаться в пределах от 25 до 50% общего азота, в среднем в нефтяных фракциях на основной азот приходится 1/3 общего азота. Исходя из последнего постулата, измерением содержания основного азота, как правило, ошибочно пренебрегают [1, 9].

Начиная с середины прошлого века как отечественными учеными [10–18], так и мировой наукой в целом [19–41] проводятся многочисленные исследования влияния отравляющего действия азотсодержащих соединений на катализаторы крекинга. Показано, что добавление даже минимальных количеств азотсодержащих соединений к сырью крекинга значительно уменьшает выход бензина и олефинсодержащих газов, увеличивает выход легкого каталитического газойля и водорода (ухудшается перераспределение водорода). Было выявлено, что отравляющее действие индивидуальных азотсодержащих соединений определяется не только их основностью [19, 20]. Однако наибольшее отравляющее действие в промышленном сырье каталитического крекинга оказывают азотсодержащие соединения именно основного характера (рис. 2) [41]. Таким образом, на сегодняшний день встает вопрос о применимости на действующих установках каталитического крекинга утяжеленных вакуумных газойлей при сохранении и увеличении выходов светлых нефтепродуктов.

В практике передовых НПЗ США, Европы и Японии содержание азотсодержащих соединений учитывается наряду с другими параметрами в процессе эксплуатации установок каталитического крекинга. Принимая во внимание вышесказанное, определение только общего азота в сырье крекинга может не обеспечить точных

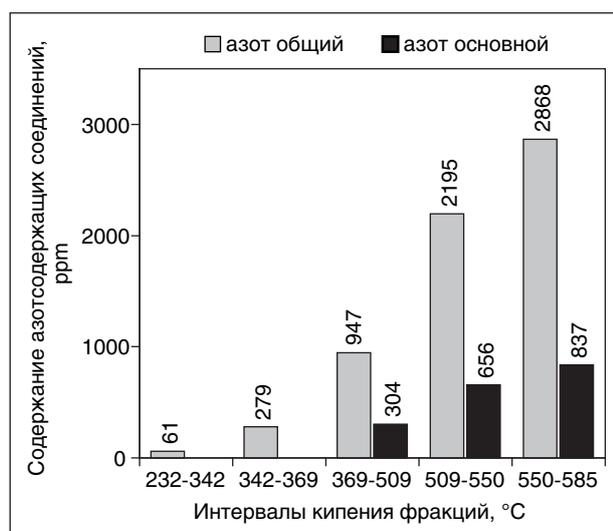


Рис. 1. Содержание азотсодержащих соединений во фракциях нефти Azeri [8]

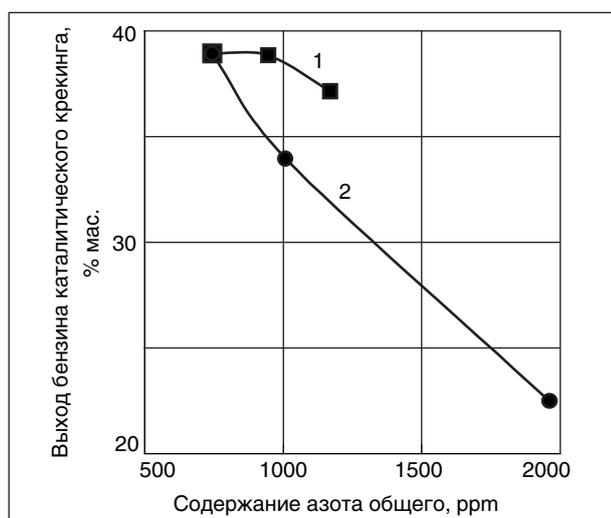


Рис. 2. Содержание азота общего, ppm:
 1 — добавление карбазола (азотсодержащее соединение нейтрального характера);
 2 — добавление акридина (азотсодержащее соединение основного характера)

корреляций его отравляющего действия на выходы продуктов крекинга. Таким образом, измерение содержания азотсодержащих соединений основного характера в сырье каталитического крекинга является крайне важным.

В данной статье рассматривается процесс предварительной гидроочистки сырья каталитического крекинга, широко применяющийся для удаления сернистых и азотсодержащих соединений.

Экспериментальная часть

Используя типичный вакуумный газойль, характеристика которого приведена в табл. 1, на стандартной микропилотной установке OL-105/02 были проведены пробеги на промышленных катализаторах гидроочистки. Характеристики катализаторов представлены в табл. 2. Все использованные катализаторы применяются на промышленных установках гидроочистки сырья каталитического крекинга в настоящее время. Катализаторы А–D предоставлены ведущими мировыми производителями катализаторов гидроочистки.

Если катализатор был предоставлен производителем в оксидной форме, то он подвергался сульфидированию с использованием диметилдисульфида (DMDS) по методике компании производителя. Катализаторы, предоставленные в предварительно сульфидированном виде, активировались согласно методике производителя. Пробеги на катализаторах А и D проводились на сырье 1 в «мягком» режиме гидроочистки

(табл. 3), близком к истинному режиму секции гидроочистки вакуумного газойля С-100 установок Г-43–107 или КТ-1. Реконструированные под гидроочистку вакуумного газойля установки типа ЛЧ и подобные им также имеют близкий к «мягкому» режим. Пробеги на катализаторах В и С проводились на сырье 2 в «умеренном» режиме (см. табл. 3), близком к технологическим режимам вновь введенных и строящихся на территории бывшего СССР установок гидроочистки вакуумного газойля.

Следует отметить, что если бы оба образца сырья анализировались на содержание только общего азота, то их можно было бы признать идентичными по данному показателю. Однако разница в содержании основного азота достигает более 20% мас.

Обсуждение результатов

Существует общепринятое предположение, что удаление азотсодержащих соединений разных типов осуществляется на одном и том же катализаторе при одинаковых режимах в одной и той же степени. Вследствие этого очень немногие НПЗ измеряют в сырье крекинга содержание не только общего, но и основного азота. Казалось бы, зачем проводить отдельный дорогостоящий

Табл. 1. Характеристика вакуумного газойля

Показатель	Сырье 1	Сырье 2
Относительная плотность при 20°C	0,903	0,910
Содержание:		
серы, % мас.	1,612	2,078
азота общего, ppm	1100	1120
азота основного, ppm	361	443
водорода (H ₂), % мас.	12,57	12,24
Коксуемость, % мас.	0,16	0,09
Структурно-групповой состав распределения углерода (метод <i>n-d-M</i>), %:		
C _п	57,6	58,4
C _н	31,1	27,0
C _а	11,2	14,6
Вакуумная разгонка, °C:		
н.к.	328	334
5% об.	371	363
10%	383	376
50%	440	429
90%	511	501
95%	530	520
к.к. (99% об.)	559	543

Табл. 2. Характеристика катализаторов гидроочистки вакуумного газойля

Катализатор	Химический состав	Форма	Диаметр, мм
A	Al-Co-Mo	Цилиндрический	1,4
B	Al-Ni-Co-Mo	Цилиндрический	1,4
C	Al-Ni-Mo	Трилистник	1,3
D	Al-Co-Mo	Трилистник	1,3

Табл. 3. Условия проведения гидроочистки вакуумного газойля

Технологический режим	Температура, °C	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Соотношение H ₂ :сырье, нм ³ /м ³	Катализатор
«Мягкий»	320, 340, 360	3,2	1,0	300:1	A, D
«Умеренный»	345, 355, 365, 375, 385	6,0	1,0	500:1	B, C

анализ, когда достаточно взять 1/3 часть от содержания общего азота?

С этой целью были проведены соответствующие исследования, и вот какие результаты были получены*. На рис. 3 представлена гидродеазотирующая способность катализаторов В и D по удалению как общего (HDNt), так и основного азота (HDNb). Видно, что оба катализатора показывают разную активность в удалении обоих типов азотсодержащих соединений. При этом данный эффект наблюдается как для кобальтмолибденового (CoMo) катализатора D при низком давлении и низких температурах гидроочистки, так и для никелькобальтмолибденового (NiCoMo) катализатора В при умеренном давлении и высоких температурах гидроочистки. Более того, разность температур, требуемых для достижения одного и того же уровня удаления азотсодержащих соединений разных типов достигает 10–30°C. Таким образом, для оценки влияния качества сырья, в частности содержания основного азота, на процесс каталитического крекинга, необходимо измерять содержание именно основного, а не общего азота.

Известно, что наивысшую активность в удалении азотсодержащих соединений проявляют NiMo катализаторы гидроочистки при умеренном и высоком давлении (от 5 МПа и выше) [42]. CoMo катализаторы в идентичных условиях проявляют значительно меньшую гидродеазотирующую способность. Однако среди всех реакций, протекающих при гидроочистке, влияние давления сильнее всего проявляется на реакциях гидродеазотирования (рис. 4). На рис. 5 представлена зависимость влияния температуры гидроочистки на гидрообессеривающую способность, а на рис. 6 — на степень удаления основного азота катализаторами гидроочистки.

Видно, что катализаторы А и D имеют практически идентичную активность в удалении серосодержащих соединений, однако значительно отличаются в степени удаления азотсодержащих соединений основного характера. При этом следует отметить, что данные CoMo катализаторы удаляют азотсодержащие соединения весьма значительно при крайне низком давлении и температурах. Как показывают наши исследования, вышеизложенные утверждения о гидродеазо-

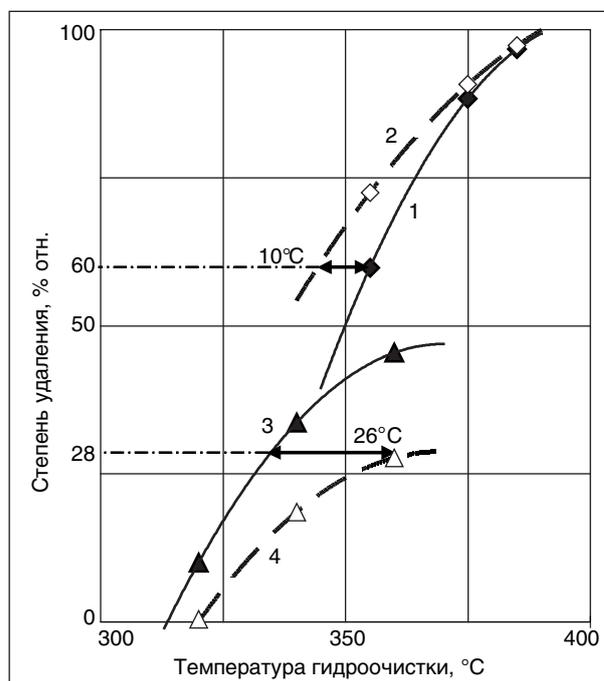


Рис. 3. Влияние температуры гидроочистки на степень удаления азотсодержащих соединений: 1 — B-HDNt; 2 — B-HDNb; 3 — D-HDNt; 4 — D-HDNb; сплошная линия — общий азот; штриховая линия — основной азот

* Здесь и далее продукты гидроочистки анализировались только после отделения фракции с интервалом кипения н.к.–360°C на аппарате вакуумной разгонки.

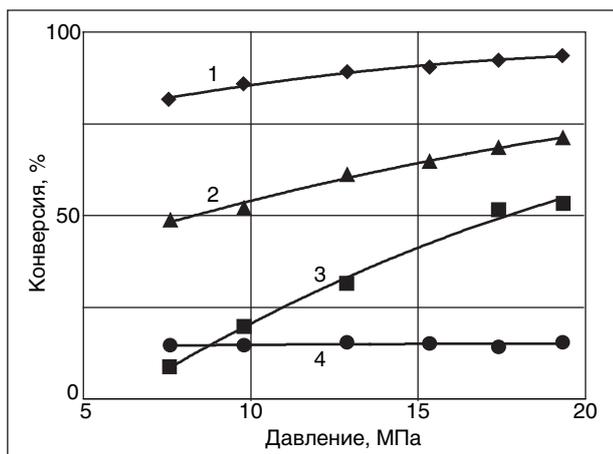


Рис. 4. Влияние давления на глубину протекания реакций гидроочистки (при прочих равных условиях) [43]: 1 — гидрообессеривание; 2 — снижение коксуемости; 3 — гидродеазотирование; 4 — фр. 343-к.к.

тирующей способности требуют уточнения для современных катализаторов гидроочистки.

NiMo катализатор С, работавший в более жестком режиме и соответственно имеющий все преимущества перед катализаторами А и D, не показал столь значительных результатов ни в удалении серы, ни в удалении основного азота. Следовательно, «формула успеха» для

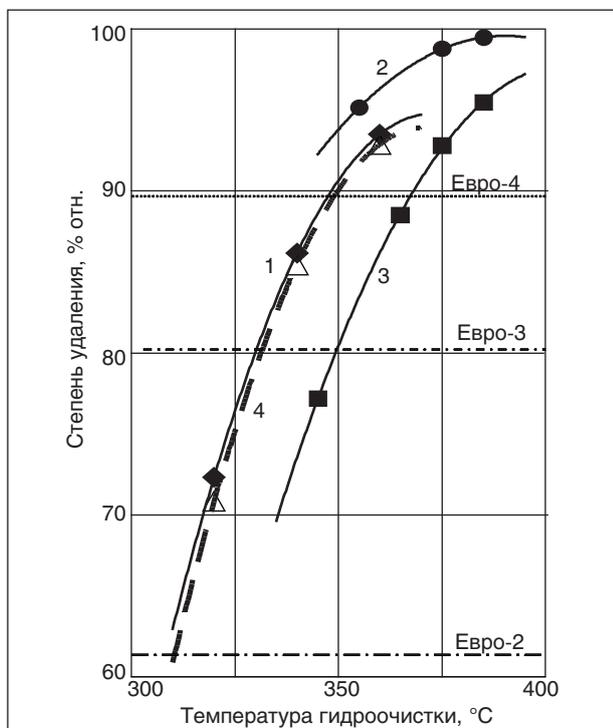


Рис. 5. Влияние условий гидроочистки на степень удаления серосодержащих соединений: 1 — А; 2 — В; 3 — С; 4 — D

очистки вакуумного газойля от азота — NiMo катализатор, работающий хотя бы при умеренном давлении, — не всегда оправдывает ожидания.

В то же время, тетраметаллический AlNi-CoMo катализатор В показал наивысшую активность и обеспечивает практически полную очистку вакуумного газойля от сернистых и азотсодержащих гетероциклов при 385°C: содержание серы, общего и основного азота в гидроочищенном вакуумном газойле составляет соответственно 110, <50 и 12 ppm.

Таким образом, на сегодняшний день нельзя утверждать, что NiMo катализаторы гидроочистки имеют однозначное преимущество перед CoMo. Помимо этого, режим гидроочистки также не играет определяющую роль. Для достижения тех или иных показателей первостепенную роль играет строение катализатора, а затем уже технологический режим. Химический состав катализатора не дает однозначного преимущества или проигрыша одного катализатора перед другим.

На основании всех данных, полученных в результате испытаний катализаторов гидроочистки, была построена общая зависимость, показывающая долю удаления основного азота по отношению к степени удаления общего азота (рис. 7). По оси абсцисс отложена степень удаления катализатором гидроочистки общего азота

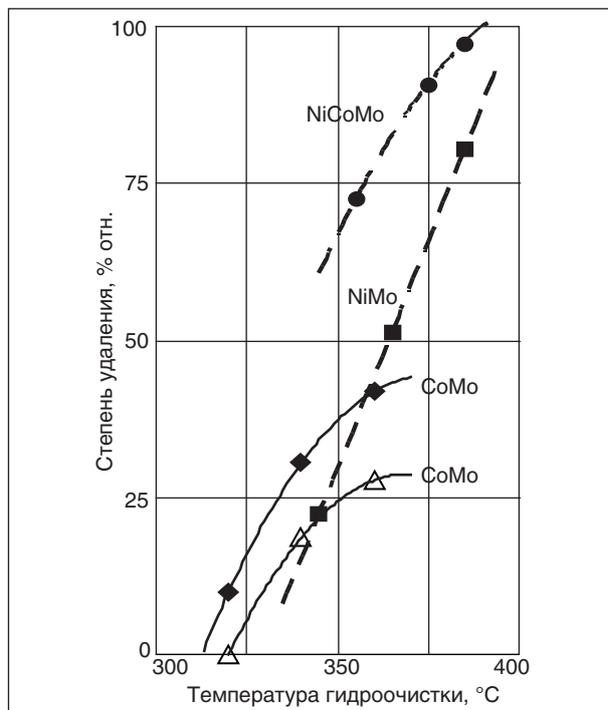


Рис. 6. Влияние условий гидроочистки на степень удаления основного азота: 1 — А; 2 — В; 3 — С; 4 — D; сплошная линия — 3,2 МПа; штриховая линия — 6,0 МПа

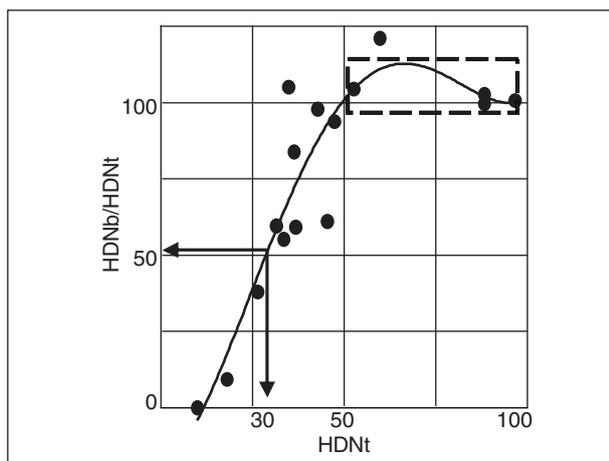


Рис. 7. Зависимость взаимного удаления общего и основного азота

из вакуумного газойля (HDNt). По оси ординат — отношение степени удаления основного азота к общему (HDNb/HDNt). Таким образом, видно, что если при данном технологическом режиме катализатор удаляет общий азот на 30%, то основной азот удаляется только наполовину от этой величины, то есть на 15%. Следовательно,

если установка гидроочистки сырья крекинга работает в режиме удаления основного азота, то режим должен обеспечивать удаление общего азота не менее чем на 50%. Иначе в реакциях гидродеазотирования преобладает удаление азотсодержащих соединений нейтрального характера, что занижает выходы целевых продуктов на секции каталитического крекинга.

Выводы

1. Удаление азотсодержащих соединений основного и нейтрального характера на одном и том же катализаторе гидроочистки при одинаковых условиях происходит в разной степени.

2. Для достижения тех или иных показателей первостепенную роль играет строение катализатора гидроочистки, а затем уже технологический режим. Химический состав катализатора не дает однозначного преимущества одного катализатора перед другим.

3. Для увеличения выхода бензина и олефинсодержащих газов на установке каталитического крекинга в сырье, подвергнутом гидроочистке, должно сокращаться содержание общего азота не менее чем наполовину.

Литература

1. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. Химия нефти — Л.: Химия, 1984. — 360 с.
2. Hohnholt J. F., Shifkett W. K., Suchanek A. J. Valero achieves thirty-month resid run with Criterion catalysts. NPRA 1990, March 25–27, San-Antonio, Texas. — 23 p.
3. Sok Yui. Producing Quality Synthetic Crude Oil from Canadian Oil Sands Bitumen // Journal of the Japan Petroleum Institute. — 2008. — Vol. 51. N. 1. — P. 1–13.
4. Капустин В. М. Современные процессы комплекса каталитического крекинга для производства моторных топлив европейского качества // Материалы конференции «Современные процессы комплекса каталитического крекинга для производства моторных топлив европейского качества». 29 февраля 2008, Москва.
5. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology. №1, March 2001.
6. RIPP's Hydrogenation Catalysts and Technologies Overview. Sinopec-JPEC petroleum technical exchange program. 9–10 March 2006, Tokyo, Japan.
7. Ивченко Е. Г., Глушак Г. Ф., Гарипова Л. З. Распределение азота в нефтях и их фракциях // ХТТМ. — №6. — 1980. — С. 36–38.
8. http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/bp_crudes/bp_crudes_global/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/a/Azeri_assay_April_2007.pdf.
9. Sadeghbeigi, Reza. Fluid catalytic cracking handbook. 2nd edition. Gulf Professional Publishing, 2000. — 369 p.
10. Миессеров К. Г. Отравление алюмосиликатных катализаторов пиридиновыми основаниями // Докл. АН СССР. — 1953. — Т. 91. — №3. — С. 553–556.
11. Орочко Д. И., Фрост А. В., Щекин В. В. В кн.: Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа. Вып. 6. — М. — Л.: Гостоптехиздат, 1954. — С. 105–113.
12. Щекин В. В., Морозова О. Е., Антонова А. И. // Труды института нефти АН СССР. — 1956. — Т. 8. — С. 100–113.
13. Масагутов Р. М., Ефимова А. К., Волкова Л. М. и др. Влияние азотистых оснований на выход и качество продуктов каталитического крекинга // Новости нефт. техн. Нефтепереработка. — 1958. — №10. — С. 24–26.
14. Агафонов А. В. и др. // ХТТМ. — 1959. — №4. — С. 18–24.
15. Масагутов Р. М., Берг Г. А., Волкова Л. И. // ХТТМ. — 1961. — №8. — С. 8–13.
16. Бугай Е. А. и др. // ХТТМ. — 1970. — №10. — С. 1–3.

17. Варфоломеев Д. Ф. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1973. — №1. — С. 1–3.
18. Стехун А. И., Берг Г. А., Сумская А. И. Влияние азотистых оснований на активность цеолитсодержащего катализатора крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1974. — №2. — С. 3–5.
19. Mills G. A., Boedeker E. R., Oblad A. G. Chemical Characterization of Catalysts. 1. Poisoning of Cracking Catalysts by Nitrogen Compounds and Potassium Ion // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — V. 72. — №4. — P. 1554–1560.
20. Voge, H. H. et al. Proc. 3rd World Pet. Cong., Section IV 1951, 129.
21. Stenzel R. W. // World Petrol. — 1957. — V. 28. — №2. — P. 78–81.
22. Abbot M. D., Archibald R. C., Dorn R. W. // Petrol. Refiner. — 1958. — V. 37. — №5. — P. 161–166; Oil a. Gas J. — 1958. — V. 56. — №20. — P. 144–152.
23. Viland C. K. // Petrol. Refiner. — 1958. — V. 37. — №3. — P. 197–200.
24. Hydrocarbon Process. — 1968. — V. 47. — №3. — P. 113–128.
25. Stromont D. H. // Oil a. Gas J. — 1968. — V. 66. — №8. — P. 40–42.
26. Oil a. Gas J. — 1969. — V. 67. — №6. — P. 86–91.
27. Arey W. F., Kronenberger L. // Oil a. Gas J. — 1969. — V. 67. — №20. — P. 131–139.
28. Whittington E. L., Murphy J. R., Lutz J. H. // Oil a. Gas J. — 1970. — V. 70. — №44. — P. 49–54.
29. Jacob S. M., Gross B., Voltz S. E. and Weekman V. W. // AIChE Journal. — 1976. — Vol. 22. — P. 701.
30. Schwab, R. F. and Baron K. 2nd Katalistiks FCC Symposium, Amsterdam, 1981.
31. Fu Chia-Min and Schaffer A. M. // Industrial Engineering Chemistry, Product Research & Development. — 1985. — Vol. 24. — P. 68.
32. Scherzer J., McArthur D. P. Tests show effects of nitrogen compounds on commercial fluid catalytic cracking catalysts // Oil a. Gas J. — 1986, Oct. 27.
33. Young G. W. Fluid Catalytic Cracker Catalyst Design for Nitrogen Tolerance // J. Phys. Chem. — 1986. — N 90. — P. 4894–4900.
34. Yui S., Matsumoto N., Sasaki Y. Athabasca oil sands produce quality FCC feeds // Oil and Gas Journal. — 1998. — Vol. 96. — №3. — P. 47–52.
35. Danzinger F., Groeneveld L. R., Tracy W. J., Macris A. Revamp of FCC pretreater adds flexibility and profit // Oil and Gas Journal. — 1999. — Vol. 97. — №18. — P. 47–52.
36. Zhang R. Processing feedstock having high nitrogen content. PTQ, Q3 2000. — P. 47–51.
37. Campagna R. J., Kowalczyk D. C., Wilcox J. R. Effect of feed properties on FCC unit performance. PTQ, Q4 2001. — P. 87–95.
38. Sugimoto Y., Aihara Y., Matsumara A., Ohi A., Sato S., Saito I., Sok Y. Processing of Middle East Crude with Canadian Oil Sands Bitumen-derived Synthetic Crude Oil // Journal of Japan Petroleum Institute. — 2006. — Vol. 49. — №1. — P. 1–12.
39. Andonov G., Petrov S., Stratiev D., Zeuthen P. Meeting Euro IV fuel specifications. PTQ, Q1 2006.
40. Blanchard L., Borchert C., Pu M. Evaluation of sulphur-reducing technologies. PTQ, Q3, 2007. — P. 67–72.
41. Atsushi Ishihara. Hydrodenitrogenation of nitrogen-containing polyaromatic hydrocarbons using hydrotreating catalysts for FCC pretreatment. Differences of reactivity in hydrodenitrogenation between basic and non-basic nitrogen compounds. 2007 Japan-China-Korea Petroleum Technology Seminar. Tokyo, Dec. 3–5, 2007. — 23 p.
42. Topsoe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating Catalysis // Science and Technology. Springer, Berlin, 1996. — 310 p.
43. Verwoert J., Fujita K., Takada M. Recent developments and experiences in Residue Desulfurization (RDS) catalysts // Catalysts Courier, winter 2007, issue 70. — P. 10–13.

Вниманию специалистов!

НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ Том 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России Том 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока

В справочнике представлены накопленные данные ВНИИ НП о свойствах нефтей и газовых конденсатов Российской Федерации, открытых и исследованных в последние десятилетия.

В первом томе представлены характеристики 75 нефтей Европейской части России, включая шельфы Балтийского, Баренцева и Карского морей, а также характеристики 22 газовых конденсатов РФ.

Во втором томе представлены характеристики нефтей Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока, а также товарных смесей нефтей РФ (76 наименований).

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2000. — 192 с.

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2002. — 160 с..

Промышленные установки получения серы. Сульфатация Al_2O_3 в отсутствие кислорода

С. В. Крашенников, С. В. Шурупов, В. В. Чупин,
О. Е. Филатова, Л. В. Моргун
ООО «ВНИИГАЗ»

Введение

Проблема оценки текущего состояния катализатора в промышленных реакторах установок Клауса заключается в невозможности отбора представительной пробы, что убедительно сформулировал М. Пирсон еще в 1978 г. [1]. Поэтому исследования активности алюмоксидного катализатора проводят на искусственно состаренных в лабораторных условиях образцах. За последние 30 лет сформулирован и отработан многочисленными повторами единый методологический подход: сначала проводится стадия обработки катализатора в среде SO_2 , водяного пара и воздуха при повышенных температурах. Затем активность полученного образца изучают в реакции гидролиза сероуглерода. Стратегия такого подхода вполне логична: в результате процедуры искусственного старения удается получить образец с такими удельной поверхностью и содержанием сульфатов, какие обычно бывают у катализатора, проработавшего 2–3 года в промышленном реакторе. Выбор гидролиза CS_2 в качестве модельной реакции также имеет убедительное объяснение. Даже сильно дезактивированный Al_2O_3 способен обеспечить равновесную степень конверсии в реакции взаимодействия H_2S и SO_2 , что делает этот показатель слишком нечувствительным для сравнения. Сероуглерод — наименее реакционноспособный сернистый компонент технологического газа, на степень превращения которого может оказывать решающее влияние активность катализатора. И общепринято считать, что гидролиз является единственной реакцией превращения CS_2 .

К концу 1980 г. основные представления о закономерностях реакции Клауса на алюмоксидном катализаторе установлены именно на подобного вида исследованиях, и за последние два десятилетия они практически никем не оспариваются.

Однако определенные, подчас довольно серьезные, противоречия между этими закономерностями и данными о работе Al_2O_3 катализатора в промышленных реакторах, а также наши данные обследования установок получения серы российских ГПЗ стали основанием для проведе-

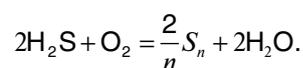
ния собственных исследований. В результате разработана система оценки состояния катализатора, позволившая получить убедительные, на наш взгляд, доказательства реальных возможностей алюмоксидного катализатора с большим сроком эксплуатации [2]. К наиболее значимым направлениям исследований можно отнести определение роли кислорода в сульфатации Al_2O_3 .

Сульфатация алюмоксидных катализаторов

Несмотря на то что в подавляющем большинстве опубликованных работ кислород указывается как главная причина сульфатации Al_2O_3 катализаторов, прямые анализы технологического газа с указанием содержания O_2 крайне редки. Можно отметить лишь одну работу [3], в которой определено практическое отсутствие кислорода в технологическом газе после термической стадии. Данных о содержании O_2 после вторичных печей подогрева и на других стадиях установки в литературе нет, хотя имеются упоминания, что проскок кислорода через печь подогрева с прямым контактом более вероятен, чем через первичную печь [4–6].

В наших исследованиях, по-видимому, впервые предпринята попытка оценить не только содержание кислорода в технологическом газе на всех стадиях процесса Клауса, но и изменение концентрации $[SO_4^{2-}]$ в алюмоксидном катализаторе в течение его эксплуатации в разных условиях.

На российских газоперерабатывающих заводах на установках получения серы из сероводорода используют технологию модифицированного процесса Клауса с прямым потоком и доочисткой по методу Сульфрен: весь сероводородсодержащий газ поступает в реакционную печь термической стадии, а объемный расход воздуха соответствует его стехиометрическому количеству по реакции



Однако при принципиальной идентичности процесса отдельные узлы технологической схемы и их оформление имеют отличия, в частности вторичный подогрев технологического газа

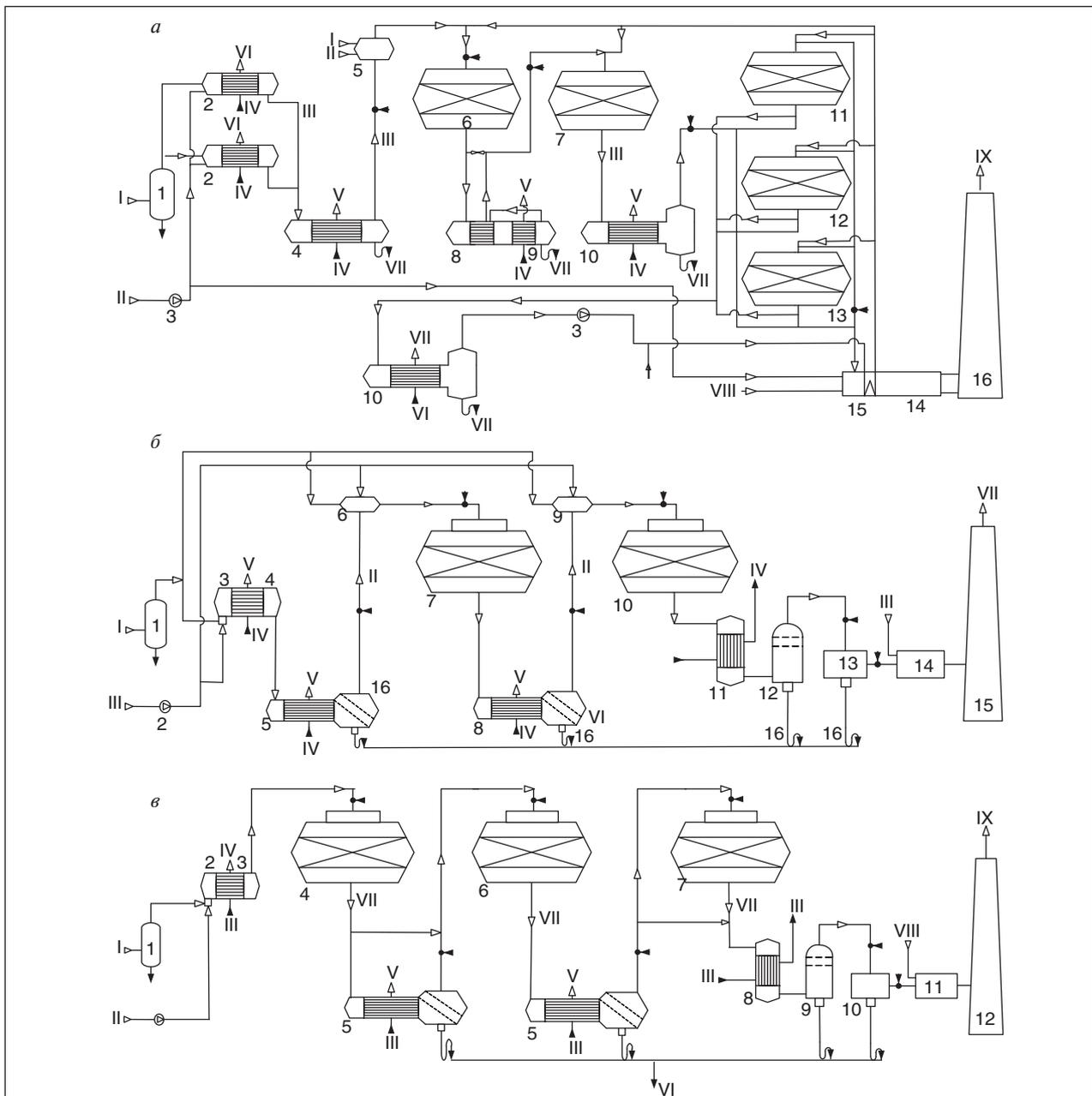


Рис. 1. Принципиальные технологические схемы установок получения серы на российских ГПЗ.
а: 1 – сепаратор кислого газа; 2 – реакционные печи F01, 11 и котлы-утилизаторы H01, 11; 3 – воздухоудвка; 4 – конденсатор-коагулятор; 5 – печь подогрева F02; 6, 7 – I и II реакторы Клауса; 8 – теплообменник газ-газ; 9 – конденсатор-коагулятор; 10 – конденсатор-экономайзер; 11, 12, 13 – реакторы доочистки Сульфрен; 14 – печь дожига; 15 – подогреватель регенерационного газа; 16 – дымовая труба; I – кислый газ; II – воздух; III – технологический газ; IV – питательная вода; V – пар низкого давления; VI – пар среднего давления; VII – жидкая сера; VIII – топливный газ; IX – дымовые газы.
б: 1 – сепаратор кислого газа; 2 – воздухоудвка; 3 – реакционная печь F01; 4 – котел-утилизатор; 5 – конденсатор-коагулятор I ступени; 6, 9 – печь подогрева технологического газа; 7, 10 – I и II реакторы Клауса; 8 – конденсатор-коагулятор II ступени; 11 – конденсатор-экономайзер; 12 – коагулятор; 13 – установка доочистки по методу Сульфрен; 14 – печь дожига; 15 – дымовая труба; 16 – гидрозатворы; I – кислый газ; II – технологический газ; III – воздух; IV – питательная вода котлов-утилизаторов; V – водяной пар; VI – жидкая сера; VII – дымовые газы.
в: 1 – сепаратор; 2 – реакционная печь H01; 3 – котел-утилизатор B401; 4, 6, 7 – каталитические реакторы (4-R403; 6-R401; 8-R402); 5 – конденсатор-коагулятор; 9 – коагулятор; 10 – установка доочистки по методу Сульфрен У-07, 08; 11 – печь дожига; 12 – дымовая труба; I – кислый газ; II – воздух; III – вода; IV – пар среднего давления; V – пар низкого давления; VI – жидкая сера; VII – технологический газ; VIII – топливный газ; IX – дымовые газы

Табл. 1. Концентрация кислорода (ppmv) в технологическом газе установок получения серы

Точка отбора пробы газа	Характеристика технологической схемы установки		
	ППК* перед I реактором	ППК перед I и II реактором	Без ППК
Выход термической ступени	20–35	40–50	6–20
Вход I реактора	50–60	35–40	10–35
Вход II реактора	60–70	70–80	50–60
Вход реакторов Сульфрен	60–80	30–50	70–90
Выход реакторов Сульфрен	80–90	70–90	60–90

*ППК – подогрев газа с прямым контактом.

перед первым и вторым реакторами отделения Клаус (рис. 1): *a* — установка с одной печью подогрева с прямым контактом, *b* – с двумя печами, *c* – без печей подогрева.

Для оценки работы отдельных ступеней установок проводили отбор проб и анализ состава технологического газа. На схемах пробоотборные точки обозначены знаком \bullet .

По результатам обследования установок установлено, что концентрация O_2 в технологическом газе в пересчете на реальный (влажный) газ составляет 6–90 ppmv. Причем большие значения чаще фиксируются в отходящих газах отделения Клаус и после реакторов Сульфрен, что, по-видимому, отражает проблемы наружного пробоотбора при крайне низком или отсутствующем избыточном давлении технологического газа, чем соответствует реальному содержанию кислорода (табл. 1).

Концентрация $[SO_4^{2-}]$ в образцах катализатора из I и II реакторов Клауса составляет 1,8–2,7% мас. (рис. 2), из реакторов Сульфрен приведена в табл. 2. Работоспособность катализатора оценивали по степени приближения достигаемой в реакторе конверсии сернистых соединений к теоретическому показателю, рассчитанному по

математической модели термодинамического равновесия.

Как видно, даже если кислород действительно присутствует в указанных выше количествах, его влияние на уровень сульфатации Al_2O_3 катализаторов практически не проявляется: во всех случаях содержание $[SO_4^{2-}]$ в течение 6 лет остается в пределах 2–3% мас.%. И, как показывают данные обследования установок, такие количества сульфатов не препятствуют достижению близкой к теоретической степени конверсии сернистых соединений.

Примеры 1 и 4 в табл. 2 представляют дополнительный интерес, так как характеризуют состояние катализатора, работающего в течение 4 лет в условиях практически постоянного избытка SO_2 (в период систематических обследований установки соотношение H_2S/SO_2 фиксировали в интервале 0,7–1,7; в табл. 1 приведено усредненное на момент ежегодного обследования значение). И, как видно, даже столь существенный избыток SO_2 не влияет на уровень сульфатации Al_2O_3 в реакторах Сульфрен. Аналогичные данные получены и для катализаторов из реакторов Клауса этой же установки: содержание $[SO_4^{2-}]$ остается на уровне 2–2,5% мас. Приведенные результаты хорошо согласуются с литературными данными

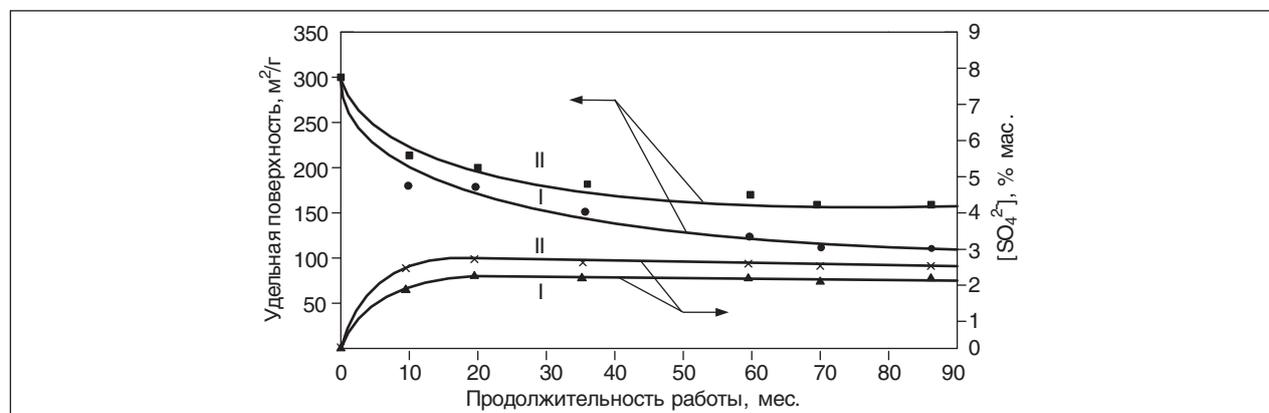


Рис. 2. Изменение удельной поверхности алюмоксидного катализатора и концентрации $[SO_4^{2-}]$ в его составе при эксплуатации в первом и втором реакторах установок Клаус

Табл. 2. Сульфатация катализатора в реакторах Сульфрен

Номер примера	Срок эксплуатации катализатора, мес.	Содержание $[SO_4^{2-}]$, % мас.	Соотношение H_2S/SO_2 на входе реакторов Сульфрен	Приближение к равновесному показателю в реакторах, %
1	12	2,2	1,19	96
2	24	2,7	1,96	94
3	36	2,6	2,10	92
4	48	2,5	1,48	96
5	60	2,8	2,01	94
6	72	2,3	1,98	95

Табл. 3. Условия испытания (объемная скорость – 1200 ч^{-1} ; температура – 320°C ; содержание O_2 – 200 ppmv; содержание H_2O – 30% об.

Обозначение испытания	Состав газа, об. %		
	H_2S	SO_2	CS_2
I	6,0	4,0	1,0
II	7,9	4,0	0,1

Табл. 4. Состояние катализатора после испытания

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Содержание сульфатов, % мас.	
	I	II	I	II
A	151	141	1,31	1,30
B	149	145	1,72	1,59
C	154	137	1,18	1,10

о содержании $[SO_4^{2-}]$ в отработанном катализаторе (см., например, [5, 7, 8]), но не подтверждают высказанную в [8] гипотезу о решающем влиянии избытка SO_2 на уровень сульфатации Al_2O_3 . Впрочем так же, как и не подтверждает эту гипотезу иллюстративный материал, приведенный в самой статье. В ней предложен новый метод искусственного старения катализатора, заключающийся в следующем.

Предварительная обработка алюмооксидного катализатора включает нагрев до 500°C с последующей обработкой при 320°C газовой смесью, содержащей азот, сероводород, диоксид серы, водяные пары и 1000 ppmv кислорода. Основной целью такой процедуры является ускоренное старение катализатора в более приближенных к реальным условиям. В результате получены образцы с удельной поверхностью 140–180 $\text{м}^2/\text{г}$ и содержанием сульфатов от 0,6 до 1,0% мас. Их активность затем оценивали по степени конверсии CS_2 в условиях, близких к условиям I реактора Клауса, но отличающихся между собой исходной концентрацией сероуглерода и достигаемым соотношением сероводород:диоксид серы. Авторы считают, что чем меньше H_2S/SO_2 , тем больше уровень сульфатации катализатора, и иллюстрируют полученные результаты данными нескольких таблиц. Однако если эти данные объединить (например, как в табл. 3 и 4), то оказывается, что конечное состояние катализатора в обоих типах испытаний одинаково: удельная поверхность и содержание сульфатов не зависят от соотношения H_2S/SO_2 .

Однако этот факт не привлекает внимание авторов. На их взгляд, основное значение проведенных исследований — разработка таких методов искусственного старения и испытания, которые позволят быстро получить стабильную конверсию CS_2 и по ее уровню сравнивать различные катализаторы, хотя иллюстративный материал демонстрирует практическое равенство достигаемой конверсии CS_2 на всех трех алюмооксидных катализаторах — около 60%.

На наш взгляд, более важным результатом этой работы является следующее. Впервые причины гидротермального старения и сульфатации рассмотрены с точки зрения свойств поверхностной структуры алюмооксидного катализатора и механизма реакции Клауса: снижение удельной поверхности может происходить при взаимодействии водяного пара с активными центрами реакции, которые создаются дефектами кристаллической решетки $\gamma-Al_2O_3$ по типу шпинели, а образующийся сульфат — промежуточный продукт реакции взаимодействия H_2S и SO_2 на оксиде алюминия.

Данные, полученные в результате обследования установок российских ГПЗ, на наш взгляд, убедительно подтверждают это предположение и позволяют констатировать, что 1–3 мас.% $[SO_4^{2-}]$ образуются в составе алюмооксидного катализатора в процессе работы под действием реакционной среды и температуры без участия кислорода и являются неотъемлемой характеристикой его нормального состояния в период эксплуатации.

Литература

1. *Pearson M. J.* Determine Claus conversion from catalyst properties // *Hydrocar. Process.* — 1978. — № 4. — P. 19–25.
2. *Filatova O. YE., Kislenco N. N., Morgun L. V.* Long-term experience in operation of sulphur production units at gas-processing plants in Russia // *Int. "Sulphur'02" Conf.* — Vienna, 2002.
3. *Tesner P. A., Nemirovsky M. S., Morgun L. V. et al.* New front-end Claus reaction furnace. Four years of experience // *Int. "Sulphur'97" Conf.* — London, 1997. — P. 107.
4. *Sames J. A.* Catalytic converters and reheaters // *Ener. Process.* — 1999, May/June. — P. 15–19.
5. Alberta Sulphur Research Ltd. Claus converter chemistry // *Sulphur.* — Sept.–Oct. 1999. — № 264. — P. 45–46.
6. Alberta Sulphur Research Ltd. // *Sulphur.* — 2000. — № 270. — P. 47.
7. *Moplett E. M., Pearson M. J., Clark P. et al.* New Claus catalyst options for higher sulphur recovery // *Int. "Sulphur'2000" Conf.* — San Francisco, 2000. — P. 237–245.
8. *Kijlstra W. S., Clark P. D., Dowling N. I. et al.* Putting Claus catalysts to the test // *Sulphur.* — Sep.–Oct. 2001. — № 276. — P. 71–79.
9. *Krashennikov S. V., Shurupov S. V., Chupin V. V., Filatova O. E., Morgun L. V.* Oxygen does not play any role in sulphation of alumina catalyst results of field research // *Int. "Sulphur'2005" Conf.* — Moscow, 2005. — P. 281–284.

Вниманию специалистов!

Г. Д. Чукин

**НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Предложено новое определение понятий «кислота» и «основание». Обсуждается единая природа неорганических и органических структур. Даны представления о кислотных и основных центрах и их размещении в структуре слоистых метало-силикатов, алюмосиликатных, цеолитных и алюмоникельмолибденовых гетерогенных катализаторах. С физико-химических позиций рассмотрены механизмы реакций расщепления углеводородов в реакциях крекинга, гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания, минуя карбоний-ионный механизм.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 112 с.

Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский

ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В книге приведены сведения о режимных параметрах процесса висбрекинга, химизме, влиянии качества сырья на его результаты. Даны современные представления о строении нефтяного сырья. Рассмотрены применяемые в промышленности способы повышения эффективности процесса, варианты технологических схем, рекомендации по расчету материального баланса.

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: химия, технология и применение

Книга посвящена синтетическим смазочным маслам для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в создании и улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены проблемы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга представляет интерес для специалистов по производству, применению и реализации смазочных материалов, аспирантов и студентов нефтегазовых вузов, а также для широкого круга пользователей современной техники.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

К вопросу о перспективах применения технологий водогазового воздействия с использованием мелкодисперсной водогазовой смеси

В. В. Зацепин
ОАО «РИТЭК»

В последнее время в исследовании и развитии технологий водогазового воздействия (ВГВ) с совместной закачкой воды и газа образовалось направление по использованию в качестве вытесняющего агента мелкодисперсной водогазовой смеси (МВГС). Подавляющее большинство современных патентов РФ и значительное число научных публикаций по ВГВ посвящены именно этому вопросу. В плане практического применения данной разновидности технологий ВГВ известен проект применения мелкодисперсных водогазовых систем для повышения нефтеотдачи карбонатного коллектора залежи Котовского месторождения ООО «ЛУКОЙЛ–Нижеволжскнефть» [1]. В данном случае, однако, появление проекта было обусловлено в большей степени наличием существующих простаивающих мощностей компрессорных станций газлифтной добычи, чем научным обоснованием возможности эффективного применения. В настоящее время работы по данному проекту закончены безрезультатно.

С другой стороны, появление комплексного обоснования и/или критериев применения данной технологии ВГВ проблематично уже потому, что разные авторы вкладывают в понятие «мелкодисперсная водогазовая смесь» различный смысл. Не существует однозначного определения, при каком максимальном характерном размере газовых включений водогазовая смесь (ВГС) является мелкодисперсной. Несмотря на это, различные научные коллективы ангажируют разработку специальных технических средств, в первую очередь на базе струйных насосов-компрессоров и акустических кавитаторов-диспергаторов, для приготовления МВГС, что в условиях, когда еще не выработаны необходимые требования к подобной газо-жидкостной системе, является не просто бесполезным, а вредным, способным в значительной степени скомпрометировать саму идею реализации водогазового воздействия с совместной закачкой вытесняющих агентов.

Наиболее общее определение мелкодисперсной водогазовой смеси подразумевает стабильную дисперсную систему, глобулы газа в которой меньше размеров пор пористой среды.

По всей видимости, публикацией, в которой впервые предлагалось проводить совместную закачку вытесняющих агентов, когда «газ диспергируют в воде до размеров пузырьков газа меньше размера пор среды и придают водогазовой смеси устойчивость», является патентный документ РФ [2]. Определенное значение, характеризующее размер пузырька, здесь не указывалось. В более позднем патенте [3] предлагается преобразовывать газ при помощи смесительного устройства в «стабильную водогазовую дисперсию с размером пузырьков газа от 1 до 10 мкм».

Сам термин «мелкодисперсная водогазовая смесь (МВГС)» впервые был использован в работе [4], где в качестве верхней границы допустимого размера газовых пузырьков указывается величина 5 мкм. При этом предполагается, что находящийся в таком состоянии газ обладает большей проникающей способностью, благодаря чему он вытесняет нефть из мелких в более крупные каналы, из которых последняя вытесняется водой. Таким образом, механизм действия МВГС предполагается прямо противоположным механизму «классического» водогазового воздействия, согласно которому вода производит пропитку мелких, а газ осуществляет дренирование крупных пор.

Дальнейшим развитием изложенных в работе [4] идей стала технология закачки мелкодисперсной водогазовой смеси при циклическом изменении степени ее дисперсности (размера газовых пузырьков) [5].

Все вышеупомянутые работы имеют выраженный теоретический характер и рассматривают гипотетическую возможность создания и использования МВГС. Наиболее полные экспериментальные исследования на сегодняшний день проведены под руководством С. В. Борткевича и Н. В. Савицкого [6, 7]. Аппаратурное оформление экспериментов было основано на использовании гидродинамического кавитационного диспергатора конструкции С. В. Борткевича [6], физические особенности процесса диспергирования в котором определили методику и порядок проведения опытов.

Развернутое описание указанных работ дано в [8], где приведена конструкция использовавшейся фильтрационной установки и методика проведения экспериментов. При этом основными недостатками следует считать: применение насыпной линейной модели пласта, использование в качестве модели нефти керосина, нагнетание приготовленной смеси через промежуточную аккумулялирующую емкость и т. п.

Как уже указывалось выше, использование кавитационного диспергатора приводит к существенным осложнениям в проведении лабораторных исследований. Так, для обеспечения работы блока диспергации требуется поддерживать расход по сумме компонентов МВГС, равный величине 14166,7 см³/мин, что недопустимо для моделирования процесса фильтрации. Противоречие было устранено за счет введения в конструкцию установки системы рециркуляции с перекачкой большей части подготовленной мелкодисперсной водогазовой смеси в аккумулялирующую емкость. Данное решение позволило снизить расход нагнетаемой в модель пласта дисперсии до 7 см³/мин, что, однако, при указанных параметрах модели (пористость 0,32; проницаемость 1,44 мкм²) все равно на порядок превышает рекомендуемое значение.

Согласно формуле Ф. И. Котяхова, средний радиус пор модели пористой среды, использовавшейся в экспериментах, равен 6,1 мкм. Как следует из приведенных в работах [7, 8] данных, при фильтрационных экспериментах наблюдались газовые пузырьки с диаметром от 5 до 50 мкм (основная масса была представлена пузырьками размером от 5 до 15–20 мкм). Таким образом, можно с некоторым допущением считать, что, поскольку размеры пузырьков газа соизмеримы и меньше размеров пор, определение вытесняющего агента как мелкодисперсной водогазовой смеси соблюдается. Данный тезис также подтверждается тем фактором, что при нагнетании МВГС в модель пласта на выходе из последней структура смеси сохранялась [8].

По результатам проведенных исследований была запатентована технология водогазового воздействия с использованием мелкодисперсной водогазовой смеси, предусматривающая диспергирование в воде углеводородного газа для получения однородной дисперсии с газосодержанием от 1 до 80%, при диаметре пузырьков газа в МВГС от 1 до 100 мкм. При этом в качестве основного процесса увеличения нефтеотдачи указывается повышение коэффициента охвата за счет роста градиентов давления в пласте, а также за счет сегрегации

газа в прикровельные части пласта [6, 9]. Последний фактор увеличения КИН за счет выработки прикровельных зон выглядит крайне сомнительным в приложении к МВГС уже потому, что мелкодисперсная водогазовая смесь по определению является стабильной, а значит, не должна быть подвержена процессам сепарации и сегрегации газа.

Касательно же повышения охвата за счет роста градиентов давления, то очевидно, что он будет обратно пропорционально зависеть от подвижности водогазовой смеси в пористой среде. Согласно же сделанной в работе [10] интерпретации результатов опытов [6–8], подвижность мелкодисперсной водогазовой смеси существенно выше, чем подвижность ВГС обычной дисперсности. Кроме того, в работе [10] было установлено, что относительная фазовая проницаемость для МВГС с ростом газосодержания изменяется линейно.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что увеличение нефтеотдачи при использовании специально структурированной мелкодисперсной водогазовой смеси не может быть выше, чем при применении традиционных технологий водогазового воздействия.

Отдельного внимания заслуживает вопрос стабильности МВГС. Так, уже в работе [8] отмечалось, что время полного распада мелкодисперсной водогазовой смеси в отсутствие стабилизатора составляет всего 1200–1800 с, из чего делался вывод о необходимости использования для повышения стабильности дисперсии поверхностно-активных веществ. Таким образом, ВГС с ПАВ представляет собой обычную пену с низкой степенью аэрации.

Изучению особенностей использования такого вытесняющего агента посвящены статьи [11, 12 и др.], где использованная пеноводогазовая дисперсия также обозначается как мелкодисперсная водогазовая смесь. Здесь, однако, необходимо отметить тот факт, что в силу более крупных размеров газовых включений (>100 мкм) данную эмульсию не при каких условиях нельзя относить к числу МВГС в той трактовке, как это относится к процессу вытеснения нефти.

Действительно, в работах коллектива под руководством А. Н. Дроздова [11, 12 и др.] произведена подмена понятий, и под мелкодисперсной водогазовой смесью подразумевается дисперсия, обеспечивающая стабильную работу центробежного насоса для ее нагнетания в пласт, т. е. данная газовая эмульсия является мелкодисперсной не применительно к механизму вытес-

нения нефти из пористой среды, а по отношению к технологическому оборудованию.

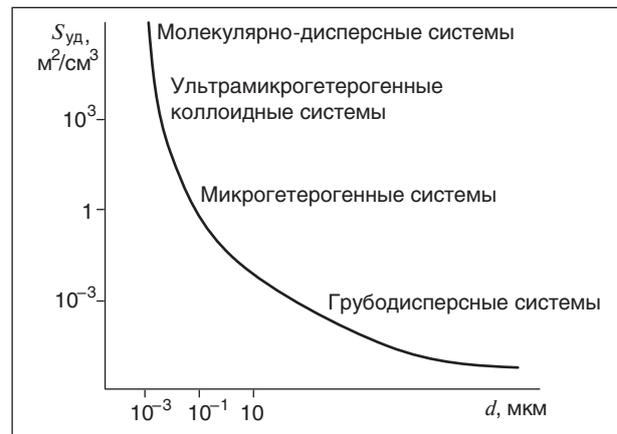
Помимо того факта, что данный вытесняющий агент не может рассматриваться как МВГС, в работе [13] было отмечено, что наличие ПАВ в водогазовой смеси меняет механизм вытеснения нефти из породы по сравнению с традиционным ВГВ. Т. е. в связи с тем, что анионные ПАВ обращают смачиваемость гидрофобной поверхности, наблюдается явление, аналогичное вытеснению нефти из гидрофильного коллектора, и, как следствие, эффективность водогазового воздействия снижается.

Теперь рассмотрим мелкодисперсную водогазовую смесь с позиции физической химии. Обычно различают грубодисперсные (>10 мкм), микрогетерогенные (10⁻¹–10 мкм) и ультрамикрогетерогенные (10⁻³–10⁻¹ мкм) свобододисперсные системы, отличающиеся по максимальному размеру включений между собой на два порядка, причем достоверно установлено [14], что внутри этих групп свойства смесей, в нашем случае — газовых эмульсий, принципиально не меняются.

На рисунке [14] показана схематическая зависимость удельной поверхности системы от размера частиц (газовых включений). Видно, что высокодисперсные системы имеют явный избыток поверхностной энергии, следствием чего является то, что пузырьки в таких газовых эмульсиях слабо деформируются под действием внешнего давления и не предрасположены к слиянию.

При увеличении размеров пузырьков до 10⁻¹ мкм (см. рисунок) аномальные свойства газовых включений теряются, такие пузырьки уже легко деформируются и имеют тенденцию к укрупнению. Поскольку данная зависимость была получена при нормальных условиях, в приложении к процессу вытеснения нефти необходимо рассматривать ее возможное изменение в термобарических условиях пласта.

Рассмотрим удельный газовый пузырек, давление газа в котором уравновешено внешним давлением и лапласовским давлением. Таким образом, очевидно, что устойчивость водогазовой дисперсии и отсутствие у частиц дисперсной фазы тенденции к слиянию будет определяться соотношением $P \ll 2\alpha/R$ (где P — внешнее давление; α — поверхностная энергия на границе раздела фаз; R — радиус пузырька газа), т. е. газовые пузырьки обладают всем комплексом перечисленных выше специальных свойств, присущих мелкодисперсной водогазовой смеси только в том случае, если внешнее давление много меньше лапласовского.



Схематическая зависимость удельной поверхности системы ($S_{уд}$) от размера частиц (d)

Если считать величину $R_r = 2\alpha/P$ значением, ниже которого начинают проявляться специальные свойства пузырьков газа, то можно констатировать, что, когда $R > 2\alpha/P$, нет оснований рассматривать дисперсию как устойчивую систему. Определим эту границу количественно, вычислив R_r при нормальных условиях для случая водогазовой смеси с использованием метана в отсутствие ПАВ, получив при этом значение $R_r = 1,5$ мкм.

Произведенная оценка согласуется с зависимостью, представленной на рисунке (соответствует микрогетерогенной свобододисперсной системе). С другой стороны, поскольку в формулу входит значение внешнего давления, то очевидно, что в термобарических условиях пласта данная граница (см. рисунок) сместится влево пропорционально увеличению давления относительно атмосферного. Также на уменьшение значения R_r в пластовых условиях окажет влияние уменьшение с увеличением температуры и давления поверхностной энергии.

В РД 39Р-05753520-1125-94 [15] был введен термин «твердый газовый пузырек» для обозначения рассматриваемого типа газовых включений. При этом, согласно содержащемуся в [15] положению, такие пузырьки образуются при сообщении дополнительного внешнего давления предварительно диспергированной водогазовой смеси, в частности, при сжатии газовых пузырьков в ходе движения приготовленной ВГС по стволу нагнетательной скважины.

Поскольку подтверждающих расчетов в документе [15] не приводилось, для оценки значения данного физического явления необходимо выполнить ряд преобразований. Так, на основании закона Менделеева — Клапейрона и условия равновесия пузырька газа, полагая фор-

му последнего шарообразной, можно записать выражение, определяющее число молекул газа N_r в пузырьке:

$$N_r = \frac{4\pi R^3}{3\kappa T} \left(P + \frac{2\alpha}{R} \right). \quad (1)$$

Поскольку очевидно, что число N_r в процессе сжатия газового пузырька остается постоянным, а сам процесс в связи с наличием жидкой фазы, обладающей большой теплоемкостью, можно считать изотермическим, уравнение, описывающее относительное изменение параметров газового пузырька при давлении P_1 и P_2 будет иметь вид

$$P_1 R_1^3 + 2\alpha_1 R_1^2 = P_2 R_2^3 + 2\alpha_2 R_2^2. \quad (2)$$

Так как заведомо известно, что $\alpha_1 R_1^2 > \alpha_2 R_2^2$, то из уравнения (2) следует, что $P_2/P_1 > R_1^3/R_2^3$, т. е. газовый пузырек, полученный таким образом, действительно должен иметь большую жесткость по сравнению с образованным при диспергации при давлении P_2 . Однако поскольку степень влияния данного эффекта определяется величиной $2\alpha/R$, то при $R > R_r$ это явление не может быть зафиксировано.

Аналогичным образом обстоит дело и с тезисом, что «пузырьки, полученные таким образом, при слиянии имеют объем больший, чем сумма их объемов до слияния, что также увеличивает эффект вытеснения» [15].

В действительности, как это можно видеть из выражения (1), в случае, когда $P \gg 2\alpha/R$, при объединении двух пузырьков газа происходит сложение их объемов, а при $P \ll 2\alpha/R$ — площадей поверхности раздела фаз. Это условие также определяет отсутствие у пузырьков с характерным размером $R \ll R_r$ тенденции к слиянию, поскольку объединение двух объектов в один с увеличением результирующего объема относительно суммы исходных энергетически невыгодно.

Таким образом, очевидно, что МВГС, устойчивой к внешним воздействиям, газовые включения в которой не имеют тенденции к слиянию, может выступать водогазовая смесь с характерным размером пузырьков газа порядка нескольких нанометров. Отсюда следует, что исследованная в работах [6–8, 10] мелкодисперсная водогазовая смесь относится к грубодисперсным системам и не обладает какими-либо особыми свойствами. То же самое, причем в большей степени, относится и к другим случаям декларации исследования и применения МВГС.

Делая промежуточный вывод, можно отметить, что на сегодняшний день ангажированные

как технологии водогазового воздействия с использованием МВГС разработки в действительности представляют собой в лучшем случае поисковые работы без гарантированного практического результата.

В то же время известна технология повышения нефтеотдачи пластов, которая на основании вышеприведенных положений может быть отнесена к водогазовому воздействию с использованием мелкодисперсной водогазовой смеси. Речь идет о микророзродышевой смеси углеводородного газа в воде, использование которой в качестве вытесняющего агента было предложено А. Х. Мирзаджанзаде и И. М. Аметовым [16]. Дальнейшее развитие данное направление получило в работах представителей научной школы А. Х. Мирзаджанзаде [17–19 и др.], где в большинстве случаев для определения дисперсной фазы использовался термин «микрпузырьки (МиП) газа» [18, 19]. При этом количество газа на 1 м³ закачиваемой воды определяется как $0,07[(1-10^{-3})(T_0 - T_{nn})] - 0,25[(1-10^{-3})(T_0 - T_{nn})]$ (где T_0 и T_{nn} — начальная и максимальная температуры пласта в процессе реализации технологии).

В работе [17] для обозначения водогазовой смеси с размером газовых включений порядка 10^{-3} мкм использован термин «неравновесная газо-жидкостная система (НГЖС)» и дано его определение: «Это раствор, в котором при давлении выше равновесного давления насыщения присутствуют микропузырьки газа с характерными диаметрами $10^{-3} \dots 10^{-4}$ мкм. Они слабо деформируются под внешним давлением и не предрасположены к слиянию, вследствие чего их часто называют «твердыми» [17].

Механизм повышения нефтеотдачи при использовании данного агента объясняется проявлением различных вязкоупругих свойств при движении НГЖС сквозь пористую среду с изменяющимися по простиранью и по мощности фильтрационными свойствами. Таким образом, сравнивая приведенное определение с обозначением мелкодисперсной водогазовой смеси, можно видеть их тождество.

В статье [17] также приведены данные об опытно-промышленном внедрении данной технологии. Так, утверждается, что микророзродышевая смесь закачивалась в июле 1999 г., ноябре 2000 г. и ноябре 2001 г. в пласт Д, Абдрахмановской площади, при этом технологический эффект по работам 1999 и 2000 гг. составил соответственно 2250 и 1973 т.

Наиболее полно результаты исследований микророзродышевой смеси углеводородного газа (водогазовых растворов) в приложении к про-

цессам нефтевытеснения представлены в работе [20]. Из принципиально важных результатов экспериментальных работ, приведенных здесь, необходимо отметить явление снижения коэффициента вытеснения нефти водогазовым раствором с добавкой анионного ПАВ относительно случая в отсутствие поверхностно-активного вещества, при этом разница в значениях коэффициента вытеснения составляет более 14% [20].

Таким образом, для случая применения водогазовых растворов, так же как и для традиционного ВГВ с использованием водогазовой смеси, гидрофилизация поровых каналов приводит к падению эффективности процесса вытеснения нефти.

Несмотря на относительно высокую эффективность использования микророзышевой смеси углеводородного газа в воде, считать использование водогазовых растворов полноценным водогазовым воздействием, по всей видимости, все же нельзя из-за низкого значения газового фактора агента вытеснения, который составляет порядка 1 м^3 на одну тонну закачиваемой воды.

В заключение можно подвести итог современному состоянию лабораторных работ по изучению ВГВ с использованием МВГС. Как уже отмечалось выше, немногочисленные эксперименты имели поисковый характер, а абстрагированная интерпретация их результатов не дает основания предполагать о более высокой эффективности данной технологии водогазового воздействия по сравнению с традиционными. При этом состояние разработки ни одной из существующих технологий ВГВ с МВГС не позволяет реализовать ее промышленное либо опытно-промышленное внедрение.

Выводы

1. Понятие «мелкодисперсная водогазовая смесь (МВГС)» не корректно. Как показывает проведенный анализ, дисперсия с заявленными свойствами не может быть получена при характерном размере газовых включений порядка 1 мкм.

2. Водогазовая смесь может содержать пузырьки газа, не подверженные тенденции к объединению, в том случае, если их характерный размер меньше 1 нм. Такая дисперсия является микророзышевой смесью углеводородного газа в воде (водогазовым раствором) и отличается исключительно низким содержанием газа в эмульсии, в связи с чем ее использование не может быть отнесено к технологиям водогазового воздействия.

3. Определение мелкодисперсной водогазовой смеси (МВГС), таким образом, должно подразумевать газовую эмульсию, характерный размер пузырьков газа в которой меньше диаметра пор породы.

4. Экспериментальные работы по применению для вытеснения нефти мелкодисперсной водогазовой смеси (здесь и далее МВГС подразумевается в соответствии с определением п. 3) в настоящее время носят поисковый характер, что позволяет в лучшем случае получить только качественный результат без точной количественной оценки.

5. Имеющиеся на сегодняшний день данные не позволяют говорить о большей по сравнению с традиционным водогазовым воздействием с совместной закачкой воды и газа эффективности применения мелкодисперсной водогазовой смеси.

6. Основными направлениями исследования применения МВГС является проведение фильтрационных экспериментов с использованием ядерного материала с соблюдением критериев подобия и их сравнение с результатами традиционного ВГВ в тех же условиях, а также исследование устойчивости мелкодисперсной водогазовой смеси при движении в пористой среде в присутствии поверхностно-активных веществ и без них.

7. Опубликованные данные свидетельствуют о снижении эффективности процесса вытеснения нефти в присутствии анионного ПАВ как при использовании мелкодисперсной водогазовой смеси, так и для случая применения микророзышевой смеси углеводородного газа в воде.

Литература

1. Комплексная программа оптимизации разработки и добычи нефти ОАО «ЛУКОЙЛ» на 2006–2008 гг. — М.: ЛУКОЙЛ, 2005.
2. Трофимов А. С., Скворцов С. В., Шарифуллин Ф. А. Заявка 2000128680, Россия. Способ разработки нефтяного пласта.
3. Борковский А. А., Верес С. П. Способ добычи нефти. Пат. 2190757, Россия.
4. Лейбин Э. Л., Шарифуллин Ф. А., Заничковский Ф. М., Максудов Р. А. Способ разработки обводненной нефтяной залежи на поздней стадии путем газо-гидродинамического воздействия. Пат. 2236573, Россия.

5. Лейбин Э. Л., Шарифуллин Ф. А., Заничковский Ф. М., Максutow Р. А. Способ разработки нефтяной залежи на поздней стадии путем водогазо-гидродинамического воздействия при периодическом изменении дисперсности газовой фазы. Пат. 2318997, Россия.
6. Савицкий Н. В., Борткевич С. В. Способ разработки нефтяной залежи и устройство для его осуществления. Пат. 2266396, Россия.
7. Борткевич С. В., Савицкий Н. В., Рассохин С. Г., Сафиуллина Е. У. Методика проведения фильтрационных экспериментов для изучения мелкодисперсной водогазовой смеси // Нефтепромысловое дело. — 2004. — №2. — С. 22–26.
8. Сафиуллина Е. У. Разработка способов приготовления и нагнетания водогазовых смесей для воздействия на нефтяной пласт: Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. — 170 с.
9. Bortkevitch S. V., Kostrov S. A., Savitsky N. V., Wooden W. O. Method and apparatus for enhanced oil recovery by injection of a micro-dispersed gas-liquid mixture into the oil-bearing formation. Pat. 7059591, США.
10. Стрижев И. Н., Пятибратов П. В., Михайлов А. И., Нечаева Е. В. Фазовые проницаемости, используемые при расчете дебитов скважин, эксплуатируемых с забойными давлениями ниже давления насыщения // Нефтяное хозяйство. — 2006. — №11. — С. 80–81.
11. Дроздов А. Н., Егоров Ю. А., Телков В. П., Вербицкий В. С., Деньгаев А. В., Ламбин Д. Н. Технология и техника водогазового воздействия на нефтяные пласты // Территория нефтегаз. — 2006. — №3. — С. 48–51.
12. Дроздов А. Н., Телков В. П., Егоров Ю. А., Вербицкий В. С., Деньгаев А. В., Хабибуллин А. Р., Матвеев Г. Н., Чабина Т. В. Исследование эффективности вытеснения высоковязкой нефти водогазовыми смесями // Нефтяное хозяйство. — 2007. — №1. — С. 58–59.
13. Зацепин В. В. Влияние поверхностно-активных веществ на механизм вытеснения нефти водогазовыми смесями // Нефтепромысловое дело. — 2005. — №9. — С. 11 – 14.
14. Фомин В. Н. Влияние механических воздействий на формирование свойств многокомпонентных систем. — М.: Наука, 2004. — 82 с.
15. РД 39Р-05753520–1125–94. Руководство по применению технологии водогазового воздействия на нефтяные пласты. — Томск: ТомскНИПИнефть, 1994. — 82 с.
16. Мирзаджанзаде А. Х., Аметов И. М., Богопольский А. О. Способ разработки нефтяной залежи. А. с. 1822219, СССР.
17. Иванов А. Н., Полежаев А. А., Мустафин Р. В. Применение технологии закачки неравновесных газожидкостных систем в целях увеличения нефтеотдачи пластов // Сб. науч. тр. РМНТК «Нефтеотдача», ВНИИнефть «Технологии разработки трудноизвлекаемых запасов нефти». — М.: ОАО «Всерос. нефтегаз. науч.-исслед. ин-т», 2002. — Вып. 127. — С. 64–70.
18. Мирзаджанзаде А. Х., Хасанов М. М., Бахтизин Р. Н. Моделирование процессов нефтегазодобычи. Нелинейность, неравновесность, неопределенность. — Москва — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. — 368 с.
19. Мирзаджанзаде А. Х., Байков В. А. Парадоксы нефтяной физики. — Москва — Ижевск: Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. — 224 с.
20. Сулейманов Б. А. Особенности фильтрации гетерогенных систем. — Москва — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. — 356 с.

Вниманию специалистов!

А. Г. Калинин, В. И. Власюк, О. В. Ошкордин, Р.М.Скрябин

ТЕХНОЛОГИЯ БУРЕНИЯ РАЗВЕДОЧНЫХ СКВАЖИН

Учебник по бурению скважин при поисках и разведке полезных ископаемых. Отражены требования новых учебных программ, включены разделы, содержащие теоретические и практические основы разведочного бурения, направленного бурения, техники и технологии бурения разведочных скважин на россыпные, жидкие и газообразные полезные ископаемые. Представлены различные технологии бурения. Описаны специальные работы. Приводятся сведения о физико-механических свойствах пород. Рассмотрены технические средства и оборудование для бурения геологоразведочных скважин. Особое внимание уделено проблемам очистки ствола и забоя и креплению скважин, геофизическим исследованиям в стволе скважины, проблемам искусственного искривления скважин. Приводятся материалы по организации работ в бурении, а также по технике безопасности ведения буровых работ и экологии.

Книга предназначена широкому кругу специалистов, а также студентам и аспирантам геологоразведочных специальностей вузов.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 528 с.

Методы исследования химического состава проб нестабильного газового конденсата

С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский, А. Е. Скрябина
ООО «ВНИИГАЗ»

Нестабильный газовый конденсат (КГН) является относительно новым сырьевым продуктом. На начальном этапе развития газовой отрасли положение КГН как второстепенного сырья (либо даже нежелательного побочного продукта) в значительной степени было обусловлено очень низким содержанием углеводородов тяжелее метана в природном газе наиболее доступных се-номанских горизонтов. Однако постепенное утяжеление добываемого углеводородного сырья вывело КГН на второе место (после собственно природного газа) в списке сырьевых продуктов газовой отрасли.

Специфика КГН применительно к определению его химического состава заключается в том, что КГН содержит, причем в значимых количествах, компоненты, характерные как для природного газа (азот, диоксид углерода, метан), так и для нефти (тяжелые углеводороды до C_{40}). Очень широкий диапазон физических и химических свойств компонентов КГН существенно усложняет методы определения химического состава таких проб.

Еще одним осложнением является то, что пробы КГН находятся под давлением, которое может достигать 100 атм. Поэтому обычно пробы разгазируют и затем анализируют газ дегазации по методам, разработанным для анализа природного газа, а дегазированный конденсат — по методам, разработанным для анализа нефти и нефтепродуктов. Число же методов, разработанных непосредственно для определения химического состава проб КГН, очень ограничено [1–6].

Обзор посвящен анализу отечественных и зарубежных нормативных документов по определению химического состава проб КГН, начиная со стадии их отбора. В обзоре рассмотрено определение следующих компонентов:

- углеводороды C_1 – C_{40} ;
- неорганические газы (азот, кислород, диоксид углерода, сероводород);
- органические серосодержащие компоненты (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и др.);
- метанол.

В обзоре не рассматривается определение в КГН воды и солей металлов.

Отбор проб КГН

До недавнего времени существовал единственный НТД, описывающий методы отбора проб КГН, — стандарт GPA 2174-93 [7] (первая версия данного стандарта была опубликована в 1974 г.). Данный стандарт предусматривал четыре возможных подхода к отбору проб:

1. Отбор проб в пробоотборник поршневого типа.

2. Отбор проб в пробоотборник, снабженный двумя вентилями:

2а. Методом вытеснения воды 1 (вытеснение 80% воды пробой КГН; слив оставшихся 20% воды);

2б. Методом вытеснения воды 2 (вытеснение 70% воды пробой КГН; слив 20% воды; 10% воды остается в цилиндре);

2в. Методом вытеснения этиленгликоля (вытеснение 80% этиленгликоля пробой КГН; слив оставшихся 20% этиленгликоля).

Наиболее универсальным является подход 1, который применим к пробам КГН любого состава. В этом случае для отбора проб используется пробоотборник поршневого типа, внутреннее пространство которого разделено на две герметичные части движущимся поршнем. Перед проведением отбора пробоотборник заполняют инертным газом до давления, по меньшей мере, на 10% превышающего предполагаемое давление пробы. Затем пробоотборник заполняют пробой при контролируемом давлении, что обеспечивает ее хорошую представительность. Перед проведением анализа контейнер опять подсоединяют к линии подачи инертного газа и поддавливают пробу до давления, на 1379 кПа (13,6 атм) выше, чем давление паров пробы при температуре ее отбора. Затем пробоотборник подсоединяют непосредственно к системе ввода в хроматограф.

При отборе проб КГН методом полного вытеснения жидкости (воды либо этиленгликоля; методы 2а и 2в) двухвентильный пробоотборник полностью заполняют замещаемой жидкостью. Затем открывают вентиль на линии, соединяющей пробоотборник с трубопроводом, и (медленно!) открывают вентиль между про-

боотборником и сливным цилиндром. Пробу КГН отбирают до того момента, пока объем вытесненной жидкости не станет равным 80% от объема пробоотборника. После этого перекрывают все вентили, начиная со сливного, и осторожно сливают оставшуюся воду или этиленгликоль.

Метод частичного вытеснения воды (метод 2б) отличается от методов 2а и 2в только тем, что объем вытесняемой при отборе пробы КГН воды равен 70% от объема пробоотборника. На завершающем этапе сливают еще 20% от объема пробоотборника, оставляя в нем 10% воды. Такой подход позволяет с максимальной точностью оценить объем отобранной пробы (исключаются ошибки, вызванные нечетким делением водной и органической фаз). Однако при этом еще в большей степени возрастают искажения, вызванные растворением в замещаемой воде кислых компонентов проб (сероводорода и диоксида углерода).

До недавнего времени в России отсутствовал нормативный документ, регламентирующий процедуру отбора проб КГН. Отбор проводили по ГОСТ 2517 [8] либо по ГОСТ 14921 [9] (например, последняя процедура предусмотрена в ТУ на КГН Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения ТУ 51–288–2001 [10]).

Данные НТД имеют ограниченную применимость к отбору проб КГН. ГОСТ 2517 [8] регламентирует отбор проб стабильных жидких углеводородов (нефти и нефтепродуктов), проб нефтепродуктов с давлением насыщенных паров ниже 100 кПа (0,99 атм), а также проб нефтепродуктов с давлением насыщенных паров 100 кПа (0,99 атм) и выше. Процедуры отбора предусматривают использование пробоотборника поршневого типа, либо отбор проб в пробоотборник, снабженный двумя вентилями, методом вытеснения насыщенного раствора хлорида натрия либо воздуха. Однако соответствующие описания процедур отбора проб предельно лаконичны.

ГОСТ 14921 [9] регламентирует отбор проб сжиженных углеводородных газов (СУГ), находящихся под давлением собственных паров. Пробы отбирают в пробоотборники, рассчитанные на максимальное давление 4,9 МПа (48 атм), в то время как давление насыщенных паров проб КГН может достигать 100 атм. Углеводородные составы проб СУГ и КГН также резко различаются – легкие (метан, этан) и тяжелые (выше пентана) углеводороды присутствуют в КГН в значительных количествах, а в СУГ — в виде примесей. Поэтому сброс 15–20% отобранной

пробы, предписываемый в ГОСТ 14921 [9] для образования в пробоотборнике газовой шапки, вполне оправдан — таким образом повышается безопасность хранения и транспортировки проб СУГ без риска искажения их химического состава. В то же время для проб КГН, отбираемых в более прочные пробоотборники, которые выдерживают давление до 250 атм, при частичном сбросе пробы возможно искажение ее первоначального состава.

Только в 2002 г. в России появился НТД, регламентирующий отбор проб КГН [11]. Он разработан на основе ГОСТ 2517 [8] и ГОСТ 14921 [9] с учетом особенностей состава и свойств КГН. Отбор проб КГН проводится в пробоотборник, снабженный двумя вентилями, методом вытеснения воздуха.

Для отбора проб КГН пробоотборник присоединяют вертикально к пробоотборному устройству в соответствии с рис. 1. Узел отбора проб 1 и пробоотборное устройство соединены трубкой высокого давления 2, которая через вентиль 3 присоединена к контейнеру высокого давления 4. При отборе пробы давление в контейнере измеряют с помощью манометра 5 и поддерживают регулирующим вентилем 6, после которого давление выходящего потока снижается до атмосферного. Жидкость, проходящая через вентиль 6, разгазируется при атмосферном давлении в сепараторе 7 и собирается в емкости 8, 9 — выход газа. Таким образом, по [11] одновременно отбирается проба КГН в контейнер 4 и стабилизированный конденсат в емкость 8.

Как и в GPA 2174-93 [7], первостепенное значение в ММ 51-00159093-004-02 [11] уделяется контролю за равенством давления в контейнере и в технологическом аппарате или трубопроводе.

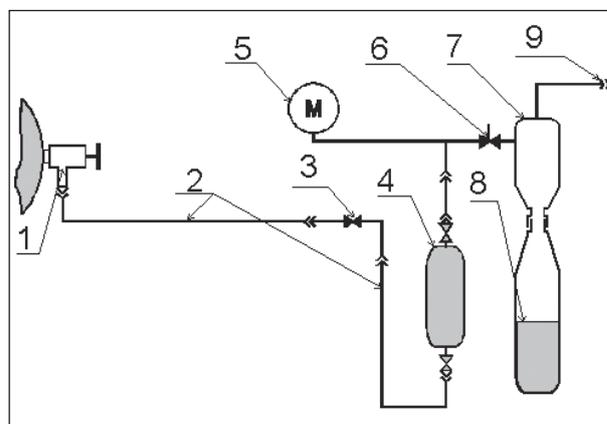


Рис. 1. Схема отбора проб КГН согласно ММ 51-00159093-004-02 [11]

Это достигается путем установки на пробоотборной линии манометра 5. В случае снижения давления в контейнере относительно давления в месте отбора проба в контейнере окажется частично дегазированной и не будет соответствовать своему исходному составу.

Отбор проб КГН согласно ММ 51-00159093-004-02 [11] является более корректным подходом по сравнению с ГОСТ 2517 [8] либо ГОСТ 14921 [9]. Однако для его внедрения требуются дооборудование пробоотборных узлов на дочерних обществах ОАО «Газпром» манометрами, а также доработка стандарта [11] в части отбора серосодержащих проб КГН. Дополнительным осложнением при внедрении данной схемы применительно к отбору проб с повышенной вязкостью отбираемого флюида (например, Оренбургского ГКМ) является быстрая блокировка пробоотводных коммуникаций смолами. Поэтому большинство проб КГН, исследованных в данной работе, было отобрано в соответствии с ГОСТ 14921 [9]. Однако по окончании отбора частичный сброс пробы для сохранения исходного ее состава не проводили.

Способы разгазирования проб нестабильного газового конденсата

Как правило, для проведения лабораторных исследований КГН его сначала разгазируют, т. е. делят на газ дегазации (ГД) и дегазированный конденсат (ДК). Далее эти части КГН анализируют по отдельности и на основе полученных данных рассчитывают состав исходной пробы (рис. 2). Необходимо отметить, что совершенствование аналитических приборов, а также повышение требований к экспрессности выполнения анализов привели к тому, что стадия дебутанизации в настоящее время в лабораторной практике используется редко.

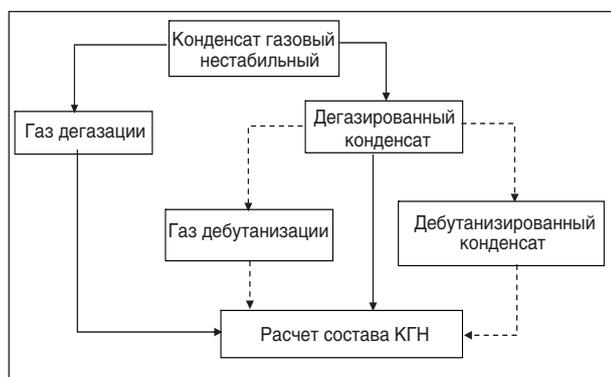


Рис. 2. Общая схема аналитических исследований проб КГН

Разгазирование проб КГН при переменных давлении и температуре

В настоящее время разгазирование проб КГН обычно проводят при переменных давлении и температуре [12, 13]. Сущность метода заключается в постепенном снижении давления и повышении температуры пробы до достижения достаточно глубокой стабилизации дегазированного конденсата.

Для постепенного разгазирования проб бессернистого КГН собирают установку согласно рис. 3. Контейнер с пробой конденсата помещают в вертикальном положении в термостатируемую баню, в которой сначала устанавливают температуру 20°C при помощи термостата. Стекланные змеевиковые ловушки объемом от 50 до 100 см³, расположенные между контейнером и газометром, помещают в охлаждающую смесь льда с хлоридом натрия; они служат для улавливания жидких углеводородов, уносимых газом из пробоотборника. При проведении разгазирования газ дегазации постепенно заполняет газометр, выдавливая раствор хлорида натрия в мерный цилиндр. Для удаления газообразных углеводородов из жидкости, накопившейся в ловушках, температуру охлаждающей смеси постепенно повышают до 38°C.

Объем газа, выделившегося из пробы КГН, определяют путем измерения объема раствора хлорида натрия, вытесненного из газометра. Массу ДК определяют суммированием масс конденсата, оставшегося в пробоотборнике после дегазирования, и уловленного в ловушках.

Для дегазации проб КГН высокосернистых месторождений (содержание сероводорода в газе дегазации может достигать 70% мол.) между ловушками и газометром устанавливают несколько поглотителей с подкисленным раствором хлористого кадмия и несколько поглотителей с щелочным раствором хлористого кадмия [14]. Число поглотителей подбирают таким образом, чтобы растворы в последних поглотителях оставались светлыми. В настоящее время полученные растворы используются для последующего йодометрического определения содержания сероводорода и суммарного содержания меркаптанов (RSH) в газе дегазации по ГОСТ 22387. 2 [15]. Процедуры поглощения серосодержащих соединений (ССС) и их последующего определения значительно увеличивают длительность и трудоемкость анализа. Высокая токсичность используемых соединений кадмия также является недостатком описанного подхода.

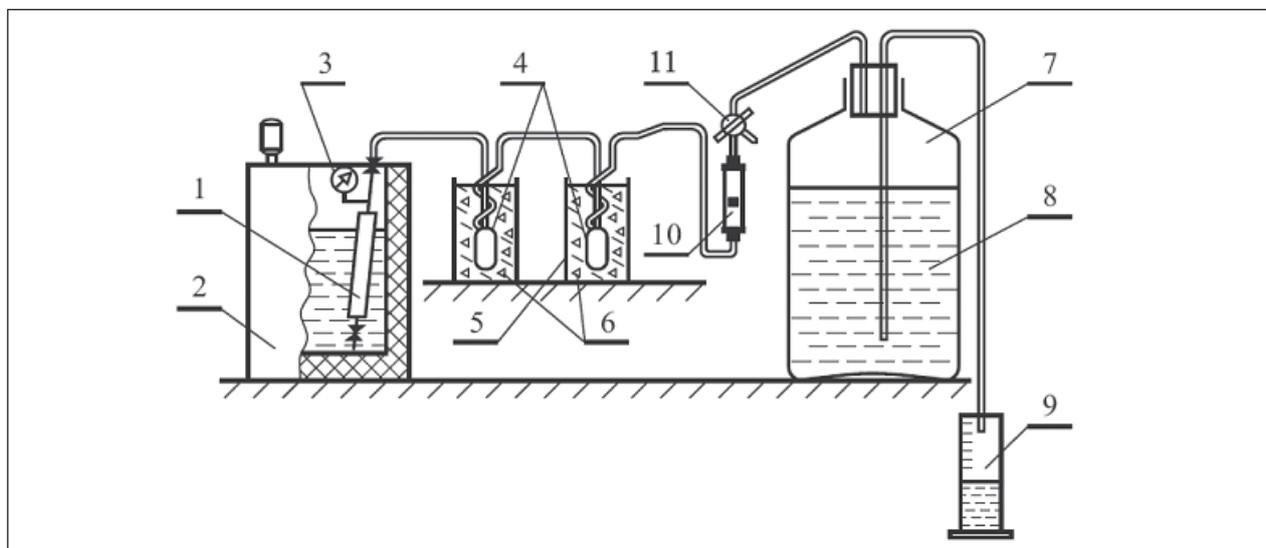


Рис. 3. Схема разгазирования проб КГН с использованием газометра: 1 – контейнер с пробой КГН; 2 – термостат (водяная баня); 3 – манометр; 4 – ловушки; 5 – химический стакан; 6 – лед с солью; 7 – газометр; 8 – насыщенный раствор хлорида натрия; 9 – цилиндр; 10 – ротаметр; 11 – трехходовой стеклянный кран

Еще одним его недостатком является контакт газа дегазации с раствором хлорида натрия. В табл. 1 приведены растворимости газов в воде при атмосферном давлении.

Несмотря на то что растворимость газов в растворах солей ниже, чем в воде, потери в газометре компонентов газа дегазации, особенно диоксида углерода, могут быть существенными.

Все указанные недостатки процедуры разгазирования проб КГН устраняются, если газ дегазации собирать в пластиковые пакеты типа «Gaspack» и определять ССС в газе дегазации методом газовой хроматографии [5].

Разгазирование проб КГН при постоянных давлении и температуре

Пробы КГН, не содержащие ССС, разгазируют также при постоянных давлении и температуре по процедуре, описанной в [17]. Сущность метода заключается в дросселировании через регулировочный вентиль жидкости из контейнера в конденсатоприемник. При этом в контейнере поддерживается постоянное давление, превышающее значение давления в точке отбора пробы. Схема установки разгазирования при постоянных давлении и температуре приведена на рис. 4.

Так как в процессе разгазирования пробы условия и составы равновесных фаз остаются постоянными на протяжении всего опыта, разгазирование можно остановить на любой стадии при условии достижения необходимой точности определения газового фактора (например, когда

объем выделившегося газа составит не менее 5 дм³).

Основным достоинством данного метода разгазирования является то, что его можно использовать для контроля представительности отобранной пробы КГН. Для этого перед проведением разгазирования измеряют давление в пробоотборнике. Затем при закрытом нижнем вентиле пробоотборника прессом создают в линии давление, превышающее давление в точке отбора данной пробы; создаваемое давление контролируется манометром. Затем открывают нижний вентиль пробоотборника. Если при этом показания манометра не изменились или увеличились, то давление в пробоотборнике соответствует условиям отбора. Это означает, что проба находится в жидком однофазном состоянии и пригодна для анализа.

Основным недостатком метода разгазирования при постоянных давлении и температуре является контакт газа дегазации с раствором хлорида натрия. Как известно (закон Генри — Дальтона), растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью. При разгазировании пробы КГН при постоянных давлении и температуре компоненты пробы контактируют с солевым раствором при повышенном давлении (при поддавлении пробы в контейнере водным раствором), что приводит к существенному росту потерь легких углеводородов и полярных компонентов пробы (см. табл. 1). Поэтому разгазирование проб КГН при постоянных давлении и температуре нель-

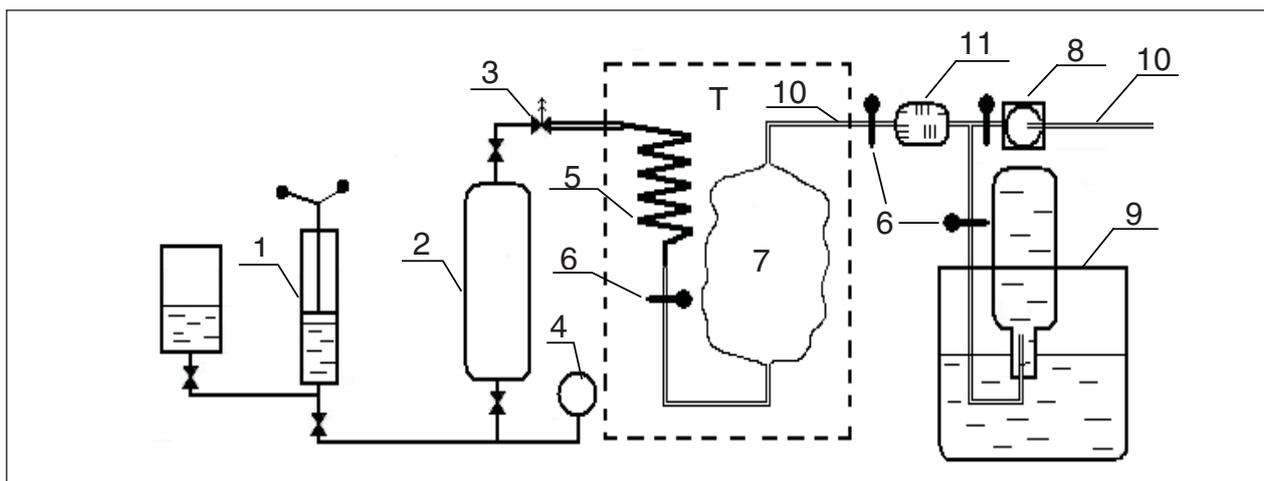


Рис. 4. Схема установки разгазирования при постоянных давлении и температуре [17]: 1 – ручной пресс с рассолом; 2 – контейнер высокого давления с пробой; 3 – вентиль регулировочный; 4 – цифровой манометр; 5 – теплообменник; 6 – зажимы; 7 – конденсатоприемник; 8 – счетчик газа; 9 – система отбора газа на хроматографический анализ; 10 – соединительные шланги; 11 – фильтр; Т – термостат

зя использовать для анализа серосодержащих конденсатов.

Методы определения химического состава нестабильного газового конденсата.

Зарубежные методы определения состава проб КГН

Как указывалось выше, стандартным подходом за рубежом является прямой ввод в хроматограф проб КГН, находящихся под давлением. Соответствующий стандарт (GPA-2186 [3]) был опубликован в качестве рекомендуемого стандарта (tentative standard) еще в 1986 г., а в 2002 г. он получил статус «нормального» стандарта.

Как видно из табл. 2, по GPA-2186 [3] легкие компоненты (азот, диоксид углерода и углеводороды C₁–C₅) разделяются в изотермическом режиме с применением набивной колонки (насадка — Chromasorb P, 30% DC 200/500) и измеряются на детекторе по теплопроводности (ДТП). Остальные углеводородные компоненты разделяются на капиллярной колонке типа DB-1 длиной 60 м и измеряются с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). При этом про-

бы КГН подаются непосредственно в хроматограф из пробоотборника поршневого типа. Определения проводят методом абсолютной калибровки по стандартным смесям, близким по составу к анализируемым пробам.

Стандарт GPA-2103 [2] фактически является упрощенным вариантом GPA-2186 [3], в котором используется только набивная колонка с тем же сорбентом, предколонка для отделения углеводородов C_{7+В} и ДТП. Диапазоны определяемых концентраций компонентов для этих двух стандартов несколько различаются (в частности, методом GPA-2103 [2] возможен анализ проб КГН с содержанием метана до 40% мол. — см. табл. 2).

Основным недостатком стандартов GPA-2103 [2] и GPA-2186 [3] является то, что в них не предусмотрено определение углеводородов выше C₁₆, а также серосодержащих соединений.

Обзор российских методов определения состава проб КГН

Наиболее распространенным подходом к определению состава проб КГН на российских предприятиях является их предварительное разгазирование и последующий анализ по отдельности газа дегазации и дегазированного конденсата.

Так, согласно ТУ 51-288–2001 [10], ГД и ДК анализируют при условиях, близких к рекомендованным в ГОСТ 23781 [18] (зарубежным аналогом данного метода является ASTM D 1945–91 [19]). Основным отличием от ГОСТ

Табл. 1. Растворимость газов в воде при атмосферном давлении и температуре 20°C [16]

Соединение	Растворимость, см ³ /дм ³
CH ₄	9
C ₂ H ₆	4,7
CO ₂	878
H ₂ S	2910

Табл. 2. Диапазон концентраций (% мол.) компонентов проб НГК, определяемых согласно стандартам GPA

Компонент	GPA-2103-03 [2]	GPA-2186-02 [3]
Азот	01–5	0,005–5
Диоксид углерода	01–5	0,005–5
Метан	01–40	0,001–5
Этан	01–15	0,001–95
Пропан	01–15	0,001–100
Изобутан	01–15	0,001–100
n-Бутан	01–15	0,001–100
2,2-Диметилпропан	01–15	0,001–100
Изопентан	01–15	0,001–50
n-Пентан	01–15	0,001–50
2,2-Диметилбутан	01–50	–
2,3-Диметилбутан	01–50	–
2-Метилпентан	01–50	–
3-Метилпентан	01–50	–
Циклопентан	01–50	–
n-Гексан	01–50	–
Гексаны	–	0,001–30
Гептаны+В	5–80	0,001–30

23781 [18] является использование полимерного адсорбента для одновременного определения углеводородов C₁-C₆, CO₂ и H₂S (сумму более тяжелых углеводородов определяют по разности) (см. табл. 3). Кроме этого, в ГОСТ 23781 [18] анализ проводят в изотермическом режиме, а в ТУ 51-288–2001 [10] — в режиме программирования температуры термостата колонок. Ссылка в ТУ 51-288–2001 [10] на ГОСТ 23781 [18] не совсем правомерна в части анализа ДК, так как ГОСТ 23781 [18] предназначен только для определения компонентного состава природного газа.

В соответствии с СТП 05780913.4.2–2002 [20], при исследовании состава проб КГН Астраханского ГПЗ они последовательно подвергаются процессу дегазирования и дебутанизации. Компонентный состав газов дегазации и дебутанизации (N₂, CO₂, H₂S, углеводороды C₁–C₅) анализируют по МИ-20 [21] с использованием ДТП и насадочной колонки (длиной 1,5 м), заполненной силикагелем. Количественный расчет результатов анализа проводят методом внутренней нормализации. Дегазированный и дебутанизированный конденсаты (C₁-C₆₊) исследуют в соответствии с [22].

ГОСТ 13379 [22] предназначен для определения индивидуальных углеводородов C₁-C₆ (на уровне 0,01% мас. и выше) и сероводорода в нефти методом газожидкостной хроматографии с использованием ДТП. В качестве насадки колонки используют оксид алюминия активный, содержащий 15% мас. вазелинового масла. Анализ проводят, применяя обратную продувку колонки потоком газа-носителя с регистрацией или без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов (рис. 5). Хроматограмма разделения углеводородов C₁–C₅ и сероводорода приведена на рис. 6. Количественные расчеты проводят методом абсолютной градуировки по n-гексану с учетом относительной чувствительности детектора к определяемым компонентам.

В технических условиях ТУ 0271-002-05751745–2003 [23] ООО «Уренгойгазпром» указано, что состав КГН определяют по СТП 36-87 [1]. Согласно данному документу, пробу КГН разгазируют при переменных давлении и температуре. Анализ газа дегазации проводят по ГОСТ 23781 [18]. Легкие углеводороды C₂–C₆ в дегазированном конденсате разделяют на насадочной колонке длиной 3–6 м, заполненной твердым носителем (целитом С-22, хроматом) с 15% неподвижной фазы — сквалана или

Табл. 3. Условия проведения анализа по ГОСТ 23781–87 [18] (метод А) и по ТУ 51-288–2001 [10]

Параметр	ГОСТ 23781-87 [18]		ТУ 51-288-2001 [10]	
	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 1	Колонка 2
Определяемые компоненты	He, H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄	Углеводороды C ₁ –C ₆ , CO ₂	N ₂ (газ дегазации)	Углеводороды C ₁ –C ₆ , CO ₂ , H ₂ S
Насадка	NaX (13X), CaA (5A), порapak, полисорб	Твердый носитель, 15% мас. триэтиленгликоль-дибутирата (ТЭГМ)	NaX (13X), CaA (5A), порapak, полисорб	Порapak QS, P
Длина, м	2–3	6–9	2–3	–
Температура термостата, °С	40–50	40–50	40–50	50* (90**)–210
Газ-носитель (дм ³ /ч)	Аргон, гелий (2–5)	Гелий, водород (2–5)	Гелий (2–5)	Гелий (3)

*При анализе ГД.
**При анализе ДК.

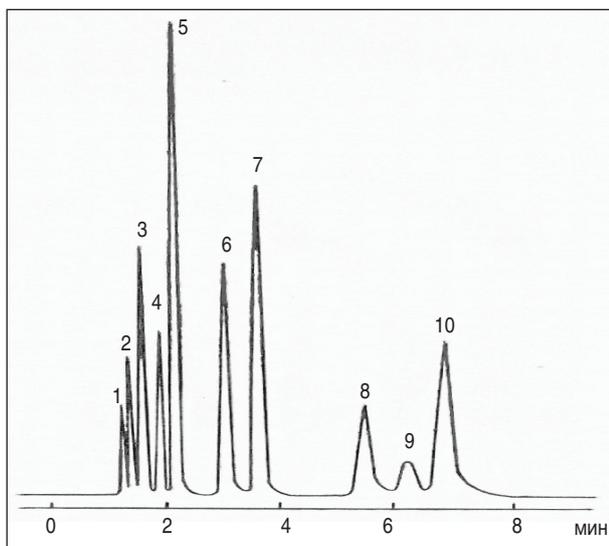


Рис. 5. Хроматограмма разделения углеводородов C_2-C_6 : 1 – воздух; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – изобутан; 5 – *n*-бутан; 6 – изопентан; 7 – *n*-пентан; 8 – 2,3-диметилбутан + 2-метилпентан; 9 – 3-метилпентан; 10 – *n*-гексан

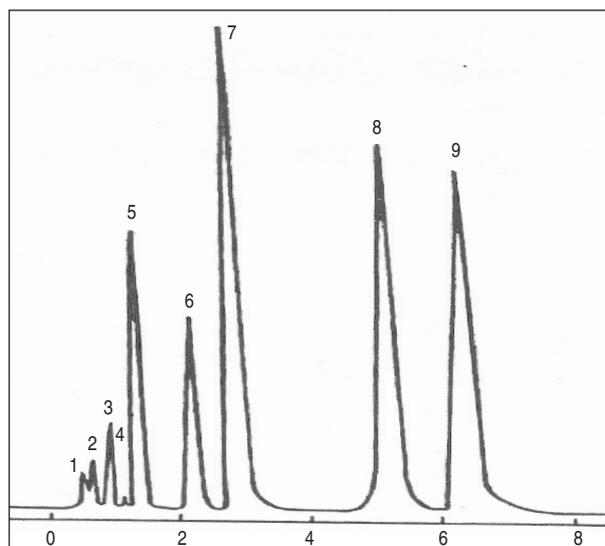


Рис. 6. Типовая хроматограмма разделения углеводородов C_1-C_5 и сероводорода: 1 – воздух; 2 – метан; 3 – этан; 4 – сероводород; 5 – пропан; 6 – изобутан; 7 – *n*-бутан; 8 – изопентан; 9 – *n*-пентан

апиезона L. Анализ проводят с использованием обратной продувки с регистрацией суммарного пика C_{6+} .

Вышеуказанные российские стандарты (в первую очередь СТП 36–87 [1]) не свободны от недостатков. Прежде всего это касается представления углеводородных компонентов, начиная с гексанов, в виде псевдосоединения C_{6+} . Между тем в смесях КГН с нефтью, также классифицируемых как нестабильный газовый конденсат, содержание углеводородов C_{6+} может достигать 80% мас. Без детального определения состава углеводородов C_{6+} в КГН невозможно оптимизировать режим его переработки, а также рассчитать выход готовой продукции.

В 1999 г. в ООО «СеверНИПИгаз» разработаны методы определения углеводородного состава ДК и проб аналогичного состава [24, 25]. МВИ 12897202.01–99 [24] описывает метод определения в ДК массовой доли легких углеводородов C_1-C_6 (в диапазоне концентраций от 0,01 до 15,0%; детектор — ДТП), а МВИ 12897202.02–99 [25] — метод определения в ДК массовой доли алкановых углеводородов $C_{10}-C_{40}$ (диапазон концентраций 0,001 — 5,0%; детектор — ПИД). Для разделения определяемых компонентов в МВИ 12897202.01–99 [24] в качестве неподвижной фазы применяют сквалан, нанесенный на инертный носитель С-22 (из расчета 12 г сквалана на 100 г носителя). В МВИ 12897202.02–99 [25] используют капиллярную колонку длиной 50 м, диаметром 0,35 мм (неподвижная фаза —

апиезон L). Определение углеводородов $C_{10}-C_{40}$ проводится в режиме линейного программирования температуры в диапазоне 50–320°C. Качественный состав углеводородов $C_{10}-C_{40}$ определяют идентификацией пиков алкановых углеводородов по хроматограмме либо по табулированным временам удерживания.

В обоих МВИ [24, 25] содержание определяемых компонентов рассчитывают методом стандартной добавки, в качестве которой в МВИ 12897202.01–99 [24] используют *n*-гексан. В МВИ 12897202.02–99 [25] в качестве стандартной добавки используют либо додекан ($C_{12}H_{26}$) для легких конденсатов, либо гексадекан ($C_{16}H_{34}$) — для нефтей и нефтепродуктов.

В связи с тем что МВИ [24, 25] не содержат описания методики определения углеводородного состава газа дегазации, они не могут быть использованы для определения состава проб КГН. Недостатком данных методик является также то, что они не позволяют определять углеводороды C_7-C_9 в пробах ДК.

В соответствии с СТО 05015124-55–2006 [26] Сургутского завода стабилизации конденсата исследование проб КГН проводят по ММ 51-00159093-004-04 [17]. Это первый российский НТД, описывающий имитированную газохроматографическую разгонку (ИГХР) дегазированного конденсата.

Согласно ММ 51-00159093-004-04 [17] газ дегазации анализируют в две стадии. По ГОСТ 23781 [18] определяют азот и диоксид углерода.

Далее методом капиллярной газовой хроматографии определяют индивидуальный состав углеводородов C_1 – C_8 . Для проведения анализа используют капиллярную колонку длиной 100 м и внутренним диаметром 0,21 мм. В качестве неподвижной фазы используют полиметилсилоксан с толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм. Состав газа дегазации представляют в виде индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 ; более тяжелые углеводороды представляют в виде фракций в соответствии с их температурными кипениями.

В дегазированном конденсате определяют компонентно-фракционный состав (C_1 – C_5 и фракции более высококипящих углеводородов) методом ИГХР. Для проведения анализа используют капиллярную колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0,53 мм. Анализ проводят в режиме программируемого нагрева термостата колонок от 5 до 320°C.

Данная методика рекомендована для использования на предприятиях ОАО «Газпром» для проведения рутинных анализов. Одним из ее достоинств является возможность использования двух режимов дегазирования — при постоянных и переменных давлении и температуре. Однако в [17] не предусмотрено определение ССС; методика сведения воедино полученных результатов описана недостаточно полно. Кроме этого, данный метод предназначен для

определения компонентно-фракционного состава дегазированного конденсата с содержанием смолоасфальтеновой части не более 1%. Причем при анализе дегазированных конденсатов с содержанием смолоасфальтеновой части от 0,1 до 1,0% мас. очистку и кондиционирование колонки необходимо проводить после каждого трех или четырех вводов пробы в хроматограф.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что имеющиеся (в том числе за рубежом) методы определения химического состава проб КГН не удовлетворяют современным требованиям. Основным недостатком методов определения углеводородного состава проб КГН с их предварительным разгазированием является их трудоемкость, а методов прямого анализа проб — определение углеводородов тяжелее гептана в виде суммы. Наконец, в применяемых методах не предусмотрено определение в пробах КГН серосодержащих соединений и метанола.

Все эти недостатки устранены в СТО Газпром, разработанных в ООО «ВНИИГАЗ» [4–6, 27]. С использованием разработанных нами методов анализа проанализированы пробы КГН Астраханского, Оренбургского, Ямбургского, Уренгойского, Тарко-Салинского и других газоконденсатных месторождений. Разработанные методы прошли метрологическую аттестацию во ВНИИМСе (г. Москва) и внедрены в ряде дочерних обществ ОАО «Газпром».

Литература

1. СТП 36-87. Хроматографический метод определения содержания легких углеводородов и расчет плотности нестабильного конденсата. — Новый Уренгой: ООО «Уренгойгазпром», 1987. — 19 с.
2. GPA 2103-03. Tentative Method for Analysis of Natural Gas Condensate Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide by Gas Chromatography. — Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association, 2003. — 7 p.
3. GPA 2186-02. Method for the Extended Analysis of Hydrocarbon Liquid Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide by Temperature Programmed Gas Chromatography. — Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association, 2002. — 20 p.
4. СТО Газпром 5.5–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Методы определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава», 2007. — 86 с.
5. СТО Газпром 5.6–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии», 2007. — 40 с.
6. СТО Газпром 5.7–2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение метанола методом газовой хроматографии», 2007. — 28 с.
7. GPA 2174-93. Obtaining Liquid Hydrocarbon Samples for Analysis by Gas Chromatography. — Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association, 1993. — 15 p.
8. ГОСТ 2517–85. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 25 с.
9. ГОСТ 14921–78. Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. — М.: Изд-во стандартов, 1978. — 8 с.
10. ТУ 51-288-2001. Конденсат газовый нестабильный Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. — Оренбург: ООО «Оренбурггазпром», 2001. — 21 с.
11. ММ 51-00159093-004-02. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы отбора проб. — М.: ИРЦ Газпром, 2002. — 14 с.
12. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных скважин / Под ред. Г. А. Зотова, З. С. Алиева — М.: Недра, 1980. — 301 с.

13. Инструкция по исследованию газоконденсатных месторождений на газоконденсатность — М.: Недра, 1975. — 72 с.
14. Долгушин Н. В., Корчажкин Ю. М., Подюк В. Г., Сагитова Д. З. Исследование природных газоконденсатных систем. — Ухта, 1997. — 179 с.
15. ГОСТ 22387.2–97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. — 22 с.
16. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — Л.: Химия, 1974. — 95 с.
17. ММ 51-00159093-004-04. Методический материал. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы определения компонентно-фракционного состава. — М.: ИРЦ Газпром, 2003. — 65 с.
18. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. — 10 с.
19. ASTM D 1945–03. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, 2003. — 17 p.
20. СТП 05780913.4.2–2002. Полезные ископаемые Астраханского газоконденсатного месторождения. Конденсат газовый нестабильный. — Астрахань: «АстраханьНИПИгаз», 2002. — 9 с.
21. Методическая инструкция МИ-20. Определение состава сырого, обессеренного, товарного и различных топливных газов методом газовой хроматографии. — Астрахань: Астраханский ГПЗ, 1998. — 8 с.
22. ГОСТ 13379–82. Нефть. Метод определения содержания углеводородов C₁–C₆ методом газовой хроматографии. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1982. — 8 с.
23. ТУ 0271-002-05751745–2003. Конденсат газовый нестабильный в смеси с попутной нефтью. Технические условия. — Новый Уренгой: ООО «Уренгойгазпром», 2003. — 10 с.
24. МВИ 12897202.01–99. Дегазированный конденсат. Методика выполнения измерений массовой доли легких углеводородов C₁–C₆. — Ухта: ООО «ВНИИГАЗ» — «СеверНИПИгаз», 2002. — 13 с.
25. МВИ 12897202.02–99 Методика выполнения измерений массовой доли алкановых углеводородов C₁₀–C₄₀ конденсатов, нефтей и нефтепродуктов. — Ухта: ООО «ВНИИГАЗ» — «СеверНИПИгаз», 2002. — 12 с.
26. СТО 05015124-55–2006. Конденсат газовый деэтанализованный для переработки на Сургутском заводе стабилизации конденсата. Технические требования. — Сургут: ООО «Сургутгазпром», 2006. — 24 с.
27. Арыстанбекова С. А., Скрябина А. Е., Волынский А. Б. Определение химического состава нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии: новые НТД // Технологии нефти и газа. — 2008. — № 4. — С. 46–52.

Вниманию специалистов!

М. М. Элланский, Цзинь Чжицзюнь, Г. Качофа

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА НЕФТЬ И ГАЗ

Рассматриваются методы моделирования поисково-разведочных работ на нефть и газ как целостной единой системы. В эту систему входят следующие подсистемы: количественный прогноз ресурсов нефти и газа, создание систем поисковых и разведочных скважин, прогноз процедуры открытия новых залежей по величине их запасов, динамика поисково-разведочного процесса, геолого-экономическая оценка эффективности поисково-разведочных работ с учетом геологических и экономических рисков. Показывается, что моделирование поисково-разведочного процесса необходимо как для планирования поисково-разведочных работ на нефть и газ, так и для управления этими работами.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 160 с.

М. М. Элланский

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА ПРИ ИХ ПОИСКАХ И РАЗВЕДКЕ

В книге рассматриваются подходы, позволяющие повысить степень извлечения полезной информации из геологических, геофизических, геохимических и других данных при поисках, разведке и разработке месторождений нефти и газа.

Книга является учебным пособием для магистрантов направления 553600 «Нефтегазовое дело» и студентов нефтегазовых вузов.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 112 с.

Определение алкенов в бензиновых топливах хроматографическими методами на катионированных силикагелях

С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова, С. А. Леонтьева
МГУ им. М. В. Ломоносова, ОАО «ВНИИ НП»

Бензины — топлива, выкипающие в интервалах температур 28–215°C и предназначенные для применения в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением. Основными показателями бензина являются детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, давление насыщенных паров и др. Ужесточение экологических требований к качеству нефтяных топлив ограничено содержанием в бензинах ароматических углеводородов (АУ), сернистых соединений, а в последние несколько лет и алкенов. Следует отметить, что в нефтях алкены присутствуют в незначительных количествах. Большое количество их появляется в продуктах деструктивной переработки нефти. Алкеновые углеводороды отличаются высокой реакционной способностью и поэтому легко полимеризуются, осмоляются, что приводит к снижению срока службы и хранения нефтепродуктов [1].

В настоящее время в состав товарных бензинов все больше вовлекаются в качестве компонентов бензины каталитического крекинга, содержание алкеновых углеводородов в которых может достигать 30–40%. Вовлечение этих компонентов не только расширяет сырьевую базу при компаундировании бензинов, но и позволяет увеличивать их октановые числа.

Поэтому в бензинах Евро-3 и Евро-4 рекомендуется контролировать содержание алкенов. Сравнительные данные требований стандартов бензинов приведены в табл. 1 [2].

В литературе практически отсутствуют работы по определению группового состава алкенов в бензинах. В настоящее время для определения суммарного содержания алкенов используется стандартный метод ASTM D1319, так называемый метод ФИА. Метод основан на селективном разделении насыщенных углеводородов (НУ), алкенов и АУ на колонке с силикагелем. Флюоресцентный индикатор, добавленный в анализируемую пробу, также селективно разделяется на силикагеле, обозначая границы раздела вышеуказанных групп. Метод ФИА имеет плохую воспроизводимость. Ошибка при определении алкенов в различных лабораториях может достигать 30–40% отн. В литературе описано несколько работ, где авторами была предпринята попытка определить алкены в реактивных топливах (РТ), используя в качестве детектора анализатор двойных связей [3–6]. Принцип работы этого детектора основан на эквимольном взаимодействии озона со связью углерод-углерод. Высокая скорость присоединения озона к двойным связям обуславливала хорошую селективность метода по отношению к алкенам. Константы скорости реакции озона с

Табл. 1. Сравнительные данные требований стандартов Евро-2, Евро-3 и Евро-4 для автомобильных бензинов

Показатель	Требования		
	Евро-2	Евро-3	Евро-4
Содержание бензола, %	5,0	1,0	1,0
Содержание серы	0,05 %	150 ppm	30 ppm
Содержание ароматических компонентов, %	–	42	30
Содержание олефиновых компонентов, %	–	18	14
Содержание кислорода, %	–	2,3	2,7
Фракционный состав, %:			
до 100°C перегоняется, не менее	–	46	46
до 150°C перегоняется, не менее	–	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не менее	–	60	60
Наличие моющих присадок	–	Обяз.	Обяз.

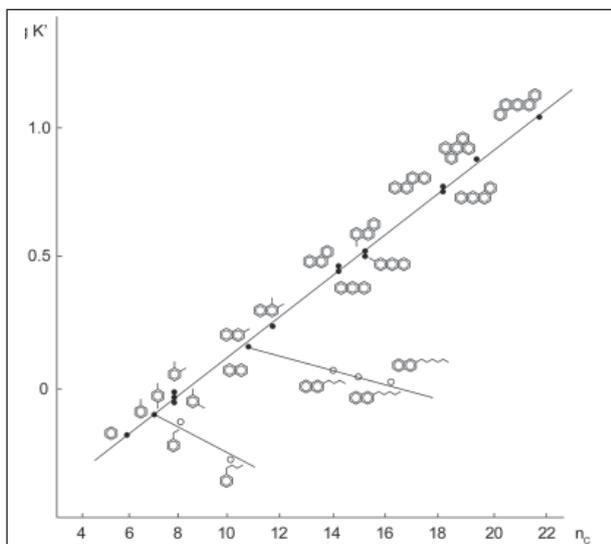


Рис. 1. Зависимость коэффициентов емкости от числа углеродных атомов в молекуле углеводорода

алкенами в 10^7 раз выше, чем с НУ. Однако этот метод не нашел широкого применения, так как этот анализатор был в единственном экземпляре в институте химической физики [7].

Экспериментальная часть

Групповое разделение бензинов осуществляли на жидкостном хроматографе фирмы «Джилсон» с рефрактометрическим детектором. В работе использовали высокоэффективные стальные хроматографические колонки с «зеркальной» внутренней поверхностью длиной 150 мм и диаметром 4,6 мм. Эффективность колонок составляла 50 000–60 000 теоретических тарелок на 1 м колонки по бензолу. Колонки заполняли 5 мкм силикагелем КСК, модифицированным катионами алюминия и кальция. Удельная поверхность адсорбента составляла $350 \text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр пор 100 \AA . В качестве элюэнта использовали абсолютный гексан с расходом 1 мл/мин.

Индивидуальный анализ алкенов осуществляли методом КГХ на газовом хроматографе фирмы «Вариан» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий с расходом 80 мл/мин и делителем потока 1/100.

В работе применяли столетровую капиллярную колонку с внутренним диаметром 0,25 мм, заполненную силоксановой фазой. При разделении использовали программирование температуры до 270°C . До 50°C программирование осуществляли 1 град/мин, с 50 до 130°C — 2 град/мин, после 130 до 270°C — 4 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Наиболее сложная программа при анализе бензинов — это идентификация алкенов, так как отсутствуют надежные методики их разделения, а также нет индексов удерживания самих меток чистых индивидуальных алкеновых углеводородов. В настоящее время, как было показано в табл. 1, в бензинах Евро-3 и Евро-4 разрешается присутствие только 18% и 14% мас. алкенов соответственно. В связи с этим необходимо было анализировать и определять суммарное их количество в бензинах.

Нами для этой цели были синтезированы новые отечественные селективные адсорбенты на основе кремнезема для группового разделения бензиновых, керосиновых и дизельных фракций нефти [8–10]. Несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, нам не удалось достигнуть полного разделения хроматографических пиков реальных смесей углеводородов на исходном силикагеле КСК с гидроксильной поверхностью. Связано это с перекрыванием зон алкил- и полиметилзамещенных АУ. Так, например, алкилнафталины перекрываются с полиметилбензолами, а алкилфенантрены — с полиметилнафталинами (рис. 1). Поэтому для увеличения селективности группового разделения этих фракций методом

Табл. 2. Селективность использованных адсорбентов для ВЭЖХ

Адсорбент	$K' = (t - t_0)/t_0$			$\alpha_c = K_1/K_{ст(6)}$	
	Бензол	α -Метилнафталин	Фенантрен	Нафталин	Фенантрен
Силикагель КСК-2	0,30	0,5	0,80	1,7	2,7
Силикагель мод. катион Ca^{2+}	0,35	0,7	1,85	2,0	5,3
Силикагель мод. катион Al^{3+}	0,48	1,0	2,70	2,1	5,7

K' — коэффициент емкости, $K_{ст}$ — коэффициент емкости стандарта, t — время выхода ароматического углеводорода, t_0 — время выхода несорбируемого компонента, α_c — коэффициент селективности разделения АУ.

Табл. 3. Сравнительные результаты определения алкенов в бензинах методами КГХ и ВЭЖХ

Углеводороды	КГХ		ВЭЖХ	
	% об.	% мас.	% об.	% мас.
Ароматические	37,807	38,611	40,012	41,214
Изопарафины	30,868	29,119	} Суммарные насыщенные углеводороды	44,121
Нафтенy	4,866	4,895		
n-Парафины	15,089	15,852		
Алкены	9,705	10,450		
Неизвестные	1,665	1,075	5,595	4,991
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

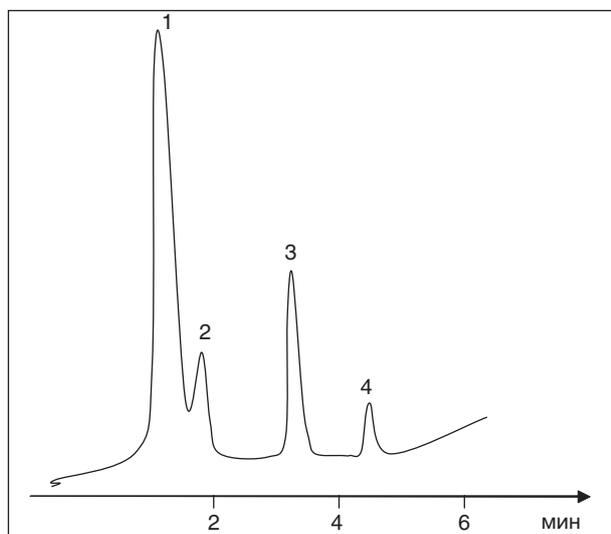


Рис. 2. Групповое разделение бензина стандарта Евро-4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана: 1 — насыщенные углеводороды; 2 — алкены; 3 — моноциклические ароматические углеводороды; 4 — бициклические ароматические углеводороды

ионного обмена нами проведено химическое модифицирование поверхности исходного силикагеля КСК катионами алюминия и кальция.

В результате проведенной оптимизации было подробно изучено влияние катионирования поверхности силикагеля на адсорбцию бензола, α -метилнафталина, фенантрена и гексана. Полученные образцы адсорбентов обладали

большими коэффициентами селективности α_c и емкости K' , чем исходный силикагель КСК. Для ряда нафталина это увеличение произошло примерно в 1,5 раза, а для фенантренов в 2,5 раза по отношению к бензолу (табл. 2).

На рис. 2 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной силикагелем КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки удалось разделить НУ, алкены и АУ. Методом абсолютной калибровки провели количественное определение суммарного содержания алкенов в бензине Евро-4.

Для подтверждения правильности полученных нами результатов методом ВЭЖХ проанализирован ряд товарных бензинов Евро-4 методом КГХ.

Сравнительные результаты по содержанию алкеновых углеводородов, определенных методом КГХ и предложенным нами методом ВЭЖХ с применением катионированных силикагелей, приведены в табл. 3. Удовлетворительное совпадение результатов подтверждает правильность предложенной нами методики.

Выводы

Предложена новая методика определения алкенов в бензинах методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях.

Сходимость нашего метода с КГХ лежит в пределах 7–10%.

Литература

1. Технология переработки нефти. Ч. 1. / Под ред. О. Ф. Глаголевой, В. М. Капустина. — М.: Химия, 2007. — С. 217–220.
2. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Орешенков А. В. Качество автомобильных топлив, НП и КУ. — СПб, 2006. — С. 162.
3. Разумовский С. Д., Бражников Е. М., Лисицын Д. М. Анализатор двойных связей. А. с. № 257125 // Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. — 1969. — № 35. — С. 102.
4. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.: Наука, 1974. — 263 с.

5. Гринберг А. А., Леонтьева С. А., Лисицын Д. М. Метод определения содержания непредельных углеводов в нефтяных фракциях // Химия и технология топлив и масел. — 1978. — № 8. — С. 59–61.
6. Гринберг А. А., Леонтьева С. А., Лисицын Д. И. Применение детектора ненасыщенных связей в капиллярной хроматографии для анализа реактивных топлив // Ж. аналитической химии. — 1980. — Т. 35. — С. 2042–2044.
7. Леонтьева С. А., Анисимов М. И. Стандартные хроматографические методы анализа нефтяных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2005. — № 2.
8. Егазарьянц С. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Определение индивидуального и группового состава ароматических углеводов в бензиновых фракциях сочетанием высокоэффективной жидкостной и капиллярной газовой хроматографии // Ж. аналитической химии. — 1988. — Т. 53. — № 4. — С. 695.
9. Егазарьянц С. В., Караханова Н. К. Определение ароматических углеводов в реактивных топливах методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Вестник МГУ, серия 2, Химия. — Т. 50. — № 1. — С. 40–47.
10. Егазарьянц С. В. Разделение и анализ дизельных топлив нефти на катионированных силикагелях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Нефтехимия. — 2009. — № 2.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью с помощью электронной почты. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2008 ГОДУ

Статья	№ журн.	С.	Статья	№ журн.	С.
КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА					
10-летний юбилей выхода в свет первого номера журнала	1	3	В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Г. Г. Васильев, Н. В. Гаврилов, В. А. Овсянников, Н. М. Лихтерова, О. Ю. Шлыгин, Н. Н. Вахромов, Л. Е. Троянова Отечественные базовые минеральные масла «Лукойл SN-150»	3	3
СПЕЦИАЛЬНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ НЕФТЬ — ГАЗ — ГОСУДАРСТВО					
Под надежной защитой государства	2	30	О. В. Дуров, В. Г. Рассадин, О. Ю. Шлыгин, И. Г. Накипова, Н. В. Гаврилов, Г. Г. Васильев, Н. М. Лихтерова, С. А. Шилов, А. Ю. Богданов, Д. В. Зинин		
У отраслевых союзов большое будущее	3	30	Опыт производства высококачественных твердых парафинов	4	7
АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР					
Н. Я. Виноградова, Л. А. Гуляева, В. А. Хавкин О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив	1	4	И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, А. Г. Разумцев, Л. И. Ружинская, Н. В. Шафаренко Мембранная технология переработки нестабильных газовых конденсатов	4	14
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ					
В. Г. Михневич, К. В. Скиткин Концепция перехода нефтегазовой отрасли на инновационный путь развития	4	3	И. Б. Туманян, Е. А. Лукашев Комбинированный процесс термолиз — коксование для переработки нефтяных остатков	5	7
ИЗВЕСТИЯ РАЕН					
Р. С. Яремийчук, Я. Н. Фемяк, В. Р. Возный Экспериментальное исследование энергии пульсирующих потоков для повышения эффективности разрушения горных пород при бурении скважи	4	32	Г. А. Оразова Вариант переработки нефти месторождения «Кенкияк» по топливно-масляной схеме	6	3
А. Э. Конторович, А. Г. Коржубаев Нефтегазовый комплекс России в глобальной энергетике: перспективы развития, реализация национальных интересов	4	36	ЭКОЛОГИЯ		
А. К. Курбанов, В. М. Житомирский, Л. З. Валеева Фазовые проницаемости пористых сред нефтегазовых месторождений для смесей нефти, газа и воды	5	24	И. П. Бреус, С. А. Неклюдов, Р. Х. Хузиахметов, В. А. Бреус, Л. И. Хохлова, Н. Т. Картель Мониторинг и восстановление почв, загрязненных нефтяными углеводородами (обзор). Часть 2. Современные подходы и технологии восстановления почв, загрязненных нефтяными и топливными углеводородами	1	30
С. В. Крупин, Г. Д. Шилоткач, Ф. А. Губайдуллин, Е. С. Кривцова, В. П. Барабанов К вопросу об обратимости адсорбции водорастворимых полимеров на минеральных адсорбентах	6	44	И. Ю. Якимова, Ю. В. Савицкая, М. В. Вишнецкая Каталитическая очистка газовых выбросов от SO ₂	2	56
ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА					
Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева, И. М. Либерзон, Э. З. Аладышева, В. Н. Попов Разработка современного отечественного процесса каталитического крекинга для вновь сооружаемых установок	2	3	Г. Н. Лукашева, Д. М. Буткевич К систематизации результатов сравнительных испытаний коагулянтов при очистке воды	3	10
В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Н. Г. Гаврилов, В. Н. Славин, О. Ю. Шлыгин, Г. Г. Васильев, А. Н. Коваленко, Н. М. Лихтерова Производство экологически чистых автомобильных бензинов в ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез»	2	7	Г. Н. Лукашева, Д. М. Буткевич Анализ результатов сравнительных испытаний коагулянтов при очистке воды	4	16
Ю. С. Белоусова, В. Б. Марышев, А. И. Осадченко, М. Ф. Минхайров Способ повышения октанового числа автомобильного бензина производимого на Сургутском ЗСК	2	22	А. В. Исакова Проблемы очистки углеводородсодержащих сточных вод и пути их решения	5	3
			А. В. Исакова Интенсификация технологической схемы очистки сточных вод	6	6
			ИССЛЕДОВАНИЯ		
			Ю. М. Ганеева, Д. А. Халикова, Т. Н. Юсупова К вопросу о классификации асфальтосмолопарафиновых отложений	1	10
			А. Г. Олтырев, И. М. Колесников, С. И. Колесников Кинетика накопления кокса на катализаторах установки Л-35-11/300	1	14

С. В. Крупин, Г. В. Булидорова, Л. В. Кири Оптимизация технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением интерполимерного комплекса на основе силикатсодержащих материалов	1	17	Л. В. Иванова, М. Д. Пахомов, Е. В. Овчар, Е. А. Буров, А. И. Бацалев Влияние обводненности нефти на интенсивность образования асфальто- смоло-парафиновых отложений и на эффективность действия ингибиторов	5	10
В. И. Малыхин, И. К. Русанова Применение закона Дарси при исследовании процесса фильтрации в поле центробежных сил	1	21	В. М. Юдин, П. Е. Лукашев Математическое моделирование кооперативного роста усталостных трещин при водородном износе	5	13
Н. М. Алыков, М. Н. Котельникова, Н. В. Золотарева (Казанцева), С. Н. Фидурова Изучение соединений, содержащих диэтаноламин, ингибиторы кислотной коррозии и продукты их разрушения	1	23	А. С. Корюзов Экспериментальное определение эффективной вязкости минерализованной воды в песчаниках	5	18
И. Б. Туманян Возможные изменения структуры нефтяных остатков наполненных нанопуглеродом	2	25	Амер Марван Амар, И. Н. Гришина, И. М. Колесников Уравнения связи цетанового числа с концентрацией присадки этилнитрата	5	21
Е. Е. Барская, Т. Н. Юсупова Влияние особенностей состава нефтяных компонентов на устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов	2	39	Т. Н. Шабалина, В. А. Тыщенко, Н. А. Плешакова, С. Е. Сенчило, И. И. Занозина, А. В. Шейкин Определение оптимального группового углеводородного состава основы смазочно-охлаждающей жидкости для холодного проката алюминиевой ленты	6	10
Р. С. Магадов, М. А. Силин, Н. М. Николаева, М. Д. Пахомов, Н. С. Маркова Влияние полярности растворителей на свойства ингибиторов коррозии серии «Нефтехимеко»	2	44	Н. А. Пивоварова, Ю. Т. Пименов, В. Д. Щугорев, С. Г. Зимина, Г. В. Власова, С. А. Адаспаева Интенсификация процесса перегонки мазута совместным воздействием магнитного поля и ультразвука	6	13
Р. А. Кемалов, С. В. Борисов, А. Ф. Кемалов Научно-практические аспекты получения композиционных битумных материалов	2	49	П. А. Гущин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров Плазменно-каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ	6	16
А. В. Дементьев, А. С. Меджибовский, А. В. Куцев Возможные пути снижения последствий термоокислительных каталитических превращений вязкостных присадок в загущенных маслах	3	18	Осман Бурхан, И. М. Колесников, В. И. Зубер, А. Г. Олтырев, С. И. Колесников Связь октанового числа с физико-химическими параметрами бензинов	6	21
Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, Р. А. Кемалов, Г. В. Романов Новые представления о составе и строении нефтяных дисперсных систем	3	22	Р. С. Магадов, М. А. Силин, Л. З. Климова, Ю. И. Микиртумова, В. Р. Мкртычан Получение и исследование свойств биоразлагаемых эмульгаторов обратных эмульсий для применения в нефтяной отрасли	6	26
Н. С. Маркова, Р. С. Магадов, Л. А. Магадова, Н. М. Николаева, Н. Н. Ефимов, И. В. Ибатуллина Применение аминопроизводных соединений алкенилэтантарного ангидрида в качестве антифрикционных присадок к буровым растворам	3	25	Е. А. Лукашев, А. Б. Мерзликин Математическая модель фрикционных автоколебаний при трибохимической кинетики трения	6	31
И. С. Томский, М. В. Вишнецкая, И. Е. Федотов Образование бензальдегида и малеинового ангидрида на ванадий-молибденовых катализаторах при окислении толуола	3	37	ГЕОЛОГИЯ		
А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин Изучение влияния механико-акустического воздействия на процесс обезвоживания нефти	3	42	Е. В. Андреева, А. Л. Гаврина, Э. С. Сианисян О перспективах нефтегазоносности севера Ростовской области	3	47
Т. Н. Шабалина, В. А. Тыщенко, Н. А. Плешакова, С. Е. Сенчило, Н. А. Шейкина, И. И. Занозина, Т. В. Тюрина Ресурсы сырья для производства маловязких смазочно-охлаждающих жидкостей	4	21	Ю. В. Иванькова Анализ шлама в интервалах бурения без отбора керна по скважинам нефтяных месторождений северных районов Тимано-Печорской провинции	5	29
В. И. Вигдорович, В. Д. Прохоренков, Л. Г. Князева Защитная эффективность продуктов очистки отработавших масел в условиях электрохимической коррозии стали	4	24	Т. Н. Саркаров Интерпретация аномалий гравитационного поля с применением значений его вертикального градиента	6	49

**РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ
НЕФТИ И ГАЗА**

И. Л. Евстафьев Учет природных факторов при применении подводных добычных комплексов в замерзающих морях	1	39
И. А. Вольнов, Р. Д. Каневская О возможности применения газодинамического разрыва пласта для разработки газогидратных залежей	5	32
А. И. Ермолаев, И. И. Ибрагимов Моделирование разработки нефтяной оторочки при нагнетании воды и газа	6	53
И. Л. Евстафьев, А. М. Семенов, Ю. Я. Чернов Чувствительность показателей разработки к изменению параметров фильтрационной модели морского газового месторождения при различных концепциях обустройства	6	60

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

С. К. Евлахов, Н. А. Козобкова Средства управления качеством нефти. Практический опыт ОАО «АК «Транснефть»	1	42
С. П. Макаров, А. Д. Прохоров, Н. С. Челинцев, С. Н. Челинцев, Я. Хуухтанен Обобщение результатов применения противотурбулентной присадки Necadd-447 при трубопроводном транспорте дизельных топлив	1	44
Н. А. Козобкова Требования к испытательным химико- аналитическим лабораториям в системе ОАО «АК «Транснефть»	2	60
В. И. Марон, Л. А. Острер О периодическом изменении энергии турбулентных пульсаций в сдвиговом потоке	2	63

ОБОРУДОВАНИЕ

В. Ф. Шаякберов, М. В. Голубев К вопросу сравнения рабочих характеристик установок предварительного сброса воды в трубном исполнении на месторождениях ОАО «АНК «Башнефть»	1	47
В. Г. Николаев Энергоэффективные способы выбора параметров и управления лопастными насосами при работе с переменной нагрузкой	5	40
С. Н. Барышов Оценка поврежденности и вероятности разрушения высокорискового нефтегазового оборудования эксплуатируемого в сероводородсодержащих средах	5	44

**ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
И ТЕХНИЧЕСКИЙ НАДЗОР**

Н. И. Юсупова, К. Р. Еникеева Поддержка принятия решений при разработке паспортов безопасности опасных объектов нефтегазового комплекс	1	50
---	---	----

В. И. Марон Распределение вероятности, минимизирующее риск производственных аварий	1	58
--	---	----

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

М. А. Хлопцев, П. К. Ланге, И. И. Занозина, И. Ю. Занозин Особенности выполнения измерений массовой доли никеля и ванадия в нефти и тяжелых нефтяных фракциях методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа	3	52
С. А. Арыстанбекова, А. Е. Скрыбина, А. Б. Волынский Определение химического состава нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии	4	46
Н. К. Зайцев, И. А. Востров, И. С. Казарец Определение молекулярно-массового распределения оксиэтилированных нонилфенолов с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии	4	53
Л. А. Томская, В. Д. Рябов, П. А. Василенко, Т. И. Жалнина, Н. М. Янкевич Применение ИК-спектроскопии в ближней области для определения содержания нефти в газоконденсате	5	53
Н. К. Зайцев, Д. О. Сидоренко, С. В. Мещеряков Методика химического анализа нефтезаводских шламов и нефтяных остатков. Разделение шлама на компоненты и анализ водной фазы	5	60
И. Н. Прыскалов, Н. К. Зайцев, С. В. Мещеряков Опыт внедрения потенциометрической методики определения сероводорода на Оренбургском газоперерабатывающем заводе	6	38

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Н. И. Юсупова, О. Н. Сметанина, А. А. Ахтариев Применение эвристических методов для решения задач оперативно-календарного планирования в машиностроении	3	55
--	---	----

ДИСКУССИЯ

В. Е. Емельянов Технические регламенты на выбросы автомобильной техникой и требования к моторным топливам — шаг вперед или два шага назад?	3	62
З. С. Алиев Об ошибочности классической теории фильтрации газа к скважине на стационарных режимах	4	60