

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№4⁽⁶⁹⁾ 2010

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

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

ЭКОЛОГИЯ

О. Н. Кулиш, С. А. Кужеватов, М. Н. Орлова,
Е. В. Иванова, И. Ш. Глейзер

СОКРАЩЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА В АТМОСФЕРУ
НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ..... 3

ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В. В. Москвичев, И. Е. Скрипкин, И. В. Павлов, О. А. Дружинин,
А. Ф. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин

ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОСТИ МЕРОПРИЯТИЙ
ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРИМЕРЕ
ОАО «АЧИНСКИЙ НПЗ ВНК»..... 8

ИССЛЕДОВАНИЯ

В. А. Карпов, В. Г. Спиркин, Ю. Н. Макарова, О. Л. Михайлова

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО ИНГИБИРОВАННОГО СОСТАВА
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТЕХНИКИ ОТ КОРРОЗИИ
В ТРОПИЧЕСКОМ КЛИМАТЕ..... 12

А. Л. Лapidус, Ф. Г. Жагфаров, А. Б. Елкин, Ч. Зыонг

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА..... 15

А. Н. Шаталов, Д. Д. Шипилов, Р. З. Сахабутдинов,
Р. М. Гарифуллин, А. А. Ануфриев, Н. С. Профатилова

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСТРАНЕНИЮ ВЛИЯНИЯ РЕАГЕНТОВ-
НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ СЕРОВОДОРОДА НА КАЧЕСТВО
ПОДГОТОВЛИВАЕМОЙ НЕФТИ..... 19

А. Н. Асъяев, В. Е. Емельянов, Е. А. Никитина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА СПИРТА
И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФРАКЦИИ НА ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ
БИОЭТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВА Е85..... 24

Н. Н. Пириев, Ф. А. Бабаева, М. И. Рустамов

СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНОЛА
НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ И ЦЕОЛИТЕ Н-ЦВК..... 28

Е. В. Шеяго, Б. П. Туманян, И. В. Язынина	
СОСТОЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЁВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ.....	32
Р. Р. Хуснуллин, А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин	
СНИЖЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОТОКАХ ПРЯМОЙ ЭМУЛЬСИИ	38
ИЗВЕСТИЯ РАЕН	
И. В. Кулешков, В. С. Колбиков, О. Н. Данильченко	
УРАВНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПРИТОКА НЕФТИ К СКВАЖИНЕ, ВСКРЫВАЮЩЕЙ МАССИВНУЮ ЗАЛЕЖЬ АНИЗОТРОПНОГО ПЛАСТА.....	42
О. А. Давыдова, О. В. Левакова, М. В. Бузаева, В. В. Дубровина, Е. М. Булыжев, Е. С. Климов	
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПОРАЖЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИМИ СРЕДСТВАМИ	45
РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА	
Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс, Н. А. Аббакумова, Г. В. Романов, С. В. Крупин	
ОЦЕНКА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭФФЕКТА ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ПОТОКООТКЛОНЯЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	48
Р. Ш. Абсалямов	
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ТАТАРСТАНА	51
ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА	
А. Н. Журавлев, Е. Н. Кабанова, И. Н. Гришина, С. Т. Башкатова	
ПРОБЛЕМЫ ТРАНСПОРТА «ТЯЖЕЛЫХ» ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СПОСОБЫ ИХ РЕШЕНИЯ.....	55
ОБОРУДОВАНИЕ	
С. А. Горбатов	
ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ СЫРОГО ГАЗА В ПРОЦЕССАХ ЕГО КОМПЛЕКСНОЙ ПОДГОТОВКИ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА.....	58

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: oilgas@gubkin.ru,
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№4⁽⁶⁹⁾ 2010

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

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

ISSN 1815-2600

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

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

Сокращение выбросов оксидов азота в атмосферу на нефтеперерабатывающих предприятиях*

О. Н. Кулиш, С. А. Кужеватов, М. Н. Орлова,
Е. В. Иванова, И. Ш. Глейзер,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ООО «ПКБ ГАЛС»

Разработан новый низкотемпературный некаталитический процесс очистки дымовых газов от оксидов азота, который позволяет достичь практически полного извлечения оксидов азота при температуре 250–1000°С. Благодаря универсальности, процесс не имеет ограничений, связанных с конструктивными или технологическими особенностями тепловых агрегатов. Указанный метод может использоваться при сжигании всех видов топлива в тепловых агрегатах любой конструкции и назначения без использования дорогостоящих каталитических систем.

Ключевые слова: очистка газов, оксиды азота, дымовые газы, карбамид, активирующие добавки, эффективность очистки, некаталитический процесс.

Загрязнение окружающей среды предприятиями нефтеперерабатывающей промышленности относится к одной из наиболее актуальных экологических проблем.

Нефтеперерабатывающая промышленность России насчитывает 28 предприятий общей мощностью по переработке 275 млн т нефти в год, шесть специализированных нефтемаслозаводов по выпуску смазок, присадок и спецмасел, два предприятия по переработке сланцев [1].

Годовые выбросы загрязняющих веществ нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) России составляют более 600 тыс. т. К ним относятся оксиды серы, оксиды азота, оксиды углерода, дисперсные загрязнения, углеводороды и т. д., из которых улавливаются и обезвреживаются менее половины вредных веществ. Практически не используются методы очистки газов от диоксида серы и оксидов азота.

Основными источниками выбросов оксидов азота (NO_x) на НПЗ являются технологические печи, газомоторные компрессоры, факельные стояки и др. Соотношение выбросов NO_x из технологического оборудования на примере московского нефтеперерабатывающего завода: технологические печи — 72,6%, газомоторные компрессоры — 14%, факельные стояки — 5,4%.

Содержание оксидов азота в дымовых газах нагревательных печей НПЗ в зависимости от вида используемого топлива, режима работы печей и типа горелочных устройств по данным авторов составляет 200–400 мг/м³ в пересчете на NO_2 при содержании кислорода 3% об. в сухом газе. Из этого следует, что при сжигании 1 т мазута с дымовыми газами в атмосферу выбрасывается 10–15 кг оксидов азота в виде

NO . В пересчете на NO_2 это составляет 13–18 кг оксидов азота. Таким образом, НПЗ, которые отличаются высоким уровнем потребления топлива, являются одними из наиболее крупных источников загрязнения атмосферы оксидами азота.

Как известно, токсичность оксидов азота значительно превышает токсичность других загрязнителей воздушного бассейна. В связи с этим показатель токсичности дымовых газов технологических печей, работающих на мазуте, определяется в основном содержанием в них оксидов азота.

Наряду с совершенствованием технологии сжигания топлива, осуществлением различных режимно-технологических мероприятий, способствующих подавлению образования оксидов азота в процессе горения, активно разрабатываются и внедряются методы очистки дымовых газов от NO_x .

В мировой практике в промышленных условиях применяются как каталитические (СКВ), так и некаталитические (СНКВ) методы очистки дымовых газов от оксидов азота. Эффективность очистки газов этими методами составляет около 90%. При этом существенным преимуществом некаталитических способов очистки является отсутствие катализатора и реактора для его размещения, что ведет к уменьшению удельных затрат на очистку дымовых газов примерно на порядок по сравнению с каталитическими способами.

Методы некаталитического восстановления основаны на избирательном восстановлении оксидов азота аминсодержащими восстановителями при температуре 900–1000°С. В зону теплового агрегата, где температура близка

*Перепечатано из журнала «Теоретические и прикладные проблемы сервиса» №1 2010.

к оптимальной, вводится восстановительный агент. Из большого числа возможных восстановителей NO_x на практике используются, как правило, аммиак и карбамид в виду их доступности и относительно невысокой стоимости. Продуктами реакции восстановления оксидов азота при использовании аммиака являются N_2 и H_2O , в случае карбамида — N_2 , H_2O , CO_2 .

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина выполнен комплекс работ, включающий расчетно-теоретические и лабораторные исследования, а также опытно-промышленную проверку методов некаталитической очистки газов от оксидов азота. В результате лабораторных исследований определены основные закономерности протекания процессов восстановления оксидов азота аммиаком и карбамидом в газовых смесях, близких по составу к реальным продуктам сгорания, а также показано их сходство по ряду параметров. Отмечено отсутствие влияния диоксида серы в очищаемых газах и степени их запыленности на эффективность очистки, что позволяет использовать процесс СНКВ для очистки продуктов сгорания всех видов органического топлива. Характерная зависимость степени очистки газов от оксидов азота методом некаталитического высокотемпературного восстановления с использованием в качестве восстановителя карбамида приведена на рис. 1.

На основе полученных экспериментальных данных разработано и внедрено более 70 промышленных установок очистки дымовых газов на технологических печах конверсии природного газа, паровых и мусоросжигательных котлах и других энерготехнологических агрегатах с использованием в качестве восстановителя аммиака и карбамида [2].

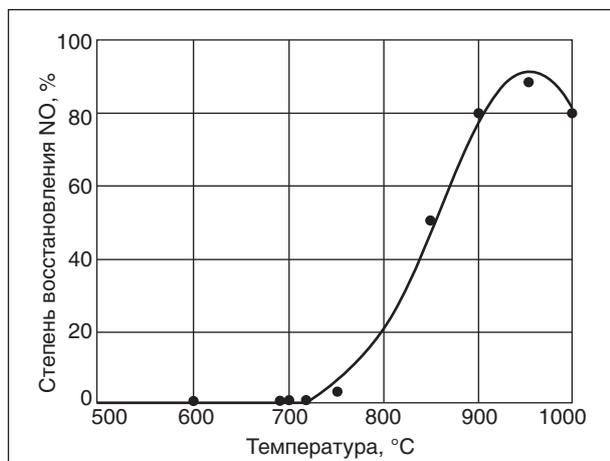


Рис. 1. Зависимость степени восстановления NO карбамидом от температуры

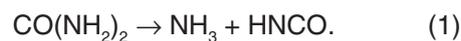
Эффективность очистки газов в промышленных условиях составляет 75–90%.

В тех случаях, когда аммиак не является продукцией предприятия или технологическим сырьем, предпочтительным представляется использование карбамида в связи с тем, что он, в отличие от аммиака, является нетоксичным, непожароопасным и невзрывоопасным соединением, которое не требует особых условий при его хранении и эксплуатации.

Установки некаталитической высокотемпературной очистки обладают высокой эффективностью при условии работы агрегатов с незначительными колебаниями тепловой нагрузки и достаточном времени пребывания восстановителя в зоне оптимальных температур. Однако имеется значительный парк тепловых агрегатов, нагрузка которых периодически меняется, например паровые и водогрейные котлы, газотурбинные установки, дизельные двигатели и др. При изменении нагрузки тепловых агрегатов изменяется температура по всему тракту дымовых газов, а следовательно, и в зоне ввода восстановителя для осуществления СНКВ-процесса. Например, если при снижении нагрузки котельной установки температура в зоне ввода восстановителя снижается примерно на 200°C , то эффективность очистки газов от NO_x снижается в 3–4 раза. Таким образом, для высокоэффективной и стабильной работы систем некаталитической очистки в условиях переменной нагрузки тепловых агрегатов необходимо обеспечить возможность проведения процесса СНКВ в низкотемпературной области.

Известно [3,4], что механизм процесса высокотемпературного некаталитического восстановления оксидов азота карбамидом включает его термическое разложение на аммиак (NH_3) и изоциановую кислоту (HNCO) и последующие их превращения под воздействием радикалов-инициаторов процесса, приводящие к восстановлению NO до молекулярного азота.

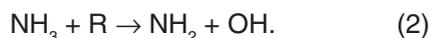
Разложение карбамида с образованием аммиака и изоциановой кислоты происходит при температурах выше 120°C :



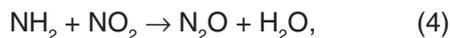
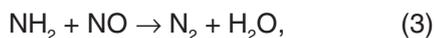
Следовательно, процесс восстановления NO карбамидом включает в себя реакции восстановления NO аммиаком и дополнительные реакции, описывающие влияние HNCO.

К основным реакциям, инициирующим процесс восстановления NO аммиаком, относятся

реакции его взаимодействия с радикалами Н, О, ОН:



Взаимодействие образующихся аминорадикалов NH_2 с оксидами азота приводит прямо или косвенно к образованию молекулярного азота:



При использовании карбамида возникает дополнительный канал восстановления NO за счет превращений изоциановой кислоты:



которые также протекают при участии радикалов Н, О, ОН.

Следовательно, можно предположить, что для проведения процесса некаталитического восстановления NO в низкотемпературной области необходимо использовать специальные добавки к карбамиду, являющиеся источником образования вышеуказанных радикалов-инициаторов процесса.

Для оценки влияния активирующих добавок на процесс восстановления оксидов азота продуктами термического разложения карбамида в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина были проведены экспериментальные исследования.

Исследования проводились на установке, конструкция которой позволяла варьировать различные параметры процесса: температуру в зоне восстановления NO, время реакции восстановления, коэффициент расхода восстановителя, концентрации реагирующих компонентов.

В реактор восстановления оксидов азота подавалась исходная смесь газов, в состав которой входили азот, кислород, оксид азота (NO). В качестве восстановителя NO использовался карбамид, активированный специальной добавкой АГ-1.

Результаты исследований процесса некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1, приведены на рис. 2.

Установлено, что активированный карбамид восстанавливает оксиды азота при температуре 350–500°C. Степень восстановления составляет 40–50%.

Для решения задачи глубокой очистки дымовых газов разработан двухстадийный процесс

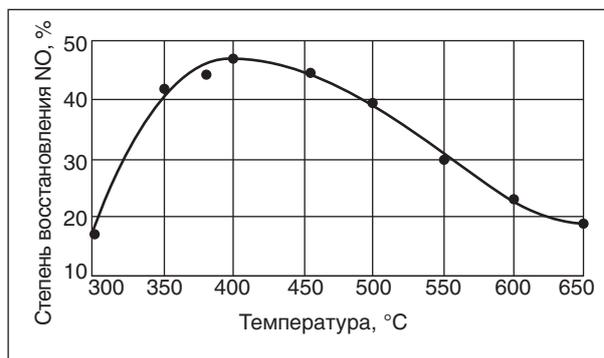


Рис. 2. Степень восстановления NO в зависимости от температуры при использовании в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1

восстановления оксидов азота, в первой стадии которого осуществляется восстановление NO_x карбамидом при температуре 900–1000°C. А во второй, низкотемпературной стадии с использованием карбамида, активированного добавкой АГ-1, при температуре 350–500°C происходит доочистка газов от остаточных оксидов азота. Такая организация процесса очистки имеет ряд важных преимуществ: увеличивается суммарная эффективность восстановления NO_x по сравнению с эффективностью отдельных стадий очистки, существенно уменьшается жесткая зависимость эффективности процесса от температуры.

Промышленные испытания двухстадийного некаталитического процесса очистки газов были осуществлены на нагревательной печи нефтеперерабатывающего завода (г. Хайфа, Израиль), предназначенной для нагрева сырья для вакуумной колонны. Объем дымовых газов, выбрасываемых из печи, составлял 25000–30000 $\text{м}^3/\text{ч}$. Содержание оксидов азота в дымовых газах (в пересчете на NO_2 при содержании кислорода 3% об.) составляло 500–550 $\text{мг}/\text{м}^3$ (244–268 ppm).

В высокотемпературную зону печи с температурой дымовых газов 950–960°C вводилась восстановительная смесь, полученная в результате термического разложения водного раствора карбамида. В низкотемпературную зону печи с температурой дымовых газов 410–420°C вводилась восстановительная смесь, активированная добавкой АГ-1. В результате осуществления двухстадийного процесса очистки газов содержание оксидов азота снизилось до 20–35 $\text{мг}/\text{м}^3$ (10–17 ppm).

Таким образом, суммарная степень очистки дымовых газов выбрасываемых из нагревательной печи, составила 94–96% (рис. 3).

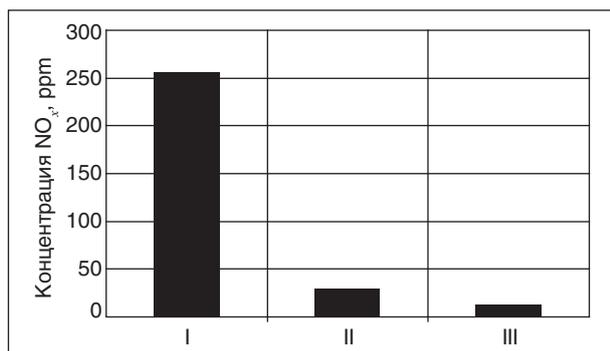


Рис. 3. Содержание оксидов азота в дымовых газах нагревательной печи: I — содержание NO_x без использования системы очистки; II — содержание NO_x при работе системы некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида без добавок; III — содержание NO_x при работе системы некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1

Как было сказано выше (см. рис. 2), степень восстановления оксидов азота при использовании карбамида, активированного добавкой АГ-1, составляет 40–50%. С целью повышения эффективности некаталитической очистки в низкотемпературной области была выполнена работа по подбору добавок к карбамиду, применение которых позволяет повысить степень восстановления оксидов азота.

На рис. 4 приведены результаты исследования эффективности некаталитического процесса очистки газов с использованием карбамида, активированного добавкой АГ-2.

Степень восстановления NO при использовании карбамида, активированного добавкой АГ-2, составила 90–98% в диапазоне температур 250–1000°C. Принципиальным различием зависимостей, приведенных на рис. 1 и 4, является то, что при использовании активирующей добавки АГ-2 максимальная степень восстановления NO (≥ 90%) достигается уже при температуре 250°C. Кроме того, при использовании добавки АГ-2 процесс очистки газов от оксидов азота может быть осуществлен во всем диапазоне температур 250–1000°C практически с одинаковой эффективностью.

Как следует из рис. 1, некаталитический процесс очистки с использованием карбамида без добавок начинается при температуре около 750°C. Максимальная степень восстановления (90%) достигается при температуре около 950°C.

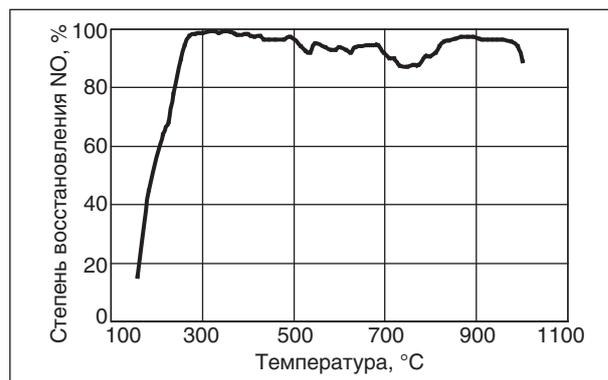


Рис. 4. Степень восстановления NO в зависимости от температуры при использовании в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2

Использование в процессе активирующей добавки АГ-1 (см. рис. 2) позволяет получить ощутимый результат уже при температуре около 300°C, при этом максимальная степень очистки соответствует температуре 350–500°C.

В случае применения в процессе некаталитической очистки в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2 (рис. 4), процесс начинается уже при температуре 150–170°C и протекает с эффективностью 90–98% в диапазоне температур 250–1000°C.

Анализ результатов исследований показал, что проведение процесса некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2, позволяет:

- достичь практически полной очистки дымовых газов от оксидов азота, тем самым обеспечить существующие и перспективные нормативы по выбросам оксидов азота в атмосферу;
- использовать разработанный метод очистки при сжигании всех видов органического топлива;
- применять разработанный метод очистки в тепловых агрегатах любой конструкции, в том числе в агрегатах, температура уходящих дымовых газов которых составляет 250–500°C.

Таким образом, внедрение на НПЗ усовершенствованной технологии некаталитической очистки дымовых газов позволит на 85–98% сократить выбросы оксидов азота из энерготехнологических агрегатов любой мощности и назначения независимо от вида используемого топлива.

Литература

1. Экология нефтегазового комплекса в двух томах / Под общ. ред. проф. А. И. Владимирова. — Нижний Новгород, 2007. — 531 с.
2. Кулиш О. Н., Систер В. Г., Кужеватов С. А. и др. Некаталитическая очистка дымовых газов от оксидов азота: результаты промышленного внедрения // Экология и промышленность России. — 2004. — №4.
3. Layton R. K., Benn D. Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction // Proc. 17-th Symposium (Int.) on Combustion Institute. Pittsburg, 1978. — P. 601–610.
4. Atakan B., Hemberger R., Meienburg W., Wolfrum J. Einsatz von Mathematischer Modellierung und Lassermetestechnik bei der Untersuchung von Sekundarmassnahmen zur NOx-Minderung. 6. Tegflam-seminar. 12.10. Heidelberg, BRD. 1990.

O. N. Kulish, S. A. Kuzhevatom, M. N. Orlova, E. V. Ivanova and I. Sh. Gleizer

Reduction Of Nitrogen Oxides Emissions At Refineries

A new low-temperature non-catalytic process for nitrogen oxides removal from flue gas was developed. The process involved allows to achieve nearly total recovery of nitrogen oxides at a temperature of 250-1000°C. Due to its flexibility, the process doesn't have limits, which are connected with design and technological features of thermal generating units. The method concerned can be used at burning all kinds of fuel at thermal generating units of any design and intent without the use of expensive catalyst systems.

Key words: gas purification, nitrogen oxides, flue gas, carbamide, activator, purification efficiency, non-catalytic process.

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 оксигенатов — 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.

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.

Обоснование рациональности мероприятий промышленной безопасности на примере ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»

В. В. Москвичев, И. Е. Скрипкин, И. В. Павлов, О. А. Дружинин,
А. Ф. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин
СНПА «Промышленная безопасность», г. Красноярск,
ОАО «Ачинский НПЗ ВНК», г. Ачинск, Красноярский край

Механизмы стимулирования снижения риска и комплексной оценки социально-экономического уровня безопасности предприятия дают возможность непосредственно связывать затраты на превентивные мероприятия и получаемый от этого эффект.

Ключевые слова: промышленная безопасность, опасные производственные объекты, инциденты, эффективность предупредительных мероприятий, система управления безопасностью опасного производственного объекта (СУБОПО)

Реформирование экономики России в последнее десятилетие существенно изменяет отраслевую и региональную структуры промышленности. Значительный моральный и физический износ основных фондов, снижение квалификации персонала, неустойчивость энергоснабжения и неуклонный рост числа аварий на промышленных объектах приводят к необходимости проведения анализа инвестиционных программ с учетом риска аварий.

Для достижения целей стратегии «Политики ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» в области Охраны труда и промышленной безопасности (ОТ и ПБ)» на предприятии проводятся мероприятия, направленные на улучшение условий труда на рабочих местах, повышение уровня промышленной безопасности, обеспечение средствами индивидуальной защиты, аттестацию рабочих мест, оздоровление сотрудников, страхование гражданской ответственности. Службой ОТ и ПБ Ачинского НПЗ ведется постоянный сбор и аналитическая обработка статистических данных по различным видам и характеристикам нарушений

с целью своевременного принятия адекватных комплексных мер.

В работе представлены результаты исследования состояния промышленной безопасности в ОАО «Ачинский НПЗ» за период с 1999 по 2005 годы. Основные параметры промышленной безопасности опасного производственного объекта, к классу которых относится данное предприятие, представлены в табл. 1 и 2.

Представленные в табл. 1 и 2 статистические данные позволяют сделать следующие выводы:

наибольшее число несчастных случаев и инцидентов произошло в цехе №1 «Первичной переработки нефти и каталитических процессов» — 5/29 (18,5% / 67,4%);

среднее число несчастных случаев за рассматриваемые годы 4, инцидентов — 6;

величина выплат повышается, а число заболеваемости уменьшается;

величины затрат на улучшение условий труда устойчиво растут.

Табл. 1. Параметры оценки промышленной безопасности ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»

Показатель	Год						
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Число несчастных случаев	5	6	5	1	2	3	5
Потеря трудоспособности, чел./дн.	262	250	172	49	114	154	208
Выплаты, тыс. руб.	35,8	39,9	34,3	17,6	28,0	46,8	133,2
Заболеваемость	1664	1709	1714	1499	1428	1239	1256
Потеря трудоспособности, чел./дн.	26732	22629	24486	22588	19305	18507	18572
Затраты на улучшение условий труда, тыс. руб.	536	785	80,2	3962	5858,6	3390	4173

Табл. 2. Распределение несчастных случаев / инцидентов по цехам «ОАО Ачинский НПЗ ВНК»

Подразделение	Год							Всего
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	
Заводоуправление	1	–	–	–	–	–	–	1/–
Цех №1	1/4	1/1	1/7	1/4	1/5	–/6	–/2	5/29
Цех №3/5	1/2	–	–	–/1	–/1	1/–	2/–	4/4
Цех №6	–	–	–	–	–	–	–/1	–/1
Цех №7	–	–	1/1	–/1	–/1	–	–/1	1/4
Цех №8	–	–	–	–	–	–	–	–
Цех №9	–	2/0	–	–	–	–	–	2/0
Цех №11	–	–	–	–	–	–	–	–
Цех №12	1/–	1/–	–	–	–	–	–	2/–
Цех №13	–	–	–	–	1/–	–	–	1/–
Цех №14	–	–	1/–	–	–	1/–	–	2/–
Цех №15	–	1/–	–	–	–	–	–	1/–
Цех №16	–	–	1/–	–	–	–	–	1/–
Цех №17	–	–	1/–	–/1	–	1/–	2/1	4/2
Служба безопасности	1/–	1/–	–	–	–	–	1–	3/–
Экологический надзор	–	–	–	–	–/2	–/1	–	–/3
Итого за год	5/6	6/1	5/8	1/7	2/9	3/7	5/5	27/43

Анализ причин возникновения инцидентов за период с 1999 по 2005 год представлен на рисунке.

Определяющие параметры эффективности функционирования системы управления безопасностью опасного производственного объекта (СУБОПО) Ачинского НПЗ представлены в табл. 3.

Анализ полученных значений обобщенного показателя — эффективности действий СУБОПО и параметров безопасности позволяет сделать следующие выводы:

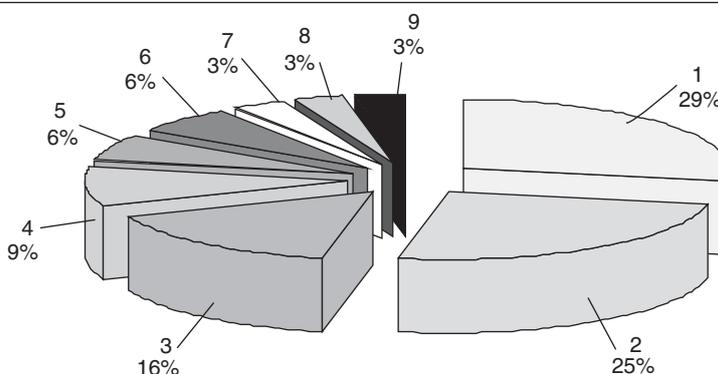
1. Отсутствие аварий и серьезных инцидентов за 25 лет эксплуатации завода доказывает,

что СУБОПО работает эффективно, причем эффективность за рассматриваемый период выросла с 0,57 до 0,64;

2. Фактический ущерб от инцидентов и нарушений техники безопасности снизился с 14,46 млн руб. в 1999 году до 11,0 млн руб. в 2005 году;

3. Кроме того, за этот же период были увеличены затраты на улучшение условий труда с 0,5 до 4,2 млн руб., а затраты на функционирование и совершенствование системы управления безопасностью с 20,4 до 47,3 млн руб.

Общим выводом является то, что благодаря пристальному вниманию руководства



Классификация причин возникновения инцидентов в ОАО «АНПЗ ВНК»: 1 — неквалифицированные действия персонала; 2 — выход из строя трубопровода, насоса и т.д.; 3 — пропуск нефтепродукта; 4 — отключение устройства; 5 — неисправность, вызванная вибрацией; 6 — брак завода-изготовителя, монтажа; 7 — нарушение проекта; 8 — нарушение правил проведения земляных работ; 9 — отложение продуктов деградации в аппаратах

Табл. 3. Значения основных параметров фактических ущербов и затрат

Показатель*	Год						
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Ущерб от несчастных случаев, млн руб.	13,86	12,60	12,90	10,00	9,20	15,40	10,50
Ущерб от инцидентов, млн руб.	0,60	0,10	0,80	0,70	0,90	0,70	0,50
Суммарный фактический ущерб, млн руб.	14,46	12,70	13,70	10,70	10,10	16,10	11,00
Затраты на улучшение условий труда, млн руб.	0,50	0,80	0,08	3,90	5,90	3,40	4,20
Затраты на СУБОПО, млн руб.	19,90	21,20	23,70	32,60	33,00	41,10	43,10
Суммарные затраты, млн руб.	20,40	22,00	23,78	36,50	38,90	44,50	47,30
Вероятное число погибших, чел.	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	9,00	12,00
Вероятное число пострадавших, чел.	5,00	5,50	6,50	8,00	10,00	12,00	13,00
Вероятный ущерб, млн руб.	52,80	54,50	56,20	61,10	67,50	75,60	87,50
Суммарный возможный ущерб, млн руб.	60,80	64,00	67,70	75,10	84,50	96,60	112,50
Эффективность действий СУБОПО	0,57	0,60	0,59	0,58	0,60	0,57	0,64

* Расчет значений эффективности действий СУБОПО производился по методике, изложенной в [1].

Табл. 4. Ранжированные по эффективности предупредительные мероприятия на примере цеха №16 ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»

Компонент	Мероприятие	Возможный ущерб, тыс. руб.	Суммарные затраты, тыс. руб.	Предотвращенный ущерб, тыс. руб.	Эффективность
Блок оборотного водоснабжения (БОВ)	Организация мониторинга количества накапливаемого нефтепродукта	1350	1350	1733	0,65
Водозабор	Предотвращение подтопления	1350	2700	1733	0,43
БОВ и сетей водоснабжения и канализации	Текущий ремонт	1300	1900	1000	0,31
БОВ	Повышение пожароустойчивости	1350	14050	1667	0,11

к проблеме безопасности и охране труда, аварий за прошедшие годы на опасном производстве не произошло. Более того, результаты оценки эффективности функционирования СУБОПО показывают, что, несмотря на старение основных производственных фондов и сложную экономическую ситуацию, расходы на обеспечение безопасности и сохранение здоровья персонала растут с одновременным ростом эффективности функционирования СУБОПО.

Однако именно потому, что к проблеме предотвращения аварий и сокращению числа инцидентов и несчастных случаев руководство предприятия относится очень серьезно, возникает проблема, значительно более глубокая по своему содержанию, — оценка эффективности функционирования СУБОПО и обоснование на основе анализа результатов расчетов приоритетности превентивных мероприятий для оптимизации расходов на ее повышение.

Основным направлением решения данной проблемы является ранжирование мероприя-

тий по предупреждению аварий, инцидентов и несчастных случаев по эффективности выполнения их согласно критерию «эффективность-стоимость» (табл. 4). Блок расчета эффективности предлагается включить в состав системы управления промышленной безопасностью и охраны труда, аналогичной системе в работе [2], а также обеспечить ее сопряжение с Автоматизированной информационной системой «Промышленная безопасность» [3].

Таким образом, комплексное применение методик оценки эффективности СУБОПО и обоснования предупредительных мероприятий позволяет решить поставленные задачи.

Первоочередными мероприятиями, которые обеспечат внедрение предлагаемого методического аппарата в практику СУБОПО, по нашему мнению, являются:

- доработка и принятие федерального закона «Об обязательном гражданском страховании ответственности за причинение вреда при эксплуатации опасных объектов»;

• внесение изменений в стандарт предприятия, обязывающих всех руководителей, начиная с начальника установки до генерального директора, вести статистику, (учет) возможного,

предотвращенного, фактического ущерба, а также фактических и прогнозируемых затрат на его предупреждение.

Литература

1. Акимов В. А., Лесных В. В., Радаев Н. Н. Риски в природе, техносфере, обществе и экономике. — М.: Деловой экспресс, 2004. — 348 с.
2. Степанов А. А., Титов О. П., Малов В. П. О системе управления промышленной безопасностью в ОАО «Северсталь» // Безопасность труда в промышленности. — 2004. — №7. — С. 14–16.
3. Гораш Ю. Ю. Внедрение АИС ПБ в территориальном управлении // Безопасность труда в промышленности. — 2006. — №4. — С. 55–56.

V. V. Moskvichev, I. E. Skripkin, I. V. Pavlov, O. A. Druzhinin, A. F. Buryukin,
V. P. Tverdokhlebov and F. A. Buryukin

Justification of Industrial Safety Measures Rationality by the Example of OJSC «ANPZ VNK»

Incentive mechanism for risk reduction and complex assessment of socioeconomic level of enterprise safety enable to relate directly expenses on prevention measures with the resulting effect.

Key words: *industrial safety, hazardous industrial facilities, incidents, prevention measures efficiency, safety management system of a hazardous industrial facility.*

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 организации.

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

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

Разработка рецептуры и технологии получения пленкообразующего ингибированного состава для защиты техники от коррозии в тропическом климате

В. А. Карпов, В. Г. Спиркин, Ю. Н. Макарова, О. Л. Михайлова
Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследована возможность применения пленкообразующего ингибированного состава Тропикон-Т, предназначенного для защиты техники от коррозии в тропическом климате Вьетнама. В результате ускоренных лабораторных испытаний и натуральных климатических испытаний было установлено, что защитная способность ПИНС Тропикон-Т значительно выше защитной способности смазки ПВК, что делает его перспективным средством временной противокоррозионной защиты.

Ключевые слова: пленкообразующий ингибированный нефтяной состав, смазка ПВК, защитная способность, ускоренные лабораторные испытания, натуральные климатические испытания.

Потери металла от коррозии во всем мире огромны и исчисляются миллионами тонн в год. Подсчитано, что только прямые убытки от коррозии у промышленно развитых стран оцениваются до 5% их валового внутреннего продукта [1–4]. Коррозионные разрушения при хранении и эксплуатации металлоизделий и техники снижают надежность работы и сокращают срок их службы. Кроме того, продукты коррозии загрязняют окружающую среду. Проблемы защиты техники от коррозии и предотвращения загрязнения окружающей среды актуальны и являются предметом научных исследований учёных во всех странах. Большое внимание уделяется разработке эффективных средств временной противокоррозионной защиты металлоизделий. Среди них важное место занимают пленкообразующие ингибированные составы (ПИНС). Последние предназначены для предотвращения атмосферной коррозии, которая интенсивно протекает при повышенных температуре и влажности воздуха и при наличии в атмосфере коррозионно агрессивных аэрозолей. Скорость коррозии металлов достигает максимальных величин в регионах с субтропическим и тропическим климатом. Такие условия характерны для южных регионов России, многих стран Азии, Америки и др. Социалистическая Республика Вьетнам (СРВ) является одной из самых быстро развивающихся стран мира. Растет торгово-экономическое и военно-техническое сотрудничество между Россией и Вьетнамом. Стоимость поставленной Россией во Вьетнам техники за последние годы превысила 1 млрд долларов. При этом защита ее от коррозионных поражений в полной мере не

решена. Применяемая долгие годы во Вьетнаме российская смазка ПВК ныне производится с добавкой стеарата алюминия вместо применяемой ранее более эффективной присадки МНИ-7 и по защитным свойствам не удовлетворяет эксплуатирующие технику организации [5].

В этой связи целью нашей работы явились исследование и разработка на базе сырьевых ресурсов Вьетнама и России нового состава, обеспечивающего защиту техники при её хранении в коррозионно-агрессивных условиях тропического климата в течение не менее 1 года.

На основании анализа защитной эффективности ряда российских ПИНС и условий их применения в тропическом климате были сформулированы технические требования (см. таблицу) для ПИНС, применяемых в тропиках. С учётом технических требований нами был разработан и испытан пленкообразующий ингибированный состав (ПИНС Тропикон-Т) взамен смазки ПВК. ПИНС Тропикон-Т имеет следующий компонентный состав: остаток прямой перегонки нефти (температура кипения выше 320°C) месторождения «Большая медведица», каучук, растительное масло и ингибитор коррозии.

Технология получения ПИНС Тропикон-Т включала в себя следующие основные стадии: подготовку компонентов, смешение при температуре 80°C в течение 4 ч, гомогенизацию, охлаждение до комнатной температуры, контроль качества на соответствие требованиям ТУ-025892-004-026990–2005.

При нанесении ПИНС на защищаемый металл получали пленку, характеризовавшуюся следующими показателями качества (см. таблицу): тол-

Сравнительные показатели качества ПИНС Тропикон-Т и ПВК

Показатели	Технические требования для ПИНС, применяемых в тропиках	ПВК	Тропикон-Т
1. Внешний вид пленки	Мягкая, восковая, однородная	Коричневая, восковая, однородная поверхность	Черная, восковая, однородная поверхность
2. Класс опасности	4	4	4
3. Толщина пленки, мкм	Не более 300	1000	300
4. Массовая доля активного вещества, %	Не менее 50	–	50
5. Время полного высыхания, ч	Не более 24	–	24
6. Время схватывания, мин	Не более 25	5	5
7. Воздействие на лакокрасочное покрытие, 48 ч, 20°C	Отсутствие воздействия	Выдерживает	Выдерживает
8. Водовытеснение, $d_1/d_2/d_3$	Наличие	Отс.	30/30/38
9. Пропитка Fe_2O_3 , мм	–	0	6
10. Поднятие по микроазору, мм	–	0	16
11. Растекаемость по металлу, мм	–	0	12
12. Растекаемость по фильтровальной бумаге, мм			
d_1	–	0	8
d_2	–	0	15
13. Температура сползания, °C	Не ниже 55	50	58
14. Биостойкость, балл	0	0	0
15. Температура каплепадения, °C	Не ниже 50	60	56
16. Защитные свойства по ГОСТ 9.054–75: в термовлагокамере Г-4, ч при воздействии соляного тумана:	Не менее 600	1000	1000
сталь 10, ч	Не менее 600	96	1000
медь, после 800 ч, % коррозии	0	100	ппк*
латунь, после 800 ч, % коррозии	0	100	ппк*
при постоянном погружении в электролит (морскую воду)	Не менее 600	1500	1500

*ппк — первые признаки коррозии.

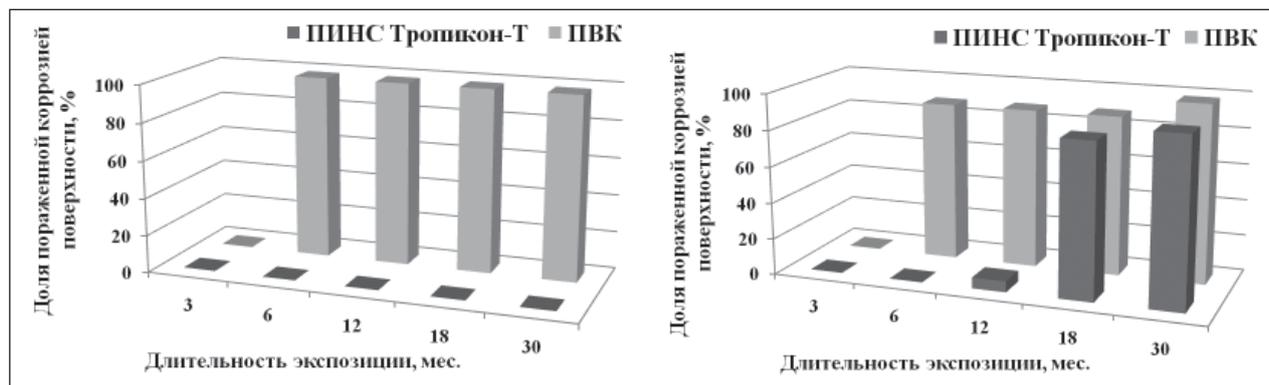
щиной — не более 300 мкм, временем сушки — 24 ч, временем схватывания — не более 25 мин, устойчивостью к дождевым осадкам, инертностью по отношению к лакокрасочным покрытиям (полиуретановым, хлорвиниловым, меламинам и др.). ПИНС Тропикон-Т удовлетворял всем требованиям к защитному материалу, предотвращал коррозию металла (стали) при испытаниях в камере соляного тумана, в термовлагокамере и морской воде в течение более 1000 ч. При испытании в тех же условиях смазка ПВК при расходе в 3 раза больше обеспечивала защиту металла от коррозии в камере соляного тумана лишь в течение 96 ч [6]. Таким образом, лабораторными испытаниями установлено, что разработанный ПИНС Тропикон-Т практически по всем показателям качества отвечает техническим требованиям и превосходит штатную смазку ПВК.

Наряду с ускоренными лабораторными испытаниями проводились сравнительные натурные климатические испытания разработанного ПИНС

и смазки ПВК. Защитная способность покрытий оценивалась по состоянию пластин из стали марки Ст10 и меди марки М1. Подготовка металлических пластин осуществлялась по ГОСТ 9.054. Защитные смазочные материалы наносились на металлические пластины по трафарету с получением защитной пленки толщиной 300 мкм.

При проведении испытаний законсервированные металлические образцы были размещены вертикально в свободно подвешенном состоянии на изготовленных по ГОСТ 9.906-83 стендах, установленных под навесом климатической испытательной площадки. Испытания проводились в г. Ханое (СРВ) в течение 30 месяцев. В ходе испытаний проводились периодические осмотры образцов и промежуточные их съемы через 3, 6, 12, 18, 30 месяцев. При этом определялась доля коррозионного поражения металла с покрытиями ПИНС Тропикон-Т и смазки ПВК.

По результатам, представленным в виде диаграмм на рисунке, видно, что разработанный



Результаты натуральных испытаний защитных свойств ПИНС Тропикон-Т и ПВК на стали Ст.10 (а) и меди М1 (б) в течение 30 месяцев, г. Ханой

ПИНС «Тропикон-Т» отличался высокой защитной способностью для стали. В то же время его защитная способность для меди падала после 12 месяцев испытаний, но не уступала смазке ПВК. Смазка ПВК показала низкую защитную способность как для стали, так и для меди уже после трех месяцев испытаний.

Таким образом, разработанный нами ПИНС «Тропикон-Т» по защитной способности значительно превосходит смазку ПВК и является перспективным средством временной противокоррозионной защиты техники при длительном хранении в условиях тропического климата Вьетнама, России и других стран.

Литература

1. Калужина С. А. Вопросы региональной экологии: Тезисы докладов V региональной научно-технической конференции. — Тамбов: Изд-во ТГУ, 2002. — С. 160–161.
2. Колотыркин Я. М. Современные методы противокоррозионной защиты // Защита металлов. — 1993. — Т. 29. — №2. — С 119–121.
3. Milliarden – Schaden durch Korrosion – Werkstoff – Auswahl als Betriebskosten – Management. Galvanotechnik. 2003. 94. — №3. — С. 679–680.
4. JSCE's report on the cost of corrosion in Japan . Shibota T. Corros. Manag. — 2001. — №40. — С . 17–21.
5. Бнатов Е. С., Карпов В. А., Попов Н. В. и др. — Химия и технология топлив и масел. — 1996. — №6. — С. 25–26.
6. Карпов В. А., Спиркин В. Г., Макарова Ю. Н. и др. — Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2005. — №2. — С. 7–9.

V. A. Karpov, V. G. Spirkin, J. N. Makarova and O. L. Mikhailova

Justification of Industrial Safety Measures Rationality by the Example of OJSC «ANPZ VNK»

Development of composition and technology of film-forming Tropikon-T intended for protection mechanisms from corrosion in a tropical climate of Vietnam is investigated. The accelerated laboratory tests and natural climatic tests of these composition were conducted. It is established, that protective ability of film-forming Tropikon-T is considerable above protective ability of grease PVK. Thus, the tested composition is perspective for temporary anticorrosive protection.

Key words: *film-forming Tropikon-T, grease PVK, protective ability, accelerated laboratory tests, natural climatic tests.*

Определение параметров углекислотной конверсии природного газа

А. Л. Лapidус, Ф. Г. Жагфаров, А. Б. Елкин, Ч. Зьонг
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Изучена кинетика процесса коксообразования в углекислотной конверсии метана. Выявлена закономерность изменения выхода, конверсии и селективности процесса от состава конвертируемой смеси и температуры. Создана математическая модель основных параметров углекислотной конверсии природного газа.

Ключевые слова: углекислотная конверсия, метан, моделирование, параметр, выход, селективность.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ — перспективный способ получения исходных реагентов для производства углеводородов по методу Фишера—Тропша, формальдегида, диметилового эфира и других ценных органических соединений. В настоящее время в промышленности для получения синтез-газа используют процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как высокая эндотермичность процесса, необходимость низких объемных скоростей, высокое соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе.

Синтез-газ из природного газа можно получить по трем основным реакциям:

паровая конверсия



углекислотная конверсия



парциальное окисление



Процесс конверсии метана с углекислым газом позволяет получать синтез-газ с эквимолярным соотношением H_2/CO , необходимым для синтеза диметилового эфира, являющегося экологически чистым заменителем современного дизельного топлива. Кроме того, осуществление процесса риформинга метана может служить эффективным способом утилизации сразу двух газов, вызывающих парниковый эффект, — метана и углекислого газа. К тому же метан с месторождений, содержащих большое количество углекислого газа, можно использовать в процессе УКМ без его предварительной очистки.

Образование углеродных отложений в термодинамически благоприятных для этого условиях является основной причиной дезактивации контактов, сдерживающей реализацию процесса УКМ в промышленности.

На базе кафедры газохимии РГУ нефти и газа в рамках эксперимента по исследованию процесса риформинга метана был осуществлен процесс углекислотной конверсии природного газа на промышленном катализаторе паровой конверсии Katalco 57–4 (16% Ni)/ Al_2O_3 . Установка для проведения процесса представлена на рис. 1.

Устойчивость к коксообразованию является одной из важнейших характеристик любого катализатора, поэтому исследованы зависимость выхода кокса на катализаторе Katalco 57–4 от длительности опыта и влияние объемного соотношения метан:углекислый газ на кинетическую кривую коксоотложения на испытуемом катализаторе.

На рис. 2 показана кинетическая кривая коксообразования на катализаторе Katalco 57–4 при соотношении CO_2/CH_4 , равном 1,21, и температуре 820°C. После пяти часов работы катализатора при данном соотношении исходных компонентов кривая выходит на плато, на котором не происходит прирост массы катализатора за счет отложения кокса. Этот факт свидетельствует о том, что испытуемый катализатор демонстрирует хорошую стабильность во времени, и срок его службы при использовании на больших расходах метана и углекислого газа будет значителен, а закоксовывание невелико — в пределах 4% мас. на катализатор за 9 часов.

С ростом соотношения CO_2/CH_4 выход кинетической кривой коксоотложения на плато смещается в область больших времен вплоть до 30 часов при соотношении исходных веществ, равном 1,70.

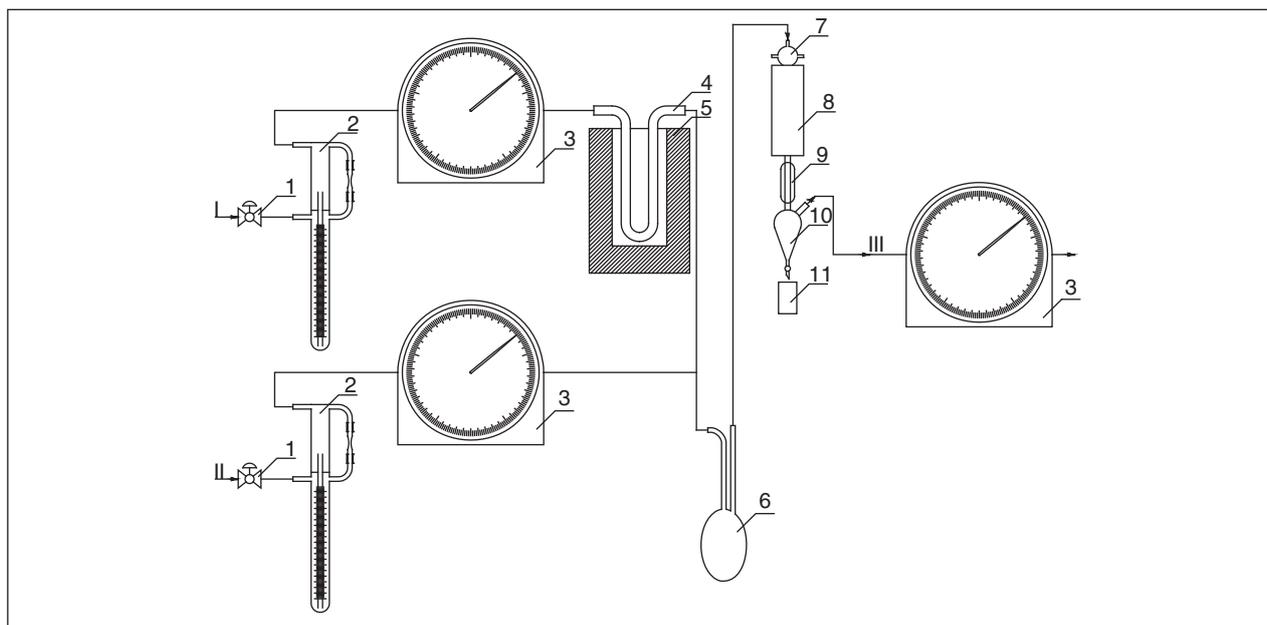


Рис. 1. Схема установки для проведения процесса углекислотной конверсии метана: 1 — кран тонкой регулировки; 2 — реометр; 3 — газовые часы; 4 — трубка реактора сероочистки; 5 — печь реактора сероочистки; 6 — ловушка; 7 — реактор; 8 — печь реактора; 9 — водяной холодильник; 10 — приемник; 11 — стакан для слива воды; I — метан; II — CO₂; III — синтез-газ

При 820°C и времени опыта 2 часа получена зависимость выходов (рис. 3), селективностей (рис. 4) компонентов синтез-газа и конверсии углекислого газа и метана (рис. 5), то есть параметров химического превращения, от соотношения исходных веществ риформинга метана, которое варьировалось от 1,0 до 1,5.

Наибольший выход водорода (см. рис. 3) наблюдается при соотношении CO₂/CH₄, равном 1,45, после которого происходит снижение выхода этого компонента синтез-газа с увеличением количества углекислого газа. Оптимальным соотношением для максимального выхода CO является 1,50, причем при расчете выхода по CO₂ происходит колебание показателя относительно 70%.

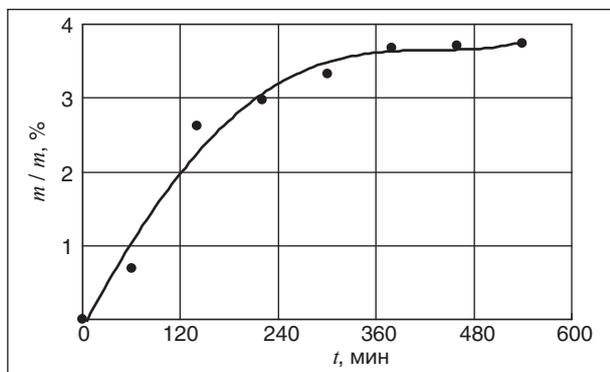


Рис. 2. Зависимость приращения массы катализатора от времени

Характер зависимости селективности (см. рис. 4) образования компонентов синтез-газа от соотношения CO₂/CH₄, носит аналогичный характер за исключением того, что максимум селективности образования водорода достигается при соотношении CO₂/CH₄, равном 1,25.

Конверсии метана и углекислого газа (см. рис. 5) изменяются в пределах 90–100% при максимуме в области соотношения 1,15.

Выявлено влияние температуры процесса на выход, конверсию и селективность образования

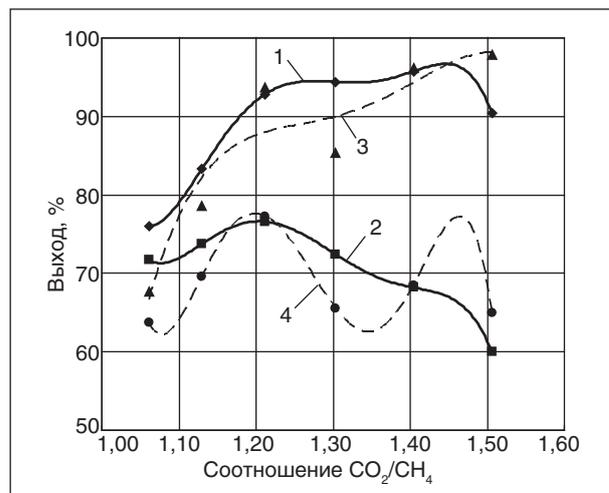


Рис. 3. Зависимость выхода компонентов синтез-газа от соотношения CO₂/CH₄: 1 — H₂ (по CH₄); 2 — H₂ (по CO₂); 3 — CO (по CH₄); 4 — CO (по CO₂)

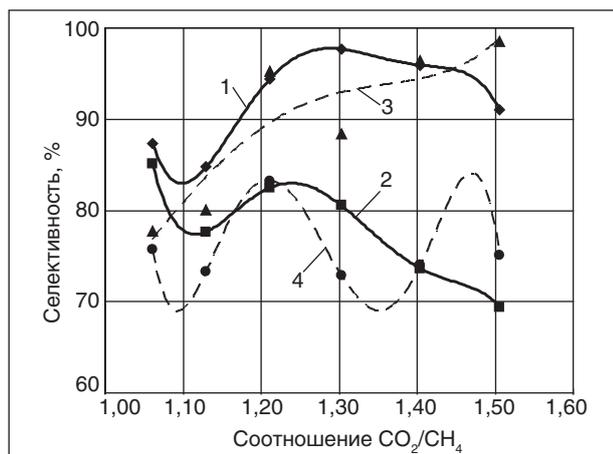


Рис. 4. Зависимость селективности образования компонентов синтез-газа от соотношения CO_2/CH_4 : 1 — H_2 (по CH_4); 2 — H_2 (по CO_2); 3 — CO (по CH_4); 4 — CO (по CO_2)

продуктов (рис. 6–8) в углекислотной конверсии метана при соотношении углекислый газ:метан, равном 1,21. Диапазон изменения температуры от 750 до 850°C.

Рост температуры приводит к увеличению выходов CO и H_2 (см. рис. 6). Селективности образования компонентов синтез-газа (см. рис. 7) при расчете этого параметра по метану возрастают незначительно, в то время как расчет по углекислому газу дает снижение селективности, что закономерно, поскольку рост температуры повышает вероятность протекания побочных процессов.

При 820°C конверсия метана и углекислого газа приближается к 100% (см. рис. 8), дальнейший рост температуры приводит к незначительному снижению степени превращения исходных веществ.

В соответствии с современными возможностями компьютерного моделирования и необходимостью создания математического описания химического процесса предпринята попытка построения адекватной математической

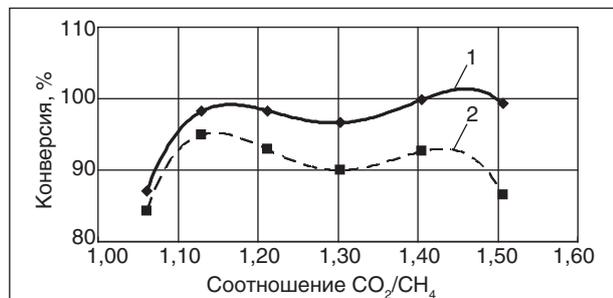


Рис. 5. Зависимость конверсии метана и углекислого газа от соотношения CO_2/CH_4 : 1 — CH_4 ; 2 — CO_2

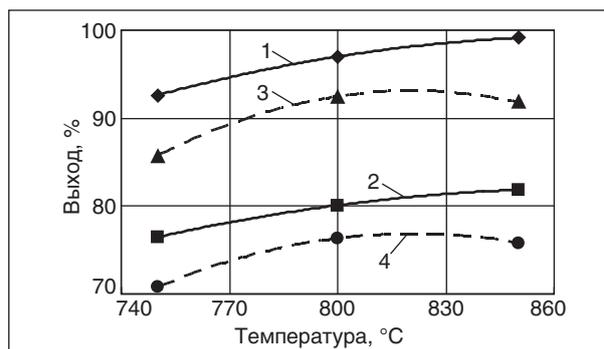


Рис. 6. Зависимость выхода компонентов синтез-газа от температуры: 1 — H_2 (по CH_4); 2 — H_2 (по CO_2); 3 — CO (по CH_4); 4 — CO (по CO_2)

модели зависимостей выходов, селективностей и конверсий участников процесса в исследуемом диапазоне изменения параметров сухого риформинга метана на основании проведенных лабораторных исследований.

Зависимость выхода компонентов синтез-газа от соотношения CO_2/CH_4 (y — выход, x — соотношение CO_2/CH_4):

H_2 (по CH_4):

$$y = -48268x^5 + 308340x^4 - 784754x^3 + 994421x^2 - 627194x + 157546;$$

H_2 (по CO_2):

$$y = -39382x^5 + 251634x^4 - 640458x^3 + 811467x^2 - 511719x + 128545;$$

CO (по CH_4):

$$y = -4881,6x^4 + 26055x^3 - 51974x^2 + 45960x - 15122;$$

CO (по CO_2):

$$y = -155228x^5 + 986822x^4 - 2 \cdot 10^6 x^3 + 3 \cdot 10^6 x^2 - 2 \cdot 10^6 x + 493303.$$

Зависимость селективности образования компонентов синтез-газа от соотношения

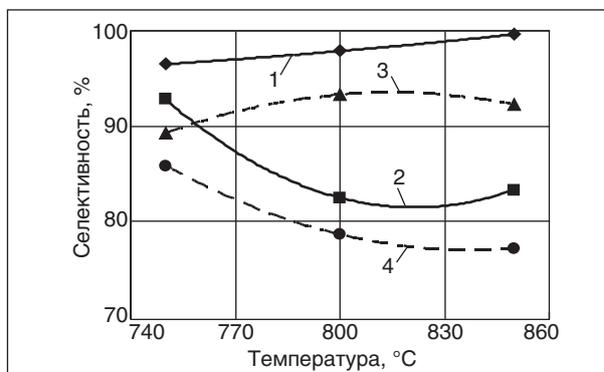


Рис. 7. Зависимость селективности образования компонентов синтез-газа от температуры: 1 — H_2 (по CH_4); 2 — H_2 (по CO_2); 3 — CO (по CH_4); 4 — CO (по CO_2)

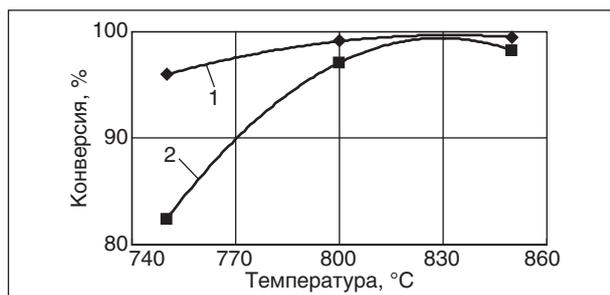


Рис. 8. Зависимость конверсии метана и углекислого газа от температуры: 1 — CH₄; 2 — CO₂

CO₂/CH₄ (y — селективность, x — соотношение CO₂/CH₄):

H₂ (по CH₄):

$$y = -47300x^5 + 309185x^4 - 805734x^3 + 1 \cdot 10^6x^2 - 676386x + 174288;$$

H₂ (по CO₂):

$$y = -45203x^5 + 297477x^4 - 779988x^3 + 1 \cdot 10^6x^2 - 661883x + 171402;$$

CO (по CH₄):

$$y = 1411x^4 - 6779,2x^3 + 11993x^2 - 9188,1x + 2634;$$

CO (по CO₂):

$$y = -169362x^5 + 1 \cdot 10^6x^4 - 3 \cdot 10^6x^3 + 4 \cdot 10^6x^2 - 2 \cdot 10^6x + 560481.$$

Зависимость конверсии метана и углекислого газа от соотношения CO₂/CH₄ (y — конверсия, x — соотношение CO₂/CH₄):

$$\text{CH}_4: y = -7600,7x^4 + 39730x^3 - 77549x^2 + 66991x - 21514;$$

$$\text{CO}_2: y = 1942,4x^5 - 22466x^4 + 83648x^3 - 140696x^2 + 111408x - 33784.$$

Как видно из приведенных зависимостей выходов, селективностей и конверсий для метана, углекислого газа, монооксида углерода и водорода, в основном эти кривые можно описать полиномами пятой степени. Лишь для

монооксида углерода приведенные закономерности аппроксимируются полиномом четвертой степени, что говорит о менее выраженной зависимости типовых параметров сухого риформинга метана (выхода, конверсии, селективности) от соотношения исходных веществ.

Зависимость выхода компонентов синтез-газа от температуры (y — выход, x — температура):

H₂ (по CH₄):

$$y = -0,0005x^2 + 0,787x - 243,92;$$

H₂ (по CO₂):

$$y = -0,0004x^2 + 0,6496x - 201,34;$$

CO (по CH₄):

$$y = -0,0015x^2 + 2,4483x - 911,48;$$

CO (по CO₂):

$$y = -0,0012x^2 + 2,0209x - 752,34.$$

Зависимость селективности образования компонентов синтез-газа от температуры (y — селективность, x — температура):

H₂ (по CH₄):

$$y = 8 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0934x + 122,74;$$

H₂ (по CO₂):

$$y = 0,0022x^2 - 3,667x + 1587,2;$$

CO (по CH₄):

$$y = -0,001x^2 + 1,6495x - 578,5;$$

CO (по CO₂):

$$y = 0,0012x^2 - 1,9294x + 885,1.$$

Зависимость конверсии метана и углекислого газа от температуры (y — конверсия, x — температура):

$$\text{CH}_4: y = -0,0006x^2 + 0,9155x - 281,26;$$

$$\text{CO}_2: y = -0,0027x^2 + 4,5014x - 1766,9.$$

Как видно из приведенных зависимостей выходов, селективностей и конверсий для метана, углекислого газа, монооксида углерода и водорода, эти кривые можно описать полиномами второй степени.

Литература

1. Лapidус А. Л., Жагфаров Ф. Г., Сосна М. Х. и др. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа // Газохимия. — 2009. — №3(7). — С. 14–15.
2. Armor J. N. — Appl. Catal. A: General. — 1999. — V. 176. — P. 159–176.
3. Frank M. — Proc. Eurogas Conf., 1999, May 25–27.
4. Gunardson H. H, Abrardo J. M. — Proc. Conf. Large Chemical Plants, 1998. — P. 53.

A. L. Lapidus, F. G. Zhagfarov, A. B. Yelkin and Ch. Zyong Parameters of Natural Gas Dry Reforming Investigation

The kinetics of coke formation at dry reforming of methane was investigated. Regularity of yield, conversion rate and process selectivity in connection with the composition of reacting mixture and the temperature was drawn out. A mathematical model of the main parameters of natural gas dry reforming was developed.

Key words: dry reforming, methane, modeling, parameter, yield, selectivity.

Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти

А. Н. Шаталов, Д. Д. Шипилов, Р. З. Сахабутдинов,
Р. М. Гарифуллин, А. А. Ануфриев, Н. С. Профатилова
ТатНИПИнефть

Проведены исследования возможности отмывки продуктов взаимодействия реагентов-нейтрализаторов с сероводородом, оказывающих негативное влияние на точность определения концентрации хлористых солей. Отмывку проводили пресной промывочной водой. Лабораторные исследования были проведены в двух вариантах: отмывка товарной нефти и отмывка эмульсии. Было показано, что нейтрализацию сероводорода с последующей промывкой нефти можно осуществлять до и после ступени глубокого обезвоживания нефти.

Ключевые слова: сероводород, реагенты-нейтрализаторы, промысловая подготовка нефти, концентрация хлористых солей.

Поиск наиболее эффективных реагентов-нейтрализаторов сероводорода в нефти при промысловой её подготовке обусловлен введением в действие требований ГОСТ Р 51858–2002. Согласно этим требованиям установлены два вида товарной нефти в зависимости от значения в ней массовой доли сероводорода. К первому виду относится товарная нефть с массовой долей сероводорода не более 20 млн^{-1} (ppm), ко второму — не более 100 млн^{-1} .

В последние годы в ОАО «Татнефть» проводится широкомасштабная работа по исследованию и определению оптимальных технологий очистки нефти от сероводорода [1]. Результатом работы стало внедрение на всех установках подготовки высокосернистой нефти (УПВСН) химических методов её очистки от сероводорода. Эти методы основаны на нейтрализации или связывании сероводорода в нефти химическими реагентами, а также окислении сероводорода в нефти кислородом воздуха в присутствии катализаторного комплекса (КТК) [2]. На основании проведенных в институте «ТатНИПИнефть» исследований и опыта работы установок по нейтрализации сероводорода в нефти на объектах ОАО «Татнефть» выявлены наиболее эффективные реагенты-нейтрализаторы сероводорода, введение которых в нефть позволяет снизить массовую долю сероводорода в ней до требований, предъявляемых ГОСТ Р 51858–2002. Наиболее эффективными являются реагенты-нейтрализаторы сероводорода на основе композиций аминов с формальдегидом типа НСМ и СНПХ (разработчики ОАО «ВНИИ-УС» и ОАО «НИИнефтепромхим», г. Казань), а также НТ-31 (ООО НПФ «Нефтяные технологии», г. Казань) и ПСВ 3401 Б (ЗАО «Опытный завод

Нефтехим», г. Уфа). Исследования по нейтрализации сероводорода в нефти показали, что подача реагентов в товарную нефть с массовой долей сероводорода более 200 млн^{-1} приводит к значительному увеличению массовой доли воды в товарной нефти, а образующиеся продукты реакции в результате взаимодействия реагента с сероводородом оказывают негативное влияние при проведении анализа по определению концентрации хлористых солей в нефти по методу ГОСТ 21534–76 (метод А — титрованием водного экстракта), которое проявляется в виде увеличения концентрации хлористых солей в нефти [3, 4].

Для снижения негативного влияния продуктов реакции сероводорода с реагентами на метод определения концентрации хлористых солей по ГОСТ 21534–76 проведены исследования по возможности их отмывки пресной промывочной водой. Для определения наиболее оптимальной точки дозировки реагентов в технологической схеме УПВСН проведены лабораторные исследования в двух вариантах:

- отмывка товарной нефти (при подаче реагента в нефть после ступени ее глубокого обезвоживания);
- отмывка эмульсии (при подаче реагента в водонефтяную эмульсию с содержанием воды 2–5% до ступени глубокого обезвоживания нефти) [5].

Исследования по эффективности отмывки 5%-ной водонефтяной эмульсии от продуктов взаимодействия реагента с сероводородом пресной промывочной водой проведены с целью определения возможности использования существующего оборудования (электродегидраторов) для доведения качества товарной нефти по остаточному содержанию хлористых солей

в нефти до требований ГОСТ Р 51858–2002, а также снижения объемов подачи пресной промывочной воды в нефть.

Для исследований использовалась товарная нефть ($\rho = 895 \text{ кг/м}^3$; $\mu = 36 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), отобранная с Альметьевской термохимической установки (ТХУ) НГДУ «Альметьевнефть» ОАО «Татнефть» с исходной массовой долей сероводорода, равной 417 млн^{-1} . Эмульсия получена искусственно путём смешения товарной нефти и сточной воды, отобранной на Альметьевской ТХУ, в заданном соотношении. Массовая доля сероводорода в нефти и эмульсии после взаимодействия с реагентом HCM-5M составила 17 и 15 млн^{-1} соответственно при удельной дозировке реагента $2,8 \text{ кг/т}$. Исследования проводились по следующей схеме:

- определение массовой доли сероводорода и концентрации хлористых солей в исходной пробе нефти (эмульсии);
- нагрев пробы нефти (эмульсии) на водяной бане при 40°C в течение 30 мин;
- дозирование реагента HCM-5M;
- перемешивание на лабораторном встряхивателе в течение 3 ч с последующим определением массовой доли сероводорода;
- подача в пробу пресной воды (5, 10 и 15% от массы нефти (эмульсии));
- нагрев проб на водяной бане до 40°C в течение 30 мин;
- перемешивание в течение 1 ч;
- отстой выделившейся воды в течение 2 ч с дальнейшим сбросом воды и определением массовой концентрации хлористых солей в нефти (эмульсии).

Анализ по определению концентрации хлористых солей показал, что исходная массовая концентрация их в нефти и эмульсии составляет 37 и 2790 мг/дм^3 нефти, а массовая концентрация хлористых солей в нефти и эмульсии после взаимодействия с HCM-5M составляет 105 и 6540 мг/дм^3 нефти соответственно. Для сдачи товарной нефти по первой группе качества концентрация хлористых солей в ней не должна превышать 100 мг/дм^3 .

Зависимость изменения массовой концентрации хлористых солей в нефти от массовой доли промывочной воды представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что для снижения массовой концентрации хлористых солей в эмульсии до нормативных требований (ниже 100 мг/дм^3) требуется подача пресной промывочной воды в количестве не менее 15% от массы пробы эмульсии. Для промывки хлористых солей из товарной нефти требуется подача пресной промывочной воды в количестве не более 5% от массы пробы нефти.

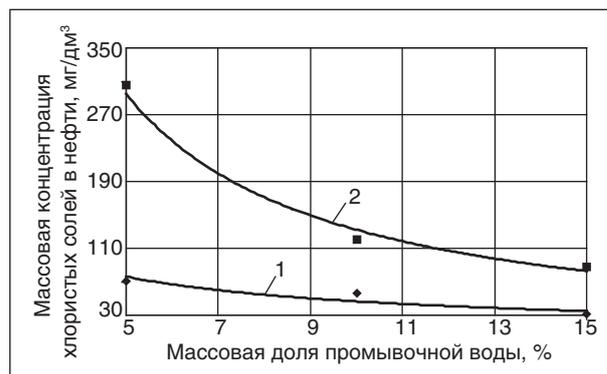


Рис. 1. Зависимость изменения массовой концентрации хлористых солей в нефти от массовой доли промывочной воды: 1 — нефть; 2 — эмульсия

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что промывка нефти и эмульсии пресной водой при использовании химических реагентов типа HCM-5M способствует снижению негативного влияния продуктов реакции сероводорода с реагентом на метод определения концентрации хлористых солей по ГОСТ 21534–76 (метод А — титрованием водного экстракта) в нефти. Проведение промывки эмульсии и нефти пресной промывочной водой до и после ступени глубокого обессоливания позволяет осуществлять сдачу товарной нефти (по содержанию хлористых солей) по первой группе качества. Однако проведение отмывки продуктов взаимодействия реагента с сероводородом после ступени глубокого обессоливания приводит к необходимости использования на УПВСН дополнительного отстойного оборудования. Следовательно, точка подачи пресной промывочной воды в технологической схеме определяется в зависимости от конкретных условий на каждой УПВСН (наличия свободного отстойного оборудования, физико-химических свойств нефти, массовой доли сероводорода в нефти и т. д.). Использование реагентов типа HCM, СНПХ, НТ-31 и ПСВ 3401 Б для нейтрализации сероводорода с высоким значением его массовой доли в нефти является достаточно затратным методом. Отсюда следует, что указанные реагенты рекомендуется использовать на объектах с незначительным содержанием сероводорода в нефти.

Одним из наиболее эффективных химических методов, позволяющих снизить массовую долю сероводорода в нефти до уровня нормативных требований, является метод прямого окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии катализатора. Суть предлагаемого способа очистки нефти от сероводорода заключается в нейтрализации сероводорода и

легких меркаптанов NH_4OH (или NaOH) и одновременно окислении образующегося NH_4HS (или NaHS) кислородом воздуха при температуре 20–60°C и давлении 0,5–1,5 МПа в присутствии гомогенного катализатора с регенерацией и возвратом в технологический процесс очистки большей части раствора NH_4OH (или NaOH). Метод разработан и опробован в промышленности ОАО «ВНИИУС» на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ОАО «Татнефть».

В институте «ТатНИПИнефть» проведены исследования по определению эффективности нейтрализации сероводорода в нефти при использовании (без катализатора и воздуха) водного раствора аммиака (NH_3) и гидроксида натрия (NaOH) различных концентраций путём их дозирования в нефть. Исходная массовая доля сероводорода в нефти составляла 300 млн⁻¹. Исследования по определению оптимальных дозировок растворов аммиака и гидроксида натрия осуществлялись по следующей схеме:

- определение массовой доли воды и концентрации хлористых солей в нефти;
- нагрев нефти на водяной бане до 40°C;
- подача расчетного количества реагента;
- перемешивание на лабораторном встряхивателе в течение 5 ч с определением массовой доли сероводорода;
- определение массовой доли сероводорода, воды и хлористых солей по окончании исследований.

Зависимости изменения массовой доли сероводорода в нефти от дозировки реагентов представлены на рис. 2.

Из зависимости, представленной на рис. 2, следует, что для снижения массовой доли сероводорода в нефти от 300 до 20 млн⁻¹ водные растворы 25%-ного аммиака, 5%-ного гидроксида натрия и 10%-ного гидроксида натрия необходимо дозировать в нефть в количестве 2,5; 11 и 5,8 кг/т соответственно. После определения рабочих дозировок по каждому реагенту пробы с лучшими показателями, соответствующими



Рис. 2. Зависимость изменения массовой доли сероводорода в нефти от дозировки реагентов: 1 — 25%-ный водный раствор аммиака; 2 — 10%-ный водный раствор NaOH; 3 — 5%-ный водный раствор NaOH

значениям массовой доли сероводорода в нефти менее 20 млн⁻¹, исследованы на влияние данных реагентов на показатели качества товарной нефти. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что существенное негативное влияние реагенты оказывают только на определение массовой концентрации хлористых солей.

Снижение негативного влияния продуктов реакции сероводорода с реагентами на метод определения концентрации хлористых солей в нефти по ГОСТ 21534–76 возможно при проведении процесса отстоя нефти и сброса воды. Для определения динамики отстоя воды из нефти (табл. 1) по окончании проведения процесса нейтрализации сероводорода её пробы в мерных стеклянных отстойниках помещались в водяную баню с температурой 50°C на 3 ч, после чего отстой осуществлялся при естественном снижении температуры до комнатной. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что при использовании водного раствора аммиака и гидроксида натрия образуется стойкая

Табл. 1. Результаты исследований влияния реагентов на свойства товарной нефти

Наименование и дозировка реагента (кг/т)	Определяемые показатели качества нефти					
	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³		Массовая доля воды, %		Массовая доля механических примесей, %	
	до взаимодействия с реагентом	после взаимодействия с реагентом	до взаимодействия с реагентом	после взаимодействия с реагентом	до взаимодействия с реагентом	после взаимодействия с реагентом
Аммиак, 25%-ный раствор (2,5 кг/т)		116		0		0,004
NaOH, 5%-ный раствор (11,0 кг/т)	44	98	0	0	0,033	0,033
NaOH, 10%-ный раствор (5,8 кг/т)		111		0,048		0,039

Табл. 2. Влияние времени отстоя на объём выделившейся воды

Реагент	Объём добавленного реагента, см ³	Объём выделившейся воды, см ³		Степень отделения выделившейся воды, %
		через 3 ч	через 24 ч	
Аммиак, 25%-ный раствор	1,36	0,2	0,3	15–22
NaOH, 5%-ный раствор	2,04	0,7	1,1	34–45
NaOH, 10%-ный раствор	1,02	0,3	0,5	29–49

эмульсия. Следовательно, процесс отстоя нефти при повышенной температуре после проведения нейтрализации сероводорода в нефти при использовании водного раствора аммиака и гидроксида натрия не позволяет в полной степени исключить негативное влияние продуктов взаимодействия сероводорода с реагентом.

В процессе проведения испытаний технологии прямого окисления сероводорода в нефти кислородом воздуха при использовании водно-аммиачного раствора с фталоцианиновым катализатором (КТК) на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ОАО «Татнефть» выявлено негативное влияние продуктов взаимодействия реагентов с сероводородом на показатели качества нефти, заключающееся в заметном увеличении массовой концентрации хлористых солей в товарной нефти, определяемой по ГОСТ 21534–76. Исследования по промывке товарной нефти от продуктов реакции, которые проявляются в завышении результатов анализов определения концентрации хлористых солей, осуществлялись в два этапа. На первом этапе для исследования использовалась товарная нефть ($\rho = 907 \text{ кг/м}^3$; $\mu = 115 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) с УПВСН «Кутема» с массовой долей сероводорода и концентрацией хлористых солей, равных 309 млн^{-1} и 65 мг/дм^3 нефти соответственно.

Исследования осуществлялись по следующей схеме:

- определение массовой доли сероводорода, воды и концентрации хлористых солей в исходной нефти;
- подача КТК в герметичный сосуд с нефтью из расчета $1,2 \text{ дм}^3/\text{т}$ при соотношении объемов нефти и воздуха в сосуде 1:1;
- нагрев нефти с реагентом на водяной бане до 40°C ;
- перемешивание на лабораторном встряхивателе в течение 30 мин;
- определение массовых долей сероводорода, воды и хлористых солей в очищенной от сероводорода нефти;
- промывка нефти, обработанной КТК при трёх соотношениях подачи воды на промывку, в которых массовая доля промывочной воды составляла 5, 10 и 15% от массы нефти путём перемешивания на лабораторном встряхивателе в течение 3 ч;

- определение массовой доли воды и концентрации хлористых солей после отстоя проб при температуре окружающей среды в течение 2 и 24 ч.

После взаимодействия сероводорода с КТК наличие сероводорода в составе пробы нефти не обнаружено. Массовая концентрация хлористых солей в нефти после проведения процесса прямого окисления сероводорода в нефти кислородом воздуха составила 133 мг/дм^3 . После проведения промывки нефти пресной водой и отстоя нефти в течение 2 и 24 ч определялась концентрация хлористых солей и воды в нефти (рис. 3).

Из представленной на рис. 3 зависимости видно, что проведение промывки нефти для снижения негативного влияния продуктов реакции на метод определения хлористых солей по ГОСТ 21534–76 приводит к определенному положительному результату только при достаточно длительном времени отстоя нефти. При проведении указанной выше технологии с последующей промывкой возможно образование стойких эмульсий, на что указывает увеличение содержания воды в нефти даже при длительном её отстое.

На последующем этапе исследования осуществлялись с использованием водонефтяной эмульсии с массовой долей воды, равной 2%, для определения возможности осуществления процесса очистки нефти от сероводорода на конкретных УПВСН до ступени глубокого обезвоживания с последующей промывкой её от хлористых солей в существующих аппаратах (электродегидраторах). Анализ результатов исследований показал, что массовая доля сероводорода в эмульсии после её очистки снижается от 290 млн^{-1} до 0. После нейтрализации сероводорода при температуре 40°C проводились отстой и сброс выделившейся воды. Массовая концентрация хлористых солей в эмульсии после сброса воды без промывки пресной водой составляла 290 мг/дм^3 . Отмывка продуктов взаимодействия КТК с сероводородом проводилась пресной промывочной водой в количестве 5 и 10% от массы анализируемой пробы с последующим сбросом выделившейся воды. После проведения отмывки концентрация хлористых солей в нефти снизилась до 27 и 15 мг/дм^3 соответственно. При этом в течение одного часа происходило

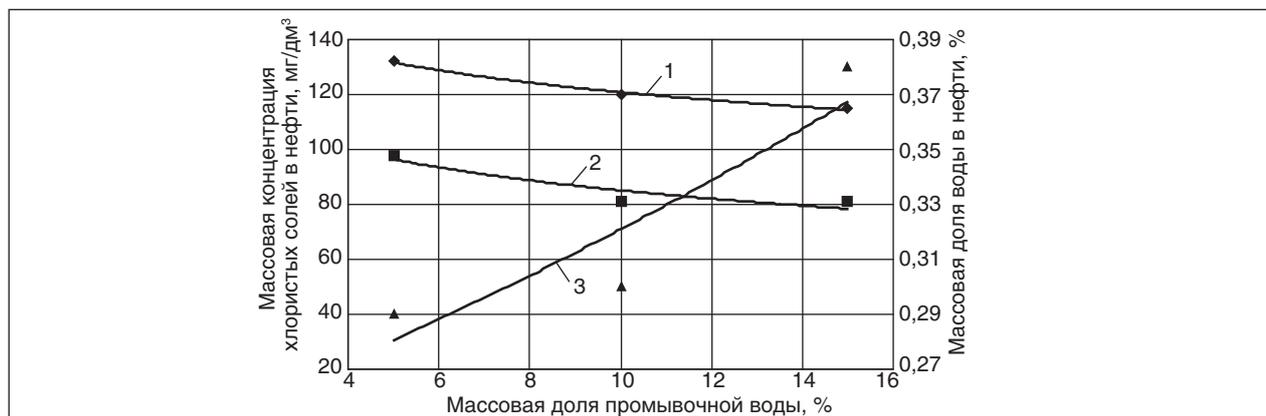


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации хлористых солей и воды в нефти после её отстоя от массовой доли промывочной воды: 1 — после 2 ч отстоя нефти; 2 — после 24 ч отстоя нефти; 3 — массовая доля воды в нефти

полное отделение промывочной воды от нефти. Следовательно, проведение процесса прямого окисления сероводорода кислородом воздуха в нефти в присутствии КТК возможно осуществлять до степени глубокого обессоливания при условии сброса подтоварной воды после проведения процесса очистки нефти от сероводорода.

Таким образом, на основании лабораторных исследований можно сделать следующие выводы:

- при использовании химических методов очистки нефти от сероводорода продукты взаимодействия реагента с сероводородом оказывают негативное влияние на метод определения концентрации хлористых солей по ГОСТ 21534–76, проявляющееся в кажущемся их увеличении;
- снижение влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество сдаваемой

нефти возможно при проведении её промывки пресной водой;

- в технологической схеме УПВСН процесс нейтрализации сероводорода в нефти с последующим проведением её промывки от продуктов реакции реагента с сероводородом возможно осуществлять до и после степени глубокого обессоливания нефти;

- выбор наиболее оптимальной точки дозирования химических реагентов в нефти и последующее проведение отмывки продуктов их взаимодействия с сероводородом определяется технико-экономическими показателями, исходя из условий эксплуатации каждой УПВСН (наличия свободного отстойного оборудования, физико-химических свойств нефти, массовой доли сероводорода в нефти и т. д.).

Литература

1. Сахабутдинов Р. З. и др. Технологии очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. — 2008. — №7. — С. 82–85.
2. Аслямов И. Р. и др. Новая технология промышленной очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. — 2008. — №12. — С. 93–95.
3. Шаталов А. Н., Гарифуллин Р. М. Оптимизация процессов очистки нефти от сероводорода в условиях нефтяных промыслов // Technomat & infotel economy & business medbiopharm humanites technooil ecology: Материалы науч.-практ. конф., Болгария, 2006.
4. Баймухаметов М. К., Муринов К. Ю., Ярополова Е. А. Определение содержания хлористых солей в нефти, обработанной нейтрализаторами сероводорода и меркаптанов // Нефтяное хозяйство. — 2008. — №5. — С. 76–77.
5. Патент РФ № 2305123. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти.

A. N. Shatalov, D. D. Shipilov, R. Z. Sakhabutdinov, R. M. Garafullin, A. A. Anufriev and N. S. Profatiliva Research on Elimination of Hydrogen Sulphide Neutralizing Agents Influence on the Quality of Treating Oil

Research on the possibility of washing of hydrogen sulphide and neutralizing agent interaction products was conducted. The products concerned have a negative influence on the accuracy of chlorides concentration analysis. Washing was conducted with fresh wash water. Laboratory tests were undertaken in two variants: commercial oil washing and emulsion washing. It was presented, that hydrogen sulphide neutralization and the further oil washing can be carry out before and after the step of deep oil desalting.

Key words: hydrogen sulphide, neutralizing agents, field oil treating, chlorides concentration.

Исследование влияния качества спирта и состава углеводородной фракции на физико-химические и эксплуатационные показатели биоэтанольного топлива E85*

А. Н. Асяев, В. Е. Емельянов, Е. А. Никитина
ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт
по переработке нефти», г. Москва

В настоящей статье рассмотрена проблема получения и применения топлив с содержанием этанола более 70%. Исследовано влияние характеристик и состава углеводородной фракции на испаряемость биоэтанольных топлив. Показано, что добавление этанола позволяет существенно увеличить детонационную стойкость топлива, причем наличие воды в спирте также ведет к повышению октанового числа. Установлена возможность получения биоэтанольных топлив из прямогонных фракций и этанола без очистки от примесей и абсолютирования.

Ключевые слова: биотоплива, биоэтанол, спирто-углеводородные композиции, испаряемость, детонационная стойкость.

Во всем мире растет интерес к использованию энергии, источником которой является растительное сырье. К таким видам энергии относят биогаз, биоэтанол и биодизельное топливо. Данная тенденция связана не только с дефицитом традиционных энергоресурсов, но и со стремлением защитить окружающую среду и улучшить экологическую обстановку. В развитых странах использование биотоплива рассматривается как возможность сокращения выбросов парниковых газов, а также как важный инструмент диверсификации энергетических ресурсов. В развивающихся странах применение биотоплив стимулирует развитие аграрного сектора и способствует созданию дополнительных рабочих мест. И для первых, и для вторых использование биотоплива — это способ повышения уровня энергетической безопасности и независимости.

Некоторые страны активно проводят программы внедрения биотоплив, в основном за счет их введения в состав традиционного нефтяного топлива. В Европе производство и применение биотоплив регулируется Директивой 2003/30/ЕС. В результате выполнения этой директивы доля возобновляемых источников сырья в производстве топлив в Европе будет возрастать и в 2010 году составит 5,75%, а к 2020 — более 10%. Швеция до 2020 года планирует полностью отказаться от нефтяных моторных топлив и перевести транспорт на биотоплива. 23 апреля 2009 г. принята новая Директива Европейского парламента 2009/30/ЕС, посвященная вопросам

сокращения вредных выбросов в атмосферу. Одним из главных аспектов, проходящим через всю политику Сообщества, является сокращение выбросов парниковых газов, значительный вклад в выделение которых вносит применение топлива на автомобильном транспорте. Директивой поставлена задача по снижению выбросов CO₂ легковыми автомобилями до уровня 120 г/км к 2012 году. Важно отметить, что мониторинг будет проводиться не только на стадии применения топлива, но и на этапах его производства. Решением этой проблемы является декарбонизация, т.е. обезуглероживание транспортного топлива.

Для решения поставленных задач за рубежом интенсивно ведутся работы по снижению расхода топлива автомобилями и развитию автомобильных технологий, обеспечивающих работу двигателя на топливах с высоким содержанием биоконпонентов: биоэтанола, биодизеля и др.

Применение спиртов в качестве моторных топлив и высокооктановых добавок известно с начала прошлого века, однако их широкое промышленное применение началось лишь в 80–90-е годы XX века. Наибольшее распространение биоэтанол получил в Бразилии и США, а из европейских стран — в Швеции. Хорошо известны такие преимущества этанола, как высокая детонационная стойкость и низкая токсичность.

Интерес к производству топливного этанола в России, помимо решения экологических проблем, связан с наличием свободных мощностей для его производства. В настоящее время спир-

*Перепечатано из журнала «Теоретические и прикладные проблемы сервиса» №1 2010.

Табл. 1. Физико-химические и эксплуатационные показатели углеводородных фракций

Показатель	Регуляр-92	Изомеризат	Прямогонная фракция
Октановое число:			
по исследовательскому методу	92,0	81,5	62,6
по моторному методу	83,0	80,0	61,3
Плотность при 15°C, кг/м ³	756	646	679
Объемная доля углеводородов:			
олефиновых	0,1	0,1	0
ароматических	41,6	4,0	2,8
парафиновых,	56,6	88,8	88,2
в том числе <i>i</i> -C ₇	0,4	0,1	19,2
нафтеновых	1,7	7,1	9,0
Давление насыщенных паров, кПа	60,5	95	43
Фракционный состав:			
объем испарившегося бензина, %, при температуре:			
70°C	19	95	47
100°C	45	97	98
150°C	89	97	99
конец кипения, °C	195	117	118
остаток в колбе, % (по объему)	0,9	0	0
остаток и потери, % (по объему)	3	3	1

товая отрасль производит примерно 680 тыс. т этанола в год из растительного сырья. Это количество может быть удвоено, так как мощности предприятий загружены наполовину.

Топливный этанол может использоваться как добавка к традиционному бензину, так и в качестве основного топлива. За рубежом применяют топлива с добавкой 5, 10 и 20% этанола, а также топлива с содержанием спирта 70% и выше.

Особый интерес представляет топливо E85, содержащее 75–85% биоэтанола и 25–15% бензина. Указанное топливо намного экологичнее бензина, имеет высокую детонационную стойкость, более стабильно по сравнению с «газохолами». Во многих странах топливо E85 пользуется государственной поддержкой, поэтому в среднем оно на 20–30% дешевле стандартного бензина.

Применение спиртов в составе автомобильных бензинов имеет ряд особенностей, которые связаны с низкой теплотой сгорания и высокой теплотой испарения этилового спирта. Это, в свою очередь, вызывает трудности при запуске двигателя и приводит к увеличению расхода топлива. В связи с этим эксплуатация автомобиля на топливе E85 требует доработки двигателя.

Ведущие зарубежные автомобильные компании достаточно широко производят автомобили с гибкой топливной системой (Flexible Fuel

Vehicle – FFV), которая позволяет использовать в качестве топлива традиционный нефтяной бензин или его смеси с этанолом в любом соотношении, в том числе топливо E85.

Этанол оказывает существенное влияние на физико-химические и эксплуатационные показатели спиртовых топлив: испаряемость, октановое число, коррозионные свойства, фазовую стабильность и другие.

В России проведены широкие исследования и испытания, направленные на решение технических проблем, связанных с добавлением 5–10% биоэтанола в автомобильные бензины. Комплекс проведенных работ и многолетний зарубежный опыт позволяют сделать вывод о том, что технические проблемы, связанные с применением топлив с содержанием этанола до 10% — так называемых «газохолов», — могут быть успешно решены. Систематические исследования топлив, содержащих 70% спирта и более, в нашей стране не проводились, отсутствуют техническая документация и технология производства топлив с содержанием этанола более 10%.

Для улучшения низкотемпературного запуска и повышения приёмистости двигателя в топливо E85 добавляют 25–15% углеводородных фракций или товарного бензина. С целью определения требований к качеству углеводородных фракций были проведены исследования влияния их состава на физико-химические и эксплуата-

Табл. 2. Физико-химические показатели качества спиртов

Показатель	Требования ГОСТ Р 53200–2008	Этанол абсолютированный	Этанол обводненный
Объемная доля этилового спирта, %	92,1	99,8	96,2
Объемная доля метилового спирта, %	0,5	Отс.	0,05
Массовая доля воды, %	1,0	0,3	5,7
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	5,0	0,4	0,2
Кислотность (в пересчете на уксусную кислоту), мг/дм ³ (% мас.)	56 (0,007)	6,6 (0,0008)	5,2 (0,0006)
pH	6,5–9,0	8,5	6,7
Содержание серы, ppm	0,003	Отс.	Отс.

ционные показатели биоэтанольных топлив Е85: испаряемость и детонационную стойкость.

Для исследования были выбраны фракции с различной детонационной стойкостью, углеводородным составом и испаряемостью: изомеризат, прямогонная фракция и товарный бензин Регуляр-92. Физико-химические и эксплуатационные показатели указанных углеводородных фракций представлены в табл. 1.

Также представляла интерес оценка влияния качества спирта и содержания в нем воды на физико-химические и эксплуатационные свойства получаемого топлива Е85. Объектом исследования были выбраны спирты, полученные из растительного сырья, отличающиеся содержанием воды, — абсолютированный и обводненный. Физико-химические показатели спиртов представлены в табл. 2.

Для оценки влияния состава углеводородной фракции на показатели испаряемости биоэтанольных топлив были определены фракционный состав и давление насыщенных паров (ДНП) топливных композиций, приготовленных компаундированием углеводородных компонентов и абсолютированного спирта в различных концентрациях.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость испаряемости — объемной доли выпаривания при 70°C (И70) — и ДНП спирто-углеводородных композиций от массовой доли этанола.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что показатели испаряемости (И70 и ДНП) спирто-углеводородных композиций отличаются от расчетных значений. Видно, что происходит увеличение объемной доли выпаривания при 70°C и ДНП, причем максимум И70 наблюдается при концентрации этанола в топливе 5–20%. При содержании спирта 5–10% ДНП спирто-углеводородных композиций возрастает на 3–7 кПа. Неаддитивное поведение кривых испаряемости связано с образованием азеотропов, имеющих температуру кипения ниже 70°C: этанол–гексан (58°C); этанол–2,4-диметилпентан (65°C); этанол–3,3-диметилпентан (67°C); этанол–2-метилгексан (69°C); этанол-3-метилгексан (69°C); этанол-3-этилпентан (70°C). Высота пика зависит от состава исходной углеводородной фракции. Чем выше содержание компонентов, способных образовывать азеотропные смеси с этанолом, тем более выражен максимум. Так, наибольший прирост

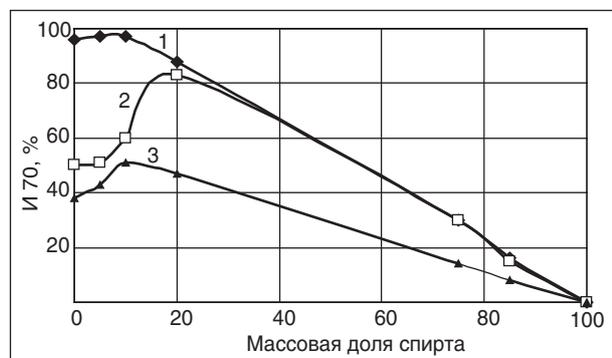


Рис. 1. Зависимость объемной доли выпаривания при 70°C спирто-углеводородных смесей от содержания этанола: 1 — изомеризат; 2 — прямогонная фракция; 3 — Регуляр-92

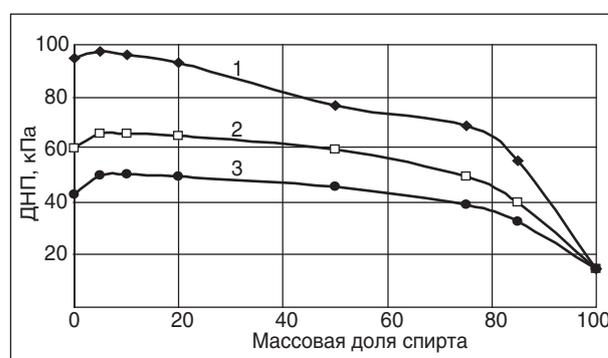


Рис. 2. Зависимость ДНП спирто-углеводородных композиций от содержания этанола: 1 — изомеризат; 2 — Регуляр-92; 3 — прямогонная фракция

Табл. 3. Детонационная стойкость испытуемых образцов

Углеводородный компонент	Октановое число по моторному методу								
	Без добавления этанола	E75a*		E75o**		E85a*		E85o**	
		Эксп.	Δ	Эксп.	Δ	Эксп.	Δ	Эксп.	Δ
Регуляр-92	83,0	90,0	-0,5	91,3	-0,4	90,4	-1,1	91,6	-1,3
Изомеризат	80,0	90,8	+1,0	91,5	+0,5	90,8	-0,3	91,7	-0,7
Прямогонная фракция	61,3	90,7	+5,6	91,1	+4,8	91,4	+3,2	94,0	+4,4

*а – абсолютированный этанол.

**о – обводненный этанол.

Δ – изменение экспериментального значения по отношению к расчетному.

испаряемости имеет композиция, включающая прямогонную фракцию, которая содержит максимальное количество изопарафинов C_7 , образующих низкокипящие азеотропы с этанолом. ДНП получаемого биоэтанольного топлива напрямую зависит от ДНП добавляемой углеводородной фракции. При дальнейшем увеличении концентрации этанола в смеси ДНП постепенно падает, стремясь к значению для чистого спирта.

Одним из важнейших эксплуатационных показателей автомобильных бензинов является детонационная стойкость. Известно, что введение этанола в бензин повышает его октановое число. Представляет интерес исследование детонационной стойкости спиртового топлива E85, получаемого с добавлением различных углеводородных фракций.

По данным зарубежной литературы известно, что в топливо E85 в зимний период добавляют 25% углеводородов, а в летний — 15%. На основе абсолютированного и обводненного спиртов (табл. 2) были приготовлены биоэтанольные топлива с добавлением 25 и 15% углеводородных компонентов, указанных в табл. 1.

Для полученных образцов биоэтанольных топлив были определены октановые числа по моторному и исследовательскому методам. Исследовательские октановые числа для всех образцов биоэтанольных топлив превышали 105 единиц. Результаты определения октановых чисел по моторному методу приведены в табл. 3.

Детонационная стойкость биоэтанольных топлив значительно превышает данный показатель для углеводородных базовых топлив, что обусловлено высоким октановым числом этанола. Наличие воды в спирте также повышает детонационную стойкость топлива. Это связано с охлаждением заряда рабочей смеси, цилиндра и его деталей. Вода непосредственно не участвует в процессе сгорания, но она имеет высокую теплоту испарения, и ее пары, обладая большой теплоемкостью, оказывают существенное влияние на скорость горения рабочей смеси, температуру и давление рабочего цикла. Вода снижает тепловые нагрузки двигателя и повышает коэффициент наполнения цилиндра.

В результате проведенных исследований показано, что характеристики и состав углеводородной фракции в значительной степени влияют на испаряемость топлива E85. Октановое число углеводородной фракции в меньшей степени влияет на детонационные характеристики топлива E85. Для получения топлива E85 могут использоваться как товарные бензины, так и отдельные фракции.

Установлено, что наличие воды в спирте повышает октановое число топлива E85. Следовательно, для производства указанных топлив может быть использован как абсолютированный, так и обводненный этиловый спирт. Таким образом, для получения топлива E85 могут применяться прямогонная фракция и этанол без стадий очистки от примесей и абсолютирования.

A.N. Asyaev, V.E. Emelianov, E.A. Nikitina

Study on alcohol quality and composition of hydrocarbon fraction influence on physicochemical parameters and performance of bioethanol fuel E85

The present article deals with the problem of obtaining and using of fuel with ethanol content as high as 70%.

The influence of parameters and composition of hydrocarbon fraction on bioethanol fuels vaporizability was researched. It was shown, that addition of ethanol helps to increase fuel antiknock value significantly.

It should be noted, that water presence in alcohol also results in octane number improvement. The possibility of bioethanol fuel production from straight-run cuts and ethanol without purification and dehydration was put forward.

Keywords: biofuel, bioethanol, alcohol-hydrocarbon blend, vaporizability, antiknock value.

Сопоставительное изучение превращений метанола на оксиде алюминия и цеолите H-ЦВК

Н. Н. Пириев, Ф. А. Бабаева, М. И. Рустамов
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

Проведено сопоставительное изучение превращения метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и HЦВК-структурном аналоге H-формы ZSM-5 при атмосферном давлении и 280–360°C. Метанол на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подвергается превращению диметилового эфира с высокой селективностью. Активность HЦВК в превращении метанола зависит от длительности опыта, а основными продуктами реакции являются непредельные и изомерные алифатические углеводороды. Сделано предположение, что эффективные и селективные катализаторы для одностадийного получения диметилового эфира из синтез-газа и дизельного топлива из метанола могут быть приготовлены на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а катализаторы получения синтетических топлив из метанола — на основе цеолитов с микропористой структурой, близкой к структуре цеолита ZSM-5.

Ключевые слова: метанол, цеолиты, оксид алюминия, диметиловый эфир, синтетические топлива

В связи с ограниченными запасами нефти — основного сырья для получения моторных топлив — и возрастающими экологическими требованиями, предъявляемыми к свойствам этих топлив, особый интерес вызывают альтернативные их заменители, производство которых основано на природном газе, угле и других видах углеродсодержащего сырья. К числу таких синтетических топлив относятся топлива, полученные в процессах GTL (газ в жидкость), синтеза Фишера—Тропша и MTG (метанол в бензин). Начиная с 1995 г. особое внимание уделяется диметиловому эфиру (ДМЭ) как наиболее перспективному энергоносителю, производство которого может сочетаться с получением метанола и бензина. Основное внимание к этому простейшему эфиру вызвано тем, что он является также и экологически чистым дизельным топливом [1, 2]. Такие свойства ДМЭ, как цетановое число (55–60), температура воспламенения (235°C), наличие в составе кислорода, отсутствие C–C связей и, как следствие, бездымное горение, холодный запуск и экологически чистый выхлоп, позволяют называть это соединение «дизельным топливом XXI века».

В настоящее время получение ДМЭ основано на двухстадийной схеме синтеза:



т. е. предварительно синтезированный метанол далее дегидратируется в конечный продукт. Образование метанола из синтез-газа имеет термодинамические ограничения в пределах 16% за один проход, в то время как при синтезе ДМЭ конверсия может достигать 89% [3]. Поэтому совмещение стадий образования метанола из

синтез-газа со стадией его дегидратации позволяет не только упростить схему получения ДМЭ, но и существенно повысить эффективность процесса. Решение этой проблемы требует использования новых катализаторов, совмещающих в себе свойства катализаторов синтеза метанола и его дегидратацию в ДМЭ. В простейшем случае эффект достигается в результате использования смесей, состоящих из соответствующих катализаторов, путем подбора их соотношения [4] или регулирования их свойств. Таким образом, проблема создания синтетических топлив для карбюраторных и дизельных двигателей, требующих различных катализаторов, включает проблему создания катализаторов для одностадийного синтеза ДМЭ.

Учитывая, что при образовании бензина из ДМЭ и дегидратации метанола в ДМЭ при синтезе дизельного топлива предполагается участие цеолитов и оксида алюминия, вопрос о селективности катализаторов, созданных на их основе, весьма актуален.

Для целенаправленного подбора катализаторов, позволяющих селективно направить процесс превращения метанола на получение соответствующего моторного топлива или на получение ДМЭ, необходимо установление основных требований к носителю. Для решения этой проблемы в настоящей работе проведены сопоставительные превращения метанола на «открытой системе» $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и микропористом объекте — H-форме цеолита ZSM-5.

Превращение метанола изучали на модельных объектах: сферической форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (производства Новосибирского СКТБ «Катализатор»), массовая доля примесей в котором составляет:

Na_2O — 0,03; Fe_2O_3 — 0,02; S — 0,003% мас., — и Н-форме цеолита У, ZSM-5.

Использованный цеолит ZSM-5 приготовлен в ВНИИНП с применением органического катиона и известен под маркой ЦВК. Цеолит переводили в Н-форму по методике, описанной в работе [5], затем его тщательно перемешивали со связующим гелем оксида алюминия в количестве 20% мас. (безводный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) от веса исходного Н-ЦВК и подвергали экструзии.

Опыты проводились в проточной установке, снабженной кварцевым микрокаталитическим реактором со стационарным слоем катализатора (4 г) при атмосферном давлении, интервале температур 280–360°C и объемной скорости подачи метанола 5 ч⁻¹. Подачу метанола осуществляли с помощью жидкостного дозатора, который подавал реактант предварительно в испаритель (250°). Анализ исходного метанола и продуктов его превращения осуществляли на хроматографе «AutoSystemXL PerkinElmer».

Адсорбционные свойства образцов изучали в вакуумной установке, снабженной весами Мак-Бена. Полученные изотермы адсорбции бензола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали по уравнениям БЭТ и Кельвина [6]. Интерпретацию адсорбционных данных для готового цеолитного катализатора проводили аналогичным образом, без учета адсорбции в микропорах цеолита.

Поверхностные свойства образца характеризовали методом ИКС ДО на спектрофотометре «PerkinElmer 500B».

Для определения апротонных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве тестовой молекулы использовали адсорбцию монооксида углерода.

Результаты исследования контактирования метанола с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 280–360°C показали, что активность этого образца катализатора с ростом температуры возрастает от 65 до 93% (рис. 1).

Основными продуктами превращения являются ДМЭ, H_2O и CO_2 , наблюдается также образование метана и этана.

Из данных рис. 1 видно, что если при температурах 280–310°C селективность образования ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах 90%, то с ростом температуры выше 310°C селективность образования ДМЭ начинает снижаться. Рост в продуктах трансформации метанола CO_2 и H_2O , а также наличие метилформиата указывает на усиление протекания побочных реакций. Если при температурах 280–310°C превращение метанола протекало в основном по схеме

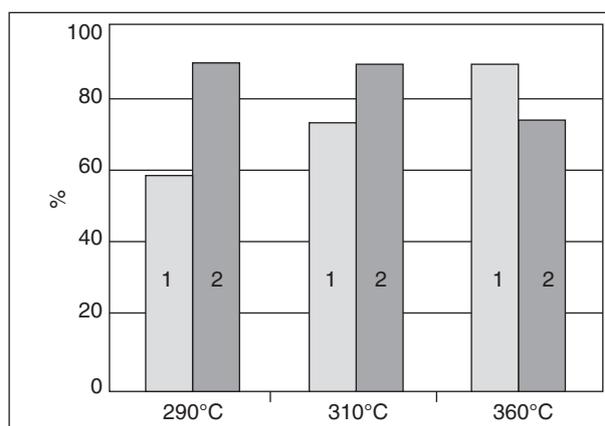
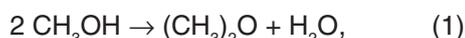


Рис. 1. Превращение метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах: 1 — конверсия; 2 — селективность

то дальнейший рост активности катализатора с ростом температуры приводит к появлению реакций:



Таким образом, превращение метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достаточно эффективно можно проводить в области температур 280–310°C. Очевидно, что для снижения вклада нежелательных реакций (2) и (3) в случае проведения реакции (1) при повышенных давлениях температура процесса может быть снижена.

Особый интерес вызывает стабильность функционирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при этерификации метанола. Полученные нами результаты показывают, что превращение метанола и выход ДМЭ после 2 ч работы образца при температурах 280–310°C практически остаются постоянными (рис. 2).

Результаты превращения метанола на Н-форме цеолита ЦВК также представлены на рис. 2. Конверсия метанола на этом образце катализатора характеризуется зависимостью от продолжительности эксперимента, в течение которого снижение активности сопровождается изменением состава образующихся продуктов. Например, при 340°C превращение метанола на НЦВК в начальный момент процесса описывается достаточно широким спектром образующихся алифатических углеводородов (таблица). Максимально алканы имеют четкое ограничение 6 атомами углерода, содержится большое количество непредельных (46,6%) и скелетно-изомерных (10%) углеводородов.

Как видно, в составе продуктов превращения метанола на этом катализаторе присутствует

Состав отходящего газа при превращении метанола на Н-ЦВК ($T = 360^\circ\text{C}$)

Компоненты	Выход, % мас.
Метан	18,81
Этилен	18,44
Этан	2,22
Пропилен	17,50
Пропан	2,74
ДМЭ	11,28
<i>изо</i> -Бутан	5,45
Метанол	3,89
Бутен-1	3,39
<i>n</i> -Бутан	1,24
<i>транс</i> -Бутен-2	2,43
<i>цис</i> -Бутен-2	1,72
3-метил-Бутен-1	0,10
<i>изо</i> -Пентан	4,60
Пентен-1	0,15
2-Метил-бутен-1	0,59
<i>n</i> -Пентан	0,37
<i>транс</i> -Пентен-2	0,53
<i>цис</i> -Пентен-2	0,25
2-метилбутен-2	1,50
2,3-Диметилбутан	0,54
2-Метилпентан	1,56
3-Метилпентан	0,70

также ДМЭ, но его содержание не превышает 12% мас. Однако с увеличением продолжительности опыта в продуктах превращения метанола происходят монотонный рост содержания ДМЭ и такое же понижение выхода углеводородов. Причем, к 30 минуте эксперимента содержание углеводородов в продуктах реакции снижается до следовых количеств, а ДМЭ становится основным продуктом превращения метанола. С учетом образующегося CO_2 селективность образования

ДМЭ достигает значения 90%. Конверсия метанола при этом снижается: если на 3-й минуте она составляла 85%, то к 30-й минуте снизилась до значения менее 15% (рис. 2). Дальнейшее превращение метанола характеризуется еще большей степенью снижения его конверсии и понижением селективности образования по ДМЭ до 85% (рис. 2).

Как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и цеолит Н-ЦВК были дополнительно охарактеризованы физико-химическими методами.

Результаты этих исследований показали, что поверхность использованного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет $180 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ и для него характерно мономодальное распределение мезопор с диаметром $4,5 \pm 0,5 \text{ нм}$. Образец Н-ЦВК является в основном микропористым объектом, параметры которого соответствуют цеолиту ZSM-5. Однако использованный катализатор, содержащий 20% связующего Al_2O_3 (алюмогель), согласно аналогичным адсорбционным исследованиям, обладал удельной поверхностью $30 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ и характеризуется бимодальным распределением мезопор: узкие 3–6 нм и широкие 7–12 нм с максимумом при 9 нм.

Изучение поверхностных свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ИКС ДО показало наличие у этого образца интенсивной полосы поглощения 3655 см^{-1} , соответствующей поверхностным гидроксильным группам. Дополнительно использованный в качестве тест-молекулы сорбированный монооксид углерода проявляется интенсивной полосой поглощения с максимумом в области 2210 см^{-1} , которая относится к CO , связанному с акцепторными центрами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

Аналогичное исследование Н-ЦВК показало следующие отличия: наличие полосы поглощения с максимумом при 3610 см^{-1} , принадлежащей

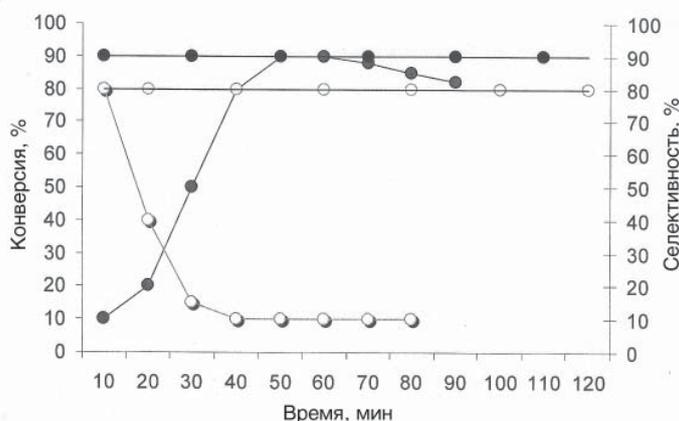


Рис. 2. Зависимость конверсии метанола и селективности образования ДМЭ от продолжительности опыта: 1,1'- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 310^\circ\text{C}$; 2,2'-Н-ЦВК, $T = 360^\circ\text{C}$

к мостиковым SiO-Al гидроксильным группам, и полосы поглощения 3740 см^{-1} , отнесенной к терминальным гидроксильным группам на Si-OH [8].

Приведенные данные показывают, что, по-видимому, вся поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ доступна для взаимодействия с метанолом и десорбция продукта его превращения — ДМЭ из зоны реакции не испытывает затруднений. Очевидно, более прочная адсорбция H_2O на акцепторных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует более эффективному вытеснению ДМЭ с поверхности этого образца и затрудняет его дальнейшие превращения (за исключением реакций (2) и (3)).

Взаимодействие метанола с цеолитом H-ЦВК имеет более сложный характер, так как основные его превращения происходят во внутреннем пространстве микропор.

Образующийся в результате дегидратации ДМЭ из-за стерических затруднений и, по-видимому, в результате взаимодействия с мостиковыми гидроксильными группами (полоса поглощения 3610 см^{-1}) превращается в соответ-

ствующие карбокатионы. Эти интермедиаты подвергаются дальнейшим превращениям, которые, как показано в работе [9], могут изомеризоваться на внешней поверхности (изменение размера молекул) или превратиться внутри микропор в олефины (без изменения размера молекул). Именно олигомеризация последних внутри микропор приводит к падению активности H-ЦВК в превращении метанола в первые 30 минут эксперимента, а остаточная активность, характеризующаяся селективным выходом ДМЭ, соответствует связующему оксиду алюминия и, возможно, внешней поверхности цеолита, которая очень мала.

На основании проведенных исследований можно ожидать, что на основе оксида алюминия могут быть синтезированы эффективные и высокоселективные катализаторы одностадийного получения ДМЭ из синтез-газа; на основе систем, содержащих цеолиты с микропористой структурой, близкой к структуре ZSM-5, могут быть созданы эффективные контакты, позволяющие получать качественные топлива для карбюраторных двигателей.

Литература

1. Рустамов М. И., Бабаева Ф. А., Мамедова Т. А. и др. — Азерб. нефт. хозяйство. — 2008. — №8. — С. 76.
2. Розовский А. Я. — Рос. хим. журнал. — 2003. — Т. 47. — №6. — С. 53.
3. Розовский А. Я. — Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — С. 701.
4. Колбановский Ю. А. — Нефтехимия, 2002. — Т. 42. — №2. — С. 154.
5. Дадашев Б. А., Агаева С. Б., Мамадова С. М. — Аз. хим. журнал. — 1981. — №5. — С. 5.
6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 561 с.
7. Della Gatal g, Fabini B, Chiotti G., Mortirra C. — J Catal. — 1976. — V. 43. — P. 90.
8. Субботина И. Р., Шелимов Б. К., Казанский В. Б. — Кинетика и катализ. — 2002. — Т. 43. — №3. — С. 445.
9. Агаева С. Б., Дадашев Б. А., Тагиев Д. Б. и др. — Нефтехимия. — 2008. — Т. 48. — №3. — С163.

N. N. Piriev, F. A. Babaeva, M. I. Rustamov

A Comparative Study on Methanol Conversion on Aluminum Oxide and H-CEC Zeolite

A comparative study on methanol conversion on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and HCEC-structural analogue of H-type of zeolite ZSM-5 at atmospheric pressure and $280\text{--}360^\circ\text{C}$ was conducted. On $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ methanol tended to turn into dimethyl ether with high selectivity. HCEC activity in the methanol conversion process depends on an experiment time. The main products in this case are olefins and branch-chained aliphatic hydrocarbons. It was supposed, that effective and selective catalysts for one-stage production of dimethyl ether from syngas and diesel fuel from methanol can be prepared on the basis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalysts for synthetic fuels production can be prepared on the basis of zeolites with microporous structure, which is near to ZSM-5 zeolite structure.

Key words: methanol, zeolites, aluminum oxide, dimethyl ether, synthetic fuels.

Состояние граничных слоёв углеводородных систем

Е. В. Шеляго, Б. П. Туманян, И. В. Язынина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, г. Москва

*В работе рассмотрено состояние граничных слоёв углеводородных систем у минеральной поверхности кремнезёма разной дисперсности: индивидуальных *n*-алканов (эйкозан и генэйкозан), их бинарных смесей, смесей с нафтеновыми кислотами. Экспериментально установлено различие в поведении чётного и нечётного алканов. Показано, что в бинарной смеси толщина граничного слоя определяется чётным эйкозаном. Оценено влияние добавки нафтеновых кислот на толщину граничного слоя.*

Ключевые слова: углеводородные системы, кремнезем, эйкозан, генэйкозан, нафтеновые кислоты, граничный слой, бинарные смеси

При разработке месторождений нефти углеводородные системы находятся в непрерывно меняющихся термобарических условиях. При этом возможно образование отложений тяжёлых компонентов нефти, что крайне негативно отражается на технологическом процессе выработки запасов. Формирование твёрдой фазы в нефти является сложным процессом, в нем участвуют множество компонентов нефтяных систем, таких как смолы, асфальтены и парафины. Научный и практический интерес представляет изучение механизмов кристаллизации и стеклования компонентов углеводородных систем.

В лабораторных условиях определяют различные температурные показатели нефтей, такие как температура насыщения нефти парафином, температуры застывания и потери текучести. Все они характеризуют объёмные свойства нефти. В пласте нефть находится в системе узких капилляров и влияние минеральной поверхности на её свойства неизбежно. Известно, что минеральная поверхность оказывает существенное влияние на состояние граничных слоёв жидкости, что в значительной степени предопределяет характер фильтрации углеводородов в продуктивных коллекторах и в конечном счёте эффективность извлечения углеводородов из залежи. Вопрос о влиянии минеральной поверхности на поведение различных нефтяных компонентов до сих пор остаётся дискуссионным. Изучение особенностей поведения углеводородов в присутствии минеральной поверхности даст возможность научно обоснованно выбрать способ воздействия на пласт для учёта и рационального использования поверхностных сил в нефтяном коллекторе, создать метод, позволяющий перевести нефть граничного слоя в свободное состояние и тем самым увеличить нефтеотдачу пласта.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение состояния углеводородных систем в объёме и граничных слоях.

Исследованием объёмных свойств углеводородных систем занимаются ученые, как в нашей стране, так и за рубежом. Накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, описывающий поведение однокомпонентных и многокомпонентных систем в различных условиях, изменение их фазового состояния. Влияние минеральной поверхности на свойства нефтяных компонентов изучено значительно меньше. Вместе с тем этот вопрос очень важен, поскольку явления, происходящие на границе раздела фаз, играют существенную роль в процессе добычи нефти.

При изучении многокомпонентных систем неизбежно возникает ряд трудностей. Неоднозначность результатов, неодинаковое поведение различных компонентов в одних условиях требуют упрощать систему для получения объективной информации. Наиболее изученной группой нефтяных компонентов являются *n*-алканы и их смеси, исследованию которых посвящены работы [1]. Состоянию алканов у твёрдой поверхности также уделяется немалое внимание, что объясняется их широким применением в машиностроении, медицине, фармакологии, химическом синтезе.

Известно, что твёрдая поверхность оказывает влияние на температуру плавления вещества, помещённого в пористую среду. Большая часть ранних экспериментов по определению температуры плавления жидких веществ в стеснённых условиях проводилась с использованием кварцевых материалов [2–7]. При использовании различных экспериментальных методик было установлено, что во всех случаях температура плавления жидкости в поровом пространстве ниже температуры плавления в объёме.

Несмотря на утверждение о постоянном снижении температуры фазового перехода в стеснённых условиях на основании экспериментов с кварцем (который относится к слабо активным поверхностям), в настоящее время установлено, что в некоторых системах (в частности, характеризующихся сильно активной поверхностью), например углероде и слюде, может происходить увеличение температуры фазового перехода. Изменение фазового поведения системы определяется энергией межмолекулярного взаимодействия внутри жидкости, находящейся в порах, и энергией взаимодействия молекул жидкости и стенок пор. В работе [8] изучалось поведение метана в порах различного типа. Было установлено, что для систем с лиофильными стенками пор (графит) температура фазового перехода выше, чем в объёме, для систем с лиофобными стенками — ниже, для «нейтральных» стенок — мало отличается от объёмной.

Для *n*-алканов в середине 90-х годов впервые было открыто так называемое явление поверхностного замерзания. Установлено, что при температуре на несколько градусов выше точки объёмного плавления на поверхности образуется упорядоченный слой молекул, имеющий кристаллическое строение. Поверхностное замерзание обратно более распространённому поверхностному плавлению или предплавлению. Поверхностное замерзание было обнаружено у широкого спектра цепочечных молекул около поверхностей раздела: жидкость/твёрдое тело, жидкость/жидкость, жидкость/пар.

Граница жидкость/пар является более изученной по сравнению с границей жидкость/твёрдое тело. Это объясняется большим разнообразием доступных экспериментальных методик. Схожесть происходящих процессов позволяет проводить некоторые аналогии для случая жидкость/твёрдое тело.

Методами рассеяния и отражения рентгеновских лучей в сочетании с измерением поверхностного натяжения было установлено, что для *n*-алканов с $16 \leq n \leq 50$ при температуре на несколько градусов выше точки плавления объёма на поверхности образуется упорядоченный мономолекулярный слой. Этот слой гексагонально упакован вертикально ориентированными молекулами (при $n < 30$), наклонными молекулами (при $30 \leq n \leq 44$) и молекулами, наклонными через одну (при $n \geq 44$). Упорядоченный поверхностный слой имеет структуру ротаторной фазы при $n < 44$ и кристаллическую при $n \geq 44$. Образование упорядоченного слоя *n*-алканов при сохранении жидкого объёма

объясняется более выгодным энергетическим состоянием поверхности. [9].

Большой интерес представляет поведение бинарных систем *n*-алканов. В работе [10] проводилось исследование поверхностного замерзания в растворах $C_{23}H_{48}$ – $C_{12}H_{26}$ при различных температурах. Кристаллический поверхностный слой, имеющий ротаторную RII структуру, обнаружен при температурах от 35 до 50°C и концентрации $C_{23}H_{48}$ от 0,3 до 1. В указанном диапазоне температур не наблюдается структурных изменений в поверхностном слое — для всех образцов смесей наблюдается гексагональная упаковка молекул в поверхностном слое, состоящем из чистого $C_{23}H_{48}$.

Изучалось также поведение бинарных систем *n*-алканов с различным Δn (разница между длинами углеродных скелетов компонентов системы). Было установлено, что при малых Δn поверхностные свойства и структура меняются непрерывно в зависимости от концентрации. Для больших Δn характерно прерывистое изменение свойств, проявляется поверхностная сегрегация. При малых Δn кристаллический поверхностный слой состоит из обоих компонентов смеси. При больших Δn на поверхности находится только один компонент [11].

Изомеризация углеродного скелета *n*-алканов оказывает влияние на поверхностное замерзание. В работе [12] сравнивались адсорбированные на поверхности графита плёнки *n*-алкана тетракозана $C_{24}H_{50}$ и разветвлённого сквалана $C_{30}H_{62}$. Оба вещества имеют одинаковую длину главной углеродной цепочки. Установлено, что при изомеризации скелета увеличивается разность температур плавления объёма и образования упорядоченного поверхностного слоя.

Явления, происходящие на границах жидкость/твёрдое тело и жидкость/пар во многом аналогичны. В работах [13–15] показано, что при температуре на несколько градусов выше точки плавления *n*-алкана в объёме около твёрдой поверхности образуется упорядоченный слой *n*-алкана.

Вопрос ориентации молекул остаётся дискуссионным, поскольку изучено лишь малое количество *n*-алканов. Интерес представляют экспериментальные работы [16, 17], где изучались особенности взаимодействия *n*-алканов от C_6H_{14} до $C_{14}H_{30}$ с поверхностью графита. Результатом их работы стала экспериментально и теоретически обоснованная характеристика способов укладки молекул чётных и нечётных алканов в поверхностном слое. Чётные алканы укладываются в граничном слое зигзагообраз-

но, нечётные — параллельно поверхности. Исключение составляет додекан, который при различных температурах может иметь разные ориентации.

Таким образом, состояние *n*-алканов на твёрдой поверхности определяется типом поверхности, строением углеродной цепочки, внешними условиями.

В настоящей работе изучалось поведение чётного и нечётного *n*-алканов в присутствии минеральной поверхности кремнезёма. Дополнительно изучалось взаимовлияние этих *n*-алканов на примере их бинарной смеси, а также влияние добавки нафтеновых кислот на толщину упорядоченного слоя.

С целью изучения влияния минеральной поверхности на свойства граничных слоев углеводородов применялся метод ядерного магнитного резонанса. Исследования проводились на ЯМР-анализаторе «Спин-Трек» по резонансу протонов на частоте 7,5 МГц. ($B_0 = 0,18$ Тл). Прибор оснащен температурным модулем, позволяющим измерять ЯМР-характеристики образца в диапазоне от 253 до 333 К. Слады сигнала поперечной релаксации регистрировались импульсной последовательностью Хана. Метод ЯМР является селективным к подвижности молекул, включающих в себя ядро, резонанс которого наблюдается. Характеристиками подвижности, измеряемыми экспериментально, в случае диполь-дипольных взаимодействий могут служить времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации. Для любых водородсодержащих систем, когда с помощью некогерентного импульсного спектрометра исследуется резонанс ядер 1H , сигнал от протонов твердого тела обычно не наблюдается. Интенсивности компонент сигнала жидкости, отвечающие одной или нескольким фазам с различными временами магнитной релаксации, пропорциональны их весовому содержанию.

В силу таких особенностей температурные исследования методом ЯМР позволяют экспериментально установить состояние (состав и свойства) углеводородов в системе «минеральная поверхность — углеводород».

Объектом изучения являлись дисперсный кремнезём, кварцевый песок, индивидуальные *n*-алканы, их бинарная смесь, а также их смеси с нафтеновыми кислотами.

Для изучения состояния индивидуальных *n*-алканов и их бинарной смеси на поверхности кремнезёма были выбраны чётный алкан эйкозан $C_{20}H_{42}$ и нечётный генэйкозан $C_{21}H_{41}$. Индивидуальные алканы и их смеси в массовом соотношении 1:1 были нанесены на поверхность

дисперсного кремнезёма и изучены в широком интервале температур. Описанное выше изменение температуры фазообразования вещества у твёрдой поверхности используется в качестве приёма, позволяющего убрать из поля зрения ЯМР-анализатора *n*-алкан, находящийся на удалении от поверхности.

На рис. 1 представлены амплитуды сигнала ЯМР в зависимости от температуры для указанных систем.

Полученные результаты для индивидуальных алканов и их бинарной смеси свидетельствуют о растянутом фазовом переходе плавления в присутствии минеральной поверхности. Температура плавления объёмного эйкозана составляет $36^\circ C$, объёмного генэйкозана $40,5^\circ C$. На рис. 1 видно, что при более низких температурах в образцах с индивидуальными парафинами присутствует жидкая фаза, находящаяся на поверхности кремнезёма. При снижении температуры происходит фазообразование: объёмные слои переходят в твёрдое состояние, поэтому количество наблюдаемой подвижной жидкой фазы уменьшается. Однако даже при температуре $4^\circ C$ на поверхности кремнезёма остаётся плёнка жидкого *n*-алкана. Жидкая фаза имеет короткие времена релаксации, что свидетельствует о сильном снижении её подвижности по сравнению с объёмным состоянием.

В образце с бинарной смесью наблюдается двухступенчатое изменение количества жидкой фазы (рис. 1, кривая 3). Вторая ступень начинается от температуры $37^\circ C$ и продолжается до $41^\circ C$. При температуре выше $41^\circ C$ количество жидкой фазы не меняется. Двухступенчатое изменение количества жидкой фазы можно интерпретировать как последовательное плавление компонентов. Сначала плавится лёгкий компонент (эйко-

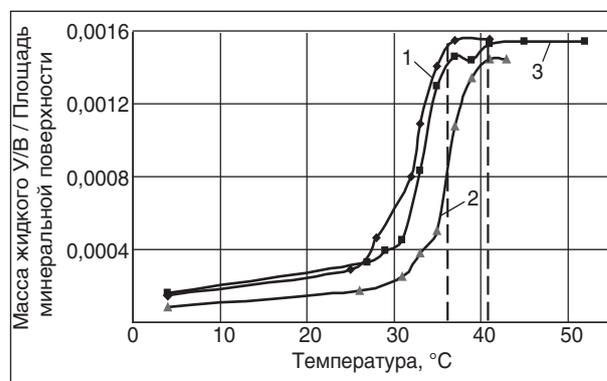


Рис. 1. Амплитуда ЯМР сигнала при различных температурах для систем: 1 — эйкозан + кремнезём; 2 — генэйкозан + кремнезём; 3 — эйкозан + генэйкозан + кремнезём

зан), потом более тяжёлый (генэйкозан). Следует отметить, что, как и в случае объёмной смеси, компоненты оказывают друг на друга влияние: кривая 2 лежит между кривыми 1 и 3, т. е. температура плавления эйкозана в присутствии более тяжёлого компонента сдвигается в область более высоких температур по сравнению с чистым эйкозаном. Следует отметить, что при температурах выше соответствующих точек плавления индивидуальных *n*-алканов количество жидкости неизменно, что говорит о завершении процесса плавления парафина. Завершение плавления бинарной смеси совпадает с точкой плавления объёмного генэйкозана.

По рис. 1 можно судить о толщине связанного с поверхностью кремнезёма слоя *n*-алкана. В бинарной системе толщина слоя равна толщине слоя эйкозана, что позволяет сделать предположение о том, что поверхностный слой состоит преимущественно из молекул эйкозана. Согласно литературным данным [18] на минеральной поверхности присутствует лишь один изменённый слой *n*-алкана. Толщина слоя нечётного генэйкозана почти в два раза меньше толщины слоя чётного эйкозана. Отсюда можно сделать вывод о различной ориентации молекул в поверхностном слое — при одной форме укладки близкие по размеру молекулы *n*-алканов не имели бы столь разную толщину слоя. В работе [19] показано, что молекулы длинноцепочечного триакоктана $C_{30}H_{62}$ ориентированы нормально к подложке SiO_2 . Можно сделать предположение, что молекулы эйкозана в данном случае также расположены нормально к минеральной поверхности, а молекулы генэйкозана образуют с ней некоторый угол.

На рис. 2 показаны дифференциальные кривые распределения времён релаксации жидкой фазы в системах с эйкозаном, генэйкозаном и их бинарной смесью соответственно. Из полученных кривых видно, что чётный и нечётный *n*-алканы ведут себя в присутствии минеральной поверхности по-разному. При малых температурах в системах с индивидуальными парафинами наблюдается одно короткое время поперечной релаксации (порядка 0,5 мс) незамёрзшего слоя на поверхности кремнезёма. С увеличением температуры и приближением её к точке плавления объёмного *n*-алкана в обеих системах появляется компонента сигнала с длинным временем поперечной релаксации (порядка 100 мс). С увеличением температуры доля длинной компоненты в общем сигнале увеличивается. Однако при температуре выше точки плавления объёма в системе с чётным эйкозаном короткая компонента сигнала сохраняется, а в системе с

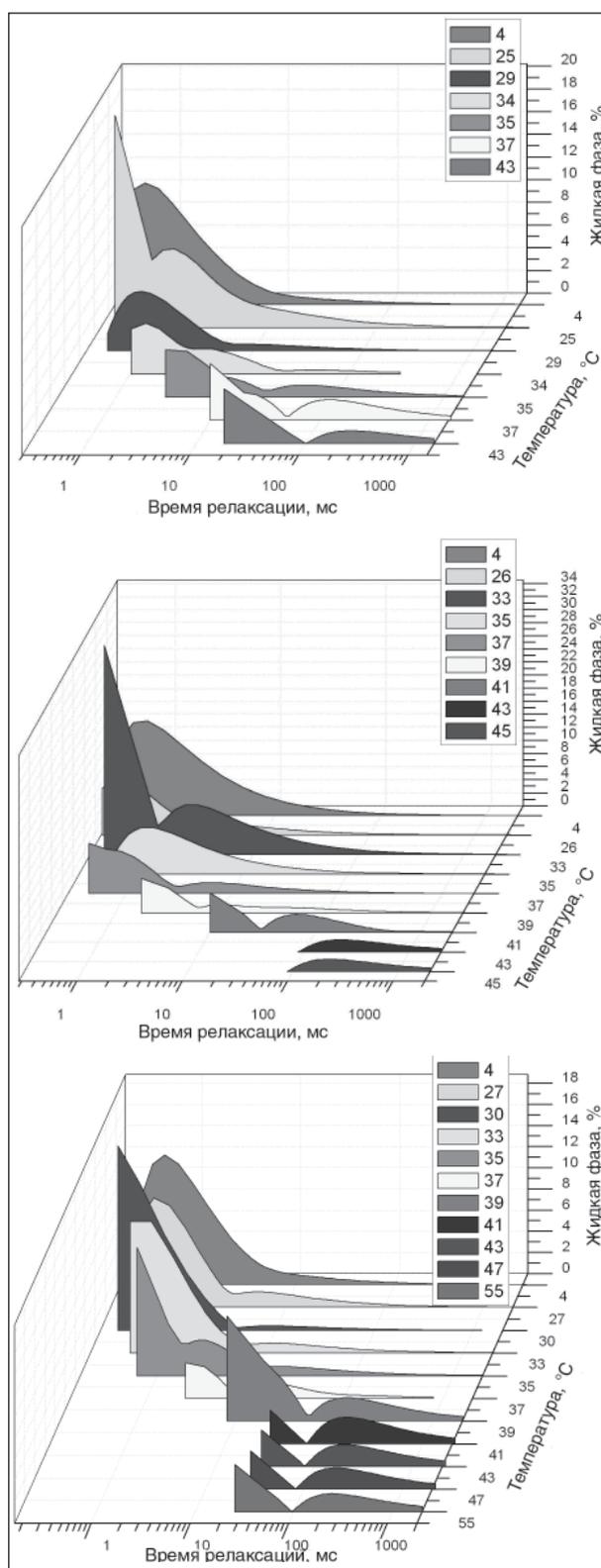


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения времён релаксации в системах: 1 — эйкозан + кремнезём; 2 — генэйкозан + кремнезём; 3 — эйкозан + генэйкозан + кремнезём

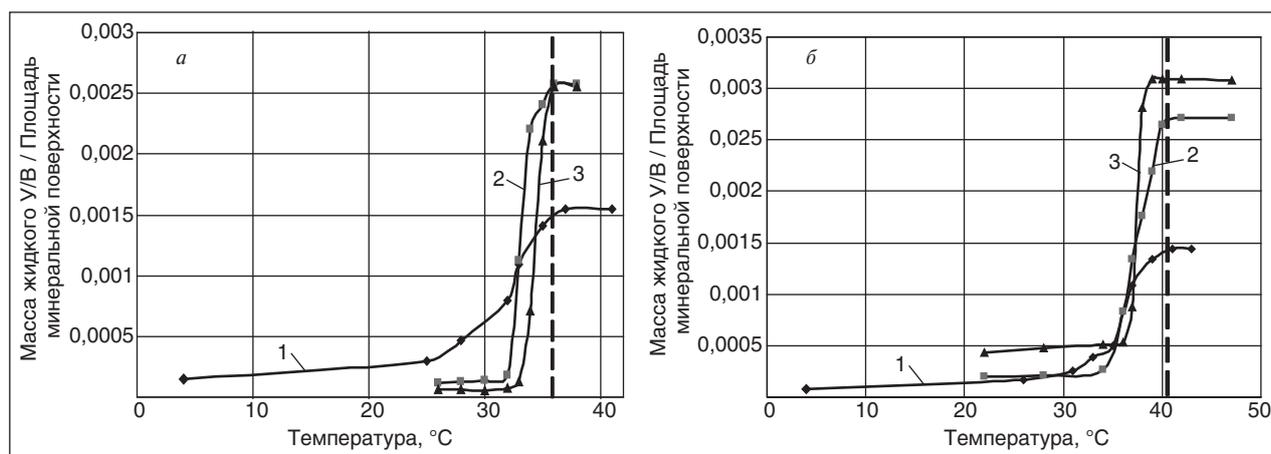


Рис. 3. Амплитуда ЯМР сигнала при различных температурах для различных систем: *а*: 1 — эйкозан + кремнезём; 2 — эйкозан + кварцевый песок; 3 — эйкозан + нафтенновые кислоты + кварцевый песок; *б*: 1 — генэйкозан + кремнезём; 2 — генэйкозан + кварцевый песок; 3 — генэйкозан + нафтенновые кислоты + кварцевый песок

нечётным генэйкозаном пропадает. Такой результат говорит о большей связи чётного алкана с поверхностью кремнезёма. Этот результат согласуется с предположением о том, что в бинарной смеси на минеральной поверхности находится именно эйкозан. В пользу этого говорит также присутствие короткой компоненты сигнала в бинарной системе при температурах выше 41°C. Этот вывод для границы раздела жидкость/твёрдое тело не совпадает с результатами для границы жидкость—пар [11].

Далее дисперсный кремнезём был заменён кварцевым песком с меньшей удельной поверхностью. Установлено, что изменение дисперсности не влияет на толщину изменённого слоя у поверхности. С уменьшением дисперсности кремнезёма количество жидкой фазы при температуре ниже точки плавления объёмного *n*-алкана уменьшается значительно быстрее.

Для изучения влияния полярных веществ на толщину изменённого поверхностного слоя в системы с чётным и нечётным алканами была добавлена узкая фракция нафтенновых кислот (рис. 3) в конц. 0,5% мас. В данном случае также наблюдается различие в поведении чётного и нечётного алканов. В системе с генэйкозаном добавка кислоты значительно увеличила толщину поверхностного слоя, в системе с эйкозаном — немного уменьшила. Этот результат также

согласуется с полученными нами данными о взаимодействии индивидуальных алканов с минеральной поверхностью. Более связанный с поверхностью эйкозан должен в меньшей степени вытесняться с поверхности одним и тем же веществом по сравнению с генэйкозаном.

Таким образом в межчастичном пространстве SiO₂ во всех описанных системах проявляется влияние минеральной поверхности на состояние углеводородов. В широком диапазоне температур ниже точки плавления объёмной фазы у поверхности кремнезёма остаётся подвижный слой *n*-алкана. Высказано предположение, что толщины граничных слоёв чётного и нечётного алканов могут отличаться вследствие различной ориентации молекул на минеральной поверхности. В бинарной смеси наблюдается последовательное плавление компонентов у поверхности, как и в объёме. Из измеренных толщин изменённого слоя следует, что на поверхности преимущественно находится чётный эйкозан, проявляющий большее сродство с кремнезёмом. Добавление фракции нафтенновых кислот существенно влияет на толщину поверхностного слоя: граничный слой эйкозана при этом уменьшается, а генэйкозана — увеличивается. В системе с менее связанным с поверхностью генэйкозаном (нечётный алкан) эффект от добавления кислоты значительно сильнее.

Литература

1. Баталин О. Ю., Брусиловский А. И., Захаров М. Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. — М.: Недра, 1992.
2. Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R., et al. 1999 Rep. Prog. Phys. 62 1573.
3. Booth H. F. and Strange J. H. 1998 Mol. Phys. 93 263
4. Hansen E. W., Schmidt R., Stocker M. and Akporiaye D. 1995 J. Phys. Chem. 99 4148.

5. Hansen E. W., Stocker M. and Schmidt R. 1996 J. Phys. Chem. 100 2195.
6. Hansen E. W., Simon C., Haugrud R., Raeder H. and Bredesen R. 2002 J. Phys. Chem. B 106 12396.
7. Strange J. H., Rahman M. and Smith E. G. 1993 Phys. Rev. Lett. 71 3589.
8. Miyahara M. and Gubbins K. E. 1997 J. Chem. Phys. 106 2865.
9. Ocko B. M., Wu X. Z., Sirota E. B. et al. 1997 Phys. Rev. E 55, 3164–3182.
10. Sloutskin E., Sirota E. B., Kraack H. et al. 2001 Phys. Rev. E 64, 031708.
11. Wu X. Z., Ocko B. M., Deutsch M. et al. 1996 Physica B: Condensed Matter Volume 221, Issues 1–4.
12. Enevoldsen A. D., Hansen F. Y., Diama A. et al. 2007 J Chem Phys. Mar 14;126(10):104703.
13. Merkl C., Pfohl T., and Riegler H. 1997 Phys. Rev. Lett. 79, 4625–4628.
14. Nobuo Maeda and Mika M. Kohonen 2001 J. Phys. Chem. B, 105 (25). — P. 5906–5913.
15. Holzwarth A., Leporatti S. and Riegler H. 2000 Europhys. Lett. 52 653.
16. Thomas Arnold, Robert K. Thomas, Miguel A. Castro, et al. 2002 Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 345–351.
17. Arnold T., Thomas R. K., Clarke S. M. and Inaba A. 2002 Physical Chemistry: Chemical Physics 4, 3430–4335.
18. Alba M. D., Castro M. A., Clarke S. M. and Perdigon A. C. 2003 Solid State Nuclear Magnetic Resonance Volume 23, Issue 3. — P. 174–181.
19. Scollmeyer H., Struth B., Riegler H. 2003, Langmuir Vol. 19, (12). — P. 5042–5051

E. V. Shelyago, B. P. Tumanyan, I. V. Yazynina
State of Hydrocarbon Systems Interface Layers

The article deals with hydrocarbon systems interface layers state at mineral surface of silicon dioxide with different dispersion: individual normal alkanes (eicosane and heneicosane), their binary mixtures and mixtures with naphthenic acids. The difference in odd and even alkanes behavior was experimentally proved. It was demonstrated, that in the binary mixture an interface layer thickness is defined by even eicosane. Influence of naphthenic acids addition on an interface layer thickness was estimated.

Key words: hydrocarbon systems, silicon dioxide, eicosane, heneicosane, naphthenic acids, interface layer, binary mixtures.

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 металлосиликатов, 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.

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.

Снижение гидравлического сопротивления в потоках прямой эмульсии

Р. Р. Хуснуллин, А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин
Казанский государственный технологический университет,
Казанский государственный энергетический университет

Проведен сравнительный анализ эффекта Томса (снижения гидравлического сопротивления) в потоках воды и эмульсии типа «вода в масле». Установлено, что эффект в потоках прямой эмульсии при использовании водорастворимых и маслонерастворимых добавок ниже, чем в воде при одинаковых условиях. Это объясняется тем, что вводимые добавки перераспределяются между двумя межфазными поверхностями. Исследования показали, что эффект в эмульсиях и однофазных потоках зависит как от типа добавки, так и его концентрации. Характер зависимости эффекта от концентрации добавки в обоих потоках совпадает, при этом с увеличением концентрации добавки эффект растет или проходит через максимум. Подобраны добавки, обеспечивающие эффект Томса до 33%.

Ключевые слова: снижение гидравлического сопротивления, прямая эмульсия (двухфазная система), реагенты.

Снижение гидравлического сопротивления при транспортировке жидкостей с помощью полимерных добавок и поверхностно-активных веществ (эффект Томса) представляет большой интерес для науки и практики. Исследования в этой области посвящены в основном однофазным потокам, и для этих систем разработан механизм явления. Согласно одной из распространенных теорий добавки высокомолекулярных полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ), концентрируясь в пограничном слое, изменяют структуру турбулентного потока и гасят турбулентные пульсации в нем, в результате чего уменьшаются потери напора на трение. Для многофазных же потоков подобная теория отсутствует, что является сдерживающим фактором для широкого использования эффекта Томса во многих отраслях промышленности. Большой интерес представляют эмульсии двух типов: прямые (масло в воде) и обратные (вода в масле). Целью работы является исследование и анализ влияния основных факторов на эффект снижения гидравлического сопротивления в потоках эмульсий.

Дисперсная фаза в многофазных потоках оказывает существенное влияние на все их свойства. Значительно возрастают вязкость и гидравлическое сопротивление потока. Например, вязкость эмульсии зависит от вязкости сплошной среды, объемной концентрации дисперсной фазы, вязкости дисперсной фазы и т. д. Предложено несколько зависимостей для вязкости дисперсных систем [1]. Фундаментальную формулу для разбавленных сред предложил Эйнштейн, согласно ей вязкость системы рас-

тет линейно содержанию дисперсной фазы. Он исходил из того, что дисперсные частицы при сдвиге приобретают дополнительное вращательное движение, приводящее к дополнительному рассеянию энергии. Существуют два подхода к расчету гидравлического сопротивления потока эмульсии: по первому подходу расчет проводится по сплошной фазе, но с учетом увеличенной вязкости системы, по второму подходу общее сопротивление системы складывается из сопротивлений сплошной и дисперсной составляющих [2].

Экспериментально установлено, что эффект Томса существует не только в однофазных, но и многофазных потоках [3]. Однако механизм влияния второй фазы не рассмотрен. Опираясь на теорию Эйнштейна, можно предположить, что добавки некоторых полимерных веществ и ПАВ могут воздействовать как на сопротивление вязкостных сил сплошной фазы, так и сопротивление, возникающее на поверхности вращающихся дисперсных частиц. При этом механизм воздействия на вторую составляющую сопротивления может быть следующим. При адсорбции ПАВ на поверхности вращающихся дисперсных частиц образуются градиенты концентраций ПАВ и поверхностного натяжения. Возникающая при этом сила градиента поверхностного натяжения направлена против движения частицы, поэтому она приводит к снижению и скорости вращения частицы, и второй составляющей гидравлического сопротивления потока.

Для проверки выдвинутого предположения и, соответственно, оценки составляющих эффекта Томса было проведено сравнительное

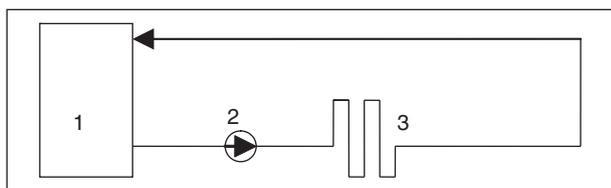


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

исследование гидравлического сопротивления в однофазном и двухфазном потоках при введении определенных добавок. Исследование проводилось в циркуляционном контуре, включающем центробежный насос 2 мощностью 400 Вт, змеевик 3 диаметром 10 мм и длиной 4,5 м, а также бак 1 на 30 литров (рис. 1).

Согласно проведенным исследованиям эффект Томса в циркуляционном контуре выражается в увеличении расхода жидкости при сохранении давлений в точках контура. В связи с этим величина эффекта Томса рассчитывается по формуле

$$T = (L - L_0)100 / L_0,$$

где L , L_0 — величины потока в присутствии и отсутствие добавки. Для потока эмульсии эффект Томса в общем случае можно представить как сумму эффектов в сплошной и дисперсной фазах $T = T_1 + T_2$.

На первом этапе анализировалась первая составляющая эффекта Томса и эксперимент проводился с водой, в которую вносились соответствующие добавки. Опыты сводились к замерам расхода воды, температуры и перепада давления на змеевике при различных положениях запорной арматуры и различных концентрациях добавок. Исследования проводились в гидродинамическом режиме развитой турбулентности $Re > 10000$, среднее время циркуляции (время одного оборота) при рабочих расходах воды составляло 5–10 мин. В результате исследований был установлен характер изменения параметров системы после внесения соответствующей добавки по времени, при этом время проведения одного опыта находилось в пределах 0,5–48 ч.

В качестве добавок, снижающих гидравлическое сопротивление, были подобраны пять веществ, различающихся между собой составом и молекулярной массой (ММ): 1) стандартная добавка — полиакриламид с $MM = 3 \cdot 10^6$, 2) высокомолекулярный полимер полиэтиленоксидного типа с $MM = 2 \cdot 10^6$, 3) ПАВ с фосфоновой группой $MM = 204$, 4) низкомолекулярное ПАВ с азотной группой $MM = 140$, 5) низкомолекулярное ПАВ с фосфоновой группой $MM = 164$.

Опыты с полиакриламидом показали, что он снижает гидравлическое сопротивление, но его полимерная молекула обладает очень низкой механической устойчивостью в циркуляционном потоке, время существования эффекта Томса составляло не более 5–15 мин. Это явление подробно рассмотрено в работе [4]. Неустойчивость эффекта можно объяснить разрушением реагента в зонах циркуляционного контура с интенсивной гидродинамикой.

Остальные добавки показали хорошую структурную устойчивость, падение эффекта в течении 48 часов составляло не более 1%. В результате проведенного исследования установлены зависимости эффекта Томса от гидродинамического режима и концентрации добавки. Характер влияния интенсивности турбулентности на величину эффекта представлен на примере применения низкомолекулярной добавки, содержащей азотную группу. На рис. 2 приведены результаты исследования, при этом под исходным критерием Рейнольдса понимается его значение в отсутствие добавки.

Как следует из рис. 2, зависимость эффекта Томса от интенсивности турбулентности проходит через максимум. Такой характер зависимости несколько противоречит данным работы [5], в которой с увеличением турбулентности эффект Томса только растет. Для объяснения полученного результата было выдвинуто следующее предположение. В соответствии с современными представлениями о структуре турбулентного пограничного слоя течение в нем представляет собой процесс периодического роста и разрушения вязкого подслоя, при этом установлена строгая зависимость периода обновления подслоя от числа Рейнольдса [6, 7]. В условиях течения с адсорбцией ПАВ уместно предположить, что вместе с разрушением вязкого подслоя разрушается и часть адсорбционного слоя ПАВ. Таким



Рис. 2. Влияние интенсивности турбулентности на величину эффекта увеличения расхода в присутствии азотсодержащего ПАВ при его концентрациях, мг/л: 1 — 6; 2 — 4; 3 — 2

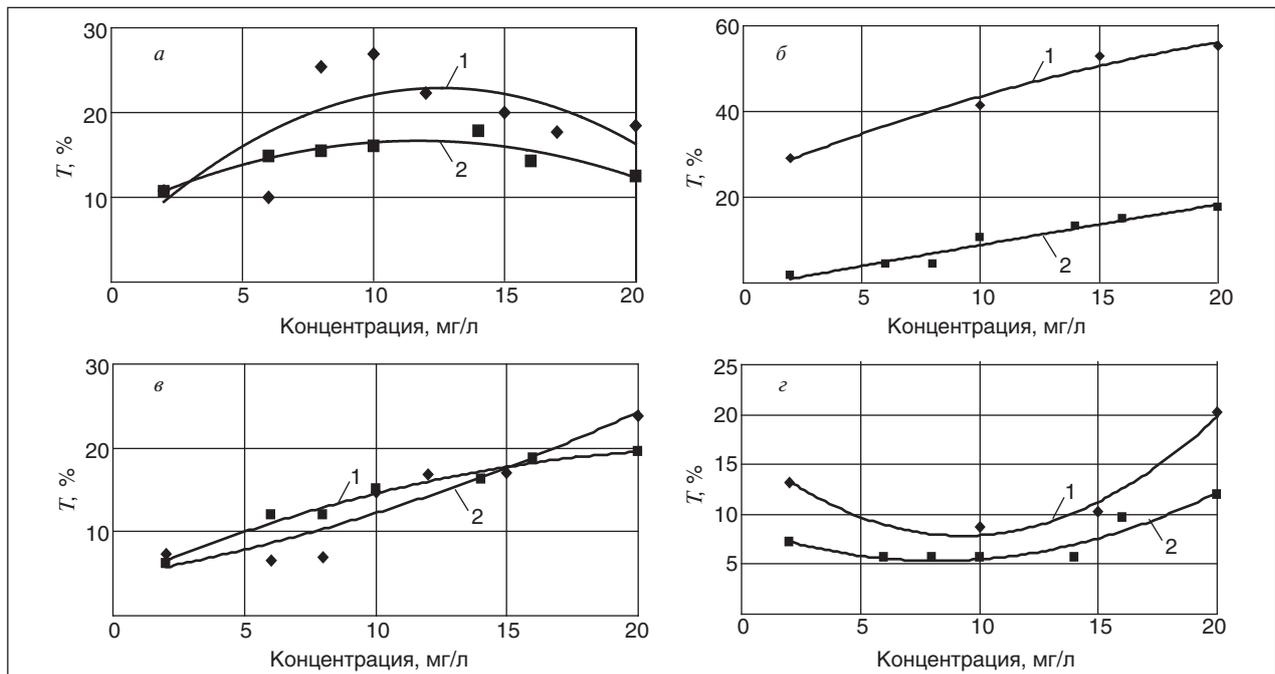


Рис. 3. Влияние концентрации высокомолекулярного полимера (а), среднемолекулярного ПАВ с фосфоной группой (б), низкомолекулярного ПАВ с азотной (в) и фосфоной (з) группой на величину эффекта Томса в потоках воды (1) и эмульсии (2) типа «масло в воде» при значении исходного критерия Рейнольдса $Re = 22205$

образом, в турбулентном режиме в пограничном слое конкурируют два процесса: образования и разрушения адсорбционного слоя. В режиме интенсивной турбулентности второй процесс становится существенным, в результате этого концентрация адсорбированного ПАВ снижается и эффект Томса падает, что и наблюдается в эксперименте.

Концентрация добавки оказывает значительное влияние на величину эффекта Томса. Исследования показали, что в большинстве случаев величина эффекта с увеличением концентрации ПАВ проходит через максимум и при больших концентрациях наблюдается отрицательный эффект. Такой характер зависимости может быть объяснен увеличением вязкости среды в пограничном слое за счет мицеллообразования ПАВ.

В общем случае эффект Томса в сплошной фазе можно представить функцией критерия Рейнольдса Re и концентрации добавки, т. е.

$$T_1 = A f_1(Re) f_2(c),$$

где A — постоянная.

На втором этапе проведены исследования эффекта Томса в потоках прямой эмульсии (масло в воде) при использовании рассмотренных выше водорастворимых добавок. Следует

отметить, что все добавки, кроме ПАВ с азотной группой, являются маслонерастворимыми.

Для приготовления эмульсии использовалось моторное масло М10Г8 с кинематической вязкостью $8 \text{ мм}^2/\text{с}$ (при 100°C) и плотностью $910 \text{ кг}/\text{м}^3$. В качестве эмульгатора использовался синтанол ДС-10. Стабильность эмульсии сохранялась в течении суток.

Исследования проводились с потоком эмульсии с различным содержанием масла. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты исследования прямой эмульсии с содержанием масла в воде 5%. На рисунке отражено влияние концентрации ПАВ на величину эффекта Томса в потоках воды и прямой эмульсии при фиксированных исходных критериях Рейнольдса.

Эксперимент показал, что и в случае эмульсий гидродинамический режим и концентрация добавки оказывают значительное влияние на снижение гидравлического сопротивления. Зависимость эффекта Томса от критерия Рейнольдса проходит, как и в первом случае, через максимум. Это можно объяснить тем, что с ростом турбулентности растут сопротивление дисперсной фазы и вторая составляющая эффекта, однако при очень высокой турбулентности адсорбция ПАВ на поверхности затруднена.

На основании полученных результатов можно сделать следующие качественные выводы:

1. Эффект Томса в потоках прямой эмульсии при использовании водорастворимых и нерастворимых добавок ниже, чем в воде при одинаковых условиях. Это может быть объяснено тем, что вводимые добавки перераспределяются между двумя межфазными поверхностями: вода — твердая стенка и вода — масло с коэффициентом распределения $K_S = C_T/C_M$, в результате чего концентрация добавки на поверхности с твердой стенкой C_T снижается. С другой стороны, водорастворимые добавки с концентрацией на поверхности капель масла со стороны воды C_M не оказывают положительного влияния на снижение сопротивления дисперсной фазы. Снижение эффекта Томса для разных добавок оказалось различным, что можно объяснить отличием их коэффициентов распределения K_S .

2. Наибольшую разницу эффектов Томса в потоках эмульсии и воды (около 30%) показало органическое вещество с фосфоновой группой, а наименьшую (1–5%) — низкомолекулярные ПАВ с фосфорной и азотной группами. При этом эффект от ПАВ с азотной группой в эмульсии несколько превышает эффект в воде, что может быть связано с частичным его растворением в масле. Высокомолекулярные полимеры в эмульсиях дают меньший эффект в сравнении с водой на 5–7%, но характер их действия в обоих

потоках аналогичен, что, скорее всего, связано с увеличением вязкости раствора при больших концентрациях полимера.

3. Таким образом, в потоках эмульсии типа «масло в воде» водорастворимые добавки действуют в основном на поверхности воды с твердой стенкой. Наличие второй фазы в общем случае снижает эффект Томса.

4. Эффект Томса в эмульсиях и однофазных потоках зависит как от типа добавки, так и его концентрации. Характер зависимости эффекта от концентрации добавки в обоих потоках совпадает, при этом с увеличением концентрации добавки эффект растет или проходит через максимум. Практически во всех случаях эффект Томса в воде (первая его составляющая) превышает эффект в эмульсиях (вторая его составляющая). В потоках эмульсии эффект составляет 15–20%.

5. Эффект Томса в эмульсиях зависит от гидродинамического режима, при этом величина эффекта с ростом критерия Рейнольдса проходит через максимум. Отмечена также величина эффекта от доли дисперсной фазы φ . В общем случае вторая составляющая эффекта Томса является функцией типа добавки, ее концентрации, доли дисперсной фазы и гидродинамического режима, т. е. $T_2 = Af_1(\text{Re})f_2(c)f_3(\varphi)$.

Литература

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1989. — 464 с.
2. Альтшуль А. Д., Киселев П. Г. Гидравлика и аэродинамика. — М.: Стройиздат, 1975. — 327 с.
3. Мастобаев Б. Н., Шаммазов А. М., Мовсумзаде Э. М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. — М.: Химия, 2002. — 296 с.
4. Шарифуллин В. Н., Гыйлманов Г. Г., Шарифуллин А. В. Применение полимерных добавок и поверхностно-активных веществ для снижения гидравлического сопротивления в циркуляционных системах // Химическая технология. — 2005. — №7. — С. 34–37.
5. Повх И. Л. Экспериментальное исследование влияния полиакриламида на сопротивление диффузоров // Инж. физ. журн. — 1986. — Т. 51. — №3. — С. 357–361.
6. Никулин В. А. Модель пристеночной турбулентности в слабых растворах полимеров // Труды Донецкого университета. — 1978. — С. 34–46.
7. Рабинович Е. З. Гидравлика. — М.: Недра, 1980. — 278 с.

R. R. Khusnullin, A. V. Sharifullin, V. N. Sharifullin

Decrease of Hydraulic Resistance in Oil in Water Emulsion Streams

A comparative analysis of Toms effect (hydraulic resistance decrease) in water streams and in water in oil emulsion was undertaken. It was determined, that an effect in oil in water emulsion streams when using water-soluble and oil-insoluble additives is less than an effect in water at the same conditions. The explanation of this fact is that additives redistribute between two interfaces. The research has also shown, that an effect in emulsions and one-phase streams depends both on type of the additive and on its concentration. The type of the correlation of effect with the additive concentration in both streams is the same: when additive concentration increases, an effect increases or reaches its peak. Additives, which provide Toms effect up to 33%, were selected.

Key words: hydraulic resistance decrease, oil in water emulsion (two-phase system), reagents.

Уравнение сферического притока нефти к скважине, вскрывающей массивную залежь анизотропного пласта

И. В. Кулешков, В. С. Колбиков, О. Н. Данильченко
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «НК «Роснефть»»

Выведены уравнениями установившегося сферического притока нефти к реальной скважине, вскрывающей монолитный пласт с высоким этажом нефтеносности. Даны понятия истинной продуктивности пласта и продуктивности скважины.

Ключевые слова: сферический приток нефти, продуктивность скважины, продуктивность пласта.

В основе вывода уравнения сферического притока нефти к скважине лежит закон Дарси, как аналога вывода уравнения плоскорадиального притока Дюпюи:

закон Дарси

$$q = -\frac{k}{\mu} F \frac{\Delta P}{L}, \quad (1)$$

плоскорадиальный приток (Дюпюи) при

$$F = 2\pi R h$$

$$q = -2\pi \frac{kh}{\mu} \frac{\Delta P}{\ln \frac{R_k}{r_c} + S_{kin}}, \text{ см}^3/\text{с}. \quad (2)$$

Сферический приток нефти к добывающей скважине, вскрывающей залежь, представленную монолитным продуктивным пластом с высоким этажом нефтеносности.

Задача полусферического притока флюида к «скважине», вскрывающей кровлю продуктивного пласта, была теоретически решена в 2005 г. группой авторов РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Детальное описание вывода уравнения представлено в монографии [1].

Авторы монографии [1] в соответствии с законом Дарси приводят уравнения притока в сферической системе координат:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dp}{dr} \right) = 0, \quad \omega_r = \frac{k}{\mu} \frac{dp}{dr}. \quad (3)$$

После интегрирования приведенных равенств получены формула распределения давления в рассматриваемом случае

$$p = p_c - r_c (p_k - p_c) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_k} \right) \quad (4)$$

и уравнение полусферического притока флюида к «скважине»:

$$q = 2\pi r^2 \omega_r = -2\pi r^2 \frac{k}{\mu} \frac{dp}{dr} = 2\pi \frac{k}{\mu} r_c (p_k - p_c). \quad (5)$$

Продолжим эти исследования для случая сферического притока флюида к реальной скважине, вскрывающей перфорацией монолитный пласт с высоким этажом нефтеносности.

При вскрытии и дренировании монолитного продуктивного пласта скважиной с интервалом перфорации, существенно меньше этажа нефтеносности залежи, формируются две области фильтрации:

1-я область — сферическая фильтрация нефти между сферическими контурами: внешним — с радиусом сферы R_k , и внутренним — с радиусом сферы призабойной зоны $R_{пз}$,

2-я область — плоскорадиальная фильтрация нефти между сферическим контуром призабойной зоны $R_{пз}$ и интервалом перфорации скважины длиной $h_{эф}$ с радиусом r_c . В первом приближении принимаем

$$R_{пз} = h_{эф}/2.$$

Схематический разрез формирования фильтрационных токов в пласте 1-й и 2-й областей приведен на рисунке.

Интерпретируя уравнение (5) для случая моделирования более близкого подобия к реальному вскрытию монолитного пласта скважиной, получим уравнения сферического притока флюида **в границах 1-й области:**

пластовые условия:

$$q = 4\pi \frac{k\varepsilon}{\mu} R_{пз} (P_k - P_{пз}), \quad (6)$$

поверхностные условия:

$$q = 4\pi \frac{k\varepsilon \gamma_H}{\mu \omega} R_{пз} (P_k - P_{пз}), \quad (7)$$

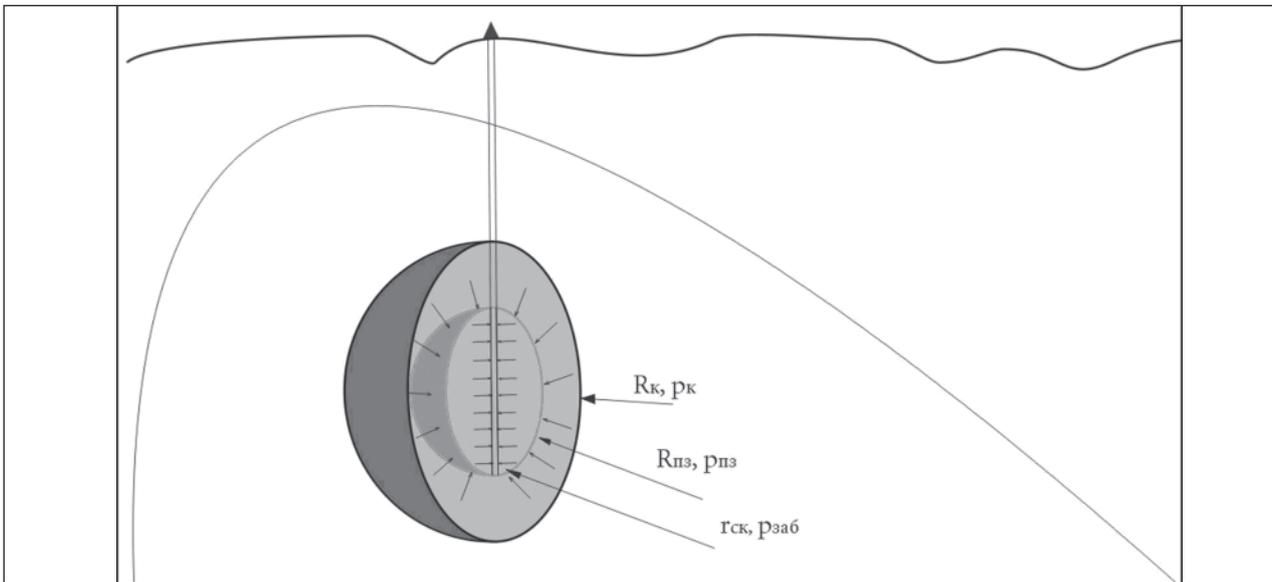


Схема модели вскрытия скважиной массивной залежи нефти с формированием области сферического притока от внешнего контура питания и плоскорадиального притока в призабойной области скважины

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{k_v}{k_g}},$$

где q — дебит скважины по нефти; k — горизонтальная проницаемость коллекторов области дренирования в границах 1-й области ($R_k \dots R_{пз}$); ε — коэффициент анизотропии проницаемости коллекторов; μ — динамическая вязкость пластовой нефти; γ_n — плотность нефти в поверхностных условиях; ω — объемный коэффициент пластовой нефти при данном значении текущего пластового давления; $R_{пз}$ — приведенный радиус сферической области 2-й области; P_k — пластовое давление на внешнем контуре питания 1-й области; $P_{пз}$ — пластовое давление на сферическом контуре призабойной зоны 2-й области.

Уравнения (6) и (7) являются базовыми — основными уравнениями установившегося сферического притока нефти к реальной скважине, вскрывающей монолитный пласт с высоким этажом нефтеносности.

В данном случае отношение $q/(P_k - P_{пз})$ является истинной продуктивностью природных коллекторов 1-й области фильтрации.

2-я область фильтрации — призабойная зона.

В этой области формируется плоскорадиальный приток флюида в соответствии с известным уравнением Дюпюи (2). Но при этом дебит скважины определяется законом сферической фильтрации 1-й области, то есть уравнениями (6) и (7). Иными словами — сколько нефти при-

текает из 1-й области во 2-ю область, столько поступает ее и в скважину.

Тогда можно записать равенство: пластовые условия:

$$2\pi \frac{kh_{эф}}{\mu_n} \frac{(P_{пз} - P_c)}{\ln \frac{R_{пз}}{r_c} + Skin} = 4\pi \frac{k\varepsilon}{\mu} R_{пз} (P_k - P_{пз}). \quad (8)$$

Равенство (8) позволяет определить количественное значение фильтрационного сопротивления коллекторов **призабойной зоны данной скважины:**

$$\left(\ln \frac{R_{пз}}{r_c} + Skin \right) = 0,5 \frac{h_{эф}}{\varepsilon R_{пз}} \frac{(P_{пз} - P_c)}{(P_k - P_{пз})} \quad (9)$$

Используя равенство (9), оценивают или радиус гидродинамически совершенной скважины, или Skin-фактор.

Достоверность равенств (8) и (9) зависит от степени точности оценки природных параметров, входящих в эти равенства.

Таковыми параметрами являются:

$h_{эф}$ — эффективная нефтенасыщенная толщина пласта, вскрытая интервалом перфорации. Метод оценки — по данным интерпретации геофизических исследований скважины на этапе ее бурения и вскрытия продуктивного пласта;

$P_{пз}$ — текущее давление на контуре сферы призабойной области — оценивается путем интерпретации кривой $P(t)$, снятой при ГДИС методом неустановившегося режима фильтрации. Порядок исследований и интерпретация их по-

казателей описаны в Руководящем документе [2] и во многих других Методических руководствах отрасли;

P_c — давление на забое (середине интервала перфорации) скважины при режимной ее эксплуатации — замерной показатель глубинного манометра;

ε — коэффициент анизотропии коллекторов — определяется путем использования показателей лабораторных исследований кернового материала;

$R_{пз}$ — текущий радиус сферы призабойной зоны — принимается условно равным $h_{эф}/2$ или путем использования показателей интерпретации $P(t)$;

P_k — текущее пластовое давление на контуре внешней сферы питания — области дренирования — оценивается путем интерпретации кривой $P(t)$, снятой при ГДИС методом неустановившегося режима фильтрации.

Отношение $q/(P_k - P_c)$ является продуктивностью данной скважины, учитывающей степень ухудшения (или улучшения) фильтрационных свойств коллекторов призабойной зоны.

Таким образом, в реальных условиях дренирования массивного пласта с большим этажом нефтеносности существуют **два коэффициента продуктивности:**

– **истинная продуктивность пласта** области дренирования данной скважиной, ограниченной внешней сферой определенного радиуса и сферой призабойной зоны скважины. **Истинная продуктивность пласта является природной фильтрационной характеристикой коллекторов**, остающейся, практически, неизменной в течение всего периода эксплуатации данной скважины;

– **продуктивность скважины** — динамичная фильтрационная характеристика коллекторов призабойной зоны скважины, зависящая от характера и степени искусственного воздействия на ее коллекторы в процессе вскрытия бурением или при ее эксплуатации (СКО, ГРП и др.). Как известно, количественным показателем степени нарушения фильтрационной характеристики коллекторов призабойной зоны является Skin-фактор.

Литература

1. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Каневская Р. Д. и др. Подземная гидромеханика. Современные нефтегазовые технологии. — РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. — 495 с.
2. Методические указания по комплексированию и этапности выполнения геофизических, гидродинамических и геохимических исследований нефтяных и нефтегазовых месторождений. РД 153-39.0-109-01.

I. V. Kuleshkov, V. S. Kolbikov, O. N. Danilchenko

The Equation of Spherical Oil Inflow to a Well, Which Uncovers Massive Reservoir of Anisotropic Formation

The equations of a stabilized oil flow to a real well, which uncovers a monolithic bed with a high oil-saturated layer were established. Concepts of the real formation productivity and well productivity are presented.

Key words: spherical oil inflow, well productivity, formation productivity.

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.

Обезвреживание смазочно-охлаждающих жидкостей от биологического поражения техническими средствами

О. А. Давыдова, О. В. Левакова, М. В. Бузаева,
В. В. Дубровина, Е. М. Булыжев, Е. С. Климов
Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

Рассмотрено бактериологическое поражение отработанной смазочно-охлаждающей жидкости и ее обеззараживание с применением технических бактерицидных средств. В ряду технических бактерицидных средств Софекс, Катон, Биоцид С, Ливадия наибольшую активность проявляет Софекс.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, техническое средство, бактерицид, микробное число, биологическое поражение.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) для обработки металлов представляют собой сложные многокомпонентные системы органических и неорганических веществ в воде, органических средах и их смесях. СОЖ должны не только обладать хорошими функциональными свойствами, но и отвечать таким эксплуатационным требованиям, как нетоксичность, стабильность, бактерицидность, антикоррозийность. В промышленных масштабах производятся масляные СОЖ, эмульсолы, полусинтетические и синтетические СОЖ. Следует отметить, что недостатком всех применяемых добавок к СОЖ является ограниченная растворимость в воде, адаптация практически всех видов организмов к ним, выделение при их распаде токсичных газообразных продуктов [1].

Способность микроорганизмов изменять углеводородный состав нефтей используется в технологиях для увеличения нефтеотдачи из нефтей с повышенной вязкостью [2].

В то же время защита СОЖ от микробиологического поражения является чрезвычайно острой проблемой. Бактерии разрушают поверхностно-активные вещества, СОЖ расслаивается и становится непригодной для дальнейшего использования. При этом поражаются все виды СОЖ, но особенно водомасляные эмульсии. Степень поражения зависит от химического состава и физико-химических свойств СОЖ [3].

СОЖ содержат целый комплекс органических веществ, которые служат питательной средой для микрофлоры. Например, 1 г почвы содержит 2–3 млрд микроорганизмов, а в 1 мл свежеприготовленной СОЖ количество бактериальных клеток составляет 10–100 тыс. [4]. В силу особенностей состава питательной среды водомасляные эмульсии и полусинтетические СОЖ преимущественно поражаются бактериальной

микрофлорой, а синтетические СОЖ – плесневыми и дрожжевыми грибами.

По ГОСТ 9.085–78 допустимой нормой содержания бактерий в водомасляных эмульсиях является 10^5 клеток в 1 мл раствора. Эмульсии поражаются примерно двенадцатью видами бактерий. Аэробные бактерии удваиваются в течение 20–30 мин, анаэробные — в течение 4 ч. Если не принять специальных мер, содержание бактерий быстро возрастает до 10^8 – 10^{10} клеток/мин [5].

Для подавления микроорганизмов в СОЖ предложено довольно много методов — физических (ультрафиолетовое, электромагнитное и ионное облучение, термопастеризация, ультразвуковая обработка, озонирование), химических (биоцидная обработка), механических (принудительная циркуляция, фильтрование, центрифугирование, удаление инородного масла и пены).

Целью настоящей работы явилось изучение действия бактерицидных технических средств на биопоражение смазочно-охлаждающих жидкостей.

В качестве объекта исследования использовалась отработанная СОЖ марки «АРС-21» предприятия ЗАО «Кардан» (г. Сызрань). Свежеприготовленная СОЖ представляет собой 4–5%-ную водную эмульсию, содержащую минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, бактерицидную и другие присадки.

В качестве бактерицидных препаратов были взяты хлорсодержащие технические средства Ливадия (НПП «Экопрогресс», г. Ульяновск), Биоцид С, а также средства, не содержащие хлор, — Софекс, Катон (ЗАО «Софекс»).

Определение степени микробиологического поражения СОЖ проводили с помощью индикатора 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого по интенсивности окраски [6].

При изучении воздействия различных бактерицидов на число микроорганизмов в СОЖ использовали вышеописанный метод, предварительно добавляя в 100 мл смазочно-охлаждающей жидкости 0,5; 1 и 2 мл соответствующего бактерицида. Микробное число (количество микробов в 1 мл СОЖ) определяли путем высева на мясопептонный агар (МПА) [5].

Идентификацию микроорганизмов проводили по совокупности таксонометрических признаков по методикам, приведенным в работе [3]. Культивирование микробов осуществляли посевом их на питательные среды с последующей инкубацией в оптимальных условиях — температуры, влажности, газового состава атмосферы [7].

При идентификации в СОЖ выявлены различные группы микроорганизмов: энтеробактерии, стафилококки, грибы рода Мисор (тип Zygomycetes), Aspergillus (тип Ascomycota), дрожжеподобные грибы Candida (тип Ascomycota) [8]. Выделенные грибы определяли по культуральным свойствам: цвету колонии, консистенции, форме колонии, морфологическим свойствам. Высевали на среды Сабуро и Чапека при $T = 24^{\circ}\text{C}$.

При добавлении в свежеприготовленную СОЖ питательной среды (МПА) прослеживается связь между ростом численности микроорганизмов и увеличением pH среды. Таким образом, деятельность микроорганизмов уменьшает кислотное число среды СОЖ и повышает степень микробиологического поражения (рис. 1).

В исходной СОЖ кислотность среды $\text{pH} = 3,1$. В первые 5 сут наблюдается незначительное биопоражение СОЖ при $\text{pH} = 3,2$, через 10 сут процесс биопоражения активизируется, $\text{pH} = 3,4$. Резкое возрастание биопоражения СОЖ наблюдается при $\text{pH} = 4,4$ после 75 сут. Соответственно балл микробиологического поражения увеличивается от 0 до IV.

С учетом степени разведения свежеприготовленной СОЖ в этих же условиях определено общее микробное число (N — количество микробов в 1 мл СОЖ). В табл. 1 приведено количество выросших колоний (n) при различной кратности разведения раствора СОЖ.

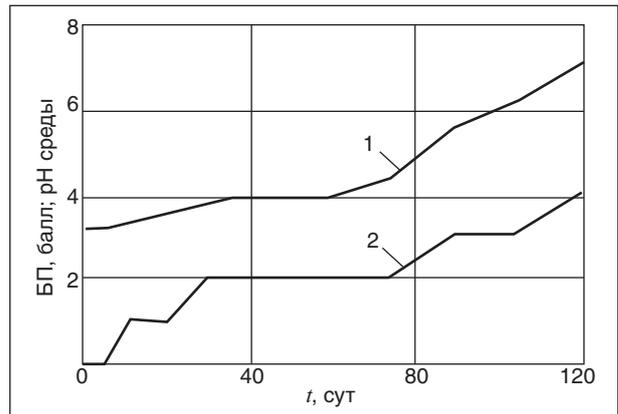


Рис. 1. Микробиологическое поражение СОЖ: 1 — pH среды; 2 — балл микробиологического поражения

Расчет общего микробного числа дает величину $N = 994440$.

Для оценки бактерицидного действия на микробиологическое поражение в отработанную СОЖ добавляли ряд технических средств в различных объемных концентрациях: $V = 0,5; 1,0; 2,0$ мл на 100 мл СОЖ. Результаты определения общего микробного числа при воздействии бактерицидов (N_b) приведены в табл. 2.

Из экспериментальных данных следует, что наибольшую эффективность по обеззараживающему воздействию на численность микроорганизмов в СОЖ проявляет бактерицид Софекс.

Применение бактерицидов снижает общее микробное число ($N = 994440$) при объеме бактерицида 0,5 мл за 1 сут в сотни раз: Софекс — 1136, Катон — 545, Биоцид С — 391, Ливадия — 55 раз.

Объем добавленного бактерицида также существенно влияет на общее микробное число. При $V = 1$ мл эффективность бактерицида Софекс в первые сутки возрастает в 9,5 раз по сравнению с объемом 0,5 мл. Биоцид С и Катон показали практически одинаковые результаты на изменение микробного числа в СОЖ. В тех же условиях их эффективность увеличивается в 4,5–5 раз, а технического средства Ливадия в 1,5 раза.

Табл. 1. Количество колоний микроорганизмов в СОЖ

Ингредиенты	Разведение СОЖ					
	1:10	1:100	1:1000	1:10000	1:100000	1:1000000
СОЖ, мл	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
МПА, мл	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
n	1296	297	224	70	10	4

Табл. 2. Общее микробное число при воздействии бактерицидов на отработанную СОЖ

Биоцид, N _б	Время, сут	Объем биоцида (V, мл)		
		0,5	1,0	2,0
Софекс	1	875	92	0
	2	3017	989	0
	4	5392	1794	1
Катон	1	1823	407	0
	2	6500	3632	45
	4	18765	8331	186
Биоцид С	1	2540	519	0
	2	5014	2120	5
	4	10857	4707	55
Ливадия	1	17933	10645	6049
	2	30967	24287	10211
	4	40672	35093	18101

При V = 2 мл происходит практически полное обеззараживание СОЖ от микробов бактерицидами Софекс, Катон и Биоцид С. В случае технического средства Ливадия эффективность обеззараживания увеличивается в 3 раза по сравнению с объемом 0,5 мл.

Динамика этих процессов при V = 1 мл представлена на рис. 2.

Исходя из полученных результатов эффективность воздействия бактерицидов на микроорганизмы можно расположить в следующий ряд:

Софекс > Катон > Биоцид С > Ливадия

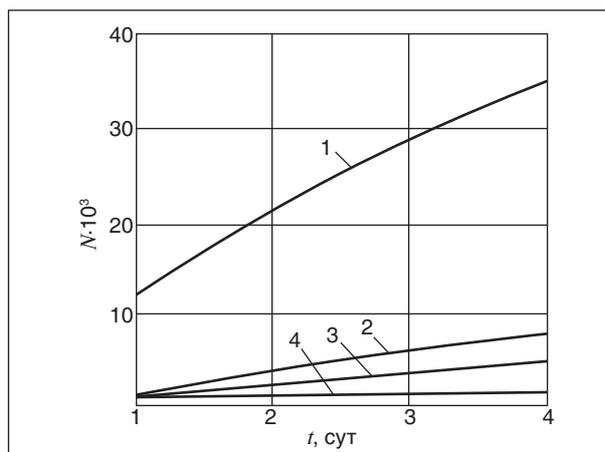


Рис. 2. Общее микробное число в СОЖ при воздействии бактерицидов (V = 1 мл): 1 – Ливадия; 2 – Катон; 3 – Биоцид С; 4 – Софекс

Выводы

1. Технические бактерицидные средства Софекс, Катон, Биоцид С, Ливадия обладают высокой антимикробной активностью по отношению к отработанной смазочно-охлаждающей жидкости. Наиболее высокую активность проявляет бактерицид Софекс.

2. Представленные бактерициды можно рекомендовать для химического обеззараживания СОЖ в сочетании с другими методами защиты от биологического поражения.

Литература

1. Булыжев Е. М., Худобин Л. В. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. — М.: Машиностроение, 2004. — 352 с.
2. Петрова Л. М. Формирование состава остаточных нефтей. — Казань: Академия наук РТ, 2008. — 203 с.
3. Качан В. И., Алпатьева Т. А., Григорьева Г. П. Бактериальное разрушение СОЖ и методы его предотвращения // Микробиологический журнал. — 1981. — Т. 41. — С. 54–59.
4. Качан В. И. Микробиологические аспекты продления срока службы СОЖ. — М.: Машиностроение, 1978. — 323 с.
5. Руководство к практическим занятиям по медицине, микробиологии, вирусологии и иммунологии. — М.: Медицина, 2002. — 352 с.
6. Солонин В. Н. Исследования биологического поражения СОЖ прокатного производства металлургических предприятий. — Киев.: Наукова Думка, 1978. — 287 с.
7. Павлович С. А. Медицинская микробиология. — Минск: Вышэйшая школа, 2000. — 133 с.
8. Саттон Д., Фотергилл А., Ринальди М. Определитель патогенных и условно патогенных грибов: Пер. с англ. — М.: Мир, 2001. — 486 с.

O.A. Davydova, O.V. Levakova, M.V. Buzaeva, V.V. Dubrovina, E.M. Bulyzov, E.S. Klimov
Neutralization of the Cutting Fluids from the Biological Defeat by Technical Equipment

The bacteriological defeat of the worked out cutting fluid and its disinfection with the application of technical bactericidal equipment were examined. In a number of technical bactericidal agents, like Sofeks, Catone, Biocide C, Livadiya, Sofeks manifests the greatest activity.

Key words: the cutting fluid, technical equipment, bactericide, the microbial number, biological defeat.

Оценка продолжительности эффекта от применения потокоотклоняющих технологий

Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс, Н. А. Аббакумова, Г. В. Романов, С. В. Крупин
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казанский государственный технологический университет

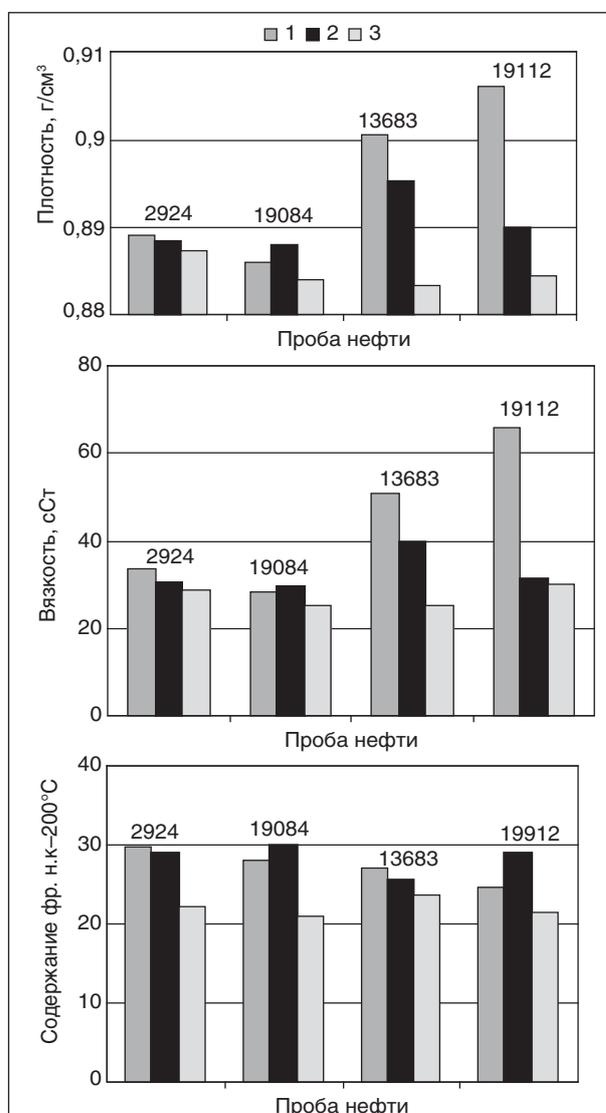
На основе анализа показателей состава и свойств нефтей после обработки нагнетательных скважин высокомодульным жидким стеклом установлено, что эффект от применения технологии на основе жидкого стекла сохраняется не менее трех лет после ее применения. Полученные результаты показывают возможность использования такого подхода для оценки продолжительности действия потокоотклоняющих технологий при последующей разработке заводнением.

Ключевые слова: заводнение, потокоотклоняющие технологии, жидкое стекло, Ромашкинское месторождение.

Заводнение неоднородных нефтяных пластов сопровождается ранней и быстро прогрессирующей обводненностью продукции добывающих скважин. При этом на поздней стадии разработки месторождений наблюдается образование обширных промытых зон, характеризующихся относительно высокой проницаемостью, по которым фильтруется основная масса закачиваемой воды, не оказывая существенного влияния на выработку слабопроницаемых пропластков. В связи с высокой обводненностью продуктивных пластов около 80% применяемых в нашей стране физико-химических технологий добычи нефти относятся к потокоотклоняющим технологиям.

В потокоотклоняющих технологиях основными неорганическими гелеобразователями, применяемыми в нефтяной промышленности, являются жидкое стекло и соли алюминия. Показана возможность использования состава и свойств нефтей для прогнозирования успешности применения и направлений действия потокоотклоняющих технологий [1, 2]. Целью работы является оценка продолжительности эффекта от применения потокоотклоняющей технологии [3] при последующей разработке заводнением. Технология основана на закачке в пласт водного раствора высокомодульного жидкого стекла (5%-ного), образующего гель при взаимодействии с минерализованной пластовой водой.

Объектами исследования являются нефти с участка Карамалинской площади Ромашкинского месторождения горизонта Д₁, состоящего из нагнетательной скважины и четырех реагирующих скважин. Перед реализацией работ с применением потокоотклоняющей технологии отобраны пробы нефти (пробы нефтей 1) (рисунок) и для каждой из них определены плотность,



Физико-химические свойства нефтей и содержание в них фракции н.к.-200°C

Содержание фракций парафиновых углеводородов

Проба нефти	Номер скважины	Содержание, % мас.					
		$n(C_{12}-C_{20})$	$n(C_{21}-C_{33})$	$\Sigma n-П$	$i(C_{14}-C_{18})$	$i(C_{19}-C_{20})$	$\Sigma i-П$
1	2924	42,8	33,8	76,6	14,1	9,3	23,4
	19084	35,6	37,7	73,3	14,3	12,5	26,8
	13683	40,5	33,4	73,9	15,6	10,5	26,1
	19112	41,4	32,1	73,5	15,5	11,0	26,5
2	2924	56,2	24,2	80,4	12,1	7,5	19,6
	19084	56,8	23,9	80,7	12,3	7,0	19,3
	13683	57,1	23,7	80,8	12,2	7,0	19,2
	19112	56,8	23,8	80,6	12,3	7,1	19,4
3	2924	51,7	26,0	77,7	14,0	8,3	22,3
	19084	49,4	27,6	77,0	14,5	8,5	23,0
	13683	51,1	28,0	79,1	13,2	7,7	20,9
	19112	50,5	27,3	77,8	14,0	8,2	22,2

вязкость, содержание легкокипящих углеводородов н.к.–200°С [4]. После обработки промытых зон пласта технологическим раствором через шесть месяцев заводнения вновь отобраны и проанализированы пробы нефтей из этих же скважин (пробы нефтей 2). Следующий отбор и анализ проб нефтей произведен через три года заводнения (пробы нефтей 3).

Пробы нефтей 1. Значения плотности и вязкости нефтей до применения технологии близки попарно. Нефти скв. 2924 и скв. 19084 имеют низкие значения, а скв. 13683 и скв. 19112 — более высокие (см. рисунок). Соответственно в первой паре нефтей содержание легкокипящей фракции н.к.–200°С выше, чем во второй. Это связано с большей степенью влияния на нефть заводнения, при котором происходит внутрипластовое разгазирование нефти, избирательное взаимодействие отдельных компонентов с поверхностью коллектора, растворение части компонентов в закачиваемой воде, возможно также бактериальное разложение и окисление нефти.

Пробы нефтей 2. После обработки плотность и вязкость нефтей снизились за исключением нефти скв. 19084 (см. рисунок). Однако в ней увеличилось содержание легкокипящей фракции н.к.–200°С. Кроме этого, в течение трех лет последующего заводнения она характеризовалась пониженными значениями плотности и вязкости. Улучшение состава нефти связано с вовлечением в разработку слабо измененной нефти из недраенируемых частей пласта, что подтверждается дополнительной добычей нефти.

Пробы нефтей 3. В течение последующих трех лет разработки заводнением значения плотности и вязкости нефтей продолжали снижаться, однако содержание фракции н.к.–200°С в нефтях уменьшалось (см. рисунок).

Состав реликтовых алканов

При изучении нефтей на ранней стадии разработки большое распространение получили исследования по выявлению генетического типа нефтей. Одним из главных направлений исследований было изучение состава так называемых реликтовых углеводородов. К их числу относят в первую очередь насыщенные углеводороды или алканы относительно высокой молекулярной массы, содержащиеся во фракции нефти 200–430°С. Ал. А. Петровым предложено [4] использовать особенности концентрационного распределения алкановых углеводородов для химической типизации нефтей. Анализируемые в этом интервале температур неразветвленные алканы имеют в своем составе от 12 до 36 атомов углерода, а изопренаны от 14 до 20 атомов углерода. Расчет содержания *n*-алканов и изопренанов осуществляется методом внутренней нормализации.

Пробы нефтей 1. Химический тип нефти А¹, для которого характерно преобладание *n*-алканов над изопренанами, в процессе разработки сохраняется (таблица).

Пробы нефтей 2. После обработки в нефтях из вновь задействованных частей пласта суммарное содержание *n*-алканов увеличивается, а изопренанов — снижается (таблица). Алкановые углеводороды неразветвленного и изопреноидного строения можно подразделить в соответствии с их молекулярной массой на легкие и тяжелые неразветвленного и изопреноидного строения: $n(C_{12}-C_{20})$, $n(C_{21}-C_{36})$, $i(C_{14}-C_{18})$ и $i(C_{19}-C_{20})$. Увеличение содержания *n*-алканов после обработки связано с увеличением в них доли легких гомологов. Снижение суммарного содержания изопренанов обу-

словлено снижением содержания и легких и тяжелых гомологов.

Пробы нефтей 3. При последующем заводнении в течение трех лет наблюдается снижение суммарного содержания *n*-алканов и увеличение содержания изопренанов (см. таблицу). Тяжелые изопренаны по молекулярной массе соответствуют легким *n*-алканом, поэтому при последующем заводнении они одновременно извлекаются из пласта. Однако изменения углеводородного состава нефтей не достигают размеров, как при предшествовавшем заводнении.

Таким образом, на основе анализа показателей состава и свойств нефтей после обработки нагнетательных скважин высокомолекулярным жидким стеклом установлено, что эффект от применения технологии на основе жидкого стекла сохраняется в течение длительного периода (на данном участке не менее трех лет) после ее применения. Полученные результаты показывают возможность использования такого подхода для оценки продолжительности действия потокоотклоняющих технологий при последующей разработке заводнением.

Литература

1. Патент РФ № 2223394. Способ оценки эффективности осадкогелеобразующих технологий добычи нефти.
2. Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р. и др. Механизм действия потокоотклоняющих технологий // Нефтяное хозяйство. — 2007. — №12. — С. 12–15.
3. Патент РФ № 2154159. Способ разработки нефтяного месторождения (варианты).
4. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова и др. — Л.: Недра, 1984. — 423 с.

L. M. Petrova, T. R. Foss, N. A. Abbakumova, G. V. Romanov and S. V. Krupin
Assessment of the Duration of Diverter Technologies Application Effect

On the basis of analysis of the composition and properties of crude oils after injection wells treatment with high-modulus soluble silicate it was determined, that an effect of the soluble silicate technology application remains at least three years after its application. The obtained results show the possibility of application such approach for assessment of the duration of diverter technologies effect at the following water flood development.

Key words: *water flood, diverter technologies, soluble silicate, Romashkinskoe oil field.*

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: технологический и экологический аспекты

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.

Оптимизация термоциклического воздействия при обработке призабойной зоны скважин на месторождениях Татарстана

Р. Ш. Абсаямов

НГДУ «Альметьевнефть» ОАО «Татнефть», г. Альметьевск

В работе исследованы необратимые изменения горных пород, приводящие к увеличению проницаемости и, как следствие, к росту дебита добывающих и приемистости нагнетательных скважин. Разработаны новые методики и технологии для интенсификации термоциклических обработок скважин/

Ключевые слова: термоциклический нагрев, температурное поле, температурные колебания, глубина прогрева, проницаемость, дебит скважин, призабойная зона, термоизоляционная манжета, тепловые методы, тепловой поток, температурные напряжения, микротрещины в структуре горных пород, конвективный перенос

Тепловые методы на территории России, США, Венесуэлы, а также других стран мира применяются с начала промышленной разработки нефтяных месторождений. Для одних месторождений тепловой прогрев позволяет снизить вязкость нефти, для других — эффективно удалять асфальто-смолистые и парафиновые отложения. Лабораторные и промысловые эксперименты (А. О. Богопольский, 1971 г. и др.) показали перспективность эффективного использования и модифицирования технологий термоциклических методов ОПЗ скважин.

Теории и практике теплового и термоциклического воздействия на нефтяные коллекторы посвящены работы многих исследователей: А. А. Аббасова, И. Д. Амелина, Н. А. Авдонина, И. А. Багирова, А. А. Боксермана, М. А. Берштейна, А. Р. Гарушева, И. М. Джамалова, К. М. Джалилова, Ю. П. Желтова, В. И. Кудинова, А. А. Липаева, Г. М. Мельникова, Г. Е. Малофеева, Я. А. Мустаева, К. А. Оганова, М. А. Пудовкина, А. И. Сергеева, А. Н. Снарского, М. Л. Сургучева, Э. М. Симкина, Р. С. Хисамова, А. И. Чарного, В. А. Чугунова, Э. Б. Чекалюка, А. Б. Шеймана и других.

Термоциклическое воздействие на породы-коллекторы отличается от других схем тепловых обработок тем, что тепловой поток в скважине при прогреве не остается постоянным, а изменяется по периодическому закону. При такой обработке в призабойной зоне пласта на некотором интервале от стенки скважины возникают затухающие температурные колебания, воздействующие на коллектор и вызывающие в нем знакопеременные температурные напряжения. Под действием этих напряжений

появляются дополнительные микротрещины в структуре горных пород.

Эффективность периодической термической обработки уже определялась в ряде работ [1–4]. Но технологическая эффективность периодических тепловых обработок рассматривалась с точки зрения экономии энергоресурсов, а также оптимального использования «парка» нагревательных установок.

В этих работах не учитывались процессы, происходящие в горных породах, нет описания изменений порового пространства, цементной составляющей. Хотя необходимо отметить, что при определенных условиях эти изменения становятся необратимыми.

В настоящей работе исследованы именно необратимые изменения горных пород, приводящие к увеличению проницаемости и, как следствие, к росту дебита добывающих и приемистости нагнетательных скважин. Разработаны новые методики и технологии для интенсификации термоциклических обработок.

Лабораторные исследования, проведенные в предыдущих работах [5], показали изменение проницаемости горных пород коллекторов при термоциклических воздействиях. Нужно отметить, что в большинстве случаев проницаемость песчаников увеличивалась (повышение проницаемости по нефти песчаников отмечено во всех испытываемых образцах от 0,6 до 10,7%, а по воде — от 3,1 до 19,4%), а в алевролитах изменения были менее значительные (проницаемость по нефти возрастает от 1,1 до 8,2%, проницаемость по воде — от 0,36 до 19,5), в образцах известняка изменения проницаемости были наименее значимы (проницаемость по нефти возрастала

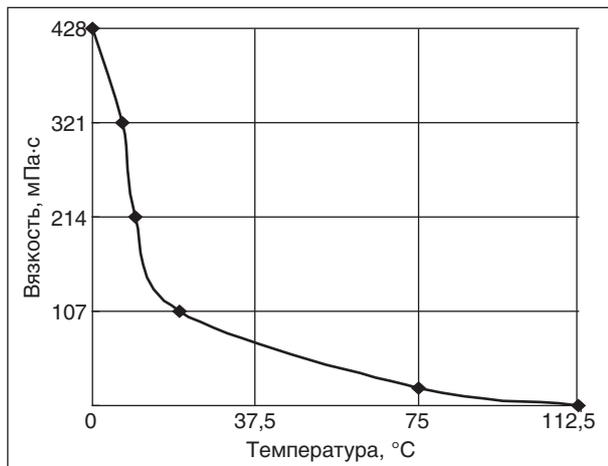


Рис. 1. Изменение вязкости нефти с ростом температуры

от 0,1 до 3,3%, по воде проницаемость увеличивалась от 0,6 до 15%, часть образцов не прореагировала).

Для применения термоциклического воздействия в промышленных условиях необходимо исследовать влияние ряда технических, технологических, геологических, литологических и других параметров на дебит скважин.

В работе [6] построена математическая модель термоциклического воздействия, которая позволяет прогнозировать изменения температурного поля пласта, и дебита скважины за счет снижения вязкости нефти и улучшения проницаемости пород.

Как известно, вязкость фильтрующейся жидкости и проницаемость пласта зависят от температуры. На рис. 1 показана температурная зависимость вязкости нефти, полученной из скважины №7080 Березовского месторождения НГДУ «Ямашнефть» ОАО «Татнефть».

Относительно проницаемости будем предполагать, что в слабопроницаемой зоне с повышением температуры проницаемость увеличивается и достигает первоначальной (до пуска скважины) при 50°C.

Дальнейшее изменение температуры до 200°C не вносит существенных изменений в проницаемость, а увеличение температуры за пределы 200°C приводит вновь к уменьшению проницаемости за счет коксования нефти. Таким образом, при моделировании термоциклического воздействия выбираем диапазон, при котором воздействие наиболее эффективно.

Для определения достоверности приведенных выше выводов были проведены опытно-промысловые исследования. Термоциклическому воздействию подвергался

нефтяной пласт с эффективной толщиной 9 метров, залегающий на глубине 1160 метров через скважину 7080 (блок №3, Березовское месторождение) НГДУ «Ямашнефть». Дебит этой скважины до начала воздействия составлял 1 м³/сут. Свойства добываемой продукции и продуктивного пласта: плотность — 917 кг/м³, обводненность — 40%.

Мощность нагревателя при прогреве составляла 2 кВт/м. Общая продолжительность термоциклического воздействия — 3 месяца.

За это время было проведено 5 циклов нагрева и охлаждения. Остановимся на рассмотрении 1 цикла. Его общая продолжительность — 21 день, в том числе цикл нагрева составил 9 дней, а охлаждения — 13.

На основе математической модели была разработана компьютерная программа «Битумы», позволяющая прогнозировать изменения, происходящие в скважине и около скважинном пространстве. Для расчета в программу заносятся фактические значения по скважине: диаметр скважины, коэффициент кинематической вязкости, коэффициент теплопроводности пород, скважиной продукции, дебит до прогрева, эффективная мощность пласта, коэффициент проницаемости пласта, температура коксования нефти и т. п., также учитываются параметры нагревателя: длина, радиус, мощность нагревателя, время нагрева.

На рис. 2 сплошной линией представлены результаты расчетов температуры в скважине, выполненные по разработанной математической модели, и данные замеров, изображенные треугольниками. Из рисунка видно, что совпадение теоретических и экспериментальных данных вполне удовлетворительное как в режиме разогрева, так и на этапе охлаждения с отбором жидкости.

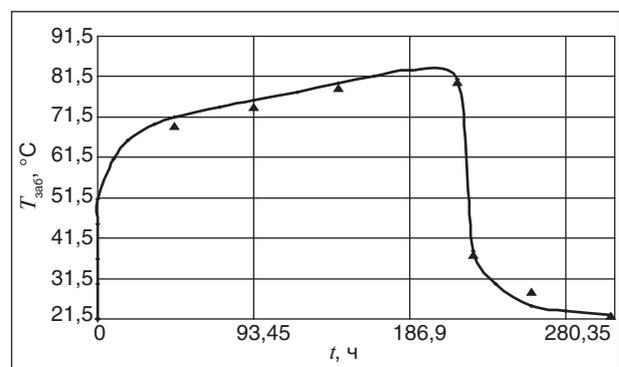


Рис. 2. Сравнение замеров температуры в скважине с результатами расчетов

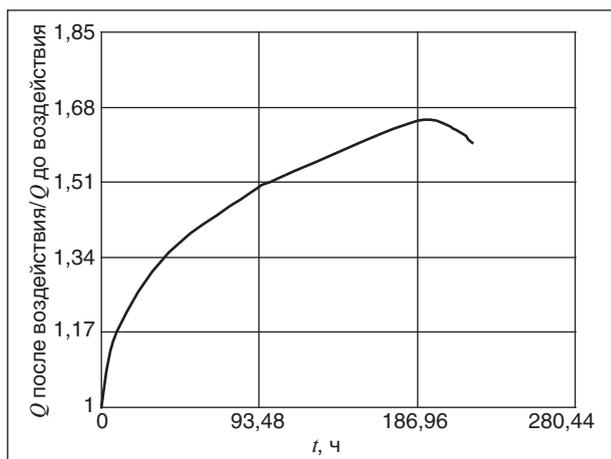


Рис. 3. Изменение относительного дебита скважины в течение времени

Таким образом, предлагаемая математическая модель и алгоритм расчета основных характеристик процесса циклического теплового воздействия на призабойную зону вполне могут быть использованы для прогноза температурных полей в скважине и в пласте, а также изменений проницаемости горных пород.

Улучшение коллекторских свойств пласта за счет его прогрева и снижение вязкости нефти с увеличением температуры приводит к увеличению дебита скважины. Из рис. 3 видно, что в данном примере увеличение дебита скважины в первые моменты пуска скважины после прогрева происходит примерно в 1,6 раза, а затем, с течением времени дебит стремится к своему начальному значению, если не произошло необратимых изменений в коллекторских свойствах пласта.

Программа «Битумы» позволяет спрогнозировать работу скважины в результате термоциклического нагрева. Изменяя режимы воздействия важно оптимизировать работу нагревательной установки. Однако промышленные исследования, проведенные на нефтяных месторождениях, показали необходимость учитывать конвективный перенос. При режиме прогрева призабойной зоны остановленной скважины конвективный перенос тепла по ее стволу может существенно снизить результативность термоциклического прогрева. Если скважину не останавливать во время прогрева, то значительно снижается радиус прогрева призабойной зоны пласта.

Для повышения эффективности метода и увеличения зоны прогрева совместно со специалистами НГДУ «Ямашнефть» был разработан новый способ термоциклического воздействия

на призабойную зону скважины (патент РФ №2247233).

Предложенный способ заключается в следующем: с целью снижения потерь тепла, связанных с конвективным обменом жидкости в стволе скважины, применяется термоизолирующая манжета (при необходимости пакер), которая устанавливается в кольцевом пространстве на уровне кровли призабойной зоны пласта (рис. 4).

Термоизоляционная манжета служит для разобщения (отделения) прогретой части призабойной зоны пласта от вышележащей части скважины.

Данная технология позволяет повысить эффективность электропрогрева и увеличить проницаемость призабойной зоны пласта.

Термостатированный циклический прогрев позволяет обработать продуктивный пласт с наименьшими тепловыми потерями и с максимальной глубиной воздействия. Принудительная

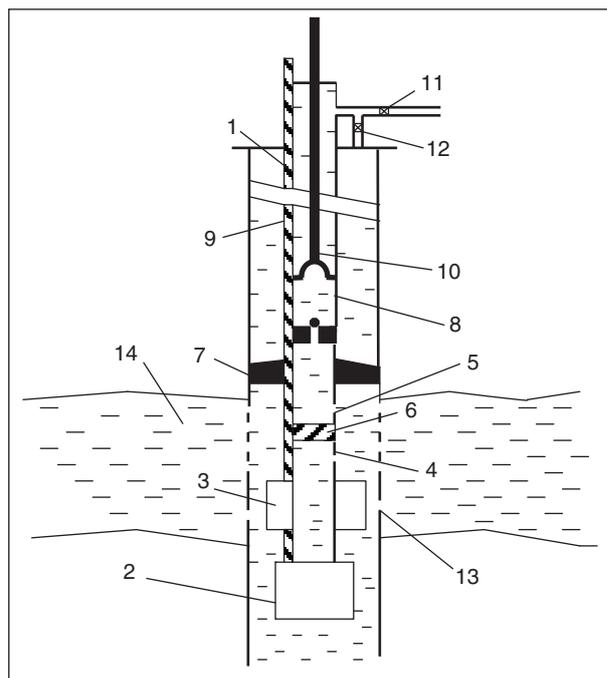


Рис. 4. Схема расположения технологического оборудования для термоциклического воздействия: 1 — насосно-компрессорные трубы; 2 — электропогружной насос; 3 — электрический скважинный нагреватель; 4, 5 — радиальные отверстия; 6 — термоизоляционная пробка; 7 — термоизоляционная манжета (пакер); 8 — глубинный штанговый насос; 9 — электрический кабель; 10 — насосные штанги; 11, 12 — запорная арматура; 13 — перфорационные отверстия; 14 — пласт-коллектор

изоляция области прогрева способствует сокращению потерь по нефти в период нагрева.

Сущность способа заключается в следующем: после монтажа глубинного оборудования (НКТ, штангового насоса, скважинного электрического нагревателя и термоизоляционной манжеты) осуществляется прогрев призабойной зоны скважины. При этом скважина отключена, а скважинный нагреватель и насос УЭДН включены. При включенном насосе УЭДН происходит циркуляция прогретой скважинной жидкости по всему пространству, ограниченному термоизоляционной манжетой. Время прогрева для каждой скважины подбирается индивидуально. После прогрева скважины запускают, скважинный нагреватель и насос УЭДН отключают. Цикл повторяется. Число циклов зависит от литологии, точного дебита скважины, эффективной мощности пласта, вязкости нефти и др.

В результате использования данной технологии нагретая призабойная зона будет очищена от парафиновых отложений. В очи-

щенной призабойной зоне скважины эффект от циклического нагрева и охлаждения будет выше, так как увеличивается радиус воздействия и возникающие микротрещины не будут «заклеиваться» в результате осаждения парафина на их стенках. Увеличение проницаемости горных пород на интервале прогрева будет способствовать росту дебита добывающих скважин, а при использовании данной технологии в нагнетательных скважинах — увеличению их приемистости.

Для повышения температуры нагрева до 200°C предполагается использовать нагреватель с алюмооксидным покрытием. Большая температура нагрева позволит увеличить амплитуду температурных колебаний и глубину прогрева пласта. Применение циркуляционного насоса позволит охватить термоциклическим нагревом значительный интервал продуктивных пластов. Ограничение по воздействию будет определяться различными литологическими свойствами пластов.

Литература

1. Джамалов И. М. Электротепловая обработка призабойной зоны скважин на промыслах Азербайджана. — Баку, 1971.
2. Исмаилов М. В., Абасов А. А., Джамалов И. М. Факторы, влияющие на повышение нефтеотдачи при термоциклическом заводнении // Нефтепромысловое дело. — 1979. — №7.
3. Мустаев Я. А. Электропрогрев призабойной зоны скважины. — Уфа, 1965.
4. Муслимов Р. Х., Мусин К. М., Мусин М. М. Опыт применения тепловых методов разработки на нефтяных месторождениях Татарстана. — Казань: Новое Знание, 2000.
5. Липаев А. А., Соколов В. М., Мельников Г. М. и др. Применение термоциклического воздействия на породы-коллекторы с целью повышения их нефтеотдачи. Материалы Российской научно-практической конференции «Эффективность разработки трудноизвлекаемых запасов нефти», (г. Ижевск 16–18 апреля 2002 г.) — Ижевск, 2002. — С. 7–8.
6. Чугунов В. А., Абсаямов Р. Ш., Липаев А. А. «Термоциклическое воздействие на призабойную зону скважин» // Вестник Удмуртского университета. — 2002. — № 9. — С. 78–94.
7. Патент РФ № 2247233.

R. Sh. Absalyamov

Thermal-Cycle Impact Optimization when Wellbore Zone Treatment at Tatarstan Oil Fields

The article is concerned with irreversible changes of rocks, which result in permeability increase. As a consequence it leads to producing oil well flowrate increase and injection capacity of well increase. New methods and technologies for thermal-cycle well treatment were developed.

Key words: *thermal-cycle heat supply, thermal field, temperature spans, heat penetration, permeability, well flowrate, bottom-hole area, insulating joint, thermal methods, thermal flux, temperature stresses, micro-fissure in the rock structure, convective diffusion.*

Проблемы транспорта «тяжелых» газовых конденсатов при отрицательных температурах окружающей среды и способы их решения

А. Н. Журавлев, Е. Н. Кабанова, И. Н. Гришина, С. Т. Башкатова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Приведены результаты исследований, на основании которых предложены два способа, позволяющие решить проблему транспорта «тяжелых» газовых конденсатов в зимних условиях Севера. Первый способ предусматривает использование избыточного давления, которое предотвращает структурообразование в газовых конденсатах при отрицательных температурах; второй способ связан с применением растворителя, в качестве которого предложено использовать «легкие» газовые конденсаты.

Ключевые слова: газовые конденсаты, высокоплавкие *n*-парафины, низкотемпературные свойства, избыточное давление, разбавитель, конденсатопроводы.

Проблемы, связанные с транспортом газовых конденсатов (ГК) при отрицательных температурах окружающей среды, в частности, в зимних условиях Севера, где температура может опускаться до -50°C и ниже, существовали всегда [1–2]. Особую остроту они приобрели в связи с разработкой месторождений ГК, содержащих большое количество высокоплавких *n*-парафинов, «тяжелых» ГК [3]. Температуры начала кристаллизации *n*-парафинов таких ГК, то есть их температура плавления (t_n), существенно выше, чем t_n стандартных, «легких», ГК, иногда они могут иметь даже положительные значения, вплоть до $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$. Застывание «тяжелых» ГК также происходит при положительных температурах (t_3). Понятно, что осуществить транспорт «тяжелых» ГК в зимний период от месторождения до завода для их переработки невозможно без проведения дополнительных мероприятий.

В табл. 1 приведены показатели качества двух образцов ГК (ГК-1 и ГК-2) различного состава. Образец ГК-1 — это образец «тяжелого» ГК Ачимовского месторождения, в котором содержится больше высокоплавких *n*-парафинов, чем в образце ГК-2. ГК-2 представляет собой типичный образец «легких» ГК нижнемелевых месторождений. Следствием различий в углеводородном составе этих образцов является существенная разница их t_n и t_3 . Понятно, что если у образца ГК-2 и существуют проблемы при транспорте в зимних условиях Севера, то образец ГК-1 в этих условиях является полностью закристаллизованным, так что транспортировать его невозможно.

Разрабатываемые в последние годы новые газоконденсатные месторождения содержат, как

правило, «тяжелые» ГК. В связи с этим с целью решения проблем, связанных с транспортом «тяжелых» ГК до завода по их переработке, мы рассмотрели разные способы разрушения структур, образующихся в таких ГК при t_n и ниже.

Первый способ предусматривает обогрев конденсатопровода, по которому осуществляется транспорт «тяжелых» ГК.

Второй способ — использование депрессорно-диспергирующих присадок, влияние которых на низкотемпературные свойства ГК будет, вероятно, таким же, как на низкотемпературные свойства нефтей и основных видов нефтепродуктов [4].

Третий способ — использование избыточного давления для разрушения структур, возникающих при низких температурах.

Четвертый способ — использование разбавителя, в качестве которого в смесь с ГК-1 вовлекают «легкий» ГК-2 в оптимальном соотношении.

Первый способ, связанный с обогревом конденсатопровода, на наш взгляд, представляется экономически нецелесообразным, так как он потребует значительных затрат электроэнергии.

Использование депрессорно-диспергирующих присадок тоже вряд ли можно считать эффективным способом, так как он потребует проведения дорогостоящих, глубоких исследований, связанных с разработкой новых, до сих пор неизвестных высокоэффективных присадок для ГК.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния избыточного давления, с одной стороны, а также концентрации разбавителя — с другой, на процессы структурообразования, происходящие в ГК при отрицательных температу-

Табл. 1. Зависимость основных показателей качества ГК от их углеводородного состава

Показатель	Образец ГК-1	Образец ГК-2
Плотность при 20°C, кг/м ³	778,8	697,9
t_n , °C	5	-39
t_3 , °C	-8	-48
Фракционный состав, °C:		
н.к	61,5	45,5
10%	93,5	80,5
50%	199,7	149,0
к.к.	300,0	300,0
Выход, % об.	75,2	85,5
Остаток, % об.	24,8	14,5
Углеводородный состав, % мас.:		
парафины	34,1	0,89
нафтены	15,5	20,0
ароматические углеводороды	15,0	33,9
Содержание серы, % мас.	0,01	0,02
ЦЧ, ед.	43	45

рах, и выбор оптимальных режимов для транспорта тяжелых ГК в зимних условиях Севера.

Для того чтобы выявить оптимальное значение давления (P), при котором течение «тяжелого» ГК окажется возможным, была исследована зависимость структурно-механических свойств ГК, а именно структурной вязкости ГК при температурах ниже t_n , но выше t_3 от величины приложенной нагрузки, то есть P . По полученным результатам, определили оптимальное значение P , при котором структура полностью разрушается, обеспечивая течение ГК, а значит, его транспорт.

В связи с тем, что при t_n (+5°C) и ниже, вплоть до t_3 (-8°C), в образце «тяжелого» ГК-1 активно происходят процессы структурообразования, была исследована зависимость его структурной вязкости от величины приложенной нагрузки P , при температуре -3°C, которая ниже его t_n , но выше t_3 . Для сравнения аналогичные исследования были проведены с образцом «легкого» ГК-2, причем тоже при температуре ниже его t_n (-39°C), но выше t_3 , а именно при температуре -40°C.

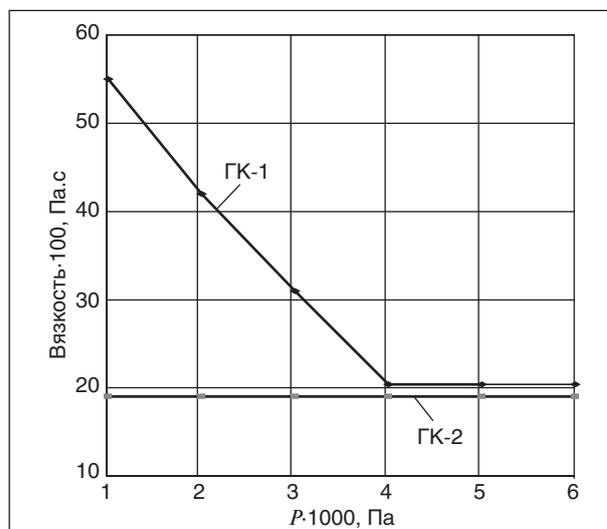
На рисунке приведена зависимость вязкости исследуемых образцов ГК-1 и ГК-2 от значений P . Из полученных зависимостей следует, что при изменении значений P от 0 до 6100 Па при температуре -3°C вязкость образца «тяжелого» ГК-1 постоянно уменьшалась, вплоть до ее минимального значения 2040 Па·с при $P = 4100$ Па. При дальнейшем повышении значений P от 4100 Па до 6100 Па вязкость ГК-1 не изменялась.

Уменьшение структурной вязкости дисперсных систем, в том числе и нефтяных дисперсных систем, к которым относятся и ГК, при увеличе-

нии P свидетельствует о разрушении имеющихся в них структур под действием нагрузки [5]. По мере того, как структуры разрушаются, вязкость уменьшается, и система приобретает течение. Когда структуры будут разрушены полностью, дисперсная система приобретает течение, подобное жидкости Ньютона, о чем свидетельствует отсутствие зависимости вязкости от давления. Итак, переход структурной вязкости, которая зависит от нагрузки, в вязкость Ньютона, которая от нагрузки не зависит, является прямым доказательством прекращения процесса структурообразования и возможности течения дисперсии. Полученные нами экспериментальные данные доказали, что процесс активного структурообразования, который происходит в образце «тяжелого» ГК-1 при температурах ниже плюс 5°C, можно остановить, создавая в системе избыточное давление, более 4000 Па. Это позволит обеспечить транспорт ГК-1 по конденсатопроводам в зимних условиях Севера без существенных проблем.

Что касается образца «легкого» ГК-2, то, как видно из рисунка, в условиях эксперимента, при температуре -40°C, при увеличении P от 1100 Па до 6100 Па его вязкость не изменялась, оставаясь постоянной и равной 1900 Па·с, что свидетельствовало об отсутствии сложных структурных образований в области приложенных нагрузок, даже при столь низких температурах, обеспечивая ему течение, подобное жидкости Ньютона.

Таким образом, осуществить транспорт ГК, в том числе и «тяжелых», на практике при отрицательных температурах окружающей среды можно, используя избыточное давление и рас-



Зависимость вязкости ГК-1 и ГК-2 от величины приложенной нагрузки (P)

полагая в качестве дополнительного оборудования лишь насосами.

Однако использование давления в качестве единственного способа транспорта «тяжелых» ГК вряд ли позволит решить эту проблему для ГК с высокими значениями t_3 . Так, например, если температура окружающей среды будет существенно ниже t_3 «тяжелых» ГК, которая в зависимости от их состава может быть даже положительной, а такая ситуация является реальной для Севера в зимний период, то транспорт таких ГК будет неосуществим из-за невозможности разрушить структуру только с помощью давления.

В связи с этим, в качестве второго способа, обеспечивающего транспорт «тяжелых» ГК в условиях низких температур, было предложено использование разбавителя. Для этого исследовали влияние концентрации разбавителя, в качестве которого использовали образец «легкого» ГК-2, на низкотемпературные свойства приготовленных смесей различного состава.

Результаты, полученные при исследовании зависимости t_n и t_3 смесей ГК-1 и ГК-2 от их состава, приведены в табл. 2. Из полученных экспериментальных данных следует, что увеличение содержания «тяжелого» ГК-1 в смеси с «легким» ГК-2 от 0 до 50% мас., естественно, приводит к повышению t_n и t_3 смеси от -39 до -15°C и -48°C до -25°C

По полученным результатам можно заключить, что при отрицательных температурах окружающей среды «тяжелый» ГК-1 можно

Табл. 2. Зависимость t_n и t_3 смеси ГК-1 и ГК-2 от концентрации ГК-1

Содержание ГК-1, % мас.	t_n , °C	t_3 , °C
0	-39	-48
10	-38	-48
15	-37	-47
20	-37	-47
25	-36	-46
30	-34	-44
35	-30	-40
40	-25	-35
50	-15	-25

транспортировать, разбавив его «легким» ГК-2, варьируя содержание ГК-1 в смеси от 10 до 50% мас. При этом t_3 смесей будет изменяться от -48 до -25°C , что позволит обеспечить транспорт «тяжелого» ГК-1 в зимних условиях Севера при температурах окружающей среды ниже -25°C , вплоть до -48°C .

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что решить проблему транспорта «тяжелых» ГК можно. В качестве экономически целесообразных способов, которые можно рекомендовать для транспорта «тяжелых» ГК, на наш взгляд, являются следующие: 1) использование избыточного давления, 2) использование разбавителя. Каждый из предложенных способов может применяться в климатических условиях Севера.

Литература

1. Ланчаков Г. А., Кучеров Г. Г., Журавлев А. Н. Способ подготовки парафинистой газоконденсатной смеси к транспорту и переработке. Сб. трудов ООО «Уренгойгазпром». — М.: Недра, 2003. — 351 с.
2. Патент РФ 2226237.
3. Журавлев А. Н., Кабанова Е. Н., Башкатова С. Т. и др. Проблемы, возникающие при транспорте газового конденсата в условиях Крайнего Севера, и пути их решения // Сб. трудов V Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками». — СПб.: Академия прикладных исследований, 2008. — С. 218–221.
4. Гришина И. Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 230 с.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Альянс, 2004. — 464 с.

A. N. Zhuravlev, E. N. Kabanova, I. N. Grishina and S. T. Bashkatova

Problems of Gas Condensates Transportation at Ambient Temperatures Below Freezing Point and Ways for its Solving

Research results – the basis for two offered methods for solving a problem of gas condensate transportation in winter conditions of the north are presented. The first way involves excessive pressure application, which prevents structuring in gas condensates at the temperatures below freezing point. The second method is connected with solvent application, like «light» gas condensates.

Key words: *gas condensates, high-melting n-paraffins, cold flow properties, excessive pressure, thinning agent, condensate pipelines.*

Технические решения по совершенствованию системы охлаждения сырого газа в процессах его комплексной подготовки на месторождениях Крайнего Севера

С. А. Горбатов
ЗАО «Ямалгазинвест»

На основе комплексных исследований с учетом многолетнего опыта эксплуатации систем воздушного охлаждения неосушенного газа в северных условиях, разработан способ совершенствования охлаждения сырого газа. Данная разработка обеспечивает работу системы воздушного охлаждения в широких диапазонах изменения температуры окружающего воздуха, а также температуры газа и его расхода. Охлаждение сырого газа предложенным способом позволяет повысить качество промышленной подготовки газа за счет оптимизации температуры контакта процесса осушки и исключить разрушение теплообменных труб аппаратов воздушного охлаждения на месторождениях Крайнего Севера.

Ключевые слова: аппараты воздушного охлаждения, промышленная подготовка газа, температурно-расходные характеристики, реверсивная подача воздуха.

В технологическом процессе комплексной подготовки природного газа к транспорту на газовых промыслах важную роль занимают процессы охлаждения газа. Эксплуатация УКПГ на месторождениях севера Тюменской области в компрессорный период показала, что глубина осушки газа по влаге согласно ОСТ 51.40–93 не всегда обеспечивается. Это связано с высокой температурой газа, поступающего на осушку.

Охлаждение газа является неотъемлемой частью технологического процесса при его промышленной обработке и транспортировке на газовых промыслах.

Так, снижение температуры контакта газ — сорбент до оптимальных величин [1] позволит: при абсорбционном способе подготовке газа к дальнему транспорту: снизить концентрацию и количество подаваемого сорбента; снизить энергетические затраты на регенерацию сорбента; при адсорбционном способе подготовке газа к дальнему транспорту: увеличить динамическую емкость адсорбента и длительность процесса адсорбции; при подготовке газа к транспорту способом низкотемпературной сепарации увеличить извлечение конденсатообразующих компонентов, снизить удельную подачу метанола.

Таким образом, снижение температуры контакта очень выгодно с целью улучшения качества подготовки газа к транспорту и снижению затрат на его обработку.

Несовершенство температурно-расходных характеристик современных серийных АВО, выражающееся в «крутизне» зависимости выходной температуры газа ($t_{г.вых}$) от температуры наружного воздуха ($t_{хо}$), т. е. в большом градиенте

$\frac{dt_{г.вых}}{dt_{хо}}$, является следствием несовершенства внутренних тепловых процессов, присущих аппаратам с перекрестным одноходовым течением теплоносителей [2, 4, 5, 7].

Получение информации о локальных тепловых характеристиках серийного АВО и её анализ базировались на порядном пошаговом тепловом поверочном расчёте аппарата 2АВГ-75 при следующих режимных параметрах: массовый расход газа $G_g = 77,52 \text{ кг/с}$, массовый расход воздуха $G_x = 120 \text{ кг/с}$, температура газа на входе $t_{г.вх} = 40^\circ\text{C}$, давление газа на входе $P_{г.вх} = 5 \text{ МПа}$, $t_{хо} = -15^\circ\text{C}$.

Результаты расчёта в виде полей температур газа и воздуха по объёму аппарата приведены на рис. 1, а. Типичная для перекрестной схемы существенная неравномерность полей температур теплоносителей, обусловленная снижением температурного напора вдоль потока воздуха, сопровождается уменьшением тепловой мощности каждого последующего по ходу воздуха ряда труб по сравнению с предыдущим. В рассматриваемом случае, в частности, тепловая мощность шестого ряда в 2,09 раза ниже тепловой мощности первого ряда. При этом разверка температуры газа на выходе составляет $(t_{г.вых})_6 - (t_{г.вых})_1 = 15,7^\circ\text{C}$ при средней $\bar{t}_{г.вых} = 18^\circ\text{C}$.

Именно отмеченными обстоятельствами объясняется факт лучших температурно-расходных характеристик у аппаратов с прямоточной и противоточной схемами: в таких аппаратах температурный напор между теплоносителями изменяется только по длине трубного пучка, в то время как в аппаратах с перекрестной схемой этот напор изменяется и по длине и по поперечному сечению пучка труб.

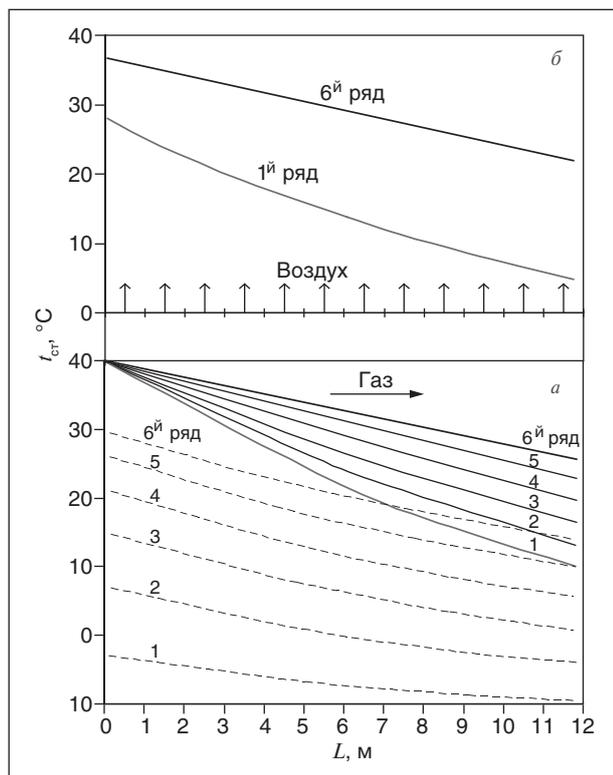


Рис. 1. Поля температур газа и воздуха (а) в трубном пучке аппарата 2АВГ-75 и профили температур стенки труб первого и шестого рядов по ходу воздуха (б). Сплошные линии на рисунке а – температура газа, штриховые – температура воздуха на выходе из ряда

Другим важным следствием ухудшения работы одноходового аппарата с перекрёстным током по мере удаления от входного сечения по воздуху является существенная разница в уровнях температуры стенки труб, что отчётливо иллюстрирует рис. 1, б. Этот факт хорошо известен эксплуатационникам: гидратообразование (с последующим выходом трубы из «строга») возникает, как правило, в трубах первого по ходу воздуха ряда. И это естественно, ибо по мере снижения $t_{\text{хо}}$ именно трубы первого ряда первыми достигают $t_{\text{ст.мин}} = t_{\text{росы}}$. Дальнейшее снижение $t_{\text{хо}}$ сопровождается гидратообразованием в трубах первого ряда, в то время как минимальная температура стенки труб шестого ряда ещё близка к средней температуре газа на выходе.

Отмеченными обстоятельствами объясняется низкая эффективность интегральной характеристики рассматриваемого типа АВО, т. е. температурно-расходной характеристики. Действительно, допустимая минимальная температура воздуха диктуется температурой стенки труб первого ряда, тепловая мощность которых максимальна, а $t_{\text{ст.мин}}$ минимальна. В то же время, верхние ряды трубного пучка, обеспечивающие

максимальную тепловую мощность, работают в режимах, далёких от ограничений по $t_{\text{ст.мин}}$ или $t_{\text{хо}}$.

На основе комплексных (теоретических, аналитических и экспериментальных) исследований, с учетом многолетнего опыта эксплуатации системы воздушного охлаждения неосушенного газа в северных условиях разработан и предложен способ совершенствования процессов охлаждения сырого газа [6], обеспечивающий работу системы воздушного охлаждения в широких диапазонах изменений и колебаний температуры окружающего воздуха, температуры и расхода газа.

Охлаждение газа в АВО осуществляется отдельным охлаждением участков трубных пучков аппарата первой и второй половины ее длины воздушными потоками, имеющими взаимно-противоположное направление, исключаящими рециркуляцию теплого воздуха (рис. 2), а соотношение расхода воздуха на участках с разнонаправленным движением создают таким, чтобы температура газа по рядам на выходе из трубных пучков была одинакова [6].

В варианте одностороннего обтекания воздухом трубного пучка (рис. 3, а) температура газа в нижнем и верхнем рядах изменяется по длине, как показано на рис. 3 (сплошными линиями). Расхождение по температурам газа увеличивается по длине, достигая максимальной разницы на выходе (точки а и с). Изменение температуры стенки теплообменной трубы имеет вид, показанный на рис. 3 сплошными линиями с точками на конце d и f для нижнего и верхнего рядов.

В варианте с двухсторонней подачей охлаждающего воздуха (рис. 3, б), как показали расчеты, удается при соответствующем подборе соотношения скоростей воздуха w_1 и w_2 существенно уменьшить разность выходных температур газа по рядам (точки а' и с' на рис. 3), а также достичь одинаковых выходных температур труб для нижнего и верхнего рядов — точки f' и d' (см. рис. 3) (т. е. практически достичь равенства наиболее низких температур труб для всех рядов в широком диапазоне температур наружного воздуха $t_{\text{хо}}$).

Предварительный анализ работы аппарата воздушного охлаждения с двухсторонней подачей воздуха позволил выявить условия, необходимые для достижения наилучших результатов: это, прежде всего, обеспечение реверса подачи только на половине длины трубного пучка; второе — изменение расходов воздуха обоих вентиляторов должно осуществляться синхронно, т. е. прямой и обратный расходы воздуха должны быть одинаковыми, это дает возможность осу-

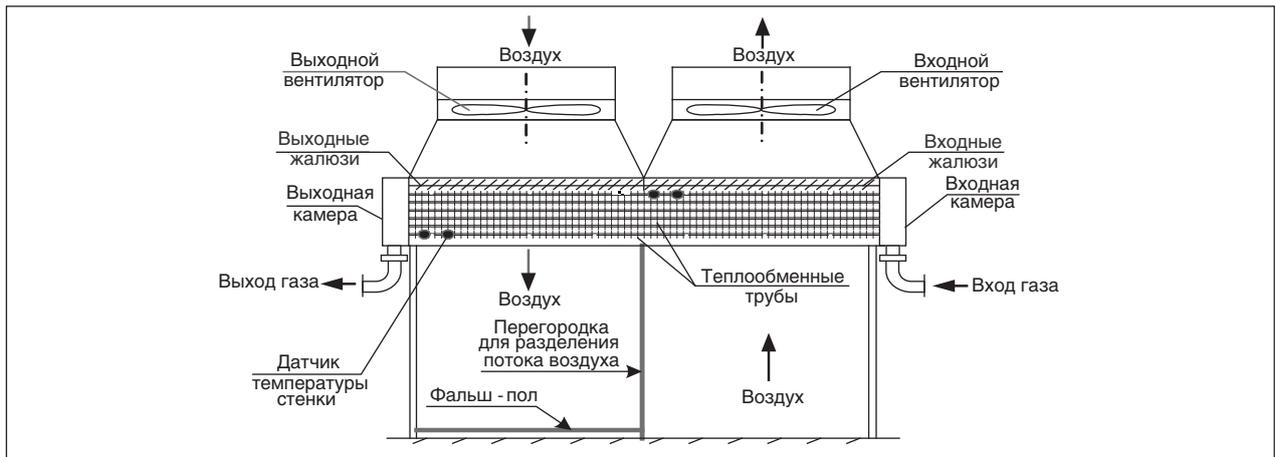


Рис. 2. Аппарат воздушного охлаждения сырого газа с двухсторонней подачей воздуха

ществить охлаждение продукта до более низкой допустимой температуры 5–10°C.

При соблюдении перечисленных условий поля температур газа и воздуха по объёму аппарата принимают вид, показанный на рис. 4, а, на котором представлены результаты поверочного порядного расчёта 2АВГ-75 при следующих режимных параметрах: массовый расход газа $G_r = 77,52$ кг/с; массовый расход воздуха $G_x = 120$ кг/с; $t_{г.вх} = 40$ °С; $P_{г.вх} = 5$ МПа; $t_{х0} = -15$ °С.

При оговоренных условиях разверка температуры газа на выходе из различных рядов исчезает, т. е. каждый ряд выдаёт газ с одина-

ковой выходной температурой, равной средней температуре газа на выходе из аппарата.

Другими словами, частичное (50%) реверсирование расхода воздуха не изменяет тепловую мощность АВО (что, на первый взгляд, далеко не очевидно).

Главный результат реализации реверсивной подачи воздуха заключается в том, что, как видно на рис. 4, б, первый ряд трубного пучка выводится из опасной зоны переохлаждения стенки труб, а его место занимает шестой ряд, но находящийся уже не в столь жёстких по температуре стенки труб условиях. Именно поэтому температурно-расходная характеристика АВО с реверсивной подачей воздуха рассчитывается не по температуре стенки труб первого ряда, а по $t_{ст}$ труб шестого ряда.

Отмеченные обстоятельства решающим образом отражаются на температурно-расходной характеристике АВО с реверсом воздуха. На рис. 5 приведены результаты тепловых расчётов серийного АВО 2АВГ-75 [3] и аналогичного по геометрии аппарата с реверсом воздуха в виде температурно-расходных характеристик при $t_{ст.min} = 0$ °С = const.

Реверсивная подача воздуха не влияет на тепловую мощность всего аппарата, и, тем не менее, характеристики рассматриваемых АВО различны настолько, что аппарат с реверсом воздуха становится конкурентоспособным по отношению даже к двухступенчатому охлаждению газа ($t_{х.вх} = 88$ °С).

Физически это объясняется тем, что при одностороннем подводе воздуха температура газа и стенки первого ряда труб на входе во вторую по газу половину аппарата значительно ниже, чем в шестом ряду.

Согласно расчётам и рис. 4 эти разности температур составляют для газа $\Delta t_{г-1} = 33 - 22$

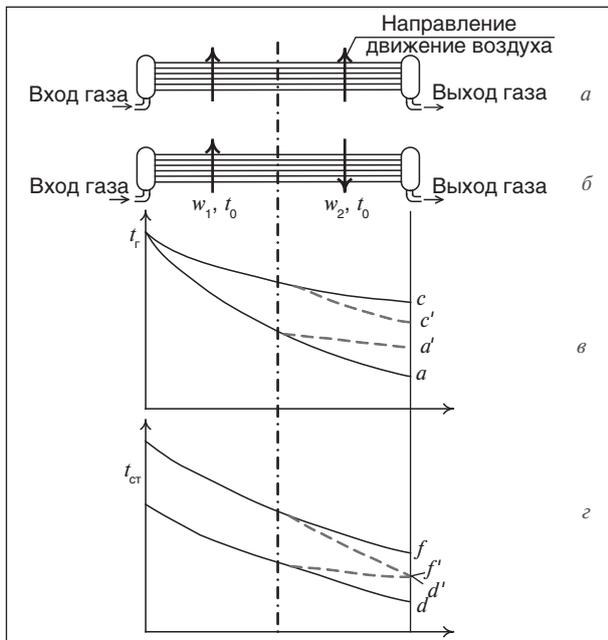


Рис. 3. Изменение температуры газа и стенки труб по длине теплообменного аппарата при однонаправленном (а) и разнонаправленном (б) движении воздуха внутри трубного пучка

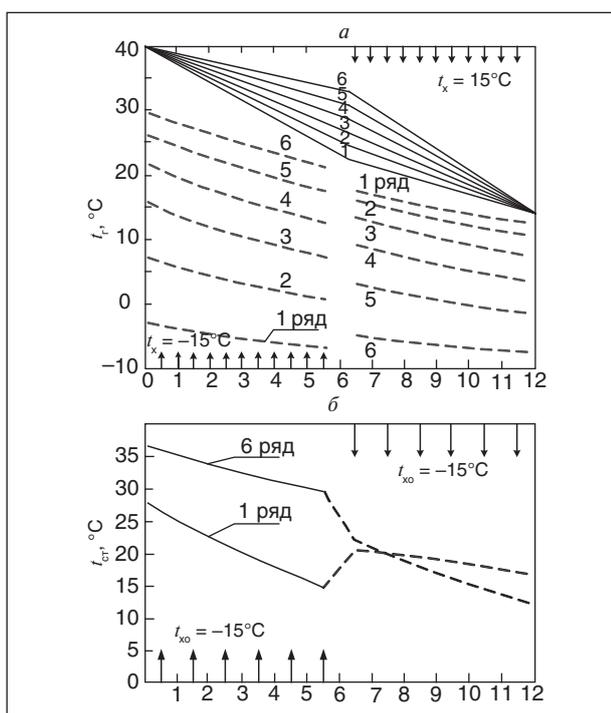


Рис. 4. Профили температур стенки труб первого и шестого рядов аппарата 2AVG-75 при реверсивной подаче воздуха, температур газа и стенки (сплошные линии) и воздуха (штриховые). Режимные параметры:
 $G_r = 77,52 \text{ кг/с}$; $G_x = 120 \text{ кг/с}$; $t_{г.вх} = 40^\circ\text{C}$; $t_{х.вх} = 15^\circ\text{C}$;
 $P_{г.вх} = 5 \text{ МПа}$

$= 11^\circ\text{C}$, для стенки труб $\Delta t_{ст6-1} = 29 - 14 = 15^\circ\text{C}$. Это, в свою очередь, означает возможность дополнительного охлаждения труб шестого ряда (температура стенки труб на выходе шестого ряда при реверсе воздуха и прочих равных условиях всегда выше $t_{ст.ввых}$ первого ряда при односторонней подаче воздуха).

Данные рис. 5 в очередной раз подтверждают целесообразность применения расходного по воздуху регулирования только в аппаратах с улучшенными температурно-расходными характеристиками (по крайней мере, при одноступенчатом охлаждении).

Согласно рис. 5 аппарат с реверсом воздуха при входной температуре газа $t_{г.вх} = 88^\circ\text{C}$ и массовом расходе газа $G_r = 51,68 \text{ кг/с}$ способен снизить температуру газа при $t_{х0} = -45^\circ\text{C}$ до $t_{г.ввых} = 18^\circ\text{C}$, а при $t_{х0} = -30^\circ\text{C}$ до $t_{г.ввых} = 15^\circ\text{C}$.

Серийные АВО ничего даже близкого к этим результатам обеспечить не могут.

И наконец, температурно-расходная характеристика при пониженной $t_{г.вх} = 35^\circ\text{C}$ (рис. 6); отчасти, её можно рассматривать и как вторую ступень при двухступенчатом охлаждении и как самостоятельную в режиме эксплуатации в период до компримирования газа. Представ-

ленные на этом рисунке результаты являются уникальными как в теоретическом плане, так и в эксплуатационном отношении.

Система управления предлагаемого АВО с двухсторонней подачей воздушного потока должна обеспечивать:

в ручном режиме:

- включение/выключение вентиляторов с помощью шкафа управления,
- изменение частоты вращения вентиляторов с помощью преобразователей частоты, установленных в шкафу управления;

в автоматическом режиме:

- регулирование температуры сырого газа на выходе АВО по минимально допустимой внутренней температуре стенки крайнего нижнего ряда труб первой половины АВО и крайнего верхнего ряда труб второй половины АВО за счет синхронного изменения частоты вращения вентиляторов,

• воспроизведение температуры (в $^\circ\text{C}$) во всех точках измерения (температура: на входе в АВО, на выходе АВО, стенки труб в местах измерения),

• воспроизведение уставок минимально допустимой температуры внутренней стенки крайнего нижнего ряда труб первой половины АВО и крайнего верхнего ряда труб второй половины АВО,

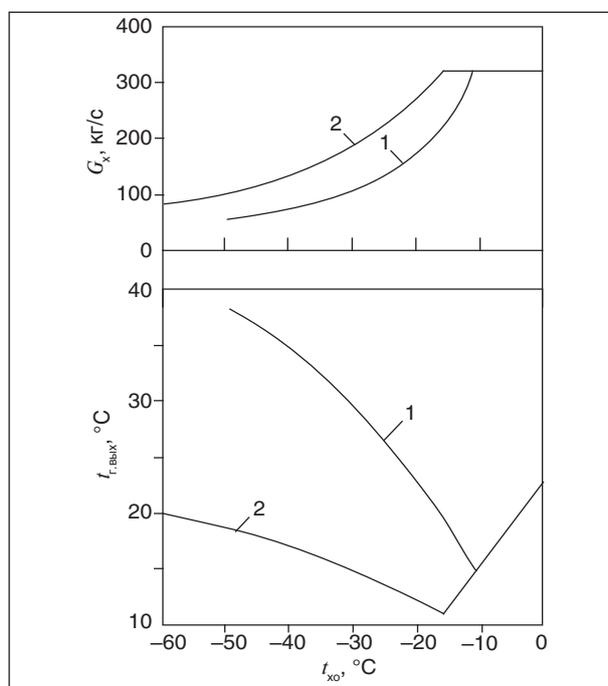


Рис. 5. Сопоставление температурно-расходных характеристик аппарата 2AVG-75 с односторонней (1) и реверсивной (2) подачей воздуха. Режимные параметры:
 $G_r = 51,68 \text{ кг/с}$;
 $t_{г.вх} = 88^\circ\text{C}$; $t_{ст.мин} = 0^\circ\text{C}$; $P_{г.вх} = 3,5 \text{ МПа}$

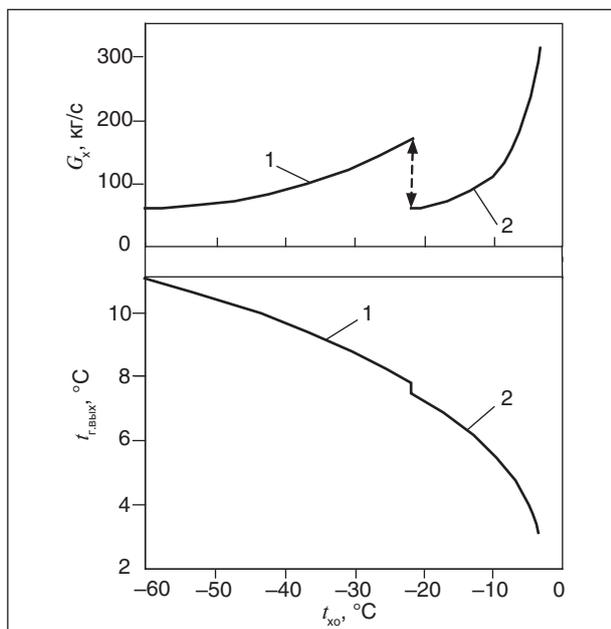


Рис. 6. Температурно-расходная характеристика АВО типа 2АВГ-75 с реверсивной подачей воздуха, ступенчатым изменением расхода газа при пониженной входной его температуре. Режимные параметры: 1 — $G_r = 77,52$ кг/с; 2 — $G_r = 34,45$ кг/с; $t_{г.вых} = 35^\circ\text{C}$; $t_{ст.мин} = 0^\circ\text{C}$; $P_{г.вх} = 3,5$ МПа.

- воспроизведение частоты вращения всех вентиляторов,
- сигнализацию о выходе параметров за установленные значения.

В основу этой разработки положена созданная методика теплового расчёта АВО с использованием двухстороннего воздушного потока, учитывающая крайне важное для эксплуатации АВО в северных условиях требование предотвращения льдогидратообразования на внутренних поверхностях труб.

Для подтверждения разработанной «Методики расчета АВО сырого газа при раздельном охлаждении участков трубных пучков

аппарата первой и второй половины ее длины воздушными потоками, имеющими взаимно-противоположное направление» была обоснована необходимость модельных испытаний и разработана конструкция модели АВО с имитацией двухстороннего воздушного потока в масштабе 1:10.

В октябре — ноябре 2007 года в ДОО «ЦКБН», г. Подольск, на модели АВО с двухсторонней подачей воздуха (рис. 7) были проведены исследования: влияния положения трубных пучков на производительность вентиляторов; неравномерности поля скоростей воздуха; особенностей течения воздуха в модели; проведены испытания модели аппарата с отклоняющей решеткой.

Проведенные испытания на модели АВО с двухсторонней подачей воздуха убедительно доказали эффективность аппарата и его конкурентоспособность.

Предлагаемый способ прошел экспериментальную проверку на аппарате воздушного охлаждения газа типа «Хадсон-Итальяно» в ООО «Надымгазпром». Трубный пучок этого АВО имеет шесть рядов труб. Охлаждение труб осуществлялось двумя вентиляторами.

На АВО осуществлялось охлаждение сырого газа, способного образовывать на внутренних стенках труб гидраты газа при их охлаждении до $+2^\circ\text{C}$.

Специальные измерения показали, что при температуре окружающего воздуха ниже -23°C и одностороннем охлаждении с подачей воздуха двумя вентиляторами снизу вверх температура нижних труб опускалась до минус $18\text{--}21^\circ\text{C}$, что однозначно свидетельствовало об отложении внутри труб слоя гидратов. При двухстороннем охлаждении с движением воздуха первым по ходу газа вентилятором снизу вверх, вторым вентилятором — в обратную сторону (сверху вниз). При такой же температуре снаружи (-23°C) температура нижних рядов труб была равна $+4^\circ\text{C}$, т. е. выше температуры гидратообразования.

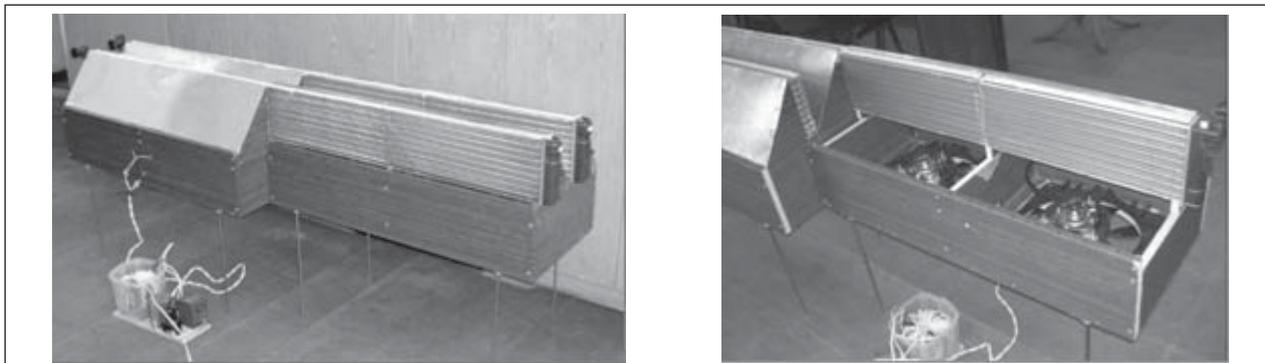


Рис. 7. Модель АВО с двухсторонней подачей потока воздуха

Вентиляторы настраивались на расходы, чтобы температура выходных участков труб нижнего и верхнего рядов была примерно одинакова. При поддерживаемой температуре газа на выходе +18 °С температура труб как нижнего так и верхнего рядов была выше температуры гидратообразования даже при весьма низких температурах окружающей среды до –30°С.

Эксперименты проводились при таком направлении ветра, когда осуществлялся снос потоков нагретого воздуха в сторону от входных потоков холодного воздуха, т. е. исключалась рециркуляция нагретого воздуха. В реальных условиях эксплуатации АВО это не всегда возможно, поэтому для реализации предложенного способа необходимо устраивать стенки, разделяющие потоки входящего и выходящего воздуха между двумя вентиляторами как снизу, так и сверху аппаратов.

В предложенном способе охлаждения сырого газа в системах промысловой подготовки газа северных месторождений исключается смешивание потоков нагретого и холодного воздуха, что позволяет вести охлаждение наружным

воздухом с меньшими затратами энергии на перекачку воздуха.

Предложенный способ позволяет вывести комплексную подготовку газа к транспортировке (по крайней мере, на этапе предварительного его охлаждения) на уровень современных технологий. Поскольку весь находящийся в эксплуатации на газовых промыслах Тюменской области парк АВО (более 900 шт.) имеет неудовлетворительные температурно-расходные характеристики, работы по совершенствованию конструкции аппаратов должны осуществляться в двух направлениях: модернизация действующего парка АВО (для месторождений Севера Тюменской области) и разработка аппаратов с лучшими ТРХ (для месторождений Ямала).

Работа системы охлаждения сырого газа по предложенному способу позволяет повысить качество промысловой подготовки газа за счет оптимизации температуры контакта процесса осушки и исключить разрушение теплообменных труб теплообменных секций аппаратов воздушного охлаждения на месторождениях Крайнего Севера.

Литература

1. Бекиров Т. М., Ланчаков Г. А. Технология обработки газа и конденсата. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. — 596 с.
2. Давлетов К. М. Влияние режимных параметров на результаты теоретических исследований АВО газа // Сер. Природный газ в качестве моторного топлива. Подготовка, переработка и использование газа: Научно-техн. сб. — М.: ИРЦ Газпром, 1998. — № 3–4. — С. 14–24.
3. Игнатъев М. П., Кашицкий Ю. А., Ярхо С. А. и др. Методика теплового расчета аппаратов воздушного охлаждения газа при ограничениях минимально допустимой температуры внутренней поверхности труб // Природный газ в качестве моторного топлива. Подготовка, переработка и использование газа: Науч.-техн. сб. ИРЦ Газпром. — 1997. — № 9–10. — С. 39–44.
4. Давлетов К. М., Горбатов С. А., Астафьев Е. Н. и др. Исследования работы аппаратов воздушного охлаждения газа на дожимных компрессорных станциях в гидратном режиме // Материалы конференции, посвященной 45-летию Севернипгаза, Ухта, 18–20 октября 2005 г. — Ухта: Филиал ООО ВНИИгаз, – Севернипгаз. 2006. — С. 66–76.
5. Горбатов С. А., Астафьев Е. Н. Технология охлаждения газа с циклическим растеплением теплообменных труб АВО // Газовая промышленность. — № 6. — С. 49–51.
6. Горбатов С. А. Частичный реверс потока воздуха как способ повышения эффективности процесса охлаждения сырого газа в системах промысловой подготовки газа при реконструкции и техническом перевооружении газовых промыслов северных месторождений // Специализированный сборник: геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. ИРЦ Газпром. — 2007. — № 1. — С. 65–68.
7. Давлетов К. М., Горбатов С. А. Промысловые исследования работы аппаратов воздушного охлаждения сырого газа в гидратном режиме // Специализированный сборник: геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. ИРЦ Газпром. — 2006. — № 3. — С. 45–51.

S. A. Gorbatov

Technical Solutions for Crude Gas Cooling System Retrofit in the Processes of Gas Complex Treatment at Fields of the High North

On the basis of complex research, taking into account long experience of air cooling systems for wet gas cooling exploitation in the north conditions, the method for crude gas cooling retrofit was developed. This development ensures air cooling system exploitation in the wide range of ambient and gas temperature and wide turndown range of gas flow rate. Gas cooling with the mean of the way involved enables to improve the quality of gas field treatment by optimization the drying process contact temperature. It also offers to eliminate the destruction of exchangers tubes of air coolers at gas fields of the high north.

Key words: *air coolers, gas field treatment, temperature/flow characteristics, reverse air feed.*

ПОЗДРАВЛЯЕМ

Татьяну Николаевну ШАБАЛИНУ – с ЮБИЛЕЕМ!

ШАБАЛИНА Татьяна Николаевна — заместитель генерального директора по науке ООО «ЮРД-Центр» (г. Москва), доктор технических наук, профессор, действительный член Российской академии естественных наук, заслуженный работник Минтопэнерго РФ, потомственный нефтепереработчик, известный ученый, один из создателей научной школы по гидрокаталитическим процессам производства нефтепродуктов нового поколения — начала свою профессиональную деятельность в Куйбышевском НИИ по нефтепереработке в 1962 году после окончания Куйбышевского индустриального института имени В. В. Куйбышева.

В ОАО «СвНИИНП» (бывший КНИИНП) Т. Н. Шабалина проработала 42 года, пройдя все стадии творческого роста, от молодого специалиста до генерального директора, она неизменно принимала непосредственное участие, а затем и руководила выполнением работ по созданию ассортимента и организации производства улучшенных легированных индустриальных масел для АвтоВАЗа, КамАЗа, Новолипецкого металлургического комбината, Атоммаша и др., по разработке классификации и научных основ их рационального применения. Однако основным аспектом ее творческой деятельности было применение в нефтепереработке гидрокаталитических процессов, что нашло отражение в ее кандидатской и докторской диссертациях: «Технология получения масел с применением гидрокрекинга», «Разработка технологии производства нефтяных маловязких масел с применением гидрокаталитических процессов». Совокупность этих исследований и разработок открывает новое направление химмотологии — научную базу создания широкого ассортимента маловязких деароматизированных нефтяных масел и жидкостей на основе продуктов гидрокаталитических процессов.

Под руководством и непосредственным участии Т. Н. Шабалиной были разработаны новые процессы и катализаторы гидроочистки дизельных топлив и гидрооблагораживания рафинатов селективной очистки, создано 14 маловязких экологически чистых масел и рабочих жидкостей. Указанные разработки внедрены на 5 НПЗ России, а также на НПЗ ближнего зарубежья, Венгрии и Болгарии.

С 1995 по 2004 г. Т. Н. Шабалина возглавляла ОАО «СвНИИНП». Благодаря ее энергии, целеустремленности, богатому опыту, обширным деловым контактам институт был спасен от деградации и развала.

С 2004 г. Т. Н. Шабалина, не порывая творческих связей с ОАО «СвНИИНП», работает в ЮРД-Центре.

Как всегда, Татьяна Николаевна совмещает многоплановую научно-производственную и педагогическую деятельность. Она постоянно выступает с докладами на международных зарубежных и Российских конгрессах, конференциях, симпозиумах.

С 2000 г. Т. Н. Шабалина — профессор кафедры «Химическая технология смазочных материалов и химмотология» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, читает лекции по ряду дисциплин, превнося в теоретический материал глубокие знания производственника.

Под руководством Т. Н. Шабалиной успешно защищены пять кандидатских диссертаций, три ее аспиранта готовятся к защите, как научный консультант она выпустила доктора технических наук и курирует выполнение двух других докторских диссертаций.

Татьяна Николаевна соавтор пяти монографий, 6 обзоров, 4 методических и учебных пособий, более 250 научных публикаций, имеет более 30 изобретений.

Она — член Диссертационного Совета при Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина, входит в состав Комитета по топливам и маслам Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков РФ, член редакционного совета журнала «Наука и технологии в промышленности» и др.

Творческие заслуги Т. Н. Шабалиной отмечены орденом «Знак Почета», многими медалями, почетными званиями: «Заслуженный работник Минтопэнерго России», «Изобретатель СССР», «Лучший менеджер России». Ей многократно присуждались Премии им. академика И. М. Губкина, им. А. А. Микулина, корпоративные и областные награды.

Татьяна Николаевна Шабалина входит в число ученых, занимающих лидирующее положение на переднем крае отечественной нефтепереработки.

Сердечно поздравляем Татьяну Николаевну с юбилеем!

От души желаем крепкого здоровья на многие годы, счастья, удачи, благополучия, дальнейших творческих успехов!