

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№6⁽⁷¹⁾ 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

80 ЛЕТ КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА

В. М. Капустин

ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА

ИМ. И. М. ГУБКИНА 3

О. Ф. Глаголева

РАБОТЫ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
В ОБЛАСТИ КОКСОВАНИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.....

10

А. А. Гуреев

ПРОФЕССОР ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА СМИДОВИЧ —
ЧЕЛОВЕК, ПЕДАГОГ, УЧЕНЫЙ (ВОСПОМИНАНИЯ
К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ).....

12

А. А. Гуреев

КОМПАУНДИРОВАНИЕ — ОСНОВА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА
ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....

14

Т. Г. Гюльмисарян

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

17

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина

ВАРИАНТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СХЕМ
ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ НА СОВРЕМЕННЫХ НПЗ

24

Е. И. Зоря, О. В. Никитин, Ю. Н. Киташов

ОЧИСТКА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОМОЩЬЮ
ФИЛЬТРА-СЕПАРАТОРА С ФИЛЬТРОВАЛЬНО-
СЕПАРИРУЮЩИМ ЭЛЕМЕНТОМ ИЗ ПОРИСТОГО
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ.....

30

Ф. М. Хуторянский

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ВАРИАНТЫ
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УСТАНОВОК
ПОДГОТОВКИ НЕФТИ.
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
В ОБЛАСТИ ГЛУБОКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ..... 33

Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, Л. А. Смирнова,
В. Е. Терентьев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОДБОРА ДЕПРЕССОРНО-
РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРИСАДОК ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ
НЕФТЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НЕФТЯНЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ..... 40

Е. А. Чернышева

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ — ОДНО
ИЗ ВАЖНЕЙШИХ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ
ТЕОРИИ РЕГУЛИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ..... 44

ИССЛЕДОВАНИЯ

Т. Р. Даутов, И. А. Голубева, Р. З. Магарил

ОСУШКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ГЛИКОЛЯМИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗЕОТРОПНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ 51

Д. А. Кожевников, К. А. Арапов, П. А. Гущин,
В. А. Винокуров

ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ
С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 57

К. А. Арапов, П. А. Гущин, Е. В. Иванов,
В. А. Винокуров

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ В ПЛАЗМЕ
СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА 61

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА,
Н. Н. ПЕТРУХИНА

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

№6⁽⁷¹⁾ 2010

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

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

ISSN 1815-2600

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

Основные достижения кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В. М. Капустин
заведующий кафедрой технологии переработки нефти
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Историю развития кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа можно разделить на три периода. Первый связан со становлением кафедры, достижениями ее сотрудников в довоенные и послевоенные годы, с именами И. Л. Гуревича, С. Н. Обрядчикова, А. Г. Сарданашвили, Е. В. Смидович, в разные годы руководившими кафедрой технологии переработки нефти и газа.

Второй период истории кафедры был ознаменован началом работы на кафедре профессора З. И. Сюняева, который сумел сплотить вокруг себя плеяду молодых и энергичных единомышленников для исследований в области интенсификации процессов переработки нефти и повышения качества нефтепродуктов на базе представлений о нефти как о коллоидно-дисперсной системе. Работы специалистов и ученых данной научной школы, созданной им еще в Уфимском нефтяном институте, были направлены на поиск путей регулирования фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах, установление нелинейных изменений физико-химических свойств этих систем под влиянием внешних воздействий.

Третий исторический период становления кафедры начался с распадом СССР. В это сложное для науки и образования время лишь самые преданные науке и образованию специалисты остались верны своей работе и продолжают и сегодня преумножать педагогические и научные достижения прежних поколений. Короткий период кафедрой руководил Э. Ф. Каминский — генеральный директор ОАО «ВНИИ НП». В настоящее время ученые и преподаватели кафедры продолжали успешно развивать теоретические и прикладные разработки в области нефтепереработки.

Остановимся на некоторых наиболее значимых достижениях кафедры. Серьезные успехи связаны с созданием технологических принципов переработки тяжелых нефтей и их обезвоживанием, облагораживанием дистиллятных и остаточных фракций, с инновационными разработками в процессах каталитического крекинга, гидроочистки, производства технического углерода и битумов.

Исследования процесса каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья позволили

установить общие закономерности действия активаторов в сложных дисперсных каталитических системах, выявить взаимосвязь между реологическими свойствами активированных добавками нефтяных дисперсных систем и основными показателями каталитических процессов нефтяного сырья. Было установлено активирующее действие на процесс каталитического крекинга более двадцати различных веществ, обеспечивающих повышение выхода и качества продуктов.

Наиболее эффективные технологии были внедрены на нефтеперерабатывающих предприятиях России и стран СНГ. Ученые кафедры — профессора В. М. Капустин и К. Б. Рудяк совместно со специалистами ОАО «ВНИПИ-нефть» и ОАО «ВНИИ НП» активно участвовали в реконструкции установки каталитического крекинга Рязанской нефтеперерабатывающей компании, а также в создании всего комплекса глубокой переработки нефти, в который входили технологические установки легкого гидрокрекинга вакуумного газойля, производства водорода, изомеризации *n*-бутана, сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. Поточная схема комплекса глубокой переработки нефти Рязанской нефтеперерабатывающей компании приведена на рис. 1.

При модернизации установки каталитического крекинга был применен выносной лифтреактор, в котором реакция крекинга осуществлялась в короткое время контактирования (1,5–2 с) сырья и катализатора при температуре 505–530°C и избыточном давлении вверху реактора 0,15–0,18 МПа. При проектировании установки каталитического крекинга была использована оригинальная конструкция лифтреактора, выполненная в виде вертикальной трубы двух диаметров, что позволило повысить выход целевых продуктов процесса. Схема реакторно-регенераторного блока установки представлена на рис. 2. Одним из важных новых элементов была оригинальная конструкция распыления сырья.

В результате реконструкции установки каталитического крекинга ее производительность увеличилась до 2,5 млн т/год, повысились выходы бензина до 53% мас. на сырье (до реконструк-

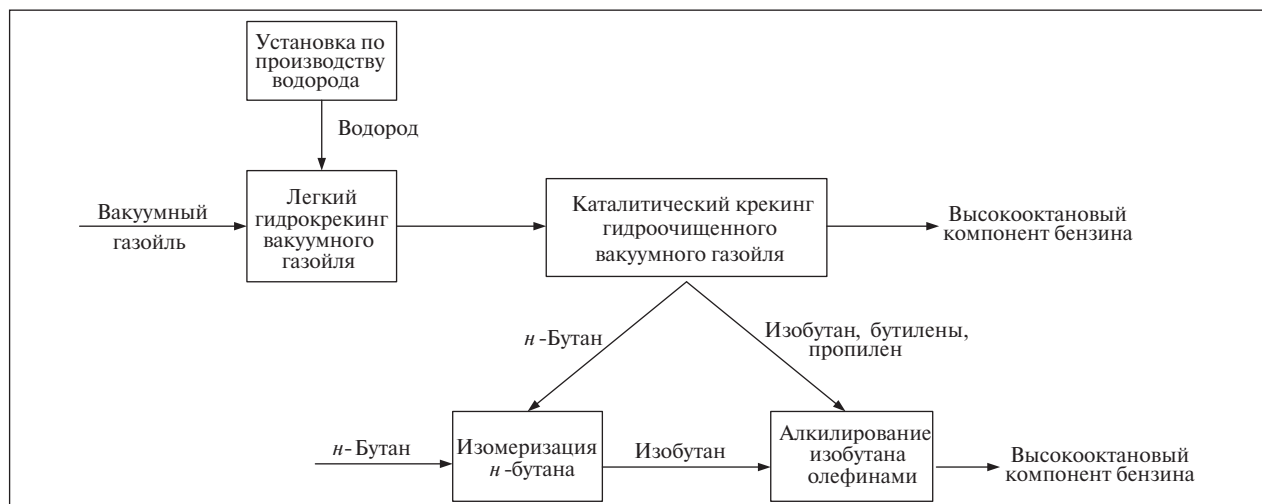


Рис. 1. Схема комплекса глубокой переработки нефти Рязанской нефтеперерабатывающей компании

ции — 43,5% мас.), суммы бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций — до 18,6% мас. (до реконструкции — 11% мас.), что позволило обеспечить сырьем установку сернокислотного алкилирования, легкого газойля — до 87,5% мас. Октановое число бензиновой фракции достигло 94,2 по исследовательскому методу.

Одновременно благодаря усовершенствованию технологии регенерации и дожигу оксида углерода в слое катализатора было обеспечено сокращение выбросов оксида углерода и соединений серы в атмосферу. Вследствие усовершенствования системы циклонов в реакторе, регенераторе и сепараторе третьей ступени были сокращены выбросы катализаторной пыли и попадание ее в вырабатываемые продукты.

Ученые кафедры в 2000–2006 гг., совместно с сотрудниками ОАО «ВНИИ НП» и ОАО «ВНИПИнефть», создали новую установку каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ–НК» с блоком гидроочистки бензина каталитического крекинга.

За серию работ в области каталитического крекинга и гидроочистки бензинов каталитического крекинга коллективу специалистов — заведующему кафедрой профессору В. М. Капустину вместе с сотрудниками ОАО «ВНИИ НП» Р. Г. Галиевым, Б. З. Соляром, В. А. Хавкиным, ОАО «ВНИПИнефть» — Е. Н. Забелинской, генеральным директором ОАО «ТАИФ» А. К. Шагабутдиновым, генеральным директором «ТАИФ–НК» А. А. Бабыниным, сотрудниками ОАО «ТАИФ–НК» — А. К. Калимуллиным, В. В. Пресняковым, под руководством академика РАН С. Н. Хаджиева в 2008 г. была присуждена премия правительства Российской Федерации в области науки и техники.

Особо хотелось бы отметить, что установка каталитического крекинга вакуумного газойля и гидроочистки бензина каталитического крекинга на ОАО «ТАИФ–НК» в Нижнекамске была создана по российской технологии, российскому проекту, на российском оборудовании и построена российскими строителями. В настоящее время

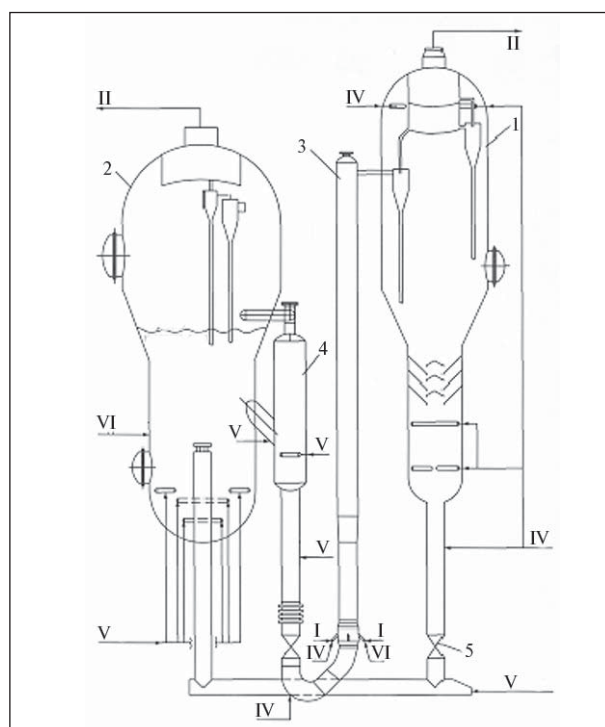


Рис. 2. Реакторно-регенераторный блок модернизированной установки каталитического крекинга Рязанской НПК: 1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – выносной лифт-реактор; 4 – бункер стояка регенератора; I – сырье; II – продукты реакции; III – дымовые газы; IV – водяной пар; V – воздух; VI – топливо

эта установка работает на уровне лучших мировых образцов.

Интенсивные исследования были проведены профессорами Ф. Э. Каминским, В. М. Капустиным и Е. А. Чернышевой по разработке технологии гидрооблагораживания бензинов деструктивного происхождения. Были предложены варианты и схемы вовлечения бензинов висбрекинга (ОАО «Московский НПЗ», ОАО «Рязанская НПК»), каталитического крекинга (ОАО «Рязанская НПК»), термического крекинга и коксования (ОАО «ЛУКОЙЛ–Волгограднефтепереработка») в сырье гидрогенизационных процессов, разработана технология комплексного использования дистиллятов термодеструктивных процессов, что позволило увеличить ресурсы товарного бензина в результате улучшения качества некомпозиционных дистиллятов вторичного происхождения.

Профессором В. М. Капустиным совместно с техническим директором ОАО «ВНИПИнефть» В. М. Шуверовым и заместителем директора ОАО «ВНИИ НП» В. А. Хавкиным применен оригинальный способ очистки сжиженного газа и бензина каталитического крекинга от сернистых соединений (рис. 3).

Бензин каталитического крекинга разделяется на легкую (н.к.–70°C) и тяжелую (70–205°C) фракции. Далее тяжелая фракция поступает на

гидроочистку на катализаторе ГО–70 (основной слой) и ТНК–2003 (защитный слой), что обеспечивает глубокое обессеривание при минимальном (не более 1,5 пункта) снижении октанового числа. Легкая фракция бензина каталитического крекинга вместе со сжиженным газом очищается от сероводорода посредством аминовой очистки и демеркаптанизации по технологии ДМД-2 (ВНИИУС), основанной на процессе экстракции.

В компоненте, полученном после смешения легкой и тяжелой фракций бензина, содержание остаточной серы составляет 30–50 ppm, что позволяет вовлекать его в состав товарных бензинов, полностью соответствующих требованиям стандарта Евро-4.

Блок сероочистки сжиженных углеводородных газов позволяет снизить в них содержание сероводорода с 0,6% мас. до уровня менее 30 ppm и меркаптановой серы с 0,1% мас. до значений менее 20 ppm. Получаемые при дальнейшем фракционировании сжиженного газа ППФ и ББФ пригодны для использования в качестве сырья для нефтехимии, а ББФ — и для производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Значительные успехи на кафедре принадлежат битумной лаборатории (профессор А. А. Гуреев), развивающей теоретические представления и технологические способы регулирования фазовых переходов в тяжелых нефтяных остатках и продуктах их окисления. Для повышения пожаробезопасности процесса окисления нефтяного сырья, по рекомендации ученых кафедры и специалистов компании «Техномаркет» был модернизирован узел диспергирования воздуха на установке по производству битума. Увеличение межфазной поверхности окисления позволило снизить содержание кислорода в отходящих газах окисления до безопасного уровня.

Необходимость стабилизации качества окисляемого на битумной установке сырья (фракционного и группового химического составов) для устойчивой выработки продукции, отвечающей современным требованиям, впервые в России был создан блок подготовки сырья. Данный блок обеспечивает минимизацию влияния на качество выпускаемых битумов качества перерабатываемой на предприятии товарной нефти и колебаний технологических параметров на установке вакуумной перегонки. С учетом необходимости улучшения прочностных, пластичных и низкотемпературных свойств битумов на установке 19/2 ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» был создан блок компаундирования товарной продукции. Это позволило организовать выпуск

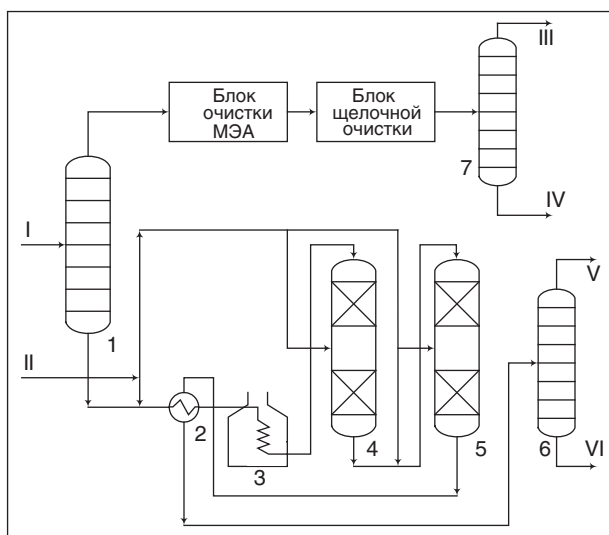


Рис. 3. Схема блока гидроочистки бензина каталитического крекинга в ОАО ТАИФ–НК: 1 – стабилизатор; 2 – теплообменник; 3 – печь; 4, 5 – реакторы; 6 – стабилизационная колонна; 7 – колонна выделения фракции C_3-C_4 ; I – сырье (нестабильный бензин каталитического крекинга); II – водород; III – сероочищенная фракция C_3-C_4 ; IV – легкий сероочищенный бензин; V – газ; VI – тяжелый гидроочищенный бензин

дорожных битумов повышенной долговечности марки «Новобит», качество которых по ряду показателей превышает требования ГОСТ. Проблемы ресурсо- и энергосбережения, повышения рентабельности битумного производства способствовали разработке технологии вовлечения асфальтита в сырье битумного производства с одновременным повышением качества выпускаемой продукции.

Работы битумной лаборатории кафедры в области технологии создания водобитумных эмульсий основаны на выявлении взаимосвязи между вязкостными характеристиками системы и устойчивостью вяжущего компонента при контактировании с обрабатываемой поверхностью. Несомненный научный и практический интерес представляет разработанная экспресс-методика определения фактора устойчивости эмульсий, необходимая для регулирования их поведения в условиях хранения и транспортирования.

Принципы теории регулирования фазовых переходов при производстве технического углерода лежат в основе работ профессора Т. Г. Гольмисаряна. Рассматривая процесс образования технического углерода на надмолекулярном уровне и основываясь на коллоидно-химических представлениях его образования, были предложены решения проблем слива и хранения сырья для производства технического углерода, основанные на установлении момента перехода углеводородной системы в аномально-вязкое или структурированное состояние. Поскольку в качестве сырья обычно применяются многокомпонентные системы, необходимо учитывать их взаимное влияние на однородность и устойчивость композиций к выделению твердой фазы. Так, например, смола пиролиза имеет устойчивость, равную 0,82 по отношению к устойчивости газойля, принятой за 1,0. Добавление первых порций газойля снижает устойчивость и вязкость системы. Это обусловлено тем, что содержащиеся в газойле парафиновые углеводороды вызывают коагуляцию асфальтенов. Дальнейшее повышение концентрации газойля (до 30%) способствует увеличению размеров частиц дисперсной фазы, а устойчивость системы продолжает снижаться до значения 0,65. С практической точки зрения особый интерес представляют данные о влиянии устойчивости сырьевой композиции на содержание посторонних включений углеродного характера (грита) в техническом углероде и на закоксовывание сырьевых форсунок. Профессор Т. Г. Гольмисарян осуществил промышленный пробег установки получения технического углерода в ОАО «Нижнекамсктехуглерод» после

внедрения производительных реакторных блоков, что позволило увеличить выход товарной продукции на 10%.

Плодотворно развивает основные положения физико-химической механики нефтяных дисперсных систем в области коксования профессор О. Ф. Глаголева. Полученные ею зависимости устойчивости нефтяных остатков к расслоению при различных температурах от состава сырья, а также концентрации вводимых в сырье добавок и присадок, позволили целенаправленно регулировать выход и качество получаемого кокса.

На кафедре под руководством профессора Ф. М. Хуторянского успешно развивается направление, связанное с технологией обезвоживания и обессоливания нефтей. Разработана технология обессоливания татарских нефтей, найдено оптимальное отношение карбоновой и девонской нефти в смеси. Эта технология была применена при проектировании ОАО «ТАНЕКО». Показана необходимость оптимизации концентрации деэмульгаторов, вводимых в нефть при электрообессоливании и обезвоживании. Это было практически подтверждено широкими внедрениями на НПЗ России.

Значительный вклад в развитие теоретических и прикладных представлений физико-химической механики нефтяных дисперсных систем принадлежит профессору Б. П. Туманяну, научные интересы которого связаны с переработкой и транспортом высокозастывающего нефтяного сырья. Следует отметить его активную научно-публицистическую деятельность как основателя и главного редактора научно-технологического журнала «Технологии нефти и газа» и руководителя издательства нефтегазовой литературы «Техника».

На кафедре под руководством профессора В. М. Капустина и к.х.н. Г. Л. Битмана развивается научное направление — технология получения парафиновых эмульсий. Разработанные на кафедре эмульгаторы и способы подготовки парафинов позволили получать парафиновые эмульсии нового поколения, что существенно расширило возможности применения эмульсий в различных отраслях промышленности.

Разработка технологии переработки мазута, получаемого при перегонке астраханского газового конденсата, характеризующегося высоким содержанием серы, выполнялась профессорами кафедры В. М. Капустиным и Е. А. Чернышевой совместно с институтом им. И. В. Курчатова РАН, ОАО «ВНИИ НП» и ОАО «ВНИИПИнефть». В работе было проведено углубленное исследование физико-химических свойств мазута, его группового углеводородного состава и дисперсной

структуры. Совместно с ИНХС им. А. В. Топчиева исследована возможность переработки астраханского мазута путем гидроконверсии с использованием суспендированного катализатора. В результате гидроконверсии мазута астраханского газового конденсата было получено около 80% гидрогенизата и около 20% смеси углеводородных газов и сероводорода. Выход фракции 180–360°C составляет до 45% мас. Выход остатка >500°C не превышает 1,5–2,0% мас. Было показано, что для достижения максимальной эффективности процесса необходимо регулировать структурно-дисперсные параметры исходного сырья и эмульсии, полученной при введении в сырье водного раствора солей активного компонента катализатора. Результаты работы показали, что создаваемая эмульсия стабилизируется при введении в нее в качестве добавки тяжелого газойля каталитического крекинга. Изменение состояния системы носит также нелинейный характер, что свидетельствует о необходимости оптимизации структуры сырья для достижения максимально эффективных результатов.

Заметным научным направлением на кафедре является развитие технологии производства автомобильных бензинов с октаноповышающими добавками. Было установлено, что смеси высокооктановых добавок при введении их в товарные бензины не повышают октановое число по правилу аддитивности, а вызывают синергетические эффекты и нелинейный прирост октанового числа. Поскольку октановое число является показателем антидетонационной стойкости бензина, нелинейные зависимости изменения октанового числа от количества добавки и соотношения в ней различных компонентов являются новыми доказательствами процессов образования пероксидов в бензине. Данные теоретические представления объясняют процесс горения бензина конкуренцией реакций образования гидропероксидов из *n*-парафинов и распада пероксидных радикалов, которые при повышенной температуре образуют высокореакционные альдегиды. Эти альдегиды и являются основным источником детонации. При смешении оксигенатов и *N*-монометиланилина с бензином были выявлены нелинейные зависимости, которые связаны с вовлечением в процесс горения не отдельных молекул, а ассоциированных надмолекулярных образований.

Группой ученых, в состав которой входили профессор кафедры В. М. Капустин, Ф. Э. Каминский и К. Б. Рудяк, был проведен цикл работ по использованию различных оксигенатов и *N*-монометиланилина, что позволило разработать технологию введения антидетонационных

добавок в бензин на нефтеперерабатывающих предприятиях отрасли. За разработку рецептуры бензинов в присутствии октаноповышающих добавок коллектив авторов был удостоен в 2002 году Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

На базе простаивающих мощностей по производству синтетического каучука был организован промышленный выпуск антидетонационной добавки — фэтерола, представляющего собой продукт этерификации метилового спирта бутиленами и содержащего 50–85% мас. метил-*трет*-бутилового эфира и 15–50% мас. *трет*-бутилового спирта. Было произведено более 100 тыс. т фэтерола.

В последнее десятилетие на кафедре под руководством профессора В. М. Капустина проводятся работы по исследованию альтернативных видов топлив, возможности их производства и применения. Большой интерес представляют работы, связанные с использованием биоэтанола и топливных биоконпонентов, полученных из отходов переработки древесины. Серьезные разносторонние исследования на кафедре проводятся по проблемам применения алифатических спиртов, в том числе и биоэтанола, в качестве октаноповышающих добавок, на их основе разработаны многофункциональные присадки и топливные композиции.

В 2009 г. кафедра получила грант на выполнение государственного контракта в рамках федеральной целевой программы 2009–2011 гг. «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Исследование факторов процесса пиролиза биомассы с целью разработки вариантов производства жидкого биопродукта для использования его в качестве компонента топлива». Результаты исследований показали, что при изменении размеров частиц сырья происходит полиэкстремальное изменение выходов углеродного остатка, жидкого компонента и газов пиролиза. Степень изменений зависит от качества и состава исходной древесины.

Преподаватели и сотрудники кафедры участвуют в выполнении проектов и отдельных работ в ОАО «ВНИПИнефть». Это позволяет не только постоянно повышать квалификацию профессорско-преподавательского состава, но и расширить научный кадровый потенциал ОАО «ВНИПИнефть», привлекая специалистов с учеными степенями для выполнения различных работ, требующих проведения научных разработок, лабораторных исследований, технической экспертизы. К наиболее масштабным и

перспективным совместным работам кафедры, ОАО «ВНИПИнефть» и Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, безусловно, относится проект по переработке углеводородного сырья в ароматические углеводороды. Работа выполнялась в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 гг.

В рамках этой работы была предложена технология получения ароматических углеводородов из попутного нефтяного газа на нанопористом цеолитном катализаторе с мембранно-ситовыми свойствами, обработанном соединениями цинка или галлия. Предложенный процесс позволяет из попутных нефтяных газов различного компонентного состава получить ценный продукт для нефтехимической промышленности — концентрат ароматических углеводородов. По данной технологии был разработан проект опытно-промышленной установки производительностью 50 тыс. т/год, после чего в Краснодаре был осуществлен ее пуск. Выход суммарной фракции ароматических углеводородов в зависимости от состава сырья находится в пределах 40–50% мас. Проект разрабатывался под руководством профессоров В. М. Капустина и Е. А. Чернышевой и был одобрен для реализации в промышленности. Доценты Л. А. Смирнова, Ю. В. Кожевникова и А. Ю. Серебряков совместно со специалистами Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН и ОАО «ВНИПИнефть» выполнили разработки по принципам выбора каталитических систем, приняли активное участие в проведении пробега на опытной установке и отладке режимных параметров процесса, а также в разработке базового проекта по предлагаемой технологии.

Кроме того, сотрудниками кафедры совместно со специалистами ОАО «ВНИПИнефть» выполнен целый ряд работ по заказу государства: «Программа производства современных отечественных катализаторов крекинга» (Омский НПЗ); проекты по строительству НПЗ мощностью 1,5 и 3 млн т/год (г. Уяр, Краснодарского края) и 300 тыс. т/год (г. Нягань), «Разработка концепции поточных схем НПЗ малой мощности» и др. В рамках выигранного конкурса на право проведения технологических экспертиз по проектам ГК «Роснано» специалисты кафедры совместно с сотрудниками ОАО «ВНИПИнефть» осуществили производственно-технологическую экспертизу инвестиционного проекта «Создание производства высокомолекулярных полимеров с заданными свойствами с помощью механизма координационной полимеризации на нанокатализаторных комплексах», приняли участие

в разработке концепции генеральной схемы размещения предприятий нефтепереработки и нефтехимии на период до 2030 г. по разделу «Развитие предприятий смежных отраслей» и по разделу «Основные требования к современному функционированию академической, вузовской и отраслевой науки по обеспечению инновационного развития отрасли».

Такой опыт взаимодействия Университета и проектной организации позволяет изменить структуру подготовки кадров. Молодые сотрудники ОАО «ВНИПИнефть» направляются для обучения в аспирантуру РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина или для получения профильного второго высшего образования. В то же время, аспиранты кафедры технологии переработки нефти и других специальностей получают возможность выполнять часть научно-исследовательских работ в производственных отделах ОАО «ВНИПИнефть». Это, безусловно, ведет к улучшению качества технологических разработок и научно-исследовательских работ, повышению образовательного уровня молодых специалистов.

Совместно с кафедрой технологии смазочных материалов и химмотологии работает межведомственная независимая лаборатория по анализу нефтепродуктов, которой активно руководят доценты Ю. Н. Киташов и Н. А. Ковальчук.

По итогам научно-преподавательской деятельности совместно с американской компанией «Honeywell» при спонсорской поддержке нефтяной компании «ТНК-ВР» на кафедре был создан компьютерный класс, обеспечивающий обучение операторов и инженеров для управления процессами современного НПЗ. В 2007 г. преподавателями кафедры начал создаваться виртуальный НПЗ глубокой переработки нефти. Эта работа была отмечена компанией ТНК-ВР, которая выделила кафедре в 2007 и 2008 гг. гранты на создание специальной системы обучения «Виртуальный нефтегазоперерабатывающий комплекс — новая среда профессионального обучения». Партнером по проекту стала компания «Honeywell». Сейчас этот проект находится в стадии завершения.

Проект «Виртуальный НПЗ» — уникальный, в настоящее время он не имеет аналогов в России. Его инновационность заключается в возможности моделирования работы предприятия с различным набором установок и расчетом его инвестиционной привлекательности. Все системы, решения и продукты компании «Honeywell», используемые при создании виртуального предприятия, были успешно апробированы на различных НПЗ. В рамках данного сотрудничества в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина создается

виртуальное нефтеперерабатывающее предприятие на основе взаимосвязанной системы компьютеризованных рабочих мест специалистов различного профиля, участвующих в работе НПЗ — технологов, механиков, энергетиков, экономистов, специалистов по КиП и А и др. Проект позволит проводить междисциплинарные занятия, имитировать не только соответствующие производственные процессы, но и комплексную производственную деятельность, развивая у студентов навыки анализа, принятия решений и управления.

Научная и учебная деятельность кафедры нашли свое отражение в многочисленных публикациях в различных изданиях и журналах России. Особо необходимо отметить издание двухтомного учебника «Технология переработки нефти», выпущенного после 30-летнего перерыва и отразившего новейшие достижения нефтепереработки. За этот труд преподаватели кафедры — профессора О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин, А. А. Гуреев, Е. А. Чернышева, Т. Г. Гюльмисарян, доценты Т. П. Клокова, Л. А. Смирнова,

Ю. В. Кожевникова, С. Г. Рогачев получили дипломы и премию им. И. М. Губкина. К серьезным достижениям кафедры следует отнести книги В. М. Капустина «Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками» (2008 г.), книги В. М. Капустина и Е. А. Чернышевой «Основные каталитические процессы переработки нефти» (2006 г.), Б. П. Туманяна с соавторами «Химия природных энергоносителей и углеродных материалов» (2009 г.), В. М. Капустина, С. А. Карпова и А. К. Старкова «Автомобильные топлива с биоэтанолом» (2007 г.), Ф. М. Хуторянского «Подготовка к переработке стойких высокообводненных эмульсий» (2006 г.). На кафедре за последние пять лет защищены две докторские и 13 кандидатских диссертаций.

В заключение хотелось бы отметить, что на кафедре технологии переработки нефти создан сплоченный активный коллектив, который на высоком уровне осуществляет учебный процесс, обладает высоким научным потенциалом и способен разрабатывать технологии мирового уровня.

Библиография

1. Капустин В. М., Сюняев З. И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. — М.: Химия, 1992. — 151 с.
2. Капустин В. М. Реконструкция рязанского завода // Нефть и капитал. — 2000. — № 4. — С. 60–62.
3. Капустин В., Пресняков В., Бабынин А., и др. — Установка каталитического крекинга в Нижнекамске // Oil&Gas Journal Russia. — 2009, май. — С. 72–73.
4. Чернышева Е. А., Усова Т. В., Измашкина А. И. Фракционирование как вариант рационального использования бензинов термодеструктивного происхождения // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 9.
5. Пат. РФ 2361902. Способ очистки легких фракций вторичного происхождения.
6. Гуреев Ал. А., Карпеко Ф. Р. Битумные эмульсии. — М., 1998. — 187 с.
7. Гуреев А. А., Чернышева Е. А., Кожевникова Ю. В. и др. Производство нефтяных битумов. — М.: Изд-во Нефть и газ, 2007. — 102 с.
8. Гюльмисарян Т. Г., Левенберг И. Л., Гюльмисарян А. Т. и др. Коксообразование в процессах получения технического углерода // Химия твердого топлива. — 2003. — №2. — с. 44–50.
9. Глаголева О. Ф., Клокова Т. П., Корба О. И. Коксование нефтяных остатков. Принципы технологического расчета аппаратов установки замедленного коксования. — М., 2010. — 67 с.
10. Хуторянский Ф. М. Подготовка к переработке стойких высокообводненных ловушечных эмульсий НПЗ. — М., 2006. — 152 с.
11. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
12. Пат. РФ 2219220. Способ гидрогенизационной переработки остаточных нефтепродуктов.
13. Карпов С. А., Капустин В. М., Старков А. К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. — М., 2007. — 216 с.
14. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. — М., 2008. — 232 с.
15. Глаголева О. Ф., Капустин В. М., Гюльмисарян Т. Г. и др. Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти. — М.: КолосС, Химия, 2005. — 400 с.
16. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. — М.: КолосС, Химия, 2007. — 334 с.
17. Туманян Б. П. Практические работы по технологии нефти. Малый лабораторный практикум. — М.: Техника, 2006. — 160 с.
18. Капустин В. М., Чернышева Е. А. Основные каталитические процессы переработки нефти. — М.: Калвис, 2006. — 128 с.

Работы кафедры технологии переработки нефти в области коксования нефтяного сырья

О. Ф. Глаголева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Термические процессы переработки нефти начали развиваться еще в 20–30-х гг. прошлого века. Некоторые из них не только сохранили свое значение до наших дней, но и получили дальнейшее развитие. Ученые кафедры технологии переработки нефти внесли значительный вклад в разработку научных основ термодеструктивных процессов и принципов их промышленного осуществления.

Прежде всего следует назвать имя выдающегося технолога — Сергея Николаевича Обрядчикова, работавшего на кафедре с 1934 по 1951 г. С. Н. Обрядчиков уже в начале 1930-х гг. в соавторстве с А. Н. Сахановым и М. Д. Тиличевым опубликовал книги «Крекинг в жидкой фазе» (1930), «Конструкция и расчет печей для трубчатых установок» (1932). В 1952 г. вышел его учебник «Технология нефти (ч. 2)» — первый учебник по деструктивным процессам переработки нефти, в котором сформулированы научные принципы, приведены основы механизма, химизма и кинетики реакций крекинга, схемы коксообразования. Автор учебника внес большой личный вклад во все перечисленные разработки и воспитал целую плеяду замечательных учеников, продолживших дело своего учителя.

Среди аспирантов С. Н. Обрядчикова, работавших в области термических процессов, — З. А. Саблина, М. Х. Левинтер, защитившие впоследствии докторские диссертации и внесшие значительный вклад в развитие науки и практики термических превращений нефтяного сырья. Докторская диссертация М. Х. Левинтера (1967), посвященная теории образования кокса в термодеструктивных процессах крекинга и коксования, является классической работой, без ссылки на которую до настоящего времени не обходится ни один исследователь, занимающийся изучением основ термических превращений нефтяных остатков.

Эстафету изучения особенностей и совершенствования термических процессов, прежде всего коксования, приняла ученица Сергея Николаевича Екатерина Владимировна Смидович. В 1980 г. вышло в свет 3-е издание ее оригинального учебника «Технология переработки

нефти и газа. Ч. 2», в котором нашли отражение результаты работы автора и учеников в области термических процессов, и в частности в области коксования.

В конце 1940-х — начале 1950-х гг. группа ученых занималась разработкой процесса непрерывного коксования нефтяных остатков в псевдоожиженном слое порошкообразного теплоносителя (так называемого процесса термодетактного крекинга). Этот процесс вначале исследовался отдельно в МНИ им. И. М. Губкина и во ВНИИ НП, а затем усилия двух коллективов были объединены. Работы проводились на лабораторных модельных установках и были продолжены в промышленных условиях на реконструированной установке Куйбышевского НПЗ. Первое авторское свидетельство по этому процессу с приоритетом (1948) было выдано В. Л. Гурвичу, С. Н. Обрядчикову, Е. В. Смидович и А. И. Скобло, а второе свидетельство (1950) — тем же авторам и Я. А. Ботникову (ВНИИ НП). Был разработан проект промышленной установки, предложен способ нагрева жидких и газообразных продуктов через поверхность, размещенную в псевдоожиженном слое сжигаемого кокса.

К сожалению, данный процесс не был внедрен у нас в стране, а был осуществлен за рубежом. Этот процесс и в настоящее время представляет интерес не только в связи с проблемой углубления переработки нефти, но и для извлечения металлов из кокса.

В 1950-х годах в стране шло строительство установок замедленного коксования. Проблемам, связанным с освоением этого процесса, уделялось внимание и на кафедре технологии переработки нефти. Эти работы проводились под руководством С. Н. Обрядчикова, а затем Е. В. Смидович, которая только по этой тематике подготовила 16 аспирантов. Первым аспирантом был З. И. Сюняев, который стал впоследствии одним из ведущих специалистов в области коксования и развил научные представления о свойствах и превращениях нефтей и тяжелого нефтяного сырья как дисперсных систем и создал теорию регулируемых фазовых переходов.

Так на кафедре сформировалась научно-педагогическая школа, которая объединяет усилия ученых, работающих в области изучения и совершенствования процессов переработки нефтяных дисперсных систем. У истоков этой школы стояли академик П. А. Ребиндер, а также ученые кафедры — С. Н. Обрядчиков и Е. В. Смидович.

Большая группа аспирантов и сотрудников кафедры (Т. И. Бочарова, С. В. Герасимова, О. Ф. Глаголева, Г. Д. Голубкова, С. М. Капустин, Т. П. Клокова, Э. Ю. Оганесова, Л. А. Подлесная, И. С. Рабинович, С. Г. Рогачёв, С. А. Сабаненков, Ш. М. Сайдахмедов, И. И. Столоногов, Е. Ф. Янсон и др.) занималась изучением вопросов, связанных с коксовой тематикой, совершенствованием технологии процесса коксования и регулированием выхода и качества кокса.

Большой интерес представляют работы по получению малосернистого кокса. Проблема снижения серы в электродном коксе остается актуальной и в настоящее время. К решению этой проблемы исследователи кафедры подходили с двух сторон — во-первых, путем изучения термической устойчивости различных сернистых соединений, входящих в состав сырья, во вторых, удалением серы из самого кокса. Изучение термической устойчивости сернистых соединений показало, что с переходом к более тяжелым видам сырья как первичного, так и деструктивного происхождения содержание серы в коксе снижается. Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости сернистых соединений тяжелого ароматизованного сырья, особенно деструктивного происхождения. На этом основании был предложен способ получения кокса с пониженным содержанием серы посредством подготовки сырья коксования экстракцией тяжелых ароматических углеводородов из дистиллятного остатка деструктивного происхождения.

В других работах показано, что удаление серы из высокосернистых коксов с содержанием серы 4–7% мас. может осуществляться продувкой кокса углеводородным газом. Эти работы и в настоящее время привлекают внимание как производителей, так и потребителей нефтяного кокса.

На кафедре изучались также вопросы, связанные с получением кокса анизотропной и изотропной структуры. В этой связи были исследованы термические превращения различных видов остаточного и дистиллятного сырья, а также их отдельных компонентов и связь этих превращений со структурными параметрами кокса. На основании исследований были установлены закономерности превращения основных коксообразующих компонентов — асфальтенов, выделенных из сырья различного происхождения, и показано, что скорость образования кокса из дистиллятного сырья, используемого для получения электродного игольчатого кокса, мало зависит от температуры ввиду значительной роли реакций уплотнения.

В работах по изучению закономерностей образования кокса изотропной структуры (марки КНПС), используемого для производства конструкционных графитовых изделий, было, в частности, показано, что формирование точечной структуры, придающей коксу особые механические и другие свойства, обусловлено не только определенной концентрацией в сырье твердых карбоидных частиц, но и их размерами.

В настоящее время на кафедре продолжают работы, связанные с совершенствованием методологии исследования тяжелых нефтяных остатков, а также твердых углеродистых продуктов с применением новых экспрессных инструментальных методов; созданием кинетически устойчивых к расслоению, а следовательно, и термоустойчивых композиций сырья. Ведутся работы по смешению сернистых и малосернистых коксов, что практикуется на алюминиевых заводах, и изучению структурно-механических и электрических свойств этих смесей. Уделяется также внимание вопросам прокаливания анодных коксов в лабораторных и промышленных условиях.

Таким образом, работы в области теории и практики важного и перспективного процесса коксования продолжают и способствуют развитию научных представлений об особенностях протекания отдельных стадий процесса по всей цепочке коксового производства и их совершенствовании.

Профессор Екатерина Владимировна Смидович — человек, педагог, ученый (воспоминания к 100-летию со дня рождения)

Екатерина Владимировна Смидович родилась 1 сентября 1910 г. в Нижнем Новгороде. Со дня основания Губкинского университета и до своих последних дней она была его студенткой, сотрудницей и преподавателем.

Говорить о Екатерине Владимировне одновременно очень легко и чрезвычайно сложно. Легко — потому, что не надо ничего придумывать и приукрашивать. Сложно — потому, что она была чрезвычайно ярким и многосторонним человеком, со свойственными каждому из нас достоинствами и недостатками...

Екатерина Владимировна — это человек-эпоха! Уверен, что всем, кого жизнь так или иначе связала с профессором Е. В. Смидович, несказанно повезло. Вместе с ней нам посчастливилось пройти бесценную школу жизни. Своим собственным примером она учила нас — своих студентов, аспирантов, коллег — ответственному и бескорыстному отношению к работе, взаимному уважению и терпению. И это не просто громкие слова — с каждым из них связано множество жизненных ситуаций, в которых Екатерина Владимировна проявляла себя как неординарный, порой даже непредсказуемый, но всегда безупречно вежливый, тонко чувствующий и сочувствующий человек. И все это сочеталось в ней с высшей степенью интеллигентности.

К слову, в истории российского высшего образования интеллигентность преподавателя всегда считалась его незыблемым, обязательным качеством. И сегодня, на наш взгляд, эта тема особенно актуальна как для университетских стен, так и для всей системы образования в целом, поскольку очевидно, что происходит интенсивное «вымывание» интеллигенции из рядов профессорско-преподавательского состава. Не последнюю роль играют в этом вопросе изменившиеся за последние 20 лет жизненные приоритеты общества и, особенно, молодежи. В результате истинно интеллигентные люди не идут или даже уходят из профессорско-преподавательской среды. Возникает закономерный вопрос — кто же воспитывает сейчас и будет воспитывать завтра нашу техническую интеллигенцию? Эта серьезнейшая, на мой взгляд, проблема требует понимания и реше-

ния уже сегодня, для того чтобы завтра не было поздно.

На примере профессора Е. В. Смидович говорить об интеллигентности чрезвычайно легко. Во-первых — это высокая культура речи, умение правильно, логично и литературно излагать свои мысли, безусловное соблюдение всех этических норм общения с коллегами и учащимися. Во-вторых — терпимость к промахам, ошибкам и сдержанность в общении, умение промолчать в нужный момент, никогда никому не делать публичных выговоров и замечаний, умаляя при этом чувство собственного достоинства оппонента, умение сочувствовать, сопереживать. И, в-третьих, это беззаветная служба выбранной профессии, желание достичь в ней вершин, стремление к самообразованию и постоянное самосовершенствование. Многие ли из нас — профессоров, преподавателей — могут признать, что всегда следуют этим простым и ясным жизненным правилам?

Возвращаясь к изначальной теме, необходимо отметить, что очень сложно, а думаю — и невозможно, разделить педагогическую и научную сферы деятельности Екатерины Владимировны. Специфика и опыт высшего российского технического образования убедительно свидетельствуют о том, что практически все выдающиеся педагоги, к которым, без сомнения, относится и профессор Е. В. Смидович, — известные, успешные ученые и исследователи.

Профессор Е. В. Смидович подготовила для отечественной нефтегазовой отрасли 32 кандидата наук, более 200 инженеров-технологов. Многие из них стали и докторами наук. Среди подготовленных Е. В. Смидович специалистов высшей квалификации много профессоров НИИ и нефтегазовых вузов, руководителей предприятий и нефтяных компаний в России и за рубежом.

Среди многочисленных научных и учебно-методических трудов, опубликованных Екатериной Владимировной, особое место занимает основополагающий учебник по деструктивным процессам переработки нефти, изданный в СССР в 1966, 1968 и 1980 гг. и два раза — за рубежом. Без преувеличения можно сказать, что на этом великолепном учебнике «выросли» все ныне

работающие нефтепереработчики стран СНГ, Балтии и бывших социалистических стран.

Имя профессора Е. В. Смидович до сих пор, даже спустя почти 18 лет после ее смерти (9 апреля 1993 г.), не просто тесно связано с научными исследованиями в области создания технологий переработки нефтяных остатков, но и ассоциируется с решением самых актуальных проблем нефтепереработки, например с технологиями производства нефтяных коксов специального назначения или переработкой остаточного сырья на установке каталитического крекинга и др. Кроме того, и это особенно важно, значительное число разработок профессора и ее учеников еще ждет своего применения в российской промышленности. Это и технология непрерывного коксования, и инновационные технологии процесса пиролиза, роль которого неизбежно возрастает в свете быстрого развития нефтехимии, и ряд

других разработок. Все вышесказанное — закономерный результат более чем полувекового достойного и преданного служения науке. Какой яркий пример подражания для молодых ученых, аспирантов и студентов!

Мы, ее ученики и коллеги, всегда будем хранить в своей памяти самые добрые воспоминания и светлый образ человека с высочайшим и обоснованным чувством собственного достоинства, с милой, неподражаемой улыбкой — Екатерины Владимировны Смидович, которая, прожив очень непростую жизнь, пережив войну и эвакуацию, умела вселять в нас неиссякаемый оптимизм. Спасибо Вам, Екатерина Владимировна, что Вы были и есть в нашей жизни, что научили нас думать и сопереживать!

Аспирант 1977 г. выпуска,
профессор А. А. Гуреев

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) и список ключевых слов на русском и английском языках.

2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Компаундирование — основа современных технологий производства дорожных битумных материалов

А. А. Гуреев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Рассмотрены перспективы производства компаундированных битумов, в том числе технология компаундирования сырья для получения битумов и метод компаундирования товарной продукции. Особое внимание уделено производству полимерно-битумных вяжущих и битумных эмульсий.

Ключевые слова: компаундирование, битумы, активирование сырья, битумные эмульсии, полимерно-битумные вяжущие, эмульгаторы.

Мировой опыт и современные научные достижения свидетельствуют о принципиальной возможности и целесообразности регулирования компаундированием дисперсности и, следовательно, качества всех нефтяных дисперсных систем (НДС): судовых и котельных топлив, масел, смазок и др. В этом ряду должны, очевидно, находиться и битумные материалы для дорожного строительства и ремонта — битумы, полимерно-битумные вяжущие, водобитумные эмульсии и другие материалы, представляющие собой сложные дисперсные системы.

Высокое качество дорожных битумных материалов определяется их оптимальным групповым химическим составом, характеризующимся, например, коэффициентом Тракслера и определяющим дисперсность и тип структуры НДС [1–4].

Отметим, что существует ряд уникальных по составу нефтей (например, арланская, ярегская и др.), из которых можно непосредственно получать высококачественные битумные материалы оптимальной дисперсности окислением (окисленные битумы), либо вакуумной перегонкой (остаточные битумы). К сожалению, ресурсы такого сырья в России и за рубежом чрезвычайно малы и не могут удовлетворить современных потребностей в вяжущих. Поэтому современность и перспективы производства битумов связаны, очевидно, с получением компаундированных битумов с оптимальными дисперсностью и структурой.

Значительный вклад в развитие представлений о битумных материалах как о НДС внесли Ф. Дж. Нелленштейн, П. А. Ребиндер, Р. Н. Тракслер, Г. И. Фукс, А. С. Колбановская, З. И. Сюняев и другие ученые [1–6].

Научные и практические исследования, выполненные в битумной лаборатории кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, показали, что процесс компаундирования с позиций теории НДС пред-

ставляет собой целенаправленное регулирование соотношений объемов и природы дисперсной фазы и дисперсионной среды [4, 7–9], которое позволяет изменять размер дисперсных частиц и тип самой структуры вяжущих [6, 8, 9]. В этом направлении в лаборатории в течение ряда десятилетий интенсивно работали И. Л. Гуревич, Р. Б. Гун, З. И. Сюняев, Н. П. Пажитнова, М. Ф. Фарбер, Т. С. Голодная, А. А. Шипулин, Е. Н. Ефанова, Н. И. Маненкова и другие сотрудники.

Частным случаем компаундирования является процесс активирования сырья вакуумной перегонки мазута, проводимой с целью получения гудронов для их окисления в битумы, т. е. оптимизация дисперсности сырья [4, 7]. Изучению этого процесса были посвящены работы Л. Н. Шабалиной, Е. П. Мерзликиной, А. В. Пушмынцева, А. Ю. Серебрякова, Н. Н. Афанасьевой, Н. Г. Евдокимовой. Показано, что активированием сырья (мазута или гудрона) можно не только повысить отбор дистиллята в процессе вакуумной перегонки и ускорить процесс окисления, но и повлиять на качество получаемого окисленного продукта [7].

Получаемый в процессе окисления гудронов продукт, как правило, не соответствует современным требованиям к дорожным битумам по показателям долговечности, эластичности и др. Основной причиной этого обычно является низкое качество сырья — повышенное содержание в нем *n*-парафинов, являющихся причиной низкой пластичности, и пониженное — смолистых соединений и нафтенов, обеспечивающих высокую морозостойкость битумов.

В этой связи целесообразно производство современных качественных дорожных битумов глубоковакуумной перегонкой мазута. Получаемый при этом «сухой» гудрон должен иметь значение пенетрации (при 25°C) в интервале 300–350 мм. Такая глубокая перегонка способствует понижению степени «парафинистости» продукта и достигается либо активированием

сырья, либо (и) созданием глубокого вакуума (10–30 мм рт. ст. на верху вакуумной колонны). Сырье — гудрон с установки ВТ, модификатор — технологический полупродукт с этой же установки и (или) активирующая добавка поступают в стационарный агрегат-смеситель, работающий при температуре 200–220°C. Контроль качества активированного сырья определяется показаниями вискозиметра, установленного на линии после агрегата-смесителя. Регулирование качества активированного сырья выполняется регулятором соотношения потоков.

Впервые в России технология компаундирования сырья для производства битумов была разработана в битумной лаборатории РГУ нефти и газа и внедрена А. А. Коноваловым. Данный блок предназначен для производства широкого ассортимента дорожных битумов с повышенной долговечностью благодаря оптимизации фракционного и группового химического состава гудрона. Утяжеление гудрона одновременно является способом снижения степени его «парафинистости», а повышение степени его ароматизованности (например, компаундированием) позволяет одновременно регулировать и фракционный состав подготовленного гудрона.

Следующий этап использования метода компаундирования для получения битумной продукции, качество которой превосходит даже требования стандарта, — это организация блока компаундирования товарной продукции. Даже при производстве дорожных битумов по ГОСТ 22245–90 данное технологическое решение, как показано в работах А. А. Коновалова и В. В. Самсонова, открывает самые широкие возможности для улучшения пластичности и морозостойкости битумов. Битумной лабораторией РГУ нефти и газа совместно со специалистами ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» запатентован производимый по такой технологии инновационный продукт — битумы нефтяные долговечные марки «Новобит».

Повышенный в последние десятилетия интерес к производству полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) предполагает наличие в схеме блока компаундирования битумов с полимерами [9]. Перспектива применения ПБВ на основе блоксополимеров типа СБС по ГОСТ Р 52056–2003, как это следует из разработок Л. М. Гохмана, не вызывает сомнения по причине отсутствия на российском рынке других органических вяжущих материалов, способных обеспечивать одновременно необходимую температурную трещиностойкость, высокую коррозионную стойкость, теплостойкость, сдвигустойчивость и

долговременную прочность дорожных покрытий. Указанные вяжущие материалы разработаны специально для строительства дорог. В зависимости от соотношения содержаний в вяжущих материалах битума, полимера, пластификатора и поверхностно-активного вещества они могут характеризоваться одновременно высокой эластичностью (более 70%), температурой хрупкости (до –60°C), температурой размягчения (до 75°C), хорошим сцеплением с минеральными материалами как кислых, так и основных пород (щебнем, песком, минеральным порошком).

В. В. Самсоновым и Н. Т. Чаном в битумной лаборатории РГУ нефти и газа [11, 12] разработан ряд инновационных технологий, основанных на вовлечении в указанные выше процессы компаундирования дешевых полупродуктов (например, асфальтитов процесса деасфальтизации гудронов) с получением продукции высокого качества. Критерием эффективности компаундирования таких компонентов является как повышение показателей качества получаемого компаунда, так и его устойчивость, оцениваемая, например, фактором устойчивости.

Один из важнейших нефтепродуктов, используемых практически во всех технологических операциях ремонтно-строительных дорожных работ, — водобитумные эмульсии, основным процессом производства которых является компаундирование различных компонентов. Битумные эмульсии при хранении, транспортировке и колебании температуры должны сохранять стабильность. После распределения по поверхности минерального заполнителя эмульсии должны распадаться — выделять битум в виде пленки со скоростью, определяемой целевым назначением эмульсии. Выделенный битум при соприкосновении с водой не должен снова образовывать эмульсию.

Исходя из этого, при разработке рецептуры битумных эмульсий для конкретного вида работ важно достигнуть определенной устойчивости при контакте вяжущего материала с обрабатываемой поверхностью. В битумной лаборатории РГУ нефти и газа разработаны методические указания для стадии подбора компонентного состава битумных эмульсий и оценки их пригодности к проведению тех или иных ремонтно-строительных работ.

Помимо устойчивости, важнейшей характеристикой битумных эмульсий является их вязкость. Известно, что ввиду своей высокой вязкости, при температурах 15–25°C битум без предварительной подготовки практически непригоден для применения. В случае исполь-

зования битумных эмульсий появляется возможность регулирования вязкости в широком диапазоне значений. В работах лаборатории предложено регулировать вязкость изменением кислотности дисперсионной среды эмульсий, типа и концентрации эмульгаторов. Тщательный подбор эмульгатора играет основную роль в получении битумных эмульсий с заданными свойствами. ПАВ, вводимые в сравнительно небольших количествах (0,1–2,5% мас.), полностью определяют важнейшие показатели качества эмульсий: устойчивость и скорость распада на поверхности минерального материала. Существует достаточно много веществ, способных эмульгировать битум с образованием более или менее устойчивой эмульсии, однако лишь некоторые из них нашли применение. Главными критериями подбора эмульгатора являются эффективность, технико-экономическая целе-

сообразность и относительная экологическая безопасность применения.

Важнейшими процессами, основанными на технологиях компаундирования, являются приготовление полимерно-битумных герметиков и мастик (работы Н. Ю. Белокося и К. А. Иноземцева), а также чрезвычайно актуальные технологии регенерации отработанных битумов (работы С. В. Ступака).

В заключение можно сказать, что битумная лаборатория кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, широко используя метод компаундирования для создания высококачественных дорожных битумных материалов и разработки соответствующих технологий их производства, является ведущим российским инжиниринговым центром по вопросам производства битумных материалов.

Литература

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. — М.: Знание, 1958. — 64 с.
2. Traxler R. N. Asphalts Composition Properties. — New-York, 1961.
3. Pfeiffer J. P., Saal R. N. Asphaltic Bitumen as Colloid System // Phys. Chem. — 1970. — V. 44. — № 2. — P. 139–149.
4. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
5. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
6. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. — М.: Транспорт, 1973. — 264 с.
7. Афанасьева Н. Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов. Дисс. на соиск. ученой степени к. т. н. — М.: МИНГ им. И. М. Губкина, 1988. — 178 с.
8. Печёный Б. Г. Битумы и битумные композиции. — М.: Химия, 1990. — 256 с.
9. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. — 585 с.
10. Гуреев А. А., Коновалов А. А., Самсонов В. В. Состояние и перспективы развития производства дорожных вяжущих материалов в России // Мир нефтепродуктов. — 2008. — №1. — С. 12–16.
11. Самсонов В. В. Асфальтиты — в производстве дорожных битумов // Химия и технология топлив и масел. — 2008. — № 6. — С. 19–22.

A. A. Gureev

Compounding — the Basis of Advanced Technologies of Road Bituminous Material Manufacturing

Perspectives of compounded bitumen manufacturing, particularly the technology of feedstock compounding for bitumen production and the method for finished product compounding are considered. Special priority was given to polymer asphalt binders and bitumen emulsions manufacturing.

Key words: compounding, bitumen, feed activation, bitumen emulsions, polymer asphalt binders, emulsifiers.

Энерготехнологический аспект совершенствования производства технического углерода

Т. Г. Гюльмисарян
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Выявлены основные тенденции развития промышленности технического углерода. Рассмотрены пути рационального использования вторичных энергоресурсов при производстве технического углерода, при этом особое внимание уделено увеличению температуры подогрева воздуха. Описаны преимущества схемы рекуперации энергии.

Ключевые слова: технический углерод, вторичные энергоресурсы, энергосбережение, рекуперация тепла.

Для обеспечения мирового производства шин в 2010 г., которое составит 1,5 млрд штук, потребуется свыше 7 млн т технического углерода (ТУ). В производстве нешинных резино-технических изделий (РТИ) потребность в ТУ составляет более 2,8 млн т/год при наполнении 21,3%. В производстве пластмасс, красителей и специальных изделий потребность составляет около 1 млн т/год (рис. 1).

Мировые мощности заводов ТУ оцениваются в более 13 млн т/год. Несмотря на высокую степень насыщения, мировой рынок достаточно стабилен и сохраняется тенденция к увеличению объемов производства (рис. 2).

В настоящее время более 96% ТУ производят печным способом. Этот способ позволяет получать различные марки ТУ с определенным набором свойств. Распространенность печного способа обусловлена следующими его преимуще-

ствами по сравнению с остальными способами производства ТУ:

- возможностью точного регулирования всех потоков, поступающих в реактор, с обеспечением полной автоматизации процесса получения ТУ;
- обеспечением высокого выхода ТУ из сырья за счет использования вспомогательного топлива;
- возможностью получения ТУ с различным набором свойств: удельной поверхностью 12–500 м²/г по йоду;
- широким использованием тепла побочных продуктов реакции пиролиза сырья путем рекуперативного нагрева воздуха, сырья, топлива; правильно спроектированный процесс производства печного ТУ представляет собой одну из самых эффективных энерготехнологических схем, известных в промышленности;
- значительным уменьшением выбросов вредных веществ в атмосферу.

Печным способом только для шинной и резиновой промышленности выпускается до 50 различных марок ТУ (табл. 1) и примерно столько же других марок — пигментных,

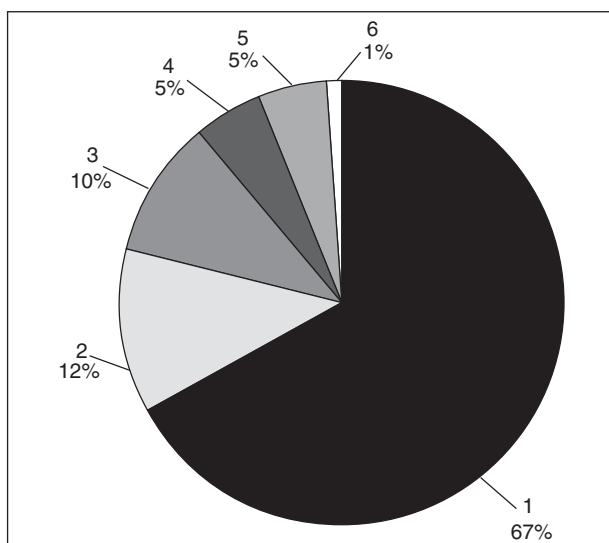


Рис. 1. Мировое потребление технического углерода: 1 — производство шин; 2 — РТИ; 3 — резина в автомобилях; 4 — лаки и краски; 5 — пластмассы; 6 — прочие

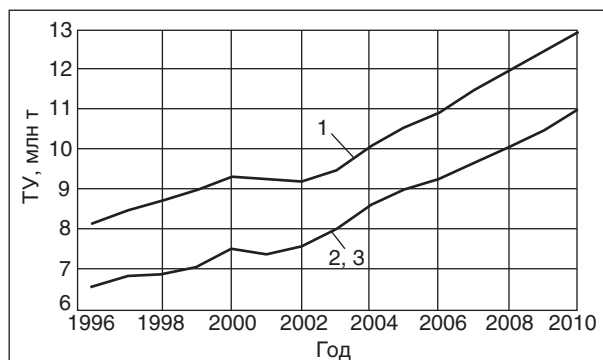


Рис. 2. Динамика изменения производственных мощностей (1), объема производства (2) и потребления (3) ТУ в мире

Табл. 1. Основные типы печных марок ТУ, применяемых в шинной промышленности

№ марки ТУ	Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц, нм	Температура получения, °С	Продолжительность реакции, с	Скорость флюида в зоне образования, м/с
100	143	27	1800	0,008	400–500
200	117	32	1650	0,01	300–500
300	80	46	1550	0,031	180–300
500	42	93	1450	1	30–50
600	34	109	1400	1,5	30–40
700	30	124	1350	2–5	10–20

электропроводных, ТУ для получения пластмасс, электрографических композиций, видеокассет.

Производство печного ТУ из жидкого углеводородного сырья может быть расположено практически в любом регионе, тогда как заводы, использующие газообразное сырье, должны располагаться непосредственно у месторождений (источников) газового сырья.

На заре развития промышленности ТУ в первичное сырье — природный газ — для обогащения добавляли сжиженные газы и бензиновые фракции. В последующие годы происходило утяжеление сырья благодаря вовлечению продуктов вторичных процессов переработки нефти и фракций каменноугольной смолы. Это было обусловлено различными причинами: повышением стоимости газа, необходимостью увеличения выхода ТУ, улучшения его качества, дефицитом апробированных видов сырья, необходимостью повышения экономичности, достижения большей универсальности и гибкости процесса получения ТУ.

В историческом аспекте использование жидкого углеводородного сырья для получения ТУ проходило под знаком увеличения содержания углерода в средней статистической молекуле при сохранении удовлетворительной технологичности сырья. Под термином «технологичность» следует понимать совокупность свойств, обеспечивающих нормальные слив и прокачку, распыливаемость и испаряемость и другие показатели, характеризующие вязкостью, температурой застывания, коксуемостью по Конрадсону, средней температурой кипения и в целом фракционным составом.

Важнейшим условием эффективного производства ТУ является сырьевой фактор, от которого зависят выход и качество получаемой продукции, ее себестоимость и конкурентоспособность. Главным направлением совершенствования технологии производства ТУ, наряду с экономией сырьевых и материальных ресурсов, является обеспечение комплекса физико-

химических свойств получаемого продукта, отвечающего требованиям потребителя, высокая степень однородности ТУ и охрана окружающей среды.

Не менее важным представляется применение новых материалов (огнеупоров, сталей), позволяющих осуществлять процесс в оптимальных условиях, и унификация оборудования. Необходимость улучшения качественных характеристик ТУ обуславливает, наряду с совершенствованием технологии его получения, использование такого мощного резерва, как качество сырья. Модификация, компаундирование, применение активных добавок и присадок, предварительная подготовка сырья с учетом не только группового состава, но и коллоидно-химических свойств — резерв совершенствования процесса.

Основным параметром, влияющим на выход ТУ из сырья, является температура в зоне горения реактора. Чем выше температура газов в зоне горения, тем меньше требуется дополнительного тепла на реализацию процесса пиролиза исходных углеводородов. Так, с повышением температуры в камере горения реактора с 1600 до 1800°С выход активных марок ТУ может увеличиться на 3–4%. С другой стороны, температура в камере горения реактора напрямую связана с допустимой температурой применяемых огнеупоров.

Процесс получения ТУ является весьма энергоемким: значительная часть электроэнергии расходуется в нагнетательной и компрессорной станциях для компримирования воздуха и подачи его в реактор; природный газ (или иное топливо) создает необходимую температуру в реакционной зоне и в ряде случаев применяется для сушки гранул; для охлаждения сажегазового аэрозоля и гранулирования расходуется значительное количество воды. От рационального использования этих ресурсов зависит себестоимость ТУ и в конечном итоге конкурентоспособность продукции.

Вторым по значимости фактором повышения эффективности процесса получения ТУ является температура подогрева материальных потоков, в первую очередь воздуха. При подогреве воздуха используется физическое тепло сажегазового аэрозоля, выходящего из реактора. Часть тепла конечных продуктов реакции, таким образом, возвращается в процесс и рекуперировается.

Мировой опыт производства ТУ показывает, что в 90-х гг. прошлого столетия основные усилия были приложены к реализации технологических процессов в условиях высокоинтенсивного разложения углеводородного сырья в дымовых газах горения топлива с температурой до 1900°C. Другим направлением технического прогресса явилось максимально полезное использование вторичного тепла процесса для нагрева материальных потоков: технологического воздуха до 900°C и выше, углеводородного сырья до 300°C. Дальнейшее повышение температуры подогрева сырья лимитируется нежелательным процессом коксообразования и образованием в целевом продукте посторонних включений углеродного состава, так называемого грига. Достаточно эффективным является использование тепла отходящего газа для сушки гранул ТУ и получения водяного пара, обеспечивающего работу паровых турбин, используемых для выработки электроэнергии.

При общемировой тенденции, направленной на увеличение мощности технологических линий до 25 тыс. т/год активного ТУ и до 30 тыс. т/год и более полуактивного ТУ, основные мировые производители ТУ – «Кэбот» (США), «Дегусса» (Германия) значительно опередили остальные заводы по эффективности производства. Анализ сильных сторон технологии мировых производителей показывает, что их технологию отличает рациональность проектных компоновок, выраженная в уменьшении длины систем газового транспорта, количества тягудутьевых машин, максимальном приближении к реакторному отделению участков подготовки сырья, системы улавливания и обработки ТУ. Далеко не последняя роль принадлежит рациональному использованию вторичных энергоресурсов как для собственного потребления, так и для реализации внешним потребителям.

В целом в промышленности ТУ произошли и продолжают качественные изменения:

- значительное преобладание потребления ТУ, получаемого из жидкого углеводородного сырья;
- увеличение в балансе потребления для производства шин и РТИ доли печных активных

марок ТУ, характеризующихся повышенной дисперсностью;

- повышенный спрос на высокодисперсные марки ТУ с высокой и низкой структурностью, а также на их разновидности с повышенной активностью поверхности и узким распределением размеров частиц;

- повышение спроса на так называемые «улучшенные» марки ТУ, а также на марки, получаемые с помощью нанотехнологии, обладающие улучшенными свойствами в качестве усилителя эластомеров;

- опережающий рост потребления ТУ по сравнению с эластомерами, вызывающий повышение производственных мощностей промышленности ТУ и необходимость увеличения ресурсов сырья;

- создание многоцелевых марок ТУ для сокращения ассортимента;

- получение марок ТУ специального назначения;

- разработка технологических схем с замкнутым контуром и безотходным производством, исключающим загрязнение окружающей среды;

- повышение производительности единицы оборудования без ухудшения качества продукции, унификация аппаратов и оборудования;

- переход на реконструкцию действующих и строительство новых энерготехнологических установок, обеспечивающих максимальное использование тепла материальных потоков и химической энергии отходящих газов;

- широкое применение присадок, обеспечивающих регулирование технологического процесса и высокое качество продуктов.

Известно, что основные затраты при производстве ТУ приходятся на сырье, топливо и электроэнергию (табл. 2). В настоящей работе предпринята попытка привлечь внимание к рациональному использованию вторичных энергоресурсов производства ТУ.

Одним из существенных резервов экономии топлива в промышленности является использование вторичных энергетических ресурсов, которые всегда появляются в энергоемких технологических процессах получения ТУ. Рекуперация энергии и ее реализация стали одним из наиболее важных коммерческих аспектов развития промышленности ТУ.

Реальная рекуперация энергии начинается с теплообмена между сажегазовым аэрозолем, образующимся в реакторе, и воздухом, поступающим в реактор через предварительный нагреватель воздуха. Затем рекуперацию теплоты сажегазового аэрозоля осуществляют

Табл. 2. Распределение затрат при производстве ТУ (по усредненным данным)

Показатели	Доля затрат (% от стоимости ТУ)
Переменные затраты	50–75
В том числе:	
сырье	35–65
топливо (природный газ)	9–12
энергия и химикаты	3–5
Постоянные затраты	30–34
В том числе:	
заработная плата рабочих	3
эксплуатация (ремонт, материалы и работа)	6–7
лабораторные анализы, управление, загрузка в транспорт	1–2
местные налоги, страхование и др.	11–12
амортизация	10–11
Корпоративные затраты	15–16
В том числе.:	
продажи, технические услуги, корпоративное управление	5–6
возврат инвестиций	0–11
Коммерческая цена	100
Транспорт (обычно оплачивает потребитель)	10–30
Цена с доставкой	110

посредством нагрева сырья и получения пара в паровом котле. Одной из целей рекуперации энергии является снижение температуры дымовых газов до 250–260°C перед входом аэрозоля в систему улавливания рукавными фильтрами. На этой стадии тепловой эквивалент (теплота сгорания) сухих отходящих газов приблизительно равен 650–800 ккал/м³ (400–450 ккал/м³ при содержании в газе 40% влаги) в зависимости от типа производимого ТУ.

Поток отходящего газа содержит CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, N₂, Ar и H₂O. Например, средний состав отходящего газа производства ТУ марки N330 при предварительном нагреве до 800°C составляет (% мас.): CO – 16,3; CH₄ – 0,5; CO₂ – 4,2; C₂H₂ – 0,2; H₂ – 16,5; N₂ – 61,6; Ar – 0,7 и H₂O – 35,0.

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

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

Обычно часть (до 20%) отходящего газа используют в грануляционных барабанах для сушки влажных гранул ТУ, остающийся газ применяют для производства пара и/или электроэнергии. Увеличение температуры подогрева воздуха на каждые 100° уменьшает общие потери энергии примерно на 2% (рис. 3).

Один из первых воздухоподогревателей для производства ТУ из газа был разработан в 1957 г. фирмой Schack, предшественником ALSTOM Power Energy Recovery GmbH. Температура подогрева воздуха составляла примерно 400°C. Сегодня разработаны конструкции воздухоподогревателей, позволяющие нагревать воздух до 950–1000°C. На современных зарубежных заводах в основном используются воздухоподогреватели фирмы ALSTOM, специализирующейся на изготовлении специальных рекуператоров. На рис. 4 приведена динамика увеличения температуры подогрева воздуха среднего давления в производстве ТУ, поступающего в камеру горения реактора для сжигания природного газа.

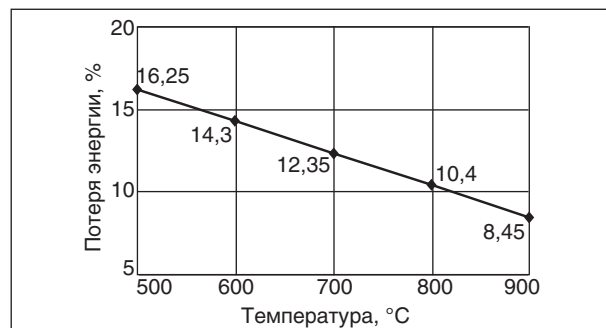


Рис. 3. Преимущество подогрева воздуха

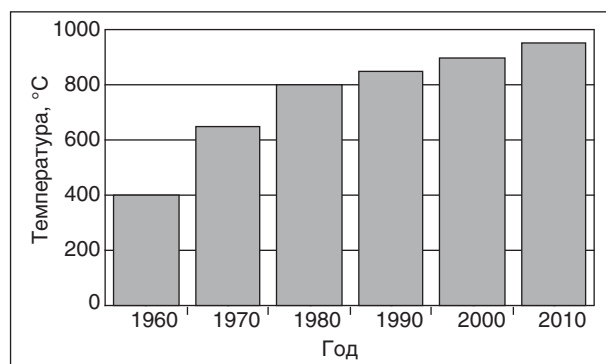


Рис. 4. Динамика изменения температуры подогрева воздуха при производстве ТУ

Табл. 3. Сравнение показателей процесса получения ТУ марки N 330 при различной температуре нагрева воздуха

Показатель	Температура нагрева воздуха, °C	
	650	950
Расход:		
воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$	13000	13000
сырья, $\text{кг}/\text{ч}$	4140	5428
топлива, $\text{кг}/\text{ч}$	684	591
Производительность по ТУ, $\text{кг}/\text{ч}$	2525	3671
Удельный расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{кг}$ сырья	3,14	2,39
Выход ТУ на сырье, % мас.	61,0	67,6
Отношение суммы расходов сырья и топлива к выходу ТУ, $\text{кг}/\text{кг}$	1,910	1,639

По данным фирмы ALSTOM, с увеличением температуры нагрева воздуха при неизменном его расходе заметно увеличивается выход ТУ, снижается отношение суммарного расхода углеводородов на единицу получаемого ТУ, повышается производительность оборудования (табл. 3). Следует отметить, что эти эффекты усиливаются при получении марок ТУ с более высоким йодным числом.

Рассмотрим подробнее роль подогрева наиболее мощного материального потока, поступающего в реактор, — воздуха среднего давления, используемого для создания рабочей температуры в реакторе при сжигании природного газа. Опытные пробеги проводили в промышленных условиях на серийном и модернизированном реакторных блоках с использованием идентичного сырья, которое подавалось из одних и тех же резервуаров. Реконструированный реактор был снабжен оригинальной системой рекуперации тепла. Результаты сравнительных испытаний серийного и реконструированного реакторов приведены ниже.

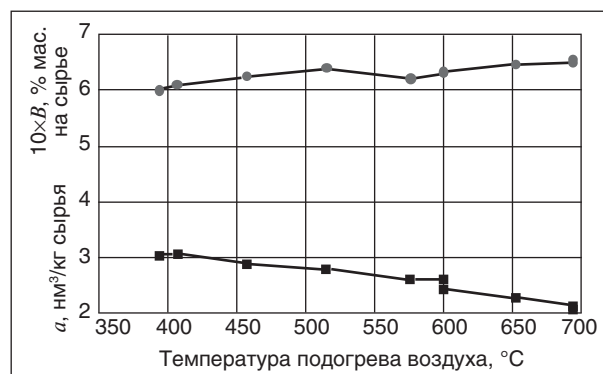
При постоянстве расхода природного газа и углеводородного сырья в изотермических условиях с увеличением температуры подогрева технологического воздуха выход ТУ повышается, а удельный расход воздуха снижается (рис. 5). При средней температуре процесса 1360°C и получении ТУ марки N500 на серийном промышленном реакторе, отношение топливо:сырье поддерживали в диапазоне $0,16\text{--}0,21 \text{ нм}^3/\text{кг}$ сырья. При этом учитывали зависимость удельной поверхности ТУ от температуры процесса, на практике поддержанием постоянной температуры обычно достигается получение ТУ необходимой марки.

Полученные зависимости сохраняются в достаточно широких пределах изменения соотношения топливо:сырье. Диапазон изменения удельного расхода воздуха в данной серии опытов составил $2,07\text{--}3,04 \text{ нм}^3/\text{кг}$ сырья. Выход ТУ

при повышении температуры подогрева воздуха с 400 до 700°C и соответствующем снижении расхода воздуха на горение увеличился с $59,9$ до $65,4\%$ мас. при расходе сырья в пределах $3500\text{--}4000 \text{ кг}/\text{ч}$.

Таким образом, снижение удельного расхода воздуха на $1 \text{ нм}^3/\text{кг}$ сырья в фиксированных условиях позволяет увеличить выход ТУ на $5,67\%$ мас. на сырье с индексом корреляции 123 . Выход ТУ может достигнуть максимального значения, близкого к содержанию углерода в углеводородном сырье. Расчеты, однако, показывают, что при дальнейшем повышении температуры подогрева воздуха выше 800°C темп прироста выхода ТУ заметно снижается. Поэтому дальнейший прирост выхода ТУ в результате повышения температуры подогрева воздуха на горение становится скорее экономической, чем технологической задачей. Однако остаются резервы подогрева других материальных потоков, поступающих в реактор: воздуха на распыливание сырья, топливного газа и собственно сырья.

Зависимость коэффициента избытка воздуха (K_v , $\text{м}^3/\text{кг}$ сырья) в диапазоне температур нагрева воздуха $400\text{--}700^\circ\text{C}$ от температуры

Рис. 5. Зависимость удельного расхода воздуха (a) и выхода ТУ ($10 \cdot B$) от температуры подогрева воздуха на горение

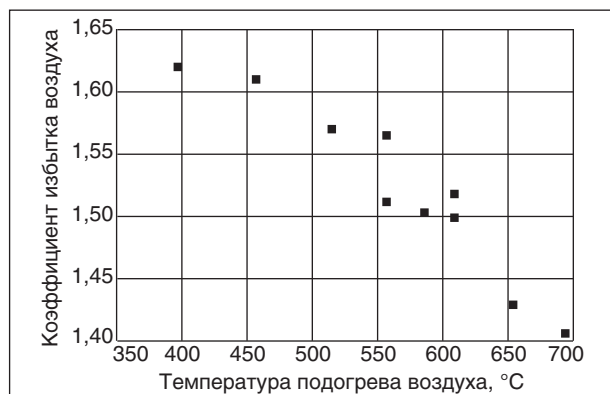


Рис. 6. Зависимость коэффициента избытка воздуха от температуры подогрева воздуха на горение при получении ТУ марки П514

(t_b , °C) подогрева воздуха на горение приводится на рис. 6.

Коэффициент избытка воздуха связан с соотношением воздух:газ и объемом продуктов сгорания. От этих факторов зависит состав продуктов сгорания и их количество. Коэффициент избытка воздуха влияет на технологический режим как в период пуска и разогрева реактора при выходе на режим, так и при эксплуатации установки. При получении ТУ определенных марок важна скорость газов в реакторе, зависящая от коэффициента избытка воздуха. В экспериментах при получении ТУ марки П514 благодаря повышению температуры воздуха с 430 до 645°C удалось снизить общий расход воздуха на горение на 14,5%. Расход воды на заcalку продуктов реакции за период пробега снизился на 18,6%.

С увеличением температуры нагрева воздуха выше 800°C заметно увеличиваются капитальные затраты (рис. 7). Важно, чтобы при обсуждении уровня предварительного нагрева воздуха были учтены также другие аспекты процесса, такие как качество ТУ, экономическая эффективность капиталовложений, технологическое и аппаратное оформление процесса. В некоторых случаях целесообразнее ограничиться меньшей температурой нагрева, так как при очень высоких температурах экономическая эффективность может снижаться, хотя технологические преимущества очевидны.

Расход воды и температура в зоне предварительной заcalки оказывают влияние на йодное число и светопропускание толуольного экстракта ТУ. При повышенном расходе воды можно снизить йодное число, но при этом уменьшается температура в зоне предварительной заcalки, что может отрицательно отразиться на светопропускании толуольного экстракта. Для снижения

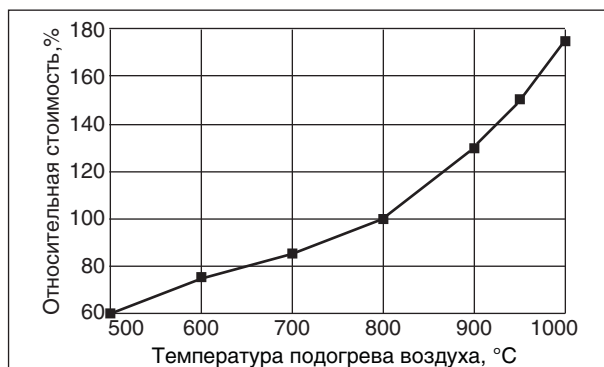


Рис. 7. Зависимость относительных затрат на предварительный нагрев воздуха от температуры его нагрева (за 100% принята температура 800°C)*

пористости ТУ важно правильно выбрать место предварительной заcalки и обеспечить хорошее распыливание воды. В современных реакторах предусмотрены несколько водяных форсунок, расположенных на небольших расстояниях друг от друга, для того чтобы обеспечить возможность получения различных марок ТУ.

В любом случае введение воды в реактор способствует окислению ТУ, поэтому уменьшение содержания водяных паров в аэрозоле благоприятно сказывается на выходе ТУ и его качестве.

Эффект рекуперативного подогрева воздуха заключается не только в экономии топлива. При фиксированной температуре в камере горения повышение температуры воздуха уменьшает расход топлива при неизменном расходе воздуха, что позволяет догрузить реактор по сырью (рис. 8). Очевидно, что охлаждение аэрозоля за счет рекуперации тепла в воздухоподогревателе

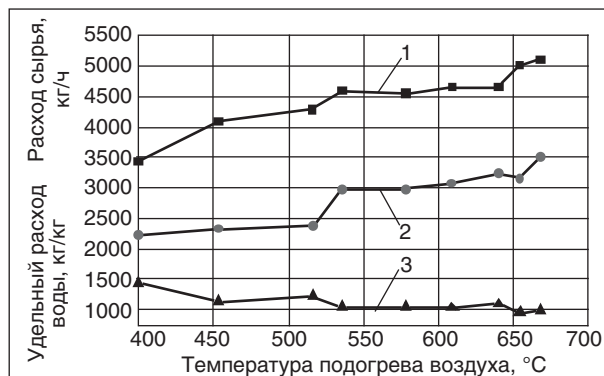


Рис. 8. Влияние температуры подогрева воздуха на горение на расход сырья и удельный расход воды для заcalки аэрозоля: 1 — расход сырья, кг/ч; 2 — расход воды, кг/ч; 3 — удельный расход воды, кг/кг ТУ

*Juergen Lauer. Concept Design for the Future // CB 2005, Perspective in Asia Pasific. – India: Agra, 2003.

ле уменьшает расход воды. Хотя общий расход воды повышается при одновременном увеличении расхода сырья, удельный расход воды на единицу получаемого ТУ заметно снижается.

При практически равных технологических нагрузках по сырью количество химически очищенной воды, подаваемой в реактор в зону закали, по модернизированному варианту меньше на 21,4% относительно базового варианта. Одновременно модернизированный реактор способен обеспечить более высокую производительность по углеводородному сырью. В период наблюдений за качественными параметрами ТУ остаток неразложившегося сырья по светопропусканию толуольного экстракта не опустился ниже 95%, при допустимом значении этого параметра по ГОСТ 7885–86 для ТУ П514 не ниже 85%. Другим критическим параметром процесса является на-

личие в ТУ грита. Содержание остатка на сите с ячейками 0,5 мм показывает, что фактические значения не превышают допустимую предельную величину.

Схема рекуперации энергии не только позволяет экономить энергетические ресурсы, но также повышает выход ТУ, увеличивает производительность установки, снижает стоимость ТУ и уменьшает загрязнение окружающей среды. По сравнению с 16,5 млн т/год потребляемого сырья для ТУ в мире, потребуется только 15 млн т/год. В настоящее время только из 65% сырья образуется целевой продукт, остальное сырье газифицируется, превращаясь в отходящий газ, загрязняющий атмосферу. Поэтому создание рациональной схемы рекуперации тепла на заводах ТУ является своевременным и необходимым.

T. G. Gyulmisaryan

Energotechnological Aspect of Carbon Black Manufacture Retrofit

The main tendencies of carbon black industry development are drawn out. The ways of rational secondary energy resources utilization at carbon black manufacture with particular focus on air preheat temperature increase are concerned. The advantages of power recovery technology are described.

Key words: carbon black, secondary energy resources, energy saving, heat recovery.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.

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.

Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Обоснована необходимость усовершенствования термодеструктивных процессов переработки нефтяных остатков и природных битумов. Рассмотрены основные направления развития и варианты интенсификации этих процессов, выявлены их преимущества и недостатки. Отмечена необходимость разработки экономически эффективных комплексных схем переработки нефтяного сырья и различных отходов с получением качественных дистиллятных и коммерчески привлекательных остаточных продуктов.

Ключевые слова: термодеструктивные процессы, переработка нефтяных остатков, природные битумы, термический крекинг, висбрекинг.

Современный этап развития нефтеперерабатывающей отрасли связан с непрерывным повышением в общем объеме переработки нефти доли высокосернистых и высокосмолистых нефтей. В ближайшей перспективе в процесс переработки предполагается масштабное вовлечение сверхтяжелых нефтей и природных битумов, по разведанным запасам которых, составляющих 5,2 млрд т [1], Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы. При истощении запасов традиционных нефтей, сверхтяжелые нефти и природные битумы будут приобретать решающую роль в формировании рынка энергоресурсов.

Переработка подобных видов сырья связана с образованием значительного количества побочных и остаточных продуктов, требующих квалифицированной переработки, направленной в первую очередь на повышение выхода дистиллятных фракций и ценных продуктов, имеющих коммерческую привлекательность. При этом, очевидно, особое внимание должно уделяться получению продуктов высокого качества, удовлетворяющих современным экологическим требованиям.

В промышленности реализованы каталитические и некаталитические методы переработки нефтяных остатков. К первым относят каталитический крекинг мазутов и гудронов в смеси с дистиллятным сырьем, а также гидрокрекинг в стационарном и кипящем слое катализатора. Однако при каталитическом облагораживании тяжелых остатков с высоким содержанием металлов существенно ухудшаются экономические показатели процессов — усиленная дезактивация катализатора по причине отложения кокса и металлов требует повышения удельного расхода катализатора и давления водорода до 20–30 МПа в случае гидрокрекинга. Увеличение давления, в свою очередь, приводит к возрастанию металлоемкости аппаратуры и энергетических затрат. С утяжелением сырья затраты на катализатор и

водород резко повышаются и процесс становится нерентабельным [2].

В последнее время возрастает интерес к термодеструктивным способам переработки нефтяных остатков. Исследования в этом направлении в основном направлены на получение большего количества дистиллятных фракций и увеличение продолжительности межремонтных пробегов технологических установок прежде всего за счет понижения коксообразования на внутренней поверхности труб и оборудования. Большое значение приобретает разработка поточных схем переработки нефтяных остатков, обеспечивающих эффективную утилизацию тяжелых газойлей и остатков термического крекинга с перспективой безостаточной переработки нефти.

Одним из вариантов снижения закоксовывания аппаратуры при термодеструктивной переработке остатков является осуществление процесса под давлением водородсодержащего газа (ВСГ), обеспечивающее одновременно получение продуктов с меньшим содержанием серы. В разработанном в ИПНХП АН РБ процессе гидровисбрекинга конверсия сырья проводится под давлением 3–10 МПа и температуре 450–530°C [3]. При этих условиях протекают термическая деструкция сырья и гидрогенолиз гетероатомных и образовавшихся непредельных соединений. Присутствующие в сырье металлоорганические соединения способствуют протеканию реакций гидрогенолиза, поэтому процесс гидровисбрекинга приближается к гидрогенизационным процессам с суспендированным катализатором. Водород проявляет достаточную активность при взаимодействии с углеводородными радикалами, поэтому в отличие от термического висбрекинга при гидровисбрекинге вследствие насыщения радикалов водородом снижается скорость реакций уплотнения и повышается глубина превращения сырья. Выход светлых продуктов в данном процессе достигает 30% мас. на сырье. Остаток представляет собой

качественный компонент котельного топлива или сырье замедленного коксования. Отмечается [4], что при давлении ниже 5 МПа даже при высокой кратности циркуляции ВСГ степень обессеривания сырья низкая, поэтому процесс целесообразно проводить при давлении выше 5 МПа. При этом степень обессеривания составляет 50%.

Для более глубокого протекания реакций гидрогенолиза необходима активация молекул углеводородов сырья, что реализовано в процессах гидроконверсии в присутствии вводимых в сырье прекурсоров катализатора. Так, в созданной в ИНХС РАН и ГрозНИИ технологии гидрогенизационной переработки гудрона формирование наноразмерных частиц катализатора из солей молибдена, кобальта, никеля, вольфрама происходит непосредственно в реакционной среде [5]. Процесс проводят при давлении 6–10 МПа, температуре 435–450°C и кратности циркуляции ВСГ 800–1500 нм³/м³. В этих условиях образование кокса минимально. Конверсия сырья в этих условиях достигает 90–95%. Установка гидроконверсии состоит из блоков приготовления прекурсора катализатора, подготовки сырья, нагрева сырья и ВСГ, реакторного блока, сепарации и разделения продуктов, регенерации катализатора и выделения металлов из остаточных продуктов процесса. Осуществление процесса при относительно невысоком (по сравнению с традиционными процессами гидрокрекинга остаточного сырья) давлении ВСГ обеспечивает снижение капитальных и эксплуатационных затрат.

По аналогичной технологии осуществляется переработка битуминозных нефтей в процессе (НС)₃, разработанном в Канаде [6]. В процессе используется нефтерастворимый прекурсор катализатора на основе соединений железа и молибдена. Отмечается, что молибден обладает значительно большей активностью в реакциях гидрообессеривания, чем железо. В реактор вводится поток сырья, рециркулята, ВСГ и прекурсора катализатора. Конверсия сырья превышает 90% при степени обессеривания 65%.

Другой вариант гидроконверсии остаточного сырья — процесс в суспензии катализатора в сырье был разработан в середине 1970-х гг. в Канаде и получил название CANMET. В 2006 г. фирма UOP совместно с Министерством природных ресурсов Канады приступила к усовершенствованию суспензионного гидрокрекинга. Был разработан процесс Uniflex [7], осуществляемый с использованием недорогого твердого катализатора, который в смеси с сырьем вводят в реактор. Важным требованием к катализатору является низкая активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. Это обусловлено тем, что ароматические углеводороды являются хорошими растворителями асфальтенов, в результате чего поддерживается

устойчивость системы. При гидрировании ароматических углеводородов растворяющая способность дисперсионной среды резко снижается, что ведет к выпадению асфальтенов. Большая площадь поверхности катализатора препятствует слиянию предшественников кокса, обеспечивая их превращение в дистиллятные продукты. Почти все металлы и катализатор концентрируются в остатке, который выделяют из потока продуктов и используют как сырье установок газификации, твердое топливо печей обжига цемента. Основным недостатком этого процесса по сравнению с описанным выше является более высокий выход твердых частиц (остатка), обусловленный тем, что образующийся в процессе кокс оседает на частицах катализатора. В процессе (НС)₃ катализатор вводится в сырье в количестве миллионных долей, а в суспензионной технологии — нескольких процентов.

Поскольку все вышеперечисленные процессы осуществляются под давлением ВСГ, интенсивно проводятся исследования возможности интенсификации термического крекинга (висбрекинга) с помощью различных воздействий: химических — введения каталитически активных гомогенных или твердых добавок, доноров водорода, ароматических концентратов, и физических — ультразвукового, электромагнитного.

Показано [8], что введение ароматических концентратов в сырье висбрекинга гудрона обеспечивает снижение карбенообразования и коксоотложения на поверхности аппаратуры, в результате чего увеличивается непрерывный пробег установки. Ароматические углеводороды оказывают диспергирующее действие, в результате чего размеры асфальтеновых агрегатов уменьшаются при общем увеличении их сорбционно-сольватного слоя [9]. Большое значение при этом имеет концентрация ароматической добавки. При малых концентрациях добавка активно взаимодействует с компонентами сорбционно-сольватного слоя, растворяя их, вследствие чего карбенообразование усиливается. При повышении концентрации добавки в систему выделяется часть компонентов, иммобилизованных в межчастичном пространстве асфальтеновых агрегатов. Размеры асфальтеновых агрегатов уменьшаются при увеличении их сорбционно-сольватного слоя, в результате пороговая концентрация асфальтенов повышается и карбенообразование снижается. В качестве ароматических добавок используют экстракты селективной очистки масел, термогазойли, газойли коксования и каталитического крекинга. Растворяющая способность перечисленных компонентов снижается в ряду: каталитический газойль, газойль коксования, термогазойль, экстракт селективной очистки [8]. Отмечается, что высокоароматические газойли отличаются высокой термостойкостью,

поэтому они практически не участвуют в увеличении выхода легких фракций.

Наряду с использованием ароматических добавок, изменяющих растворимость дисперсионной среды, разработаны варианты интенсификации термодеструктивных процессов введением в сырье нафтоароматических углеводородов, служащих донорами водорода. Отщепление атомов водорода от молекул нафтоароматических углеводородов обеспечивает вовлечение в процесс водорода, поэтому выход и качество жидких продуктов несколько увеличиваются. Образующиеся из добавки ароматические углеводороды повышают растворяющую способность дисперсионной среды, в результате чего пороговая концентрация асфальтенов повышается.

В качестве доноров водорода предложено использовать смесь каталитического газойля с гидроочищенным дизельным топливом, смесь гидроочищенного дизельного топлива и газойля термического крекинга, при этом содержание донора водорода в сырье составляет 9–25% мас. [10]. Предлагается [11] также в качестве донора водорода использовать гидрированный тяжелый газойль коксования. В данной схеме остаток печного термического крекинга направляется на установку замедленного коксования. Очевидно, что такая схема включает блок гидрирования, что ведет к удорожанию процесса. Разработан процесс термического крекинга, осуществляемый в присутствии донора водорода и водного раствора сульфида аммония, ускоряющего перенос водорода [12]. Смесь сырья, донора водорода и раствора дисульфида аммония выдерживают в течение нескольких часов при температуре 350–400°C, после чего от смеси отделяют жидкие продукты, а остаток направляют на установку висбрекинга или замедленного коксования. Показано, что введение в сырье раствора сульфида аммония ускоряет процесс, позволяет повысить конверсию сырья при незначительном коксообразовании. Сульфид аммония может быть получен из сероводорода и аммиака, выделяемых из нефтезаводских газов. В качестве донора водорода в данном процессе используют гидрированные нафталин, антрацен, фенантрены.

В последнее время широко проводятся исследования влияния физических воздействий на протекание различных процессов переработки нефти. Так, показана возможность интенсификации висбрекинга воздействием на сырье перед подачей в печь постоянного магнитного поля [13]. Данное воздействие позволяет повысить гомогенность нефтяной системы и увеличить глубину переработки сырья при пониженном коксообразовании.

Управление процессами термополиконденсации возможно также при реализации дополнительного подвода физической энергии в виде

акустической кавитации [14]. В качестве генераторов акустических колебаний используют гидроакустические излучатели роторного типа. Сырье нагревается в печи и поступает в реактор. Энергия, затрачиваемая на деструкцию углеводородов, выполняется при помощи кавитационно-акустических насосов, которые служат для циркуляции продуктов между реактором и ректификационной колонной, остаток из которой возвращается в печь. Агрегативная устойчивость реакционной среды сохраняется даже при повышенной концентрации асфальтенов. Заметно интенсифицируется деструкция и резко замедляется карбено- и коксообразование. В результате этого достигается высокая глубина превращения сырья в светлые среднестиллятные фракции.

Очевидным недостатком традиционного термического крекинга является низкая скорость образования радикалов, поэтому процесс приходится проводить при больших температурах, вследствие чего преобладающими становятся процессы газо- и коксообразования. При относительно невысокой температуре первичные радикалы могут быть получены в результате активирования сырья крекинга озоном или воздухом [15, 16]. Контакт разогретого сырья с кислородом воздуха приводит к образованию промежуточных гидропероксидов ROOH, которые затем распадаются на радикалы RO• и •OH. Последние вовлекаются в процесс иницирования термического крекинга углеводородов. Кроме того, выделяющаяся при окислении теплота также инициирует процесс термического крекинга [17]. При пропускании через нагретое сырье 1% мас. воздуха выход дистиллятных фракций увеличивается. Однако при увеличении подачи воздуха происходит уплотнение остатка и снижение его стабильности. Поэтому в случае использования остатка в качестве компонента котельного топлива количество пропускаемого через сырье воздуха имеет большую важность. Другим вариантом иницирования сырья является введение в него активирующей добавки, полученной озонлизом нефтяных остатков [16]. Озониды полициклических ароматических углеводородов и насыщенных нефтяных сульфидов при температуре 340°C распадаются на радикалы, инициирующие реакции крекинга. Однако реализация данной технологии связана с установкой мощных генераторов озона, что снижает экономическую эффективность процесса, поэтому применение в качестве иницирующего агента воздуха представляется более перспективным.

Значительное количество исследований посвящено процессам термического крекинга нефтяных остатков с добавкой твердой фазы — твердых горючих ископаемых, кокса, отработанных катализаторов, отходов обогащения руд и др. Данные процессы можно осуществлять в более жестких

условиях, поскольку отложение кокса происходит на развитой поверхности твердой фазы, которая выносится вместе с жидким потоком из печи, в результате чего закоксовывание змеевика заметно уменьшается. В связи с этим достигается большая глубина превращения сырья [2].

Наряду с выведением кокса из системы, твердая фаза может проявлять каталитические свойства. Предложено в качестве твердой фазы использовать природные цеолиты [18, 19]. Измельченный до размера частиц не более 1000 мкм цеолит вводят в нефтяной остаток в количестве 1–10%. Полученную суспензию подвергают термическому крекингу при температуре 390–450°C. Отмечается, что процесс протекает без интенсивного коксообразования с высоким выходом светлых нефтепродуктов, что обусловлено поглощением цеолитом свободных радикалов. При этом, очевидно, особую важность имеет площадь поверхности добавки. В остатке получают вязущий материал. В изобретении [19] указывается, что используемый в процессе термического крекинга цеолит должен обладать минимальными кислотными свойствами, в противном случае происходит увеличение выхода газа.

Каталитическую активность в реакциях деструкции углеводородов проявляют также различные металлсодержащие отходы: энергетическая зола [20], отходы обогащения руд [21]. Магнитные фракции микросфер, выделенные из золы от сжигания угля, содержат оксиды железа, инициирующие деструкцию углеводородов. Важнейшим преимуществом данной добавки к сырью является ее низкая стоимость и доступность, что позволяет не выделять ее из остатка крекинга, а использовать этот остаток для получения дорожных битумов. Рассматриваемая технология позволяет также решить проблему утилизации данного отхода. Выявлено, что с увеличением содержания в нефтяном остатке данной добавки от 2 до 20% мас. выход дистиллятных фракций увеличивается. Вместе с тем отмечается необходимость предварительной подготовки микросфер – выдерживания при температуре 800°C в течение 2 ч для окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

При использовании в качестве каталитически активной добавки измельченных (размер частиц менее 1000 мкм) отходов обогащения молибденовых, кобальтовых, никелевых или вольфрамовых руд выход дистиллятных фракций также повышается без заметного коксообразования. Добавку вводят в сырье в количестве 1–10% мас. Указанный процесс обеспечивает получение дистиллятных фракций с меньшим содержанием серы, поскольку соединения молибдена, никеля, кобальта проявляют активность в реакциях гидрообессеривания. Образующийся в процессе кокс осаждается на катализаторе и выносится из системы вместе с

остатком, который используется в качестве вязущего материала.

Одним из перспективных вариантов увеличения выхода дистиллятных продуктов является также двухстадийная переработка нефтяных остатков [22], заключающаяся в том, что на первой стадии осуществляется печной висбрекинг сырья в относительно мягких условиях при незначительном коксообразовании. Продукты этой стадии контактируют при температуре около 430°C с неподвижным, движущимся или псевдооживленным слоем твердого материала: кокса или угля, на поверхности которого накапливается кокс. Закоксованный материал выгружают из реактора и используют как твердое топливо. Таким образом, данная технология обеспечивает увеличение выхода светлых дистиллятов и получение стабильного маловязкого компонента котельного топлива. Очевидным недостатком данного варианта переработки остатков является образование больших количеств твердого материала, характеризующегося значительным содержанием серы, ввиду чего использование его в качестве топлива небезопасно с экологической точки зрения.

Широкие возможности регулирования соотношения выходов дистиллятных и остаточных продуктов в процессе термоллиза открывает модифицирование нефтяных остатков нанокремнеземом [23]. Введение нанокремнезема приводит к образованию в системе дополнительной фазы, состоящей из диспергированных частиц и характеризующейся четкой границей раздела с другими составляющими системы. При термообработке нефтяных остатков наполняющие нановолокна выступают в виде центров термического крекинга окружающих их компонентов сырья. Добавление в сырье нанокремнезема приводит к конфигурационным изменениям структурных элементов системы – образованию правильного объемного структурного каркаса, в узлах которого находятся частицы нанокремнезема, а в межчастичном пространстве – агрегативные комбинации. Таким образом, изменением параметров структурного каркаса в результате изменения параметров процесса термоллиза можно регулировать выход и качество продуктов в широких пределах. Так, выход дистиллятных фракций изменяется от содержания в системе нановолокна по полиэкстремальным зависимостям.

В последнее время значительное количество исследований посвящено интенсификации процесса термического крекинга с помощью введения в сырье органоминеральных добавок: горючих сланцев, торфа. При термической деструкции органической части добавки, например, горючего сланца образуются соединения, проявляющие свойства доноров водорода [24]. Поэтому в присутствии органоминеральных добавок интенсивно протекают реакции насыщения непредельных соединений и

подавляется коксообразование. В свою очередь, минеральная часть сланца, содержащая алюмосиликаты, оксиды железа, молибдена, кобальта, никеля, проявляющие каталитическую активность в реакциях крекинга и гидрогенолиза, также способствует увеличению выхода и качества дистиллятных продуктов. Кроме того, выделяющаяся при термодеструкции добавки ароматическая смола повышает пороговую концентрацию асфальтенов. Оптимальная концентрация сланца, при которой достигается максимальный (до 70% мас.) выход дистиллятных фракций, составляет 8–11% мас. Зависимости выхода фракций от концентрации сланца в нефтяном остатке носят полиэкстремальный характер [25]. Это, по-видимому, связано с тем, что размеры частиц дисперсной фазы при активировании сырья добавкой изменяются полиэкстремально в зависимости от концентрации сланца. Получаемый в данном процессе вакуумный остаток содержит минеральные компоненты сырья и добавки, поэтому его целесообразно использовать в качестве компонента асфальтобетона или связующего для брикетирования. По другому варианту отделенная твердая фаза с некоторым количеством жидких продуктов может быть подвергнута замедленному коксованию [2].

Одним из перспективных направлений активирования нефтяного сырья является введение в него измельченного торфа в количестве около 10% мас. [26]. В этом случае содержание непредельных соединений и фенолов в дистиллятных фракциях, а также содержание твердой фазы в остатке снижаются по сравнению с термическим крекингом нефтяных остатков в смеси с горючими сланцами. Кроме того, при активировании сырья торфом возможно осуществление термодеструкции сырья при более низких температурах по сравнению с термическим крекингом со сланцем. В остатке получают зольное вязущее. Большую важность при использовании органоминеральных добавок представляет исследование концентрации, степени измельчения частиц и способа их введения в нефтяной остаток, поскольку эти параметры определяют размеры частиц дисперсной фазы, взаимную растворимость компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы, и следовательно, протекание в системе процессов коагуляции и уплотнения. Представляет интерес исследование влияния условий термодеструкции сырья, в частности, температуры и времени, на свойства остаточного продукта с целью регулирования его вязкости, стабильности, температуры размягчения.

В целом использование органоминеральных добавок для интенсификации термического крекинга нефтяных остатков позволяет не только повысить выход и качество дистиллятных продуктов, но и эффективно использовать указанные горючие ископаемые, ресурсы которых в России

огромны. Так, разведенные запасы торфа в России оцениваются в 154 млрд т (40% мировых запасов), при этом общее число месторождений составляет 43929 [27]. Интересным фактом является то, что ежегодно торфа образуется в 120 раз больше, чем добывается. В настоящее время торф используют в основном в качестве удобрения и как топливо. Вместе с тем, осушенные торфяники представляют серьезную угрозу из-за возможности возгорания.

Как было указано выше, проведение гидропереработки остатков в присутствии гомогенных катализаторов на основе солей молибдена, кобальта, никеля, вольфрама позволяет достичь высокой конверсии сырья. Возможно осуществление этого процесса и без введения водорода. Так, в работе [28] показана возможность снижения вязкости остатка висбрекинга, содержания в нем серы с помощью добавления в сырье соединений молибдена со степенью окисления +6, в частности солей молибденовой кислоты и полимолибдатов в соответствующем растворителе.

Большой интерес представляют исследования возможности интенсификации термического крекинга введением в сырье гомогенных промоторов, например метилполисилоксана [29]. Легкость термического возбуждения молекул этого соединения приводит к генерации большого числа высокоактивных радикалов $\cdot\text{CH}_3$, что способствует повышению выхода бензиновой фракции.

В качестве соединений, образующих свободные радикалы при термическом крекинге, используют также диметилловый эфир [30]. При нагревании смеси сырья и эфира образуются радикалы $\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$. Радикалы $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ в свою очередь, распадаются на формальдегид и радикалы $\text{H}\cdot$. Радикалы эфира взаимодействуют с радикалами углеводородов, тем самым предотвращая протекание реакций уплотнения, вследствие чего коксообразование практически подавляется, а выход дистиллятных фракций увеличивается. Важным недостатком описываемого процесса является высокий (порядка 30–40% мас. на сырье) расход диметилового эфира, что, очевидно, снижает экономическую эффективность процесса по сравнению с традиционным термическим крекингом.

Имеет практический интерес и сочетание донора водорода с инициаторами радикального процесса [31]. В этом случае инициатор ускоряет реакции крекинга и повышает конверсию сырья, а донор водорода подавляет коксообразование. При проведении процесса без донора водорода наблюдается интенсивное протекание реакций уплотнения голядерных ароматических углеводородов. Инициаторами служат октилнитрат, МТБЭ, ТАМЭ, донор водорода – тетралин. Инициатор вводят в сырье в количестве около 10% мас., донор водорода – до 30% мас.

Среди рассмотренных вариантов интенсификации переработки нефтяных остатков наибольший интерес, очевидно, представляют процессы в присутствии водорода. Однако они требуют высоких затрат. Кроме того, перспективным является вовлечение в процесс в качестве активирующих добавок местного недефицитного сырья, напри-

мер твердых горючих ископаемых, переработанных масел, отходов обогащения руд или нефтехимической промышленности и др. Это в конечном счете позволит не только повысить эффективность термодеструкции нефтяных остатков, но и утилизировать опасные отходы или твердые энергоносители.

Литература

1. Халимов Э. М., Колесникова Н. В. Промышленные запасы и ресурсы природных битумов и сверхвысоковязких нефтей России, перспективные геотехнологии их освоения // Геология нефти и газа. — 1997. — № 3.
2. Таушев В. В., Манапов Э. М. Термогеннолиз нефтяных остатков // В сб. н. т. «Проблемы глубокой переработки нефти». — БашНИИ НП, 1992. — Вып. 31. — С. 12–22.
3. Манапов Э. М., Ишкильдин А. Ф., Ахметов А. Ф. Гидровисбрекинг нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. — 1997. — № 5. — С. 9–10.
4. Фрязинов В. В., Валявин Г. Г., Таушев В. В. и др. Гидровисбрекинг нефтяных остатков // Схемы и процессы глубокой переработки нефти и нефтяных остатков. Сб. научных трудов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. — С. 74–86.
5. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // The Chemical Journal. — 2009, сентябрь. — С. 34–37.
6. Roger K. Lott, Roger T. Bailey. (HC)3 Process – a Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oils // 7-th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, 1998, Beijing, China.
7. Dan Gillis, Robert Haizmann, Mark Van Wees. Upgrading Residue to Maximize Distillate Yield // NPRA Annual Meeting, 22–24 March 2009, San Antonio.
8. Батыжев Э. А. Выбор растворителей асфальтеновых комплексов при термодеструкции нефтяных остатков // Технологии нефти и газа. — 2005. — № 4. — С. 29–32.
9. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
10. Пат. РФ 2100407. Способ крекинга тяжелых нефтяных остатков (варианты).
11. U. S. Pat. 4090947. Hydrogen Donor Diluent Cracking Process.
12. U. S. Pat. 4814065. Accelerated Cracking of Residual Oils and Hydrogen Donation Utilizing Ammonium Sulfide Catalysts.
13. Пат. РФ 2215020. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья.
14. Курочкин А. К. Установка безостаточной переработки тяжелых нефтей на промыслах в облегченную товарную нефть и дорожные битумы // Территория нефтегаз. — 2009. — № 12. — С. 32–37.
15. Галиев Р. Г., Луганский А. И., Третьяков В. Ф. и др. Крекинг гудрона при иницировании кислородом воздуха // Технологии нефти и газа. — 2009. — № 3. — С. 37–44.
16. Ханикян В. Л. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007.
17. Галиев Р. Г., Луганский А. И., Мороз И. В. и др. Обоснование механизма активирования термокрекинга гудрона кислородом воздуха // Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 7. — С. 16–19.
18. Пат. РФ 2179570. Способ получения жидких продуктов из нефтяных остатков.
19. U. S. Pat. 4498976. Suppression of Light Gas Production in Cracking Processes by the Addition of Highly Siliceous Materials Having High Surface Area and Low Acidity.
20. Копытов М. А., Головкин А. К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 83–86.
21. Пат. РФ 2182923. Способ получения жидких продуктов из нефтяных остатков.
22. U. S. Pat. 4504377. Production of Stable Low Viscosity Heating Oil.
23. Туманян И. Б. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — М.: РГУТИС, 2008.
24. Гольмисарян Т. Г., Горлов Е. Г., Горлова С. Е. и др. Термическая переработка нефтяных остатков в дистиллятные фракции в присутствии активирующих добавок // Наука и технология углеводородов. — 2000. — №1. — С. 13–17.
25. Бибарцева Е. Р., Горбунова Б. В., Гуреев А. А. и др. Совместная переработка сланцев и нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. — 1997. — № 6. — С. 16–17.
26. Пат. РФ 2114895. Способ получения жидких продуктов из нефтяных остатков.
27. Чураков А. А. Запасы торфа в России // Лесной вестник. — 2003. — № 3. — С. 22–25.
28. Пат. РФ 2213763. Способ переработки остаточных нефтепродуктов.
29. Абросимов А. А., Белоконов Н. Ю., Компанец В. Г. и др. Углубление переработки нефтяного сырья: висбрекинг остатков // Химия и технология топлив и масел. — 1998. — № 2. — С. 47–49.
30. U. S. Pat. 4592826. Use of Esters in Thermal Cracking.
31. U. S. Pat. 7067053. Additives for Improving Thermal Conversion of Heavy Crude Oil.

B. P. Tumanyan, N. N. Petrukhina

Variants for Perfection of Methods for Residue Processing at the Modern Refineries

The necessity for perfection of thermdestructive processes for oil residue and natural bitumen processing is motivated. The main ways for development and variants of intensification of processes involved are considered. The main advantages and disadvantages of these processes are drawn out. The necessity of cost effective complex flow diagrams for processing of oil residues and different wastes with production of high-quality distillate and commercially attractive residue products is mentioned.

Key words: thermdestructive processes, oil residue processing, natural bitumen, thermal cracking, visbreaking.

Очистка нефтепродуктов с помощью фильтра-сепаратора с фильтровально-сепарирующим элементом из пористого поливинилформала

Е. И. Зоря, О. В. Никитин, Ю. Н. Киташов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Предложено осуществлять очистку нефтепродуктов от воды и механических примесей с помощью фильтровально-сепарирующего элемента из пористого поливинилформала. Разработаны технология изготовления фильтровально-сепарирующего элемента и конструкция фильтра-сепаратора. Изложен принцип работы аппарата для очистки топлива, приведены его основные технические характеристики.

Ключевые слова: механические примеси, фильтрование, поливинилформаль, фильтр-сепаратор.

В процессе транспортирования, слива-налива, хранения, реализации нефтепродуктов происходит изменение их показателей качества. Для восстановления характеристик нефтепродуктов до требований ГОСТов или технических условий разработан и широко используется ряд методов, основными из которых являются фильтрование (очистка от механических примесей) и сепарирование (обезвоживание).

Особую актуальность данные методы приобретают в связи с утверждением Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», предусматривающего отсутствие механических примесей и воды в авиационном бензине и топливе для реактивных двигателей, в связи с чем весь парк оборудования для очистки этих топлив подлежит замене.

Нефтепродукты до поступления потребителю хранятся в товарных парках НПЗ, транспортируются по нефтепродуктопроводам, в цистернах железнодорожного и автомобильного транспорта. На этом пути протекают различные физические и химические процессы, влияющие на показатели качества топлива, в том числе загрязнение механическими примесями и обводнение. Интенсивность этих процессов и, следовательно, степень изменения качества продуктов, зависят от целого ряда факторов, которые можно разделить на три группы: состав нефтепродуктов, внешние условия и материалы, из которых изготовлены резервуары, насосы, транспортные средства и трубопроводы.

Под составом нефтепродуктов подразумевают содержание углеводородов различных групп: алканов, циклоалканов, аренов, непредельных углеводородов, гетероатомных соединений —

азотистых, сернистых, кислородных, смолистых веществ и металлоорганических соединений.

К внешним условиям относят температуру, время, давление, радиацию, присутствие микроорганизмов, состав внешней среды, соотношение газовой и жидкой фаз, концентрацию кислорода, влажность и запыленность атмосферы.

Обводнение нефтепродуктов вследствие контактирования с влажным воздухом при хранении в резервуарах, так же как и загрязнение атмосферной пылью, происходит в результате больших дыханий во время сливно-наливных операций и малых дыханий из-за суточных колебаний температуры, или же в результате вентилирования газового пространства резервуара через отверстия в его стенках и кровле. Содержание воды в нефтепродукте зависит от его химического состава, влияющего на растворимость в нем воды, а также от объема контактирующего с нефтепродуктом воздуха, его температуры и влажности. В 1 м³ воздуха при температуре 20°C содержится до 19 г воды в виде паров, а при температуре 30°C — до 35 г воды. При контактировании влажного воздуха и нефтепродукта между растворенной в нем водой и атмосферной влагой через короткий промежуток времени устанавливается динамическое равновесие. При повышении температуры атмосферная влага поглощается нефтепродуктом, а при резком снижении температуры — переходит в эмульсионное состояние, выделяясь в виде мелких капель, которые затем коагулируют. При потеплении достаточно крупные капли воды остаются в нефтепродукте в свободном состоянии, а недостающая для его насыщения влага вновь поступает из воздуха. При многократном повторении этого процесса происходит значительное повышение содержания эмульсионной воды в нефтепродукте.

Свободная вода может поступить в нефтепродукт при его контактировании с теплым воздухом в результате конденсации паров воды на холодной поверхности нефтепродукта, а также на внутренних стенках резервуара, цистерны или бака. Иногда вода из воздуха осаждается на холодных внутренних стенках резервуаров в виде инея, который затем смывается нефтепродуктом или осыпается в него.

Анализ условий эксплуатации фильтров на объектах системы нефтепродуктообеспечения показывает [1], что фильтрующие материалы, предназначенные для очистки нефтепродуктов, должны удовлетворять следующим требованиям:

- создавать минимальное гидравлическое сопротивление при достаточно высокой удельной пропускной способности;
- обеспечивать постоянные в процессе эксплуатации тонкость фильтрования и полноту отделения примесей;
- сохранять эксплуатационные свойства на протяжении всего срока использования;
- обладать необходимыми прочностными свойствами, в том числе при воздействии знакопеременных и вибрационных нагрузок;
- не терять механическую прочность и других характеристики при нагревании и охлаждении во всем рабочем диапазоне температур;
- не подвергаться разрушающему воздействию очищаемого нефтепродукта и не ухудшать его свойства при контактировании;
- легко подвергаться обработке, герметизации, гофрированию и другим операциям, необходимым для изготовления фильтрующих элементов;
- не генерировать электростатические заряды в процессе фильтрования нефтепродукта;
- иметь невысокую стоимость, изготавливаться из недефицитного сырья и т. д.;
- восстанавливать фильтрующие и гидравлические свойства при регенерации, а в случае разового использования – обеспечивать возможность полной и безопасной утилизации.

В настоящее время проводятся поиск материалов и разработка технологий очистки, наиболее эффективно обеспечивающих одновременную очистку топлив от механических примесей и воды с помощью одного и того же материала, из которого изготовлен основной элемент фильтра-сепаратора — фильтровально-сепарирующий элемент (ФСЭ). Кроме того, конструкция фильтров-сепараторов должна обеспечивать в течение длительного времени самоочистку ФСЭ от задерживаемых механиче-

ских примесей и воды без остановки процесса и демонтажа ФСЭ.

Выпускаемые в настоящее время в РФ и за рубежом фильтры-сепараторы обеспечивают различные тонкость фильтрации и содержание свободной воды после сепарирования, различаются пропускной способностью, рабочим давлением, габаритами и массой. Однако ни один из выпускаемых фильтров-сепараторов не обеспечивает одновременную очистку топлива от воды и механических примесей до требуемого качества (тонкость фильтрования 0,1 мкм, содержание свободной воды — 0,0005% мас.).

Проведенные исследования и испытания различных материалов показали, что для очистки нефтепродуктов от воды и механических примесей наиболее эффективны высокополимерные материалы, имеющие пространственно-глобулярную структуру (ПГС-полимеры), в частности пористый поливинилформаль (ППВФ). Преимуществами ППВФ по сравнению с другими пористыми материалами являются:

- совершенная пористая структура (величина пористости 35–90%) при узком диапазоне распределения пор по размерам (не более $\pm 10\%$);
- высокая тонкость очистки при достаточно высокой пропускной способности;
- возможность придания материалу заданных сорбционных, коалесцентных, ионообменных и других свойств за счет использования мономеров с активными функциональными группами;
- высокая механическая прочность (до 30 МПа на сжатие и 20 МПа на растяжение) и возможность получения изделий заданной формы (листы, ленты, трубы, блоки сложной конфигурации);
- хорошая технологичность при механической обработке (резке, фрезеровании, строгании, шлифовании и др.), склеивании, свертывании, сочетаемость с другими материалами (металлами, пластмассами, различными волокнами, наполнителями и др.);
- возможность регенерации путем обратной промывки или продувки;
- возможность получения гибких материалов путем пропитки тканей и нетканых материалов ПГС-полимером.

Технология изготовления ФСЭ из ППВФ и конструкция фильтра-сепаратора разработаны в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с НАТИ.

ФСЭ изготавливается из поливинилового спирта (ПВС) путем полимеризации в специальной форме, придающей требуемые размер и конфигурацию. С помощью подобранных

количества ПВС, других ингредиентов и технологических параметров (температуры, давления, времени и др.) в процессе полимеризации формируется необходимая структура материала ФСЭ (пористость, градиент пористости, размер и конфигурация пор и др.). После этого ФСЭ изготавливается с припусками размеров, которые впоследствии доводятся до необходимых значений механической обработкой.

Отработана технология очистки ФСЭ от накопившихся в нем после длительной работы воды и механических примесей под вакуумом без остановки основного процесса. Используются параллельно установленные два фильтра-сепаратора, при достижении заданного перепада давления до и после ФСЭ поток очищаемого топлива автоматически переключается с одного фильтра-сепаратора на другой.

Фильтр-сепаратор включает ФСЭ, состоящий из двух коаксиально расположенных цилиндров из ППВФ — наружного и внутреннего, разделенных перфорированной металлической обечайкой. Наружный цилиндр имеет градиент размера пор, увеличивающийся от центра, а внутренний — к центру ФСЭ. Таким образом, более плотные слои примыкают к обечайке в результате того, что при изготовлении в эластичном состоянии наружный цилиндр натянут на обечайку, а внутренний — вставлен внутрь нее с уплотнением структуры материала (ППВФ).

ФСЭ вставлен в корпус фильтра-сепаратора между крышками — верхней и нижней с уплотнительными прокладками — верхней и нижней. Перфорированный цилиндр разделяет наружное пространство на две кольцевые полости: вну-

треннюю и наружную. В нижней части фильтра-сепаратора имеется отстойник, служащий для приема выделенной из очищаемого продукта воды с механическими примесями.

Фильтр-сепаратор работает следующим образом [2]: очищаемый продукт поступает внутрь ФСЭ, проходит его, очищается и выходит в полость, в которой происходит отделение и оседание коагулированных капель воды с механическими примесями в отстойник. Очищенный продукт через отверстия в цилиндре попадает в наружную полость и поступает в приемный трубопровод. Для ввода очищаемого сырья, вывода очищенного продукта и слива отделенной воды с механическими примесями служат штуцеры.

Аппарат состоит из двух фильтров-сепараторов, автоматически поочередно подключаемых к линии очищаемого топлива. В то время как в одном фильтре-сепараторе происходит очистка топлива, в другом — очистка ФСЭ от выделенных из топлива воды и механических примесей. Переключение фильтров-сепараторов с процесса очистки топлива на процесс очистки ФСЭ и включение вакуумного насоса происходит автоматически с помощью блока управления при достижении разницы давлений до и после фильтра-сепаратора, определяемой дифференциальным манометром.

Технические характеристики аппарата: номинальная толщина фильтрования — не более 0,1 мкм; полнота отсева — 99%; максимальное рабочее давление — 1,568 МПа; максимально допустимый перепад давления до и после фильтра — 0,147 МПа; содержание воды в фильтрате — 0,0005%; максимальная пропускная способность — 240 м³/ч.

Литература

1. Зоря Е. И., Лощенкова О. В., Киташов Ю. Н. Сохранение качества при обороте нефтепродуктов: Учебное пособие. — М.: Нефть и газ, 2009. — 492 с.
2. Пат. 88574U1 (РФ). Фильтрующий элемент.

E. I. Zorya, O. V. Nikitin, Yu. N. Kitashev

Oil products Purification Using Filter Separator with Filtering-separating Element, Made from Porous Polyvinylformal

Oil products purification from water and mechanical impurities utilizing filtering-separating element, made from porous polyvinylformal, was offered. The technology for filtering-separating element manufacturing and filter separator design are developed. Principle of operation of a device for fuel treatment and its main specifications are described.

Key words: mechanical impurities, filtering, polyvinylformal, filter separator.

Современное состояние и варианты совершенствования установок подготовки нефти.

Основные направления перспективных научно-исследовательских работ в области глубокого обессоливания нефти

Ф. М. Хуторянский
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Рассмотрены основные причины недостаточной глубины обессоливания нефтей и пути их решения.

Приведены сравнительные характеристики отечественных и зарубежных электродегидраторов.

Указаны проблемы подготовки к переработке стойких ловушечных водонефтяных эмульсий.

Перечислены основные направления научно-исследовательских работ, нацеленных на улучшение подготовки нефти.

Ключевые слова: электрообессоливание, промывная вода, водонефтяные эмульсии, деэмульгаторы.

Прогресс нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности неразрывно связан с совершенствованием технологий переработки нефти, внедрением прогрессивных процессов, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей предприятий и качества нефтепродуктов. Немаловажное значение в решении поставленных перед нефтеперерабатывающей промышленностью задач имеет подготовка нефти к переработке, заключающаяся в очистке нефти от вредных примесей до технологически обоснованных норм.

К поступающей на переработку нефти предъявляются довольно жесткие требования по содержанию эмульгированной воды, хлористых солей, механических примесей и других веществ, вызывающих коррозию оборудования. Олеофобные и олеофильные вредные примеси нефти (пластовая вода, хлориды и другие соли, металлоорганические и хлороорганические соединения, сероводород, механические примеси) в значительной степени определяют качественные характеристики получаемых нефтепродуктов, сроки службы дорогостоящих катализаторов, скорость коррозии оборудования и длительность межремонтных пробегов технологических установок. В связи с этим подготовка нефти к переработке, осуществляемая на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) НПЗ, является важнейшим звеном в цепочке процессов переработки нефти.

На НПЗ России эксплуатируются около 100 ЭЛОУ (около 150 — в странах бывшего СССР) трех типов в зависимости от вида электродегидраторов и характера их связи с установками

АТ (АВТ): устаревшие отдельно стоящие ЭЛОУ с вертикальными электродегидраторами, построенные в 40–50-х годах прошлого века, более совершенные установки с шаровыми электродегидраторами, обычно совмещенные с АТ или АВТ и крупнотоннажные ЭЛОУ с горизонтальными электродегидраторами, комбинированные с АТ или АВТ.

Отечественный и зарубежный опыт свидетельствует о том, что поступающая на дистилляцию нефть в соответствии с современными требованиями должна содержать не более 3 мг/дм³ хлоридов, не более 0,2% об. воды и не более 0,005% мас. механических примесей. В связи с современной тенденцией углубления переработки нефти эти показатели будут ужесточаться.

В настоящее время в России и странах СНГ до остаточного содержания хлоридов не более 3 мг/дм³ обессоливается немногим более половины всей поступающей на НПЗ нефти (рис. 1), около 35% до — 3–5 мг/дм³, остальная часть нефти — до 5–15 мг/дм³. В связи с этим перед многими НПЗ стоит задача достижения требуемого глубокого обессоливания нефти, обеспечить которое необходимо с минимальными затратами и при возможно меньшем воздействии на окружающую среду.

Следует отметить, что на многих предприятиях (ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», ЗАО «Рязанская НПК», ОАО «Ярославнефтеоргсинтез», ОАО «Куйбышевский НПЗ», ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», ОАО «Сызранский НПЗ», ОАО «Саратовский НПЗ», ООО «РН-Комсомольский НПЗ» и др.) за последние годы достигнуто заметное улучшение качества подготовки нефти

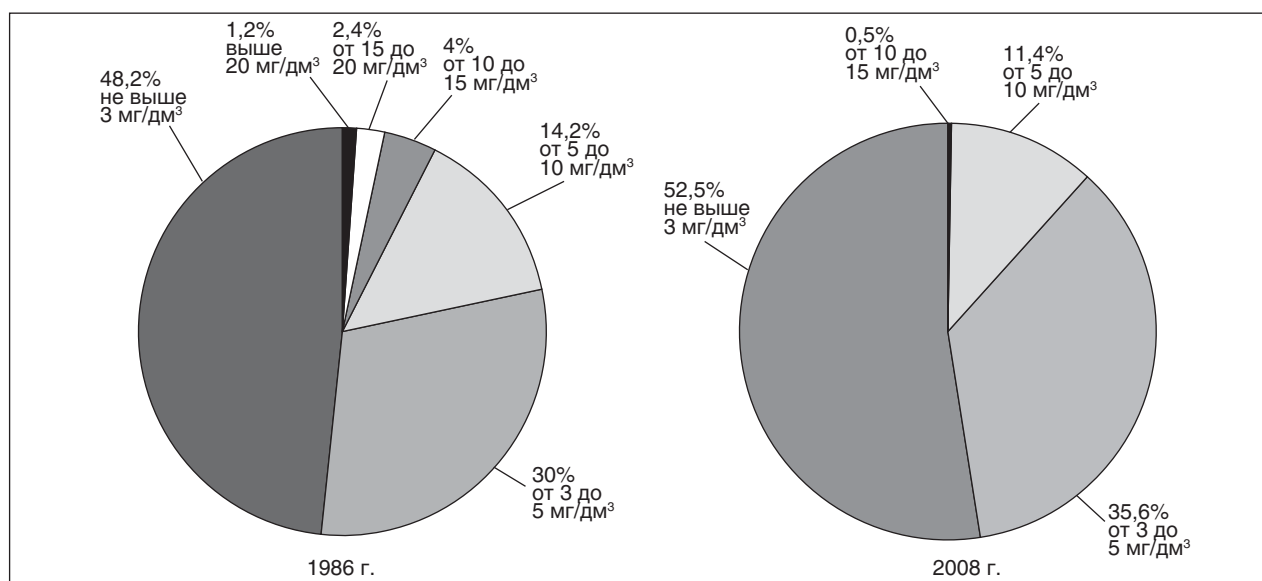


Рис. 1. Доля нефтей, обессоленных на ЭЛОУ НПЗ до различного уровня остаточных хлоридов (современные требования подготовки нефтей — содержание хлоридов да 3 мг/дм³)

на ЭЛОУ. В частности, на рис. 2 приведены данные по качеству обессоленной нефти, переработанной на установке ЭЛОУ-АТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» в период с 1997 по 2010 г.

Анализ результатов эксплуатации отчетственных ЭЛОУ показывает, что основными причинами недостаточной глубины обессоливания нефтей и высоких затрат на его осуществление являются:

- недостаточная подготовка нефтей на нефтепромыслах, периодическое «залповое» вовлечение в сырую нефть ловушечных (амбарных) нефтей;

- эксплуатация на ряде ЭЛОУ морально и физически устаревшего оборудования (прежде всего электродегидраторов);

- отсутствие на большей части ЭЛОУ эффективных регулируемых смесительных устройств для смешения промывной воды и нефти;

- использование ненадежных систем контроля и регулирования уровня раздела фаз в электродегидраторах;

- эксплуатация ЭЛОУ при неоптимальных технологических параметрах процесса;

- применение на некоторых ЭЛОУ устаревших малоэффективных (в том числе водорастворимых) деэмульгаторов;

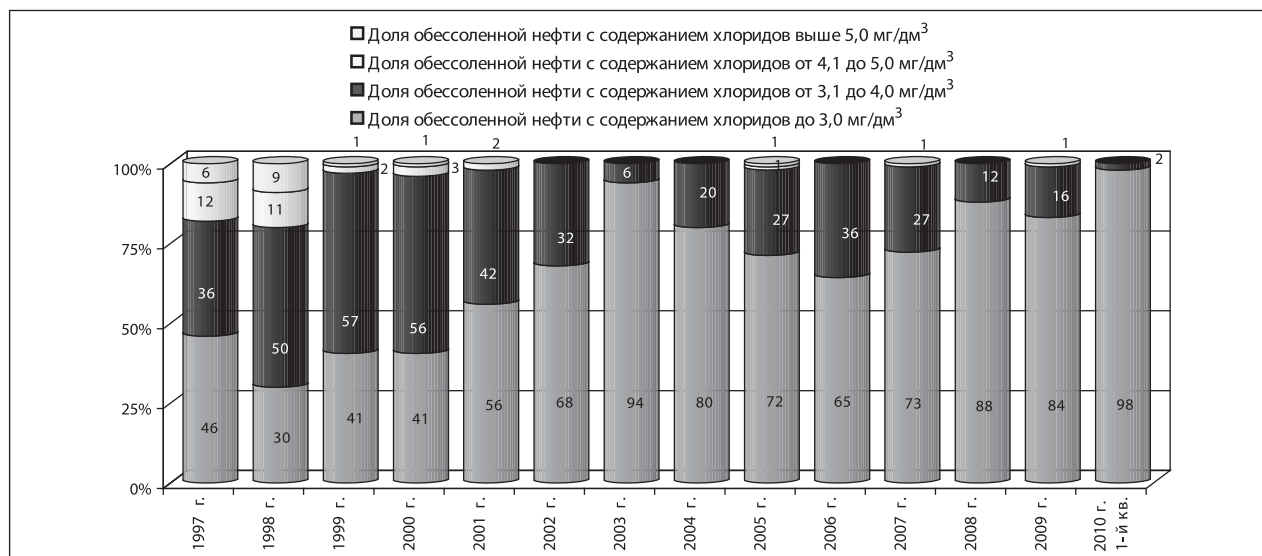


Рис. 2. Качество обессоливания нефти на установке ЭЛОУ-АТ-6 ООО «КИНЕФ»

Табл. 1. Подлежащие реконструкции отдельно стоящие ЭЛОУ

НПЗ	Количество установок	
	1985 г.	2009 г.
Ангарский	2	1
Комсомольский	2	—
Куйбышевский	3	—
Московский	1	1
Новокуйбышевский	7	1
Новогорьковский	3	2
Новоуфимский	3	3
Омский	3	3
Орский	2	—
Пермский	2	2
Рязанский	3	—
Салаватский	4	1
Саратовский	3	—
Сызранский	3	—
Уфанефтехим	3	3
Хабаровский	1	1
Ярославский	3	2
Итого	48	20

• неэффективное и недостаточное использование промывной воды.

На ряде НПЗ России и стран СНГ до сих пор эксплуатируются устаревшие отдельно стоящие ЭЛОУ (табл. 1), характеризующиеся более высокими удельными эксплуатационными и капитальными затратами, чем блоки ЭЛОУ, встроенные в технологическую схему установок АТ или АВТ.

Одной из важнейших задач по техническому перевооружению установок подготовки нефти является замена эксплуатирующихся на ряде заводов отдельно стоящих ЭЛОУ блоками ЭЛОУ, комбинированными с установками первичной перегонки нефти.

Широко применяющиеся на блоках ЭЛОУ НПЗ России и стран СНГ горизонтальные электродегидраторы разработаны в 60–70-х гг. прошлого столетия и в тот период, в основном, они соответствовали мировому техническому

уровню. К настоящему времени российские электродегидраторы претерпели незначительную конструктивную модернизацию. Коренным образом была модернизирована только система электропитания. В то же время ведущие зарубежные фирмы — «NATCO» и «Petresco» разработали и внедрили целый ряд электродегидраторов, реализующих принципиально новые технические решения: обработку нефтяных эмульсий в биелектрическом поле (переменном и постоянном); оригинальные конструкции внутренних устройств, позволяющие осуществлять двухступенчатую промывку нефти в одном аппарате; принципиально новые конструкционные материалы электродов и изоляторов и др. Это позволило улучшить технологические и экономические показатели ЭЛОУ и существенно (в 3–4 раза) уменьшить объем и количество электродегидраторов на блоках ЭЛОУ. В частности, об этом свидетельствуют технические предложения упомянутых фирм для проектов блоков ЭЛОУ Туапсинского, Нижнекамского, Туркменбашинского и Антипинского НПЗ мощностью соответственно 12, 7, 4, и 2,5 млн т/год (табл. 2).

По мнению автора, одним из первоочередных направлений интенсификации ЭЛОУ является совершенствование конструкции электродегидраторов и регулируемых смесителей нефти с промывной водой, а также систем регулирования уровня раздела фаз вода:нефть.

В процессе обессоливания нефти важнейшая роль принадлежит деэмульгатору, который разрушает защитные оболочки, окружающие глобулы пластовой воды и предотвращает их образование вокруг глобул подаваемой на ЭЛОУ промывной воды.

В настоящее время потребность НПЗ России в деэмульгаторах с учетом объема переработки нефти и значительного увеличения эффективности применяемых деэмульгаторов может быть оценена в ~800 т/год (рис. 3). По мнению автора, на российских НПЗ подлежат замене около

Табл. 2. Сравнение характеристик электродегидраторов традиционной и новой конструкций

Проект	Электродегидратор					
	Традиционный (ВНИИНефтемаш)			Электродинамический ЕДД фирмы «NATCO»		
	Число ступеней	Объем электродегидратора, м³	Количество электродегидраторов	Число ступеней	Объем электродегидратора, м³	Количество электродегидраторов
ЭЛОУ-АВТ-12 (Туапсе)	2	200	8	1	300	2
ЭЛОУ-АВТ-7 (Нижнекамск)	3	160	12	2	200	4
ЭЛОУ-АТ-7 (Туркменбаши)	3	160	6	2	200	2
ЭЛОУ-АТ-2 (Антипино)	2	160	2	1	120	1

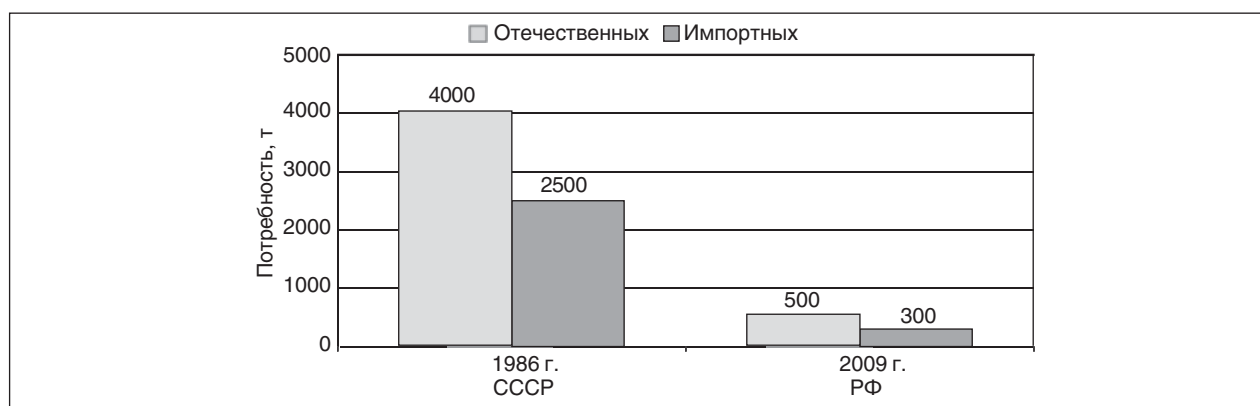


Рис. 2. Потребление деэмульгаторов для подготовки нефтей на ЭЛОУ

100–150 т/год устаревших малоэффективных деэмульгаторов, в том числе отечественных водорастворимых деэмульгаторов (Синтал, Сондем, Девон, ФЛЭК и др.). Также имеется потребность в специальных деэмульгаторах для обезвоживания ловушечных нефтяных эмульсий и нефтешламов очистных сооружений (~300 т/год).

На российском рынке сбыта деэмульгаторов в настоящее время активно работает ряд фирм Германии, Франции, Японии, Великобритании, США и других стран. В табл. 3 приведен перечень применявшихся на российских НПЗ в 1986 и 2009 г. деэмульгаторов: от устаревших водо-

растворимых ОЖК, Девон, Дипроксамин, Синтал и Прогалит до современных нефтерастворимых деэмульгаторов типа «Кемеликс», «Диссолюван» и «Геркулес».

Из табл. 3 видно, что за последние 25 лет расход деэмульгаторов на ЭЛОУ НПЗ резко снизился (в 2–8 раз), что можно объяснить двумя основными причинами:

- широким применением при промышленной подготовке нефтей высокоэффективных неионогенных нефтерастворимых деэмульгаторов, которые, оставаясь в нефтяной фазе, предотвращают старение водонефтяной эмульсии и тем самым снижают способность поступающих

Табл. 3. Деэмульгаторы, применявшиеся при обессоливании нефтей на ЭЛОУ ряда предприятий в 1986 и 2009 г.

НПЗ	Перерабатываемая нефть	1986 г.		2009 г.	
		Тип	Расход, г/т	Тип	Расход, г/т
1	2	3	4	5	6
Ангарский	Западносибирская	Прогалит	10	Диссолюван	3
Антипинский	То же	—	—	Геркулес	2–3
Астраханский ГПЗ	Западносибирская, местная, газоконденсат	—	—	То же	3–5
Ачинский	Западносибирская	Прогалит, ОЖК	24	Сепарол	3–5
Волгоградский	Западносибирская, волгоградская, шаимская	Прогалит, диссолюван	8	Диссолюван	2–3
ЗАО «ЛИНИК»	Западносибирская	Прогалит	7–15	Геркулес	3–4
Киришский	Смесь западносибирских нефтей	То же	18	То же	3
Комсомольский	Западносибирская, сахалинская	То же	6	То же	3
Куйбышевский	Западносибирская, куйбышевская	Диссолюван, прогалит	22	Диссолюван, геркулес	2–3
Московский	Смесь западносибирских и усинских	Диссолюван	10	Диссолюван	3–5
Нижневартовское НПО	Западносибирская	—	—	Геркулес	3–5
Нижнекамский (ТАИФ)	То же	Прогалит	13	Химек	3–8

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6
Новокуйбышевский	То же	То же	9	Диссолюван	1–2
Новоуфимский	Западносибирская, башкирская	То же	10–25	Геркулес	3–7
Новошахтинский	Западносибирская	–	–	То же	3–5
НОРСИ	Смесь западносибирских	ОЖК	22	Диссолюван	5
Омск НОС	Западносибирская	Прогалит	7–10	Геркулес	1–3
Оренбургский ГПЗ	Смесь оренбургских нефтей и газоконденсатов	–	–	То же	2–3
Орский	Шкаповская, жонажол	Диссолюван, дипроксамин	18–25	То же	3–5
Пермь НОС	Западносибирская, прикамская	Прохинор	11	ФЛЭК, диссолюван	5–15
Рязанский	Смесь западносибирских и ссинских	ОЖК	15	Геркулес	3–4
Салават НОС	Арланская, башкирская	То же	25	ОЖК, синтерол	10–15 10–15
Саратовский	Западносибирская, саратовская	Диссолюван	16	Геркулес	1–2
Сейдинский	Туркменские	–	–	То же	3–5
Славнефть-ЯрославНОС"	Смесь западносибирских и усинских	Прогалит	21	То же	3–5
Сызранский	Ульяновская, ставропольская	То же	18	То же	3–4
Трансбункер (Ванино)	–	–	–	То же	3–5
Туапсинский	Западносибирская	Диссолюван	22	То же	1–2
Туркменбашинский	Туркменская	Прогалит	7–15	То же	3–5
Уфанефтехим	Западносибирская, башкирская	То же	10–25	Сондем, НАЛКО	5–10 3–5
Уфимский	То же	То же	10–25	Сондем, геркулес	10–15 4–7
Ухтинский	Усинская, ярегская	То же	14	Синтал	5–10
Хабаровский	Западносибирская, сахалинская	Демупсифер	14	Геркулес	3–5

на НПЗ нефтей образовывать при обессоливании стойкие водонефтяные эмульсии;

- применением на ЭЛОУ НПЗ нефтерастворимых деэмульгаторов нового поколения (кемеликс, диссолюван, геркулес и др.), отличающихся более высокой эффективностью.

На рис. 4 в качестве примера приведен усредненный расход деэмульгаторов за последние 10 лет на крупнотоннажных установках ЭЛОУ-АТ-6 и ЭЛОУ-АВТ-6 ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез». Только за этот период удельный расход деэмульгатора снизился в 2–3 раза.

Для глубокого обессоливания нефти требуется применение большого количества промывной воды – около 10–15% на нефть. При этом образуется такое же количество стоков, которые из-за высокого содержания солей не могут быть использованы в оборотном водоснабжении и поэтому после дорогостоящей механической и биохимической очистки сбрасываются в открытые водоемы. Значительное снижение потребления пресной воды и объема сбрасываемых с ЭЛОУ соледержащих стоков (в 2–3 раза) может быть

достигнуто при внедрении технологических схем промывки нефти с повторным использованием воды со ступени на ступень и ее рециркуляцией внутри ступеней (рис. 5).

В процессе обезвоживания и обессоливания нефти на ЭЛОУ НПЗ при разделении нефтяной и водной фаз образуются промежуточные слои, которые состоят из высокообводненной водонефтяной эмульсии, загрязненной механическими примесями. Источником образования ловушечных водонефтяных эмульсий являются практически все процессы переработки нефти, а также сырьевые и товарные парки. Улавливаемая на очистных сооружениях НПЗ в нефтеловушках водонефтяная эмульсия зачастую содержит до 60–70% об. эмульгированной воды и до 10% мас. механических примесей. Ловушечные нефти НПЗ представляют собой весьма стойкие, часто застаревшие эмульсии (верхние слои шламонакопителей и прудов-отстойников). Разрушение таких стойких нефтяных эмульсий связано с большими трудностями и осуществляется на

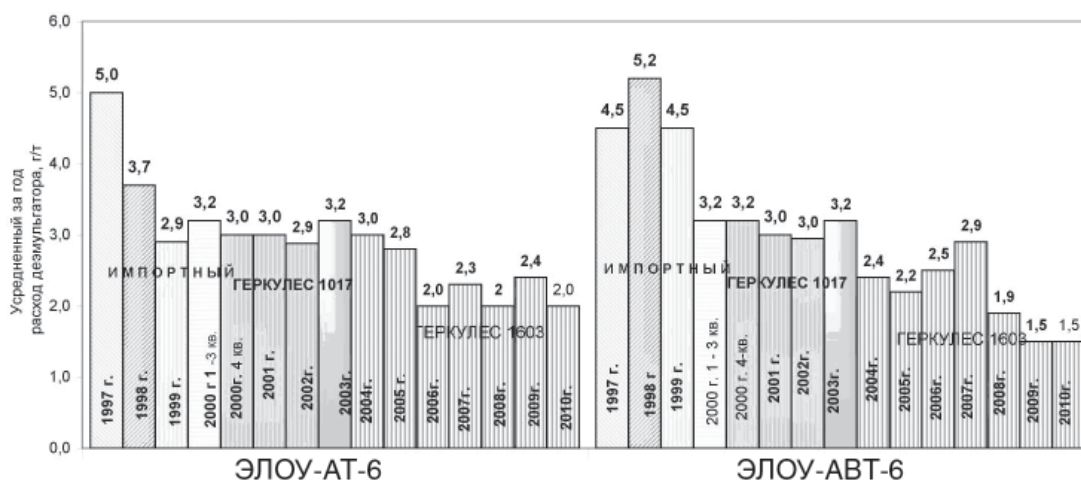


Рис. 4. Усредненный расход деэмульгаторов на блоках ЭЛОУ установок ЭЛОУ-АТ-6 и ЭЛОУ-АВТ-6 ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» в 1997–2010 гг.

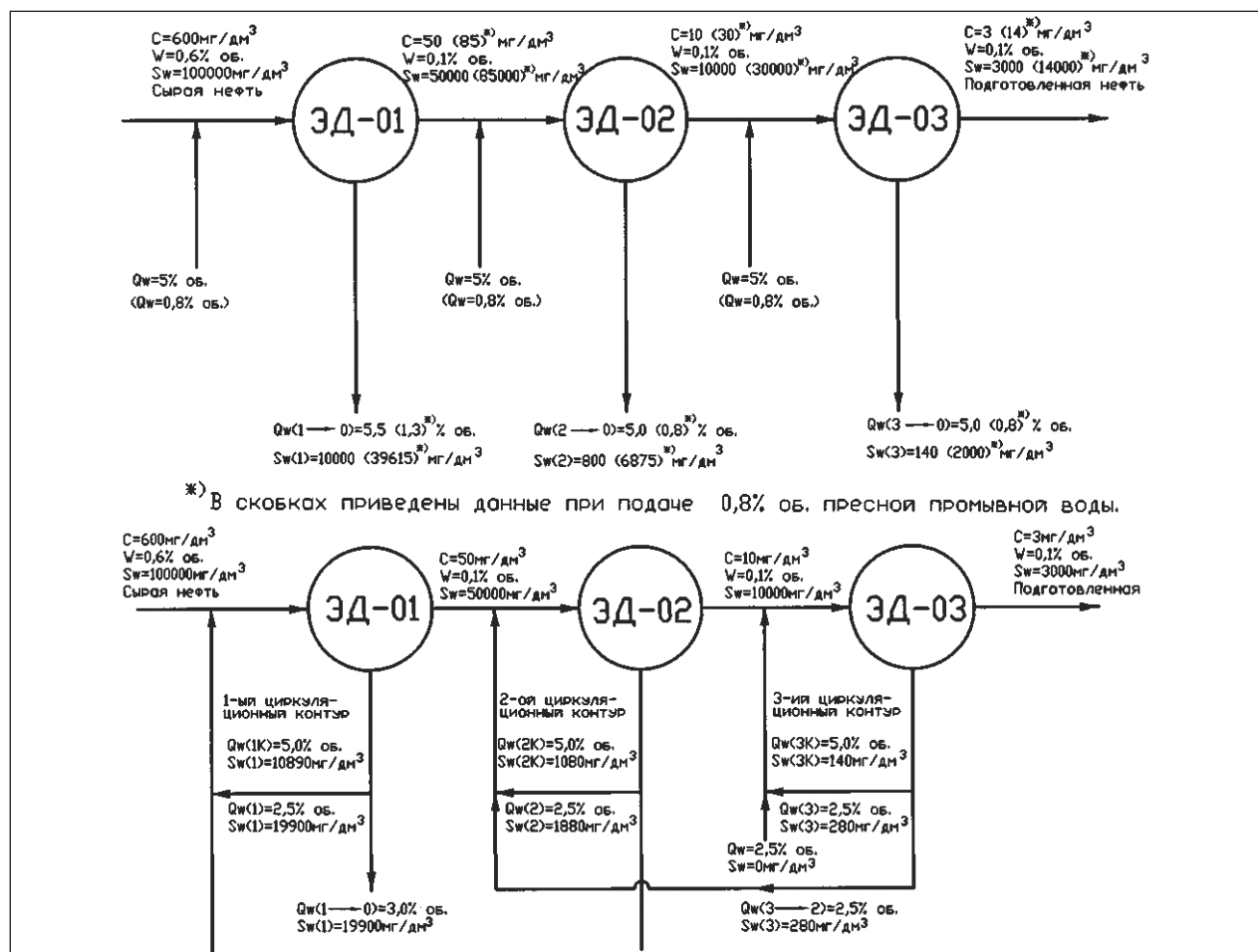


Рис. 5. Потребление пресной воды и объем соледостержащих стоков в процессе обессоливания нефти на трехступенчатой ЭЛОУ при различных технологических схемах промывки нефти водой: а — раздельная подача 5% воды на все ступени; б — повторное использование промывочной воды со ступени на ступень и рециркуляция внутри ступеней

каждом НПЗ по-разному, с учетом имеющихся условий и возможностей.

Применяемые на НПЗ традиционные (термоотстаивание) технологии подготовки к переработке стойких ловушечных водонефтяных эмульсий не позволяют вследствие их невысокой технологической и экономической эффективности и малой производительности (методы механического сепарирования) подготавливать квалифицированно большие объемы ловушечных нефтей до требований качества, обеспечивающих их вовлечение в переработку вместе с сырой нефтью.

Как показал анализ, квалифицированной подготовке стойких ловушечных водонефтяных эмульсий препятствует отсутствие на НПЗ установок, реализующих сочетание современных технологических приемов электрообработки эмульсий и введение специальных деэмульгаторов, позволяющих эффективно разрушать водонефтяные эмульсии с высоким содержанием механических примесей.

На основании анализа тенденций развития процесса обессоливания нефти в России и за рубежом можно сформулировать основные задачи технического перевооружения ЭЛОУ и оптимизации технологических параметров процесса обессоливания, обеспечивающих глубокое обессоливание поступающих на переработку нефтей при минимальных вредном воздействии на окружающую среду и затратах:

- замена отдельно стоящих ЭЛОУ блоками ЭЛОУ, комбинированными с установками АТ(АВТ);
- повышение эффективности, надежности и экономичности эксплуатируемых электродегидраторов, в том числе: модернизация внутренних устройств (электродной системы, распределителей сырья); замена устаревших ненадежных фарфоровых изоляторов на современные фторпластовые; внедрение взрывозащищенных, более экономичных систем электропитания;
- совершенствование схемы промывки нефти водой, повторное использование промывной воды;

- оптимизация степени смешения промывной воды с нефтью, внедрение эффективных смесителей;

- применение современных высокоэффективных экологических нефтерастворимых деэмульгаторов;

- оптимизация параметров технологического режима.

Имеющиеся данные об основных источниках хлористоводородной коррозии оборудования установок перегонки нефти, современном состоянии обессоливания нефти позволяют сформулировать основные направления научно-исследовательских работ, нацеленных на улучшение подготовки нефти как метода защиты от коррозии, снижение затрат и уменьшение потерь нефти.

1. Совершенствование технологии обессоливания различных нефтей, и в частности высокоэмульсионных, на действующих ЭЛОУ с целью оптимизации параметров процесса.

2. Исследование нефтей новых месторождений, битуминозных и тяжелых нефтей, газовых конденсатов и разработка технологии их глубокого обезвоживания и обессоливания.

3. Разработка и внедрение новых технологий обезвоживания и обессоливания стойких эмульсий ловушечных нефтей.

4. Разработка технологии удаления из нефтей хлороорганических соединений, как нативных, так и внесенных при добыче нефти, разработка новых и совершенствование существующих методик определения хлоридов и хлороорганических соединений в нефти и нефтепродуктах.

5. Совершенствование оборудования эксплуатируемых ЭЛОУ: электродегидраторов, смесителей нефти с промывной водой, систем автоматического регулирования уровня раздела фаз в электродегидраторах, средств контроля и автоматизации процесса.

6. Разработка электродегидраторов нового поколения (электродинамических и др.).

7. Разработка эффективных нефтерастворимых деэмульгаторов, совершенствование технологии их применения.

F. M. Khutoryansky

The Current State and Ways of Retrofitting of Crude Treatment Plants. The Main Tendencies of Advanced Research Work in Deep Crude Desalting

The main reasons of deficient depth of crude desalting and the ways of solving this problem are considered. Comparison characteristics of made in Russia and foreign electric dehydrators are given. The main problems of stable water-oil emulsions treatment are concerned. The main tendencies of advanced research work, targeted to crude treatment improvement, are listed.

Key words: *electrical desalting, wash water, water-oil emulsions, demulsifiers.*

Разработка технологии подбора депрессорно-реологических присадок для парафинистых нефтей на основе принципов межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах

Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, Л. А. Смирнова, В. Е. Терентьев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ООО «НПФ Дебран»

Разработана технология подбора депрессорно-реологических присадок для двух парафинистых нефтей на основе принципов межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах. Выявлена взаимосвязь структурно-реологических характеристик нефтяных дисперсных систем с их низкотемпературными и вязкостными свойствами. Определены наиболее эффективные присадки для анализируемых нефтей.

Ключевые слова: депрессорно-реологические присадки, нефтяные дисперсные системы, межмолекулярные взаимодействия, парафинистые нефти.

На сегодняшний день состояние сырьевой базы нефтяной отрасли существенно отличается от более ранних периодов развития нефтепереработки: разрабатываемые месторождения истощаются, увеличивается обводненность, вязкость, плотность, содержание смолисто-асфальтеновых веществ, парафинов в добываемой нефти. Эти факторы создают трудности на протяжении всей технологической цепочки получения из нефти конечной продукции. Поэтому особенно актуальным становится применение различных воздействий на нефть, среди которых особое место отводится присадкам и добавкам.

При добыче и транспортировке нефтей в России существует проблема высокой вязкости и склонности нефтяных систем к осадкоотложению и парафинообразованию. Для облегчения транспортировки парафинистых нефтей с целью понижения их температуры застывания и кинематической вязкости предложено использовать депрессорно-реологические присадки. Введение этих присадок в нефть изменяет коллоидно-дисперсную структуру системы, а соответственно, физико-химические и реологические свойства. Одним из наиболее важных показателей систем такого типа является их склонность к расслоению и осадкоотложению, которая характеризуется показателем устойчивости к расслоению.

В общем случае депрессорно-реологические присадки представляют собой растворы высокомолекулярных соединений – сополимеров этилена с винилацетатом, полиэтилен и его сополимеры с олефинами, полиалкилметакрилаты и их сополимеры в углеводородном растворителе. Молекулярную массу полимера подбирают в зависимости от природы нефти или нефтепро-

дукта, в которые вводится присадка. В случае использования присадок для нефтей она может изменяться в пределах 25000–50000.

Механизм действия присадок заключается в воздействии на образование пространственной структуры при кристаллизации содержащихся в нефти парафинов. Введение присадки на ранней стадии кристаллообразования наиболее эффективно.

Данная работа посвящена разработке технологии подбора депрессорно-реологических присадок для парафинистых нефтей на основе принципов межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в нефтяных дисперсных системах и выявлению взаимосвязи структурно-реологических характеристик нефтяных дисперсных систем (НДС) с их низкотемпературными и вязкостными свойствами. Исследовали две ставропольские малосернистые высокопарафинистые нефти (нефти 1 и 2), отличающиеся содержанием парафинов. Содержание парафинов в нефти 1 составляло 15,7% мас. ($T_{\text{пл}} = 56^{\circ}\text{C}$), в нефти 2 – 13% мас. ($T_{\text{пл}} = 60^{\circ}\text{C}$).

В качестве присадок использовали отечественные депрессорно-реологические присадки ДМН-2005-М и ДМН-2005-ст и их импортные аналоги — присадку 1 и присадку 2. Присадка ДМН-2005 представляет собой смесь сополимера этилена с винилацетатом (содержание винилацетатных групп 26–30%) и растворителя на основе ароматических углеводородов. Различие модификаций присадки ДМН-2005-ст и ДМН-2005-М состоит в разных неионогенных поверхностно-активных веществах, входящих в состав этих присадок. Присадка поступает потребителям в виде пастообразного продукта с температурой застывания около 40°C . Импортная присадка 1

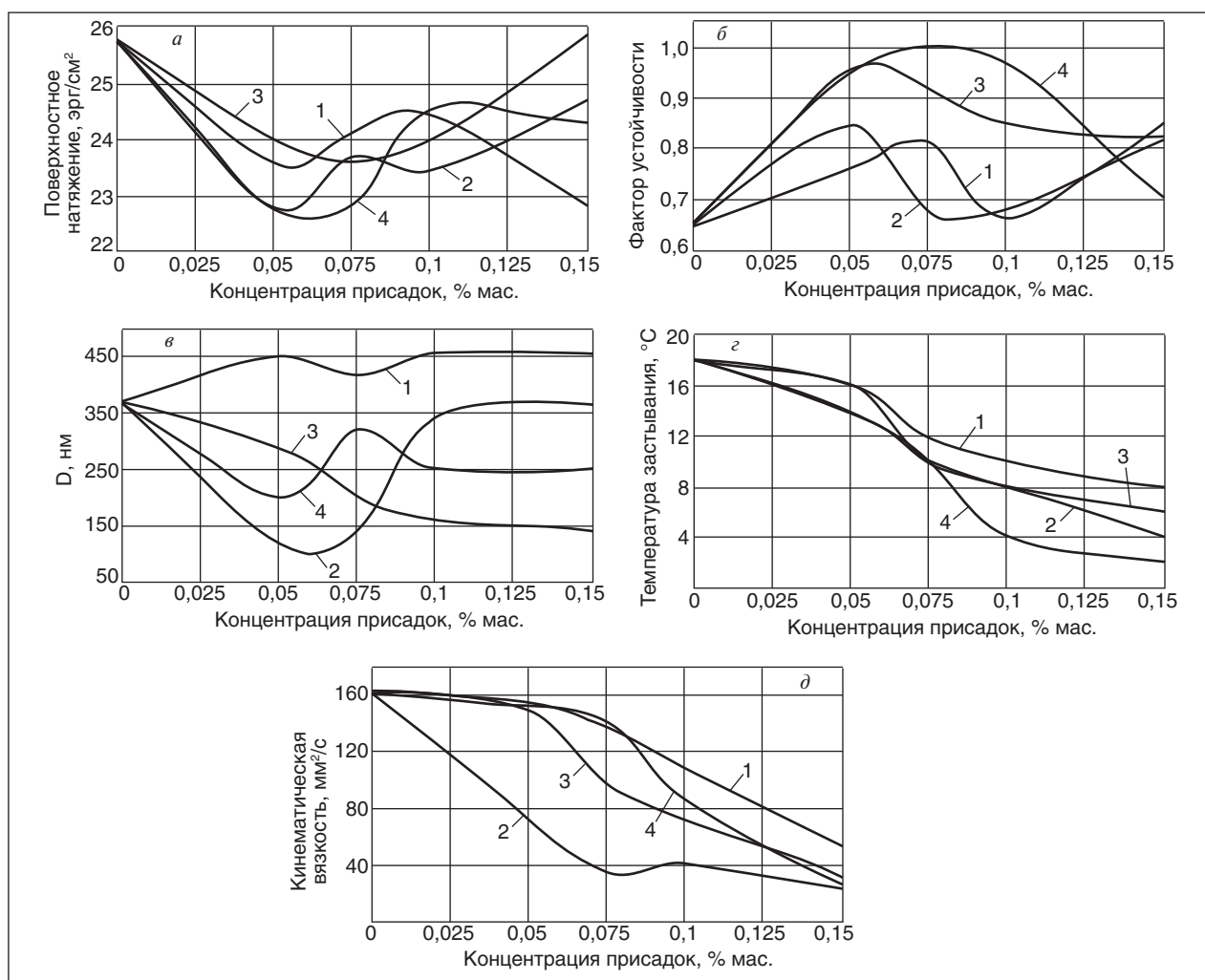


Рис. 1. Зависимость изменения поверхностного натяжения (а), фактора устойчивости (б), среднего диаметра частиц дисперсной фазы (в), температуры застывания (г) и кинематической вязкости при 20°C (д) нефти 1 от концентрации присадок: 1 — присадки 1; 2 — присадки 2; 3 — ДМН-2005-ст; 4 — ДМН-2005-М

производится на основе сополимеров этилена, а присадка 2 — метакрилатов.

Все присадки вводили в нефти в концентрациях 0,05, 0,075, 0,1 и 0,15% мас. Выбор именно таких концентраций объясняется наибольшим депрессорно-реологическим эффектом в данном интервале концентраций, установленным по результатам предыдущих работ [1, 2]. При увеличении концентрации присадок их эффективность практически не изменяется.

Затем для приготовленных образцов нефтей с присадками определяли депрессорно-реологические (температуру застывания, кинематическую вязкость) и структурно-механические свойства (фактор устойчивости, средний диаметр частиц дисперсной фазы, величину поверхностного натяжения). Зависимости изменения перечисленных показателей нефти 1 от концентрации присадок представлены на рис. 1.

Зависимость изменения поверхностного натяжения и среднего диаметра частиц дисперсной фазы от концентрации присадок в нефти 1 носит полиэкстремальный характер. Зависимости изменения поверхностного натяжения от концентрации присадок для нефти с присадкой ДМН-2005-ст коррелируют с зависимостями изменения этого же параметра для нефти с присадкой ДМН-2005-М. При содержании 0,075% мас. присадки ДМН-2005-ст в системе наблюдаются минимальные величина поверхностного натяжения и средний диаметр частиц дисперсной фазы, что обуславливает более высокий фактор устойчивости (см. рис. 1, б).

Фактор устойчивости системы при содержании 0,075% мас. присадки ДМН-2005-ст приближается к 1. Устойчивость НДС зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация и химическая природа дисперсной

фазы (асфальтенов, карбенов, карбоидов), отношение содержаний смол и углеводородов различных групп в дисперсионной среде. Осаждение дисперсной фазы является основной причиной образования отложений в трубопроводах при перекачивании нефти, «заиливания» электродегидраторов при подготовке нефти к переработке, отложения кокса в змеевиках трубчатых печей и на стенках аппаратуры, сокращения межремонтного пробега технологических установок.

Фактор устойчивости тесно связан со средним диаметром частиц дисперсной фазы. При введении в нефть присадки (поверхностно активного вещества) происходит реорганизация НДС на молекулярном уровне. Такое перераспределение содержащихся в нефти углеводородов зависит от природы нефти, величины и характера взаимодействия углеводородных и неуглеводородных соединений НДС и определяется в конечном итоге суммарным балансом сил ММВ.

При содержании в нефти 1 0,075% мас. присадки ДМН-2005-М величина поверхностного натяжения значительно меньше, чем для образца без присадки, фактор устойчивости равен 1. Введение в нефть 1 импортных присадок 1 и 2 оказало незначительное влияние на аналогичные показатели. Для нефти с присадкой 1 в концентрации до 0,1% мас. наблюдается значительное снижение среднего диаметра частиц дисперсной фазы, однако при этом система обладает минимальной устойчивостью.

Вместе с тем, все исследуемые присадки эффективно снижают температуру застывания, причем с повышением концентрации действие присадок равномерно усиливается. Депрессия температуры застывания при использовании присадки ДМН-2005-М в концентрации 0,075% мас. составляет 10°.

На рис. 2 представлены зависимости изменения показателей качества нефти 2 от концен-

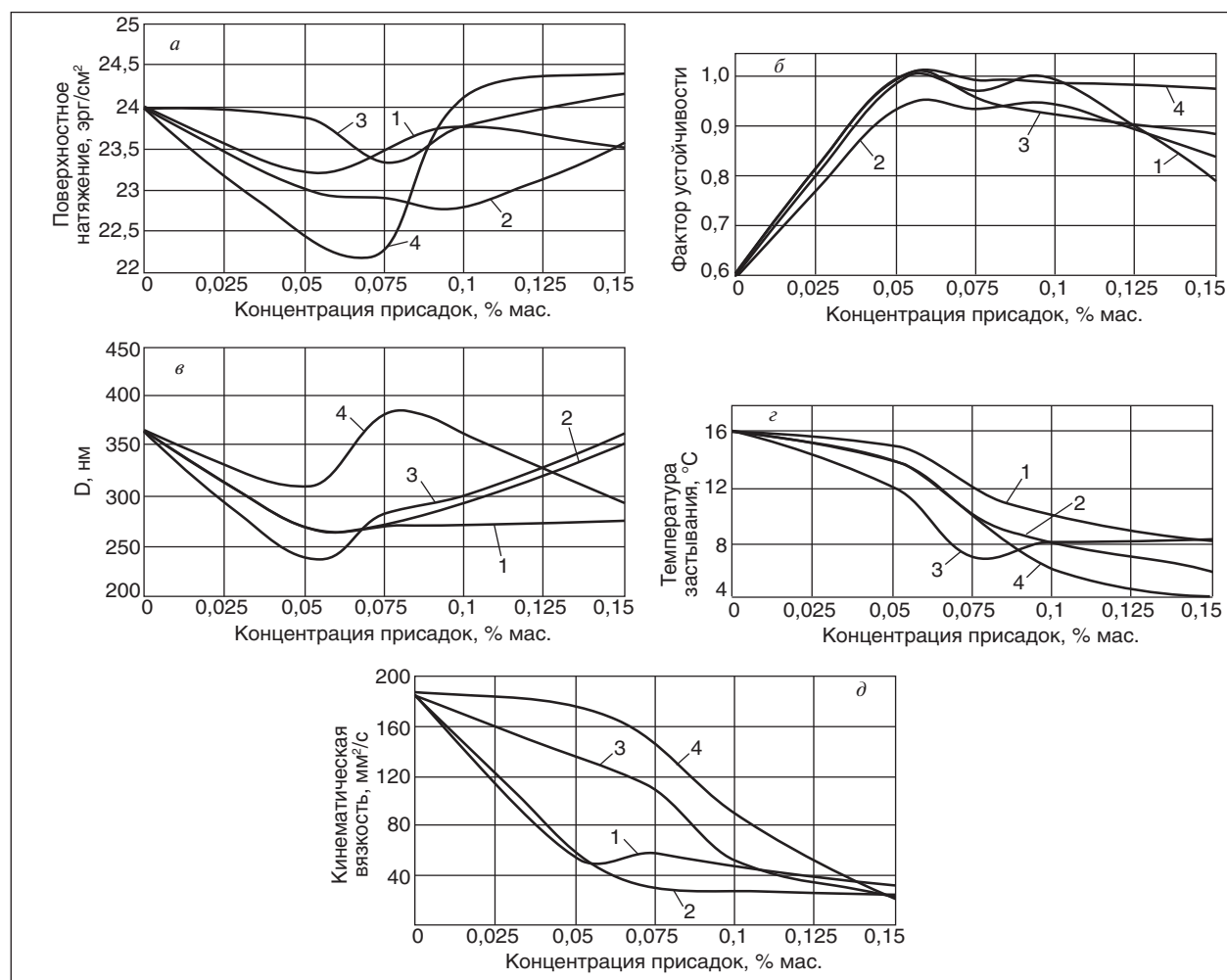


Рис. 2. Зависимость изменения поверхностного натяжения (а), фактора устойчивости (б), среднего диаметра частиц дисперсной фазы (в), температуры застывания (г) и кинематической вязкости при 20°С (д) нефти 2 от концентрации присадок: 1 — присадки 1; 2 — присадки 2; 3 — ДМН-2005-ст; 4 — ДМН-2005-М

трации присадок 1, 2, ДМН-2005-ст, ДМН-2005-М, вводимых в нефть 2 в концентрациях 0,05; 0,075; 0,1 и 0,15% мас.

При концентрации присадки ДМН-2005-М, равной 0,075% мас., наблюдается минимальное значение величины поверхностного натяжения, а фактор устойчивости приближается к 1. При введении в нефть 2 присадки ДМН-2005-ст в концентрациях 0,075% мас. и более отмечено экстремальное изменение поверхностного натяжения, увеличение среднего диаметра частиц дисперсной фазы и уменьшение фактора устойчивости.

Результат введения присадок в нефть 2 аналогичен действию этих присадок в нефти 1. Так, например, присадка ДМН-2005-М в концентрации 0,075% мас. способствует уменьшению поверхностного натяжения и максимальному увеличению фактора устойчивости системы. Максимальную депрессию (10°) температуры застывания нефти 2 обеспечивают присадки ДМН-2005-М и присадка 2 в концентрации 0,075% мас.

Исследования показали, что наиболее эффективными для анализируемых нефтей являются отечественная присадка ДМН-2005-М и импортная присадка 2. Максимальная эффективность присадок наблюдается в интервале концентраций 0,05–0,075% мас. Следует отметить, что эффективность отечественных присадок не только не уступает, но и в некоторых случаях превосходит эффективность зарубежных аналогов.

В результате проведенных исследований выявлено, что введение депрессорно-реологических присадок в парафинистые нефти существенно влияет на структуру НДС: наряду с температурой застывания и реологическими свойствами изменяются также и структурно-механические свойства (устойчивость, средний диаметр частиц дисперсной фазы, поверхностное натяжение). Изучение совокупности этих свойств позволяет

оценить интенсивность ММВ в нефти до и после введения присадок.

Результаты исследований показали, что структурно-механические и реологические свойства нефтей при введении присадок в различных концентрациях изменяются по полиэкстремальным зависимостям. В начальный момент времени под действием сил ММВ в системе происходят агрегационно-деагрегационные процессы, сопровождающиеся переориентацией молекул, переходом углеводородов из одних ассоциатов и образованием других надмолекулярных структур различного типа. Это приводит к изменению доли дисперсной фазы системы, что согласуется с изменением кинематической вязкости системы, поверхностного натяжения, дисперсности и, как следствие, изменением устойчивости системы. Наиболее эффективная депрессорно-реологическая присадка не только снижает температуру застывания и кинематическую вязкость парафинистых нефтей, но и обеспечивает максимальную устойчивость системы.

На основании проведенных исследований можно заключить, что максимальная депрессорная активность присадки связана с минимальной степенью структурированности системы. При оптимизации концентрации присадок необходимо учитывать изменение фактора устойчивости системы, характеризующего возможность расслоения системы и увеличение осадкоотложения при транспортировании, хранении и переработке. Следует отметить, что максимальное снижение температуры застывания не всегда соответствует максимальной устойчивости системы.

Результаты исследований показали, что осуществлять подбор присадок и оптимизировать их концентрацию необходимо на основе комплексного изучения депрессорного эффекта присадок и изменения сил ММВ в НДС, которые косвенно определяются изменением структурно-механических свойств системы.

Литература

1. Терентьев В. Е., Данилов А. М., Безгина А. М. Депрессорно-реологическая присадка к нефти ДМН-2005. — М.: ОАО ВНИИ НП, ООО НПФ ДЕПРАН, 2006. — 24 с.
2. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. — М.: Химия, 1996. — 232 с.

E. A. Chernysheva, Yu. V. Kozhevnikova, L. A. Smirnova, V. E. Terentev

The Development of a Technology for Selection of Depressor and Rheological Additives for Waxy Crudes on the Basis of Intermolecular Interactions in Oil Dispersed Systems Principles

The technology for depressor and rheological additives selection for two waxy crudes on the basis of intermolecular interactions in oil dispersed systems principles was developed. The relation between structure rheological characteristics of oil dispersed systems and its low-temperature and viscosity properties was drawn out. The most effective additives for involved crudes were defined.

Key words: depressor and rheological additives, oil dispersed systems, intermolecular interactions, waxy crudes.

Гидрогенизационные процессы переработки нефтяного сырья — одно из важнейших направлений развития теории регулируемых фазовых переходов и межмолекулярных взаимодействий нефтяных дисперсных систем

Е. А. Чернышева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Рассмотрены перспективные гидрогенизационные процессы: обогащение вторичных бензинов с использованием их фракционирования, гидроконверсии нефтяных остатков и тяжелых нефтей с использованием суспендированного катализатора. Предложены варианты переработки мазута астраханского газового конденсата. Описан способ проведения гидроочистки светлых нефтяных дистиллятов на высокопористых ячеистых материалах.

Ключевые слова: гидрогенизационные процессы, обогащение вторичных бензинов, нефтяные остатки, гидроконверсия, суспендированный катализатор, высокопористые ячеистые материалы.

Основными проблемами нефтепереработки на сегодняшний день являются низкая глубина переработки нефти, невысокое качество выпускаемых нефтепродуктов, минимум вторичных процессов в структуре производства, высокая степень износа основных фондов, повышенный уровень энергопотребления.

Одно из основных направлений развития современной нефтепереработки России — модернизация и строительство установок гидроочистки и гидрокрекинга. За последние годы на кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина проведены работы по гидрооблагораживанию дистиллятных продуктов вторичного происхождения, разработке технологий переработки тяжелого нефтяного сырья и созданию каталитических систем нового типа для проведения гидропроцессов в более мягких условиях.

Особый интерес представляют исследования влияния структурно-реологических характеристик сырья на взаимодействие сырья и катализатора гидрооблагораживания, а также на качество получаемых продуктов. Компоненты реакционной смеси переходят на поверхность катализатора, а продукты реакции из поверхностного слоя попадают в объем, в основном, в виде дисперсных структур. Формирование дисперсных структур возможно как в объеме сырья или продуктово-сырьевой смеси, так и вблизи поверхности катализатора. Время жизни возникающих элементов структуры дисперсных систем может составлять от долей секунды и практически до бесконечности. Таким образом, появляется возможность регулирования эффек-

тивности каталитической системы в результате целенаправленного изменения размеров элементов структуры и степени структурирования НДС, а также управления фазовыми переходами в процессах, связанных с гетерогенными каталитическими реакциями нефтяного сырья. Другим направлением развития гидрогенизационных процессов с точки зрения теории нефтяных дисперсных систем (НДС) и регулируемых межмолекулярных взаимодействий является активация самого катализатора различными способами в результате изменения структуры катализатора и соотношения в нем активных компонентов.

В настоящее время, в связи с введением Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», в нефтеперерабатывающей промышленности, с одной стороны, ужесточаются требования к экологическим характеристикам применяемых топлив, а с другой — возникает необходимость извлекать из нефтяного сырья все больше дистиллятов, увеличивая глубину переработки нефти. Поэтому роль вторичных процессов переработки нефтяных остатков постоянно возрастает, следовательно, увеличиваются и объемы производства вторичных дистиллятов. Дистилляты деструктивного происхождения зачастую не находят квалифицированного применения из-за нестабильности, обусловленной наличием непредельных и смолообразующих углеводородов, высокого содержания серы и азота.

Одной из первостепенных задач, стоящих перед отечественной нефтепереработкой, яв-

ляется разработка комплексных схем облагораживания вторичных дистиллятов и получение из них продуктов с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками.

На кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина разработана технология облагораживания вторичных бензинов с использованием их фракционирования, которая может быть реализована на любом НПЗ. Предложены оптимальные условия для проведения гидроочистки бензинов термических процессов: варианты состава сырья, температурные режимы и типы каталитических систем, разработан универсальный расчетный метод определения углеводородного состава узких фракций на основе известного состава исходного бензина [1, 2].

Данные результаты были получены на основе детального анализа индивидуального углеводородного состава бензинов термодеструктивных процессов переработки нефтяных остатков (таблица). Выявлены фракции бензинов с максимальным содержанием непредельных (в том числе диеновых), ароматических, нафтеновых, парафиновых углеводородов и гетероатомных соединений. Показано, что независимо от типа термического процесса (замедленное коксование, висбрекинг, термический крекинг) и свойств сырья, бензины деструктивных процессов имеют качественно сопоставимый состав групп углеводородов, вследствие чего характеризуются идентичным распределением углеводородов различной структуры по температурам кипения (рис. 1). Выявлено также, что исследуемые вторичные бензины имеют провал октанового числа в интервале температур выкипания 85–125°C. На основе проведенных исследований была смоделирована дисперсная структура бензиновых фракций различного происхождения и фракционного состава, предложены наиболее эффективные варианты их переработки и облагораживания. Показана целесообразность фракционирования вторичных бензинов для дальнейшей переработки. Подобраны оптимальные режимы и катализаторы процессов гидроочистки сырьевых композиций, содержащих бензины вторичного происхождения различного фракционного состава. Выявлено, что при совместной гидроочистке бензина и дизельного топлива бензин обогащается нафтенами за счет перераспределения углеводородов бензиновой и дизельной фракций, причем увеличение содержания нафтенов в гидроочищенном бензине пропорционально доле дизельного топлива в сырье (рис. 2) [3].

На основании проведенных комплексных исследований была предложена оптимизация схем переработки вторичных бензинов в зависимости

от производственной схемы конкретного НПЗ в условиях постоянного изменения спроса на товарные нефтепродукты и минимизации затрат на реконструкцию установок. Разработаны варианты вовлечения бензинов висбрекинга (ОАО «Московский НПЗ», ОАО «Рязанская НПК»), каталитического крекинга (ОАО «Рязанская НПК»), термического крекинга и коксования (ОАО «ЛУКОЙЛ–Волгограднефтепереработка») в сырье гидрогенизационных процессов.

Технология целенаправленного фракционирования дистиллятного сырья процессов гидрооблагораживания, обоснованная специалистами кафедры технологии переработки нефти на основе принципов теории регулируемых фазовых переходов в НДС, использована при разработке процесса гидроочистки бензина каталитиче-

Индивидуальный и групповой химический состав бензинов вторичного происхождения

Состав	Бензиновая фракция				
	термическо-го крекинга	замедлен-ного коксо-вания	каталити-ческого крекинга	висбрекинга	
Химический состав*, % мас.:					
парафины	29,9	24,2	4,5	29,3	
изопарафины	16,6	21,5	31,9	23,8	
нафтены	12,9	16,8	8,2	14,2	
ароматические	7,5	7,5	28,8	1,7	
в том числе бензол (% об.)	0,3	0,3	0,8	–	
олефины	31,7	27,8	24,6	31,0	
в том числе диеновые	0,67	0,44	0,17	0,07	
неидентифицированные	1,4	2,2	2,0	0,1	
Качественный состав олефинов, %					
По структуре:					
нормального строения	54,84	51,59	41,93	53,47	
изостроения	25,89	26,64	49,15	39,04	
циклические	10,04	7,92	5,70	7,26	
смешанной структуры	9,24	13,84	3,23	–	
По числу атомов угле-рода:					
C ₃	0,31	0,26	–	0,47	
C ₄	6,07	2,64	14,1	7,23	
C ₅	20,31	11,06	48,53	24,78	
C ₆	29,06	25,50	22,56	30,62	
C ₇	27,85	34,41	13,69	31,81	
C ₈	11,17	14,68	0,98	5,18	
C ₉	5,23	8,99	0,04	–	
C ₁₀		2,47	0,10	–	

*Определен методом капиллярной газовой хроматографии по методике ВНИИ НП МВИ №12-2-11–99.

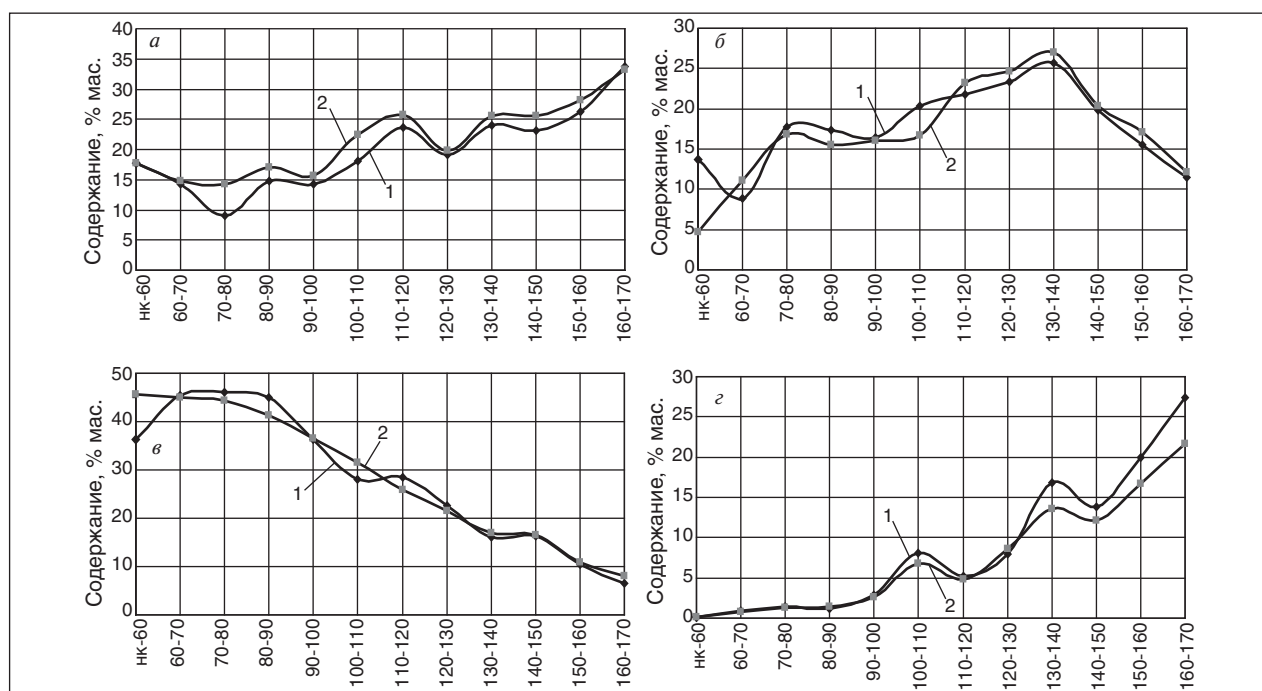


Рис. 1. Распределение различных групп углеводородов по узким фракциям бензинов вторичного происхождения: а — *n*-парафинов; б — нафтенев; в — олефинов; з — ароматических углеводородов; 1 — бензин термического крекинга; 2 — бензин замедленного коксования

ского крекинга в ОАО «ТАИФ-НК». Широкую бензиновую фракцию каталитического крекинга разделяют на две фракции: легкая бензиновая фракция подвергается демеркаптанизации, а тяжелая — гидроочистке [5, 6].

Блок гидроочистки тяжелого бензина каталитического крекинга ОАО «ТАИФ-НК» имеет проектную производительность 360 тыс. т/год. Предложена специальная схема размещения пакета высокоактивных катализаторов в реакторе, которая позволяет проводить глубокое обессеривание бензина до остаточного содержания серы 30–40 ppm при минимальном снижении октанового числа. При этом срок службы катали-

затора составляет 8 лет, а межрегенерационный цикл — 2 года.

За разработку технологии, проектирование и строительство установки каталитического крекинга и гидроочистки бензина каталитического крекинга профессору В. М. Капустину, вместе с сотрудниками ОАО «ВНИИ НП» Р. Г. Галиевым, Б. З. Соляром, В. А. Хавкиным, ведущими специалистами ОАО «ВНИПИнефть» Е. Н. Забелинской, ОАО «ТАИФ-НК» А. А. Бабыниным, А. К. Калимуллиным, В. В. Пресняковым, под руководством академика РАН С. Н. Хаджиева в 2008 году была присуждена премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

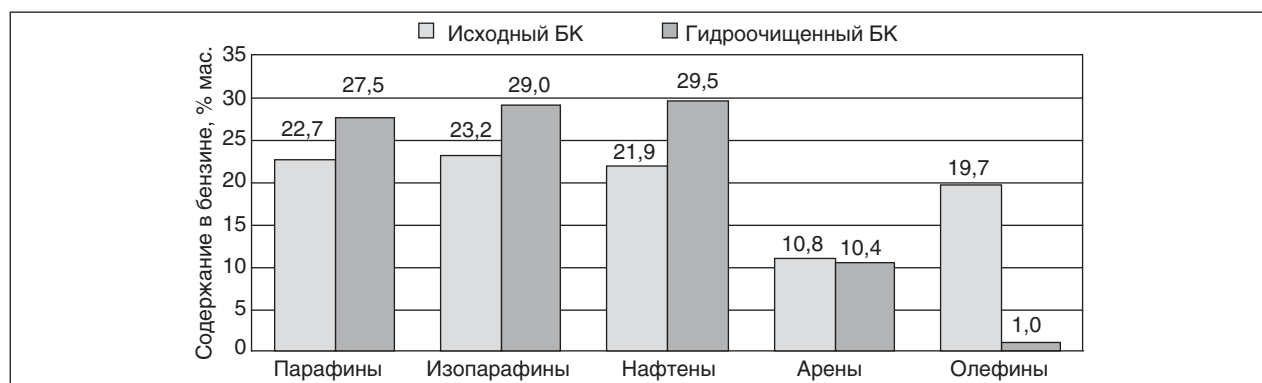


Рис. 2. Усредненный групповой углеводородный состав бензина коксования после гидроочистки в смеси с прямогонным дизельным топливом

Одной из основных тенденций развития современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является углубление переработки нефти, что достигается главным образом в результате перехода к использованию тяжелых видов сырья, в том числе остатков, интенсификации существующих процессов. Эффективным направлением облагораживания остаточного сырья и повышения глубины переработки нефти является процесс гидрооблагораживания тяжелых нефтяных остатков, основанный на расщеплении высокомолекулярного сырья и его частичном обессеривании, с получением легких и средних дистиллятных фракций [8].

В настоящее время наибольший интерес представляет технология гидроконверсии нефтяных остатков и тяжелых нефтей, разрабатываемая совместно с ОАО «ИНХС им. А. В. Топчиева». В данной технологии используется принципиально новый подход к гидроконверсии тяжелых остатков различных нефтей на оригинальном катализаторе при низком давлении, позволяющий превращать тяжелый остаток в более легкие продукты, например в синтетическую нефть. Последняя содержит не более 5–10% мас. остатка, выкипающего выше 520°C, в которых концентрируются все металлы сырья (V, Ni, Ca, Mg, и др.). Указанная технология позволяет создать совершенно новый тип НПЗ. В процессе используется сформированный в реакционной среде катализатор с диаметром частиц, существенно меньшим, чем диаметр частиц асфальтенов. Для формирования катализатора используется тонко диспергированная в сырье эмульсия каталитического комплекса, содержащая водорастворимые соли металлов VI–VIII групп [9–11].

При вводе сырья вместе с эмульсией каталитического комплекса и водородом в реакционную зону в результате микровзрывов капель мелкодисперсной эмульсии при высокой температуре осуществляется дальнейшее измельчение и распределение катализатора в объеме сырья. Образующиеся микрочастицы катализатора меньше среднего размера асфальтенов, содержащихся в нефтяных остатках. Среднестатистический размер микрочастиц составляет 40–50 Å, что соизмеримо со средним размером молекул сырья (50–70 Å). Следовательно, на каждую молекулу сырья приходится 1,5–2 микрочастицы катализатора. Таким образом, каталитическая система обеспечивает подвод водорода практически к каждому осколку молекул. Последнее позволяет существенно снизить давление в зоне реакции.

Преподаватели, магистранты и аспиранты кафедры технологии переработки нефти со-

вместно со специалистами лаборатории ИНХС им. А. В. Топчиева отрабатывают механизмы регулирования дисперсных свойств сырьевых эмульсий различного типа. Были исследованы зависимости изменения удельной поверхности контактирования капель раствора водорастворимой соли активного компонента катализатора в эмульсии гудрона и количества капель эмульсии от их среднего размера, что позволяет оптимизировать процесс ввода катализатора в систему.

В качестве сырья процесса могут использоваться практически любые нефтяные остатки, независимо от содержания в них серы, металлоорганических и асфальто-смолистых соединений. В зависимости от решаемой задачи в процессе может быть достигнута высокая конверсия (80–95%) сырья при давлении 7 МПа, температуре до 450°C и соотношении водород:сырье 500–1500 нм³/м³ или невысокая (до 30%) с получением в качестве основного продукта малосернистого компонента котельного топлива.

Ученые кафедры принимали участие в разработке нового подхода к переработке мазута, получаемого из астраханского газоконденсата, и характеризующегося высоким содержанием сернистых соединений. Эта работа выполнялась по заданию ОАО «Газпром» совместно с Российским научным центром «Курчатовский институт», ОАО «ВНИИ НП» и ОАО «ВНИПИнефть».

Было проведено углубленное исследование физико-химических свойств мазута, его группового углеводородного состава и дисперсной структуры. Мазут Астраханского ГПЗ представляет собой остаток облегченного фракционного состава, с содержанием серы около 3% мас., высокой (~40°C) температурой застывания, которая обусловлена значительным содержанием высокоплавких парафинов (24,5% мас.) и полициклической ароматики (32,8% мас.). Такой состав мазута способствует образованию прочной структурированной системы, которая существенно осложняет его дальнейшую переработку в высококачественную товарную продукцию.

Для переработки астраханского мазута был предложен целый ряд процессов переработки нефтяных остатков: от традиционных термokatалитических и новейших гидропроцессов до инновационных технологий. Был рассмотрен инновационный процесс электронно-стимулированного крекинга (ЭСК) в среде ряда газов (аргона, метана и водорода) под действием электронного пучка различной интенсивности и мощности. Показано, что наибольший выход легких углеводородов и дистиллятных фракций достигается при использовании в качестве газовой среды метана при температуре 450°C и давлении в рабочей

камере 0,2 МПа. Анализ физико-химических характеристик продуктов ЭСК показал, что данный процесс не обеспечивает требуемую степень обессеривания сырья для получения малосернистых дистиллятных фракций. Поэтому использовать данную технологию для производства товарной продукции класса 4 и 5 можно только в сочетании с гидрогенизационными процессами. Однако предлагаемая инновационная технология позволяет получить из тяжелого углеводородного сырья облегченный продукт с минимальными, по сравнению с традиционными технологиями, энергетическими затратами.

Преподавателями и сотрудниками кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно со специалистами ОАО «ВНИИ НП» были разработаны и опробованы в лабораторных условиях различные схемы переработки мазута астраханского газоконденсата. Анализ полученных результатов показал, что наиболее целесообразными, с точки зрения качества получаемой продукции, представляются варианты переработки, включающие гидрооблагораживание самого мазута и продуктов его вакуумной перегонки. Рассмотрены несколько вариантов с разделением мазута под вакуумом на дизельную фракцию, вакуумный газойль и гудрон при различных температурах отбора фракций и последующим их гидрооблагораживанием при различной жесткости. Показана возможность получения в качестве товарной продукции гидроочищенной бензиновой фракции, дизельного топлива класса 5, малосернистого котельного топлива и битума. Представляет интерес производство базовых масел из гидроочищенного вакуумного газойля.

Наиболее качественная продукция получается при реализации технологии глубокого гидрокрекинга мазута и гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции. Этот вариант позволяет производить наряду с высококачественным дизельным топливом и судовое

топливо, соответствующее нормам Технического регламента на топлива.

В рамках экспериментальных исследований была также проведена работа по переработке мазута Астраханского ГПЗ путем двухстадийного гидрокрекинга–депарафинизации с целью снижения температуры застывания гидрогенизата и получения до 98% мас. жидких светлых продуктов расщепления, преимущественно дизельной фракции. Совместно с ИНХС им. А. В. Топчиева академиком С. Н. Хаджиевым и к.т.н. Х. М. Кадиевым рассматривалась возможность переработки астраханского мазута путем его гидроконверсии с использованием суспендированного катализатора.

Для предложенных вариантов переработки мазута специалистами ОАО «ВНИПИнефть» проводится оценка экономической эффективности с учетом предполагаемых капитальных затрат, расходных показателей, ценовой политики и спроса на товарную продукцию. Работы по реализации данного проекта продолжаются. Основной задачей, которую предстоит решить при выполнении проекта, является выбор оптимального предложения с точки зрения минимизации затрат и получения товарной продукции приемлемого качества.

Одним из перспективных направлений развития нефтепереработки и нефтехимии является переход от зернистых катализаторов и адсорбентов к блочным катализаторам и адсорбентам ячеистой и сотовой структуры. В настоящее время высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) внедрены в различных странах или находятся на стадии интенсивных разработок и опытно-промышленных испытаний в процессах газоочистки, используются в качестве основы для катализаторов дожигания выхлопных газов, катализаторов химических реакций индивидуальных углеводородов, таких как восстановление нитро- и нитрозосоединений, нитрование, окисление непредельных углеводородов и др.

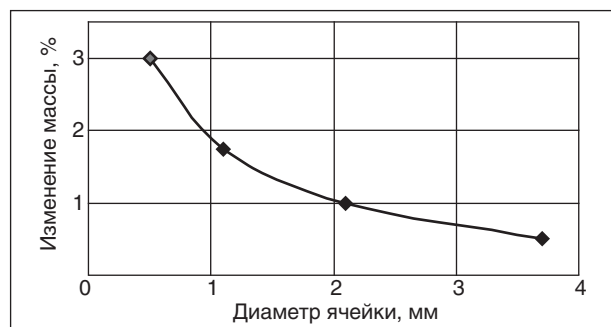


Рис. 3. Влияние среднего диаметра ячейки образцов на изменение массы при нанесении слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

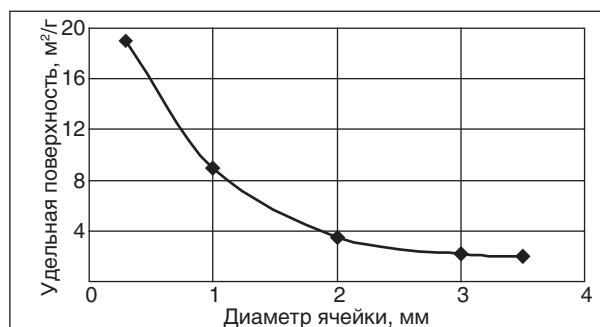


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности полученного ВПЯМ от вторичным носителем от среднего диаметра ячейки

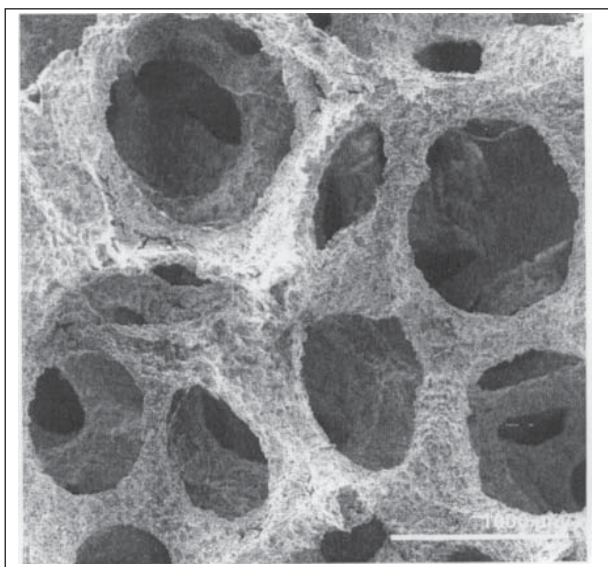


Рис. 5. Общий вид ячейки с окнами

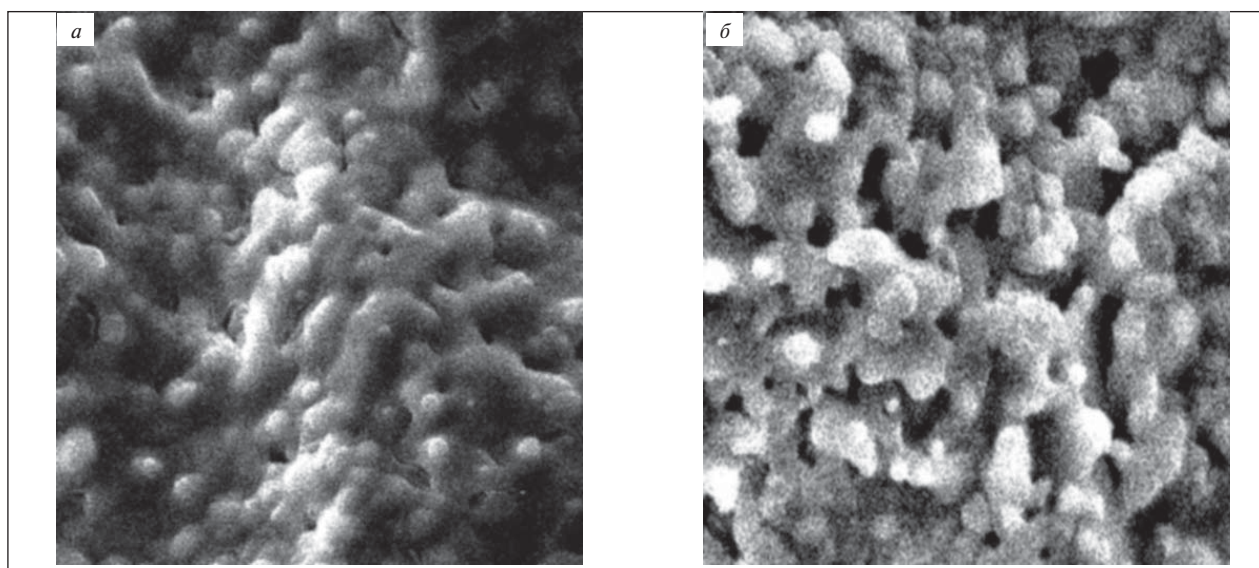
Работы по созданию технологий гидрооблагораживания углеводородного сырья с использованием ячеистых каталитических систем на кафедре технологии переработки нефти проводятся совместно с коллективом лаборатории гетерогенного катализа кафедры ХТОСА РХТУ им. Д. И. Менделеева под руководством д.т.н. А. И. Козлова. Наиболее интересные результаты при разработке технологии создания новых каталитических систем и адсорбентов на основе ВПЯМ были получены для процессов гидрооблагораживания бензиновых и дизельных фракций.

Замена зернистого насыпного катализатора или адсорбционного материала на регулярный слой, состоящий из крупных элементов (блоков ячеистой и сотовой структуры), способствует

улучшению режима процесса за счет равномерного распределения массо- и теплопередачи по сечению аппарата, снижению гидравлического сопротивления слоя катализатора или адсорбента, уменьшению степени истирания катализатора и уплотнения слоя, увеличению коэффициента использования внутренней поверхности. Благодаря изменению размеров и структуры макро- и микропор ячеистых катализаторов появляется возможность регулирования интенсивности межмолекулярных взаимодействий, что отражается на эффективности каталитических процессов. На рис. 3 и 4 показано влияние среднего диаметра ячейки исходных образцов на прирост массы и увеличение удельной поверхности системы при нанесении слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прирост массы и удельная поверхность существенно снижаются при увеличении среднего диаметра ячейки пористого материала [12, 13].

На рис. 5 и 6 показана структура ячеек и перемычек катализаторных систем на основе высокопористого ячеистого материала (ВПКЯМ) до и после нанесения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Структура перемычек крупнопористых образцов зернистая и отличается от мелкопористых образцов, для которых характерны каналные поры. После нанесения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ структура перемычек становится одинаковой, т. е. определяется поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Особенности ВПКЯМ позволяют создавать разные каталитические системы с различными поверхностными свойствами варьированием структуры пор. Основным преимуществом синтезированных катализаторов на основе ячеистых структур является возможность проведения процесса гидрооблагораживания нефтяных дистиллятных фракций с требуемой степенью

Рис. 6. Структура перемычек между ячейками: а — крупные поры ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); б — мелкие поры ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

очистки в более мягких условиях (температура 200–220°C, давление 0,7–1 МПа) по сравнению с традиционным гидрооблагораживанием на экструдированных алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторах (температура 340–400°C, давление 3,5–7 МПа). Данный эффект возникает из-за особенностей взаимодействия НДС и поверхности ячеистого катализатора.

На основе ВПЯМ были также синтезированы каталитические системы, содержащие в качестве активного компонента палладий на подложке — сульфатированном диоксиде циркония. Показано, что полученные каталитические системы обладают полифункциональными свойствами — дополнительно проявляют некоторую изомеризующую активность, что способствует улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив. В рамках работ по развитию данного научного направления предложена методика

нанесения активных компонентов, оптимизированы режимы активации и регенерации катализаторов. Выявлена закономерность изменения степени гидрообессеривания от содержания палладия в катализаторе и от состава активной подложки. Подобраны режимы термообработки для регенерируемых катализаторов на основе ВПЯМ. Показано, что после многократной регенерации ВПЯМ сохраняет свою механическую прочность, пористость и другие характеристики без снижения каталитической активности. Предложен способ проведения гидроочистки светлых нефтяных дистиллятов на синтезированном высокопористом катализаторе [14].

В заключение необходимо отметить, что теоретические и практические представления о закономерностях изменения межмолекулярных взаимодействий в НДС в присутствии катализатора и водорода позволяют интенсифицировать процессы с минимальными экономическими и энергетическими затратами.

Литература

1. Усова Т. В., Чернышева Е. А., Измашкина А. И. Вторичные бензины как компоненты сырья гидроочистки // Химия и технология топлив и масел. — 2005. — №2.
2. Усова Т. В., Чернышева Е. А., Измашкина А. И. Фракционирование как вариант рационального использования бензинов термодеструктивного происхождения // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 9.
3. Усова Т. В. Оптимизация состава сырья при совместной гидроочистке вторичных и прямогонных дистиллятов. Дисс. на соиск. уч. степ. к-та техн. наук, 2007.
4. Чернышева Е. А., Тукач С. В. Опыт получения низкосернистого дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами из вакуумных газойлей // Материалы IV международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем» / под ред. О. Ф. Глаголевой, Е. А. Чернышевой — М.: Техника, 2008. — С. 98–99.
5. Пат. РФ № 2009110878. Способ гидрирования бензина.
6. Пат. РФ № 2293757 С1. Способ гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов.
7. Пат. РФ № 2312887 С1. Способ переработки нефтяного сырья.
8. Пат. РФ № 2361902 С1. Способ очистки легких фракций вторичного происхождения.
9. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. — М.: Техника, 2001. — 267 с.
10. Пат. РФ № 2241022 С1. Способ переработки высокомолекулярного углеводородного сырья.
11. Пат. РФ № 2241020 С1. Способ переработки высокомолекулярного углеводородного сырья.
12. Пат. РФ № 2219220 С2. Способ гидрогенизационной переработки остаточных нефтепродуктов.
13. Кадиев Х. М. Новые технологии переработки тяжелого нефтяного сырья. Материалы III Международного промышленно-экономического форума «Стратегия объединения: Решение актуальных проблем нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе», Москва, 14–15 октября 2010 г.
14. Пат. РФ № 2309974 С1. Способ переработки нефтяных остатков.
15. Пат. РФ № 2284344 С1. Способ гидрогенизационной переработки нефтяного сырья.
16. Пат. РФ № 2302448 С1. Способ гидрооблагораживания нефтяных дистиллятов.
17. Пат. РФ № 2006145 С1. Катализатор для гидроочистки (обессеривания) бензиновых фракций и способ его приготовления.
18. Абдрахманова Г. М., Чернышева Е. А. Использование высокопористого ячеистого материала для обезвоживания нефтяных фракций // Технологии нефти и газа. — 2006. — № 5. — С. 45–47.
19. Абдрахманова Г. М. Разработка каталитических систем гидрогенизационных процессов и адсорбентов для осушки нефтяных фракций на основе блочного ячеистого материала. Дисс. на соиск. уч. степ. к-та техн. наук, 2007.

E. A. Chernysheva

Oil Feed Hydroprocessing – One of the Most Important Directions for the Development of the Theory of Phase Regulated Transitions and Intermolecular Interactions in Oil Disperse Systems

Perspective ways of hydroprocessing: cracking gasoline treatment using fractionation, residue and heavy crudes hydroprocessing with suspended catalyst are considered. The ways for astrakhan long residue processing are offered. The method for light oil distillates hydrotreating utilizing high-porous cellular materials is described.

Key words: hydroprocessing, cracking gasoline treatment, oil residue, hydroconversion, suspended catalyst, high-porous cellular materials.

Осушка природного газа гликолями с применением азеотропных растворителей и многофункциональной присадки

Т. Р. Даутов, И. А. Голубева, Р. З. Магарил
Тюменский государственный нефтегазовый университет,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению влияния азеотропных растворителей и многофункциональной присадки в процессе осушки природного газа триэтиленгликолем (ТЭГ) и диэтиленгликолем (ДЭГ). Добавление углеводородных азеотропных растворителей в систему регенерации гликоля позволяет повысить концентрацию ТЭГ и понизить содержание влаги в гликоле. Предложена схема регенерации гликоля при абсорбционной осушке природного и попутного нефтяного газа с подачей в десорбер петролейного эфира фракции 70–100°С в количестве 0,05–0,25 кг на 1 кг гликоля. Экспериментально доказано, что присадка $Ni(RCOOH)_2$ в количестве 10–20 г/т гликоля подавляет пенообразование, снижает давление насыщенных паров над раствором гликоля, уменьшает потери абсорбента, увеличивает гигроскопичность ДЭГ и ТЭГ и, соответственно, глубину осушки природного газа и значительно снижает коррозию трубопроводов и оборудования.

Ключевые слова: осушка газа, газ, гликоль, триэтиленгликоль, диэтиленгликоль, азеотроп, азеотропная ректификация, петролейный эфир, присадка.

В газовой промышленности наиболее широко распространен контактно-регенеративный способ осушки газа абсорбентом (гликолем). Этот процесс заключается в поглощении влаги гликолем, десорбции и рециркуляции регенерированного гликоля. Глубина осушки газа в значительной степени зависит от остаточной концентрации воды в гликоле на выходе из десорбера.

Для повышения глубины регенерации гликоля применяются: повышенная температура, пониженное давление, продувка осушенным газом и ввод вещества, образующего азеотропную смесь с водой.

Основными недостатками абсорбционной осушки являются:

- недостаточная глубина десорбции воды, снижающая эффективность абсорбции;
- вспенивание гликоля в абсорбере;
- коррозия оборудования кислотами, образующимися в процессе деградации гликоля;
- потери гликоля с парами воды при десорбции.

Цель данной работы — совершенствование процесса абсорбционной глубокой осушки природного газа гликолями с применением азеотропобразующего агента и поверхностно-активных веществ.

В процессе абсорбционной осушки углеводородного газа в России в качестве абсорбентов чаще всего используются диэтиленгликоль (ДЭГ), а за рубежом триэтиленгликоль (ТЭГ). ТЭГ обладает рядом преимуществ по сравнению с

ДЭГ: его общие потери в 2–2,5 раза меньше, он создает более высокую депрессию точки росы, а также при его регенерации образуется меньше продуктов деградации гликоля (кислот) из-за более высокой температуры разложения. Однако перевод установок регенерации гликоля с ДЭГ на ТЭГ осложнен тем, что для десорбции воды из ТЭГ температура необходима на 30–40°С выше, что требует значительных капитальных затрат. Известно, что применение азеотропобразующих агентов понижает температуру кипения растворов. Следовательно, добавление таких агентов позволит с минимальными материальными вложениями перевести действующие установки абсорбционной осушки газа с ДЭГ на ТЭГ, что, в свою очередь, даст значительную экономию эксплуатационных затрат.

Нами был произведен расчет температуры кипения смеси некоторых углеводородов с водой по уравнению Антуана. Так как взаимная растворимость углеводородов и воды составляет менее 0,2%, то для расчета привлечена модель взаимно нерастворимых компонентов. Результаты приведены в табл. 1.

Как будет показано далее, температура кипения смеси «углеводород — вода — ТЭГ» практически совпадает с экспериментальными данными по температуре кипения смеси «углеводород — вода». Следовательно, ТЭГ фактически не оказывает влияния на кипение азеотропной смеси «углеводород — вода». Из табл. 1 видно, что расчетная температура смеси «углеводород — вода — ТЭГ» для некоторых

Табл. 1. Сравнение расчетной и экспериментальной температуры кипения смесей «углеводород — вода — ТЭГ» и «углеводород — вода»

Углеводород	Температура кипения, °С		
	Расчет смеси «углеводород — вода — ТЭГ»	Расчет смеси «углеводород — вода»	Литературные данные для азеотропа «углеводород — вода» [1]
Пентан	35,7	34,5	34,6
Гексан	67,0	61,6	61,6
Гептан	92,1	79,2	79,2–79,6
Октан	111,1	89,4	89,4–89,6
Декан	132,7	97,5	97,2
Изооктан	92,6	79,3	78,8
Циклогексан	77,4	69,4	69,5
Бензол	76,9	69,2	69,3
Толуол	101,1	84,4	84,1–81,5
Этилбензол	117,0	92,0	89,0–92,0

компонентов значительно превышает 100°C. Для декана, например, она составила 132,7°C. Проведенные нами эксперименты показали, что на самом деле температура кипения смеси «*n*-декан — вода — ТЭГ» находится в пределах 97–100°C. Таким образом, при расчетах фазового равновесия кипения азеотропных смесей «углеводород — вода» в присутствии ТЭГ, влиянием гликоля можно пренебречь.

Практический интерес представляет сравнительный анализ количества азеотропных растворителей, которое потребуется для отгонки одного и того же количества воды. Результаты таких расчетов сведены в табл. 2.

Из литературных источников [2] известно, что углеводороды C_7+ образуют азеотропные смеси с ТЭГ при атмосферном давлении, причем чем больше атомов углерода в углеводороде, тем больше концентрация ТЭГ в азеотропе. Таким образом, можно сделать вывод, что при азеотропной перегонке смесей «углеводород — вода — гликоль» наиболее выгодно применять низкомолекулярные углеводороды с числом атомов углерода не более C_7-C_8 , так как это позво-

лит снизить потери гликоля. В то же время, как видно из табл. 2, чем больше атомов углерода в углеводороде, тем меньше его потребуется для полной отгонки воды. Следовательно, оптимальным азеотропным агентом в процессе регенерации может быть гексан-гептановая фракция или петролейный эфир 70–100.

Изучение влияния углеводородных азеотропных растворителей на глубину осушки триэтиленгликоля в процессе его регенерации производилось на экстракционно-дистилляционном аппарате Дина-Старка, а также методом простой атмосферной перегонки [3, 4].

В качестве добавок, повышающих степень отдувки воды из ТЭГ, были выбраны: *n*-гептан, *n*-декан, изооктан, циклогексан, толуол, петролейный эфир 40–70, петролейный эфир 70–100, азот. Выбор этих углеводородов обусловлен задачей проверить поведение каждого из классов углеводородов (нормальные алканы, изоалканы, циклоалканы и ароматические соединения) на степень отгонки воды из триэтиленгликоля.

Исследования заключались в проверке правильности развитых теоретических пред-

Табл. 2. Расчет массы углеводорода в азеотропе «углеводород — вода»

Углеводород	Расчетные данные		Литературные данные по концентрации воды в азеотропе, % мас. [1]
	Концентрация воды в азеотропе, % мас.	1 кг углеводорода на 1 кг воды в азеотропе	
Пентан	1,4	70,4	1,4
Гексан	5,3	17,9	5,6
Гептан	12,9	6,8	12,9
Октан	24,8	3,0	25,5
Декан	57,4	0,7	51,0
Изооктан	11,5	7,7	10,9
Циклогексан	8,4	10,9	8,4
Бензол	8,8	10,4	8,8
Толуол	19,6	4,1	13,5–20,2
Этилбензол	33,0	2,0	30,6–33,0

Табл. 3. Расчет массы углеводорода в азеотропе «углеводород — вода»

Наименование	Температура кипения углеводорода, °С	Температура кипения смеси, °С	Остаточное содержание влаги в ТЭГ, % мас.
Без добавления углеводородов	—	100–104	2,83
Петролейный эфир 40–70	40–70	36–64	0,73
Циклогексан	81	70	0,47
<i>n</i> -Гептан	98	79	0,13
Изооктан	99	79	0,10
Петролейный эфир 70–100	70–100	74–92	0,10
Толуол	111	84	0,50
<i>n</i> -Декан	173	97	1,10

ставлений и расчетов, а именно: подтверждение петролейного эфира 70–100 как оптимального углеводородного растворителя, образующего азеотропобразующую смесь с водой в растворе с ТЭГ, возможность регенерации ТЭГ при 165°С и определение оптимального соотношения добавки петролейного эфира 70–100 на 1 кг гликоля.

Для определения низких концентраций воды в ТЭГ была разработана экспрессная и надежная методика с использованием газо-адсорбционного варианта хроматографии [5].

В табл. 3 представлены результаты экспериментов по атмосферной дистилляции смеси «вода — ТЭГ» в аппарате Дина — Старка с добавлением различных углеводородных азеотропных агентов. Продолжительность каждого опыта составила 1 час при температуре бани 165–175°С.

Как видно из табл. 3, все углеводороды образуют азеотропные смеси с водой и при нагревании позволяют удалить больше влаги из гликоля, чем без добавления растворителей.

Минимальное содержание воды в ТЭГ получено при использовании изооктана и петролейного эфира фракции 70–100. Методом азеотропной ректификации ТЭГ с добавлением этих углеводородных растворителей можно достичь остаточной концентрации воды до 0,1% мас. Несмотря на то, что толуол дал неплохой результат, этот класс углеводородов нежелательно выбирать в качестве азеотропобразующего агента, так как ароматические соединения растворяются в ТЭГ.

Основываясь на данных табл. 3, можно предположить, что именно углеводороды с температурами кипения между 70 и 100°С будут давать наилучший результат. Так как петролейный эфир дешевле индивидуальных углеводородов, его применение в процессе регенерации гликоля будет наиболее экономически целесообразным.

Для определения оптимальной концентрации петролейного эфира 70–100 в качестве азеотропобразующего агента нами была проведена серия разгонок растворов «петролейный эфир — вода — ТЭГ» на аппарате Дина — Старка. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что добавление к насыщенному гликолю 0,05–0,24 кг петролейного эфира 70–100 на 1 кг абсорбента (1–5 кг на кг воды в насыщенном ТЭГ) обеспечивает содержание воды в регенерированном абсорбенте 0,1–0,15% мас.

Простой перегонкой смеси «вода — ТЭГ» в лабораторных условиях авторам удалось добиться остаточной концентрации воды в ТЭГ в пределах до 2,8% мас. Литературные данные [7] подтверждают, что максимальным пределом отпарки воды из ТЭГ, который можно достигнуть температурным нагревом и атмосферной дистилляцией, является концентрация ТЭГ в пределах 1,3–2,0% мас.

Нами также были проведены эксперименты по простой перегонке смесей «вода — ТЭГ» с добавлением азота и петролейного эфира 70–100. Количество остаточной воды в ТЭГ, получаемой

Табл. 4. Влияние различной концентрации петролейного эфира на азеотропную перегонку растворов «вода — ТЭГ»

Масса ТЭГ, г	Масса воды, г	Масса петролейного эфира 70–100, г	Количество петролейного эфира		Остаточная концентрация воды в ТЭГ после перегонки, % мас.
			кг на кг насыщенного ТЭГ	кг на кг воды	
95	5	5	0,05	1,0	0,13
40	2	5	0,12	2,5	0,10
40	2	10	0,24	5,0	0,15
40	2	20	0,48	10,0	0,22

Табл. 5. Содержание влаги в газе после контакта с растворами регенерированного ТЭГ

Концентрация присадки в гликоле, г/т	Остаточная относительная влажность, %	
	Раствор ДЭГ	Раствор ТЭГ
0	21,2	1,5
10	20,3	0,9
20	12,6	0,7
30	13,0	0,7
50	15,5	0,8

с перегонкой азотом, составило 0,79% мас., а с перегонкой азотом и добавлением петролейного эфира 70–100 — 0,56% мас.

Это подтверждает тот факт, что при добавлении инертного газа отгонка воды из ТЭГ улучшается по сравнению с простой атмосферной перегонкой. Тем не менее количество остаточной воды в гликоле остается большим, чем с применением азеотропных агентов и без добавления азота. Объяснить это можно тем, что в простой перегонке нет постоянного возврата петролейного эфира (орошения) в колбу. Рециркуляция азеотропного растворителя в аппарате Дина — Старка аналогична той, что происходит в ректификационной колонне. Это обеспечивает многократный массообмен между углеводородом и смесью «вода — ТЭГ» и, соответственно, дает более низкую остаточную концентрацию воды в ТЭГ.

Следующий этап эксперимента был осуществлен также в лабораторных условиях и заключался в исследовании влияния ПАВ на различные свойства гликолей. На кафедре ХТНГ ТюмГНГУ была разработана присадка, состоящая из раствора соли синтетических жирных кислот (СЖК) C_9-C_{16} , общая формула которой имеет вид $Ni(RCOO)_2$ [8, 9].

Нами были проведены исследования влияния присадки на глубину осушки (гигроскопичность) ДЭГ и ТЭГ. Через раствор регенерированного гликоля пропускали 10 литров воздуха 100%-ной относительной влажности при темпе-

ратуре воздуха 21,5°C и температуре ТЭГ 30°C. Содержание влаги после контакта с гликолем определяли массовым методом. Результаты сведены в табл. 5. Добавление разработанной присадки в количестве 20 г/т повышает способность гликолей поглощать влагу из газов на 8,6% и 0,8% для ДЭГ и ТЭГ соответственно. Это позволит значительно повысить глубину осушки природного газа и уменьшить объемы применяемого гликоля в системе.

Антиокислительное действие присадки на ДЭГ и ТЭГ исследовали следующим образом. В реактор помещали порции растворов гликоля с присадкой разной концентрации (от 0,001 до 0,010% мас.) Растворы ДЭГ нагревали до температуры 160–165°C. Время термостатирования изменяли от 0,5 до 5 ч. Далее при помощи фотоэлектрокалориметра (КФК-2 УХЛ-4,2) измеряли величину светопропускания растворов. При окислении гликоль меняет цвет (темнеет). Величина светопропускания показывает степень его окисления. Наименьшее изменение светопропускания наблюдается у растворов с концентрацией присадки 10 г/т (0,001% мас.). Данные по исследованию антиокислительных свойств присадки представлены на рисунке. С увеличением времени термостатирования разница в светопропускании растворов с присадкой и без присадки растет, что говорит о ее хороших антиокислительных свойствах.

Коррозионную активность растворов ДЭГ исследовали без добавления присадки и с присадкой концентрации 10, 20 и 50 г/т относительно стали марки 09Г2С. Через раствор гликоля, в который погружены пластины размером 50×20×1 мм, пропускали смесь воздух — диоксид углерода с постоянной скоростью, при температуре 120°C в течение 4 и 8 часов. Скорость коррозии определяли по потере веса пластин. Результаты исследования скорости коррозии стали марки 09Г2С с добавлением разработанной присадки приведены в табл. 6. При концентрации 20 г/т скорость коррозии снижается примерно в 8 раз.



Табл. 6. Изменение массы пластин в растворах ДЭГ

Концентрация присадки, г/т	За 4 часа		За 8 часов	
	Потеря веса, %	Относительная скорость коррозии, %	Потеря веса, %	Относительная скорость коррозии, %
0	0,0306	100,0	0,0522	100,0
10	0,0276	90,2	0,0487	93,3
20	0,0035	11,4	0,0066	12,6
50	0,0063	20,6	0,0084	16,1

Табл. 7. Давление насыщенных паров растворов регенерированного ДЭГ и ТЭГ при температуре 80°C

Содержание присадки, г/т	Раствор РДЭГ		Раствор РТЭГ	
	<i>P</i> , Па	Относительные единицы	<i>P</i> , Па	Относительные единицы
20	2560	92,3	573	93,5
10	2506	90,4	560	91,3
Без присадки	2773	100	613	100

Проведены исследования влияния пеногасительных свойств присадки на растворы ДЭГ и ТЭГ в присутствии углеводородов. В мерный цилиндр помещали раствор гликоля без присадки и с присадкой концентрации 10, 20 и 50 г/т. Через раствор пропускали воздух со скоростью, соответствующей скорости газа на промышленной установке (30–40 мм/с). При пропускании газа через свежие растворы ДЭГ и ТЭГ пена не образуется. Растворы регенерированного ДЭГ (РДЭГ) и ТЭГ (РТЭГ), содержащие следы углеводородов, вспениваются. Высота пены РДЭГ составила 90 мм, время жизни пены 12 с. Высота пены РТЭГ — 20 мм, время жизни 10 с. При добавлении присадки в количествах 10, 20 и 50 г/т растворы РДЭГ и РТЭГ пены не образуют во всех диапазонах концентрации присадки. Более того, при введении присадки наблюдается выделение углеводородной пленки из рабочего раствора гликолей, что повышает пеногасительные свойства присадки и увеличивает гигроскопичность гликолей.

Влияние присадки на давление насыщенных паров ДЭГ и ТЭГ изучали следующим образом. В бомбу Рейда помещали раствор гликоля с различной концентрацией присадки. Далее бомбу помещали в баню с постоянной температурой теплоносителя. Температура бани соответствовала температуре верха десорбера (80°C). Фиксировались показания манометра, установленного непосредственно на бомбе. Результаты

исследований влияния разработанной присадки на давление насыщенных паров гликолей представлены в табл. 7. Даже при низких концентрациях присадки (10–20 г/т) давление насыщенных паров ДЭГ и ТЭГ уменьшается на 6–10%.

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать следующие выводы. Оптимальным азеотропобразующим углеводородным растворителем, повышающим глубину десорбции воды на установках регенерации ТЭГ, является петролейный эфир 70–100. Применение данного вещества позволяет понизить температуру ребойлера на блоке десорбции до 165–175°C и одновременно повесить отпарку воды из ТЭГ до 0,1% мас. Это, в свою очередь, обеспечивает возможность перевода установок осушки газа с ДЭГ на ТЭГ и, как следствие, значительную экономию эксплуатационных затрат.

Экспериментально доказано снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз гликоль — газ путем ввода присадки $\text{Ni}(\text{RCOOH})_2$ в количестве 10–20 г/т гликоля, что подавляет пенообразование, снижает давление насыщенных паров над раствором гликоля, уменьшает потери абсорбента, выделяет углеводороды из раствора гликоля, увеличивает гигроскопичность ДЭГ и ТЭГ и, соответственно, глубину осушки природного газа и значительно снижает коррозию трубопроводов и оборудования установок осушки газа.

Литература

1. Огородников С. К., Лестева С. К., Коган В. Б. Азеотропные смеси: справочник / Под ред. В. Б. Коган. — Л.: Химия, 1971. — 848 с.
2. Кушнер Т. М., Тациевская Г. И., Шлейникова М. В. и др. Исследование азеотропии в системах парафиновые углеводороды — гликоли при пониженных давлениях // Основной органический синтез и нефтехимия. — 1982. — №16. — С. 69–73.

3. Даутов Т. Р., Магарил Р. З. Исследование перегонки триэтиленгликоля с азеотропными растворителями. // Система управления экологической безопасностью: Сб. трудов Третьей заочн. межд. науч.-практ. конф. — Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. — С. 239–243.
4. Даутов Т. Р., Магарил Р. З. Исследование влияния азеотропных агентов на процесс абсорбционной осушки газа // Нефть и газ Западной Сибири: Матер. Всерос. науч.-технич. конф. Т. 2. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. — С. 273–274.
5. Даутов Т. Р., Магарил Р. З., Третьяков Н. Ю. и др. Метод определения содержания воды в триэтиленгликоле // Известия вузов. Нефть и газ. — 2009. — №4. — С. 108–111.
6. Даутов Т. Р., Магарил Р. З. Исследование и разработка новой технологии осушки газа // Известия вузов. Нефть и газ. — 2009. — №5. — С. 103–108.
7. Ланчаков Г. А., Кульков А. Н., Зиберт Г. К. Технологические процессы подготовки природного газа и методы расчета оборудования. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 279 с.
8. Патент № 2259863 РФ. Способ осушки природного газа диэтиленгликолем.
9. Иканин С. А., Магарил Р. З. Совершенствование процесса осушки природного газа // Известия вузов. Нефть и газ. — 2005. — №4. — С. 86–90.

T. R. Dautov, I. A. Golubeva, R. Z. Magaril

Natural gas dehydration technology with glycols, azeotropic solvents and multifunctional additive

This paper represents the experimental results of research work conducted to quantify effect of using azeotropic solvents and multifunctional additive agent added to diethylene and triethylene glycols to improve natural gas dehydration efficiency. Use of hydrocarbon azeotropic agents allows achieving higher concentration of TEG and lower concentration of water in glycol regeneration units. It is proposed to add petroleum ether with fraction of 70 to 100°C into glycol regeneration process in proportion of 0.05–0.25 kg per 1 kg of glycol. This method of enhanced dehydration is economically and technically advantageous comparing with standard vacuum and gas stripping methods on gas dehydration plants. Use of a special additive Ni(RCOOH)_2 in the amount of 10–20 g/tonne allows achieving higher concentration of DEG and TEG in glycol regeneration units and enhances gas dehydration; decreases interfacial tension on a gas-glycol interphase boundary and losses of a desiccant; significantly reduces glycol foaming and equipment corrosion.

Key words: gas dehydration, gas, glycol, triethylene glycol, diethylene glycol, azeotrope, azeotropic distillation, petroleum ether, additive.

Вниманию специалистов!

23 декабря 2010 г. в ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»
состоится научно-практическая конференция

«Проблемы химмотологии в области разработки, производства, оценки соответствия и применения ГСМ и технических средств нефтепродуктообеспечения»,

посвященная 65-летию создания института.

Начало конференции в 10.00.

Место конференции: 121467, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 10.

Регистрация участников с 9.00 до 10.00.

Очистка нефтезагрязненных почв с помощью микроволнового излучения

Д. А. Кожевников, К. А. Арапов, П. А. Гущин, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Предложен метод обезвреживания загрязнителей почв органической природы с помощью микроволнового излучения, позволяющий очищать почвы с многократным превышением ориентировочно допустимых концентраций до следового содержания. Метод позволяет быстро снизить концентрацию мазута в 2–2,5 раза, при относительных энергозатратах 2,2 кВт·ч на 1 кг загрязненной почвы при концентрации мазута 100 г на 1 кг почвы. Продуктами разложения мазута являются легколетучие углеводороды, CO_2 , CO , H_2 и кокс, не наносящие вреда окружающей среде.

Ключевые слова: очистка почв от разливов нефти и углеводородов, микроволновое излучение, энергоэффективность

В последние годы проблема нефтяных загрязнений становится все более актуальной. Основные загрязнения нефтью происходят в районах нефтепромыслов, нефтепроводов, а также при перевозке нефти по сухопутным и морским магистралям [1]. Восстановление биоценозов в нарушенных при загрязнении ландшафтах — процесс довольно длительный в любых природных зонах.

Существующие методы очистки, например биоремедиация, эффективны лишь в случае остаточного загрязнения и в условиях умеренного климата средней полосы Российской Федерации. Однако в случае избытка нефти и нефтепродуктов, а также в условиях климата Крайнего Севера биоремедиация малоэффективна. Другие способы очистки ландшафтов от нефтяных загрязнений, такие как вывоз грунта, распашка, рыхление, выжигание, являются трудоемкими и не отвечают современным требованиям [2].

В рамках исследования разрабатывается метод очистки почв от нефтезагрязнений с помощью микроволнового излучения. Метод

заключается в разложении загрязнителя и в переводе его в менее токсичное состояние. В качестве модельного загрязнителя был использован мазут, содержащий наибольшее количество трудноразлагаемых высокомолекулярных компонентов нефти, таких как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты, полиароматические углеводороды. Показано, что метод эффективен в очистке избыточного количества нефтезагрязнения, оставляя после себя незначительные количества нефтепродуктов, которые могут быть впоследствии очищены методом биоремедиации.

Предложенный метод основан на воздействии микроволнового излучения на помещенный в реакционную камеру лабораторной установки грунт, загрязненный экотоксикантом. Принципиальная схема установки для проведения экспериментов представлена на рис. 1.

Установка состоит из магнетрона 1, блока передачи энергии 2, реакторной секции 3, реактора (пробирка с газоотводной трубкой, закрепленная в специальном отверстии) 4, блока

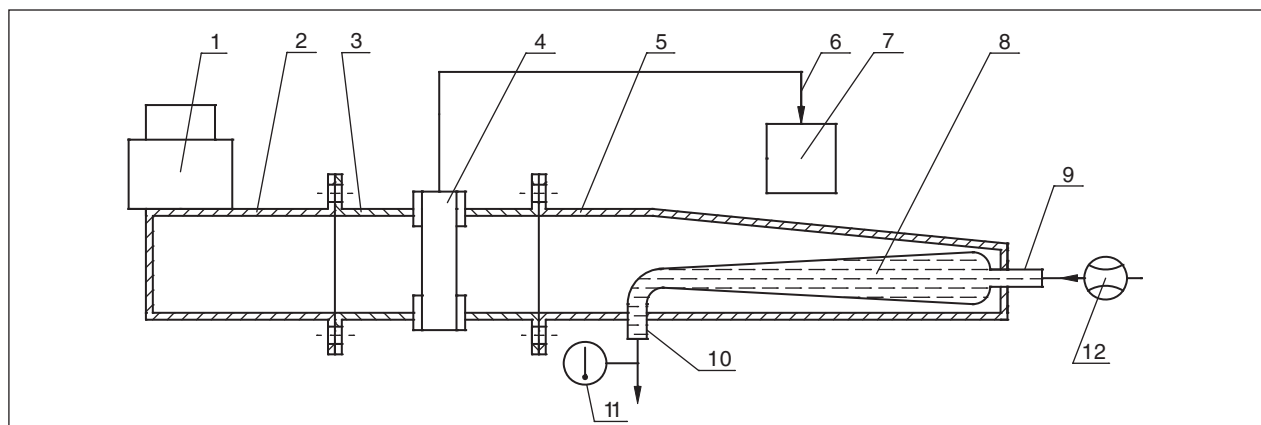


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения экспериментов по обезвреживанию техногенных загрязнителей почв

согласующей нагрузки 5, газоотводной трубки 6, приемника газа 7, калориметра 8, термометра 11, расходомера 12. Данная лабораторная установка позволяет осуществлять эксперименты по обезвреживанию загрязнителей почв, фиксируя при этом энергетические параметры процесса. Корпус установки представляет полую металлическую трубу прямоугольного сечения, осуществляющую функцию передачи микроволновой энергии от магнетрона к реактору. Для предотвращения перегрева магнетрона необходимо выводить энергию, отраженную от стенок установки. Эту функцию выполняет блок согласующей нагрузки, концентрируя микроволновое излучение в каплевидном калориметре. В качестве субстанции, принимающей микроволновое излучение, использовали воду, как наиболее доступное вещество с высокой диэлектрической постоянной. На данной установке применена мономодовая схема распределения микроволнового излучения, при котором энергия через волновод поступает непосредственно на обрабатываемый объект с минимальными потерями энергии [3].

Режимы работы установки были отработаны в ходе проведения экспериментов по очистке почв, загрязненных нефтепродуктами.

Описание метода

В качестве модельного грунта во всех экспериментах использовался чернозем центрального региона России.

Подготовка грунта. Из грунта удаляли камни, щепу и другие посторонние включения. Затем пробу доводили до воздушно-сухого состояния путем подсушивания в сушильной камере при температуре 40°C. Окончание сушки контролировалось органолептически. Проба считалась доведенной до воздушно-сухого состояния, если составляющие ее частицы не слипались, не прилипали к твердым предметам, при раздавливании крошились и пылили. Высушенную пробу измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм.

Очистка почвы от углеводов. Пробу грунта массой $30 \pm 0,1$ г помещали в пробирку П2 – 10–90, в которую затем вносили мазут (фракцию > 350°C) в растворе хлороформа в расчете 100000 мг нефтепродукта/кг грунта, что в 25 раз выше ОДК для черноземов. Затем из пробы грунта отгоняли растворитель в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение одного часа.

Перед проведением эксперимента в калориметрический измеритель мощности подавался поток воды с заданной объемной скоростью и

известной температурой. После установки пробы в специальное отверстие для пробирки на магнетрон подавалась электрическая нагрузка. Длительность опыта составляла одну минуту. В ходе эксперимента фиксировались расход и температура воды на выходе из калориметрического измерителя мощности, которые необходимы для расчета величины энерговклада микроволнового излучения в деструкцию загрязнителя. Все опыты проводились при стандартной частоте микроволнового излучения магнетрона в 2450 МГц.

Определение диэлектрических характеристик грунта. Пробу грунта массой $30 \pm 0,1$ г помещали в пробирку П2 – 10–90. Эксперимент проводился в интервале мощности в 280 – 800 Вт. Подготовка и проведение эксперимента осуществляли в том же порядке, как и в эксперименте по очистке почв от мазута.

Все опыты проводились при стандартной частоте микроволнового излучения магнетрона в 2450 МГц.

Методы анализа

Определение состава осуществляли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-4000М. Для определения углеводов в качестве носителя использовали оксид алюминия, модифицированный фосфорной кислотой. Начальная температура составляла 37°C. Данная температура выдерживалась в течение одной минуты, после чего колонка нагревалась со скоростью 10 град/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Для определения содержания водорода использовали цеолит марки NaX. Определение проводили при температуре 35°C. В качестве газа-носителя использовали аргон.

Содержание $\text{CO} + \text{CO}_2$ рассчитывали по разности содержания других газов.

Определение содержания остаточного мазута в почве осуществлялось гравиметрическим методом. Метод включал в себя следующие этапы: подготовку к анализу, экстракцию углеводов из почвы растворителем (в качестве растворителя использовался хлороформ), отгонку растворителя из экстрактного раствора и определение массы экстракта (мазута) на аналитических весах с пересчетом его количества на всю массу грунта, использованного в эксперименте.

Ход анализа

Пробу грунта, прошедшего стадию микроволновой очистки, измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм.

Пробу грунта массой $10 \pm 0,1$ грамм помещали в коническую колбу вместимостью 200 см^3 , приливали 150 см^3 хлороформа и перемешивали в течение 15 мин с помощью электромеханической мешалки, частота вращения лопастей которой составляла 700 мин^{-1} .

Полученную суспензию фильтровали через бумажный фильтр. По окончании фильтрования отбирали 25 см^3 фильтрата (экстрактного раствора) и помещали в предварительно взвешенную на аналитических весах круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 и отгоняли хлороформ в интервале температур $62\text{--}64^\circ\text{C}$ в вытяжном шкафу.

Завершение процесса отгонки растворителя фиксировалось по росту температуры.

После завершения процесса отгонки хлороформа из экстрактного раствора круглодонную колбу с остатком (мазутом) взвешивали на аналитических весах, определяли массу мазута и пересчитывали ее на весь объем использованного в эксперименте грунта.

Очистка почв от углеводов

По данным гравиметрического анализа остаточное содержание мазута составило 43500 мг/кг почвы, что в 2,3 раза ниже относительно начальной концентрации.

На рис. 2 представлена фотография почвы после эксперимента. Темный вид почвы после эксперимента, вероятно, объясняется образованием углеродных отложений. Вероятно, они образуются по следующей схеме:

арены > смолы > асфальтены >
> углеродные отложения.

Алканы, циклоалканы и алкены также способны к коксообразованию, но не непосредственно, а в результате глубоких превращений и ароматизации.

Переход аренов в углеродные отложения термодинамически закономерен, так как он сопровождается снижением уровня свободной энергии. В ряду бензол — нафталин — антрацен — пирен — графит запас свободной энергии (в кДж) на один атом углерода уменьшается в следующем порядке: $20,6 > 19,8 > 18,8 > 16,8 > 0$ [4].

Биологические свойства загрязненных почв после обработки микроволновым излучением могут быть восстановлены обычными методами биоремедиации.

Результаты анализа газовой фазы продуктов разложения мазута

Результаты газохроматографического анализа представлены в табл. 1.

Согласно данным хроматографического анализа основными продуктами разложения мазута

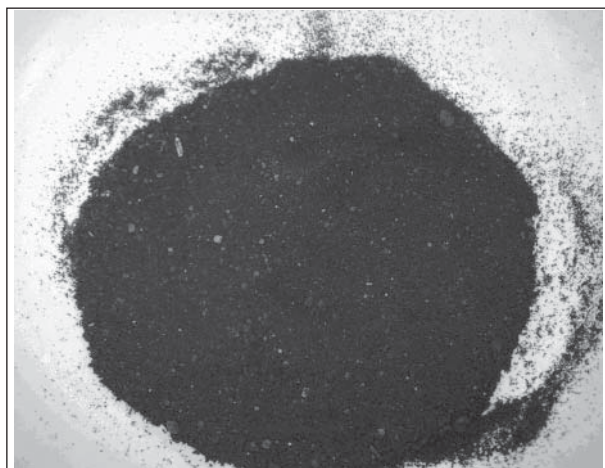


Рис. 2. Внешний вид почвы после эксперимента

являются смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$ и водород. Данный факт свидетельствует о протекании пиролиза мазута под воздействием микроволновой энергии. Другими продуктами пиролиза являются углеродные отложения, сформировавшиеся на поверхности частичек почвы. Примечательно, что среди продуктов также обнаружены легкие углеводороды, предположительно образовавшиеся в результате пиролиза углеводов.

Методика расчета энерговклада микроволнового излучения в деструкцию загрязнителя

Расчет энерговклада микроволнового излучения в деструкцию загрязнителя производился по формуле, Вт:

$$P_{\text{загр}} = P_1 - P_2, \quad (1)$$

где P_1 — непоглощенная энергия, зафиксированная калориметрическим измерителем мощности; P_2 — непоглощенная энергия, зафиксированная калориметрическим измерителем мощности в эксперименте по определению диэлектрических свойств грунта.

Табл. 1. Результаты газохроматографического анализа газовой фазы продуктов разложения мазута под действием микроволнового излучения

Компонент	Содержание, об. %
CH_4	9,1
C_2H_6	7,6
C_3H_8	2,9
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	1,9
C_4H_8	0,2
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	1,0
H_2	49,5
$\text{CO} + \text{CO}_2$	27,8

Табл. 2. Расчет энерговклада микроволнового излучения в деструкцию загрязнителей

Показатель	Эксперимент по очистке почв от мазута	
	Загрязненный грунт	Чистый грунт
Мощность магнетрона, Вт	800	
Время эксперимента, с	300	
Расход воды, л/мин	0,33	
Количество энергии поглощенное калориметрическим измерителем мощности, Дж	124740	152460
Количество энергии, пошедшее на нагрев и разложение загрязнителя, Дж	27720	—
Количество загрязненного грунта, которое можно очистить, затратив 1кВт·ч электроэнергии, кг	0,45	—

Расчет непоглощенной энергии в экспериментах по очистке и определению диэлектрических свойств грунта производился по формуле, Вт:

$$P_{\text{рассеян}} = c V(t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}})/(1000 \cdot 60), \quad (2)$$

где $c = 4200$ Дж/(кг·К) — удельная теплоемкость воды; V — объем воды, прошедший через калориметрический измеритель мощности, мл; $t_{\text{нач}}$ — температура воды на входе в калориметрический измеритель мощности; $t_{\text{кон}}$ — температура воды на выходе из калориметрического измерителя мощности.

Расчет энерговклада микроволнового излучения в деструкцию загрязнителей сведен в табл. 2.

Заключение

В результате проведенных исследований найдено, что разрабатываемый метод эффек-

тивен в деструкции углеводородов, распределенных в почве. Также, в рамках исследования метод продемонстрировал эффективность в разложении мазута в почве, снизив его содержание в 2,3 раза. Согласно экспериментальным данным мазут разлагается на СО, водород и углеродные отложения. В процессе пиролиза газы могут реагировать между собой, в результате чего в незначительных количествах образуются углеводороды. Отличительной особенностью метода является высокая энергоэффективность и коэффициент полезного действия. Метод высокопроизводителен и экономичен, поскольку обеспечивает большую полноту разложения загрязнителя, малоотходен, не требует высоких энергозатрат и позволяет вести процесс очистки почвы с высокой скоростью в любых климатических условиях. Учитывая высокую эффективность метода, возможно его применение для очистки почв от таких загрязнителей, как пестициды, полихлорированные бифенилы, фторорганические и хлорфторорганические соединения, отработанные моторные масла, фосфорорганические соединения и другие [5].

На основе проведенных исследований созданы предпосылки для разработки мобильной пилотной установки для очистки нефтезагрязненных почв. Мобильная установка может включать: микроволновую установку на подвижных платформах, энергетическое оборудование, систему автоматизированного управления, узел защиты персонала от микроволнового излучения. Расчетная производительность мобильной установки может составлять около 25000 м³ грунта в год.

Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Литература

1. Королев В. А. Очистка грунтов от загрязнений. — М.: МАИК «Наука/интерпериодика», 2001. — 365 с.
2. Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. — М.: Издательство МГУ, 1998. — 376 с.
3. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С. и др. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. — М.: Химия, 2003. — 220 с.
4. Богомолов А. И., Гайле А. А., Громова В. В. и др. Химия нефти и газа. 3-е изд., доп. и испр. — СПб: Химия, 1995. — 448 с.
5. Старец Я. А., Кочергин А. И., Гундобин Г. С. и др. СВЧ-энергия на страже экологии // Электроника: наука, техника, бизнес. — 2002. — №5. — С 58–59.

D. A. Kozhevnikov, K. A. Arapov, P. A. Gushin, V. A. Vinokurov
Oil-contaminated Soil Treatment Using Microwave Radiation

The method of destruction of the soil organic contaminants with microwave irradiation has been proposed. The method allows to lessen the fuel oil concentration in 2.5 times with the energy consumption of 2.2 kW·h with the fuel oil concentration of 100 g per 1 kg of soil. The products of fuel oil pyrolysis are light hydrocarbons, hydrogen, CO and CO₂.

Key words: soil remediation, microwave irradiation, energy efficiency.

Получение ультрадисперсных порошков соединений никеля в плазме сверхвысокочастотного разряда

К. А. Арапов, П. А. Гущин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

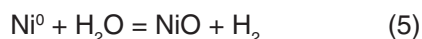
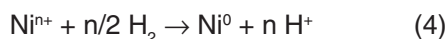
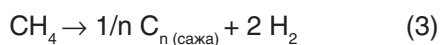
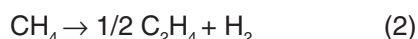
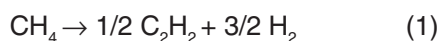
Разработан новый метод получения наночастиц никеля в восстановительной плазме сверхвысокочастотного разряда. Ключевой особенностью метода является распыление водных или неводных растворов солей предшественников непосредственно в плазменный факел. Используемая в методе плазма сверхвысокочастотного разряда проявляет восстановительные свойства вследствие разложения метана на водород и различные углеродсодержащие производные. Метод позволяет варьировать размер частиц путем изменения концентрации соли предшественника в растворе. Исследован процесс получения наночастиц из растворов концентрацией от 0,4 до 0,8М, при этом получены частицы никеля размерами от 1,5 до 2,5 нм и от 6 до 8 нм, соответственно.

Ключевые слова: наночастицы никеля, ультрадисперсный порошок, раствор солей, восстановительная плазма, сверхвысокочастотный разряд.

По мере расширения сферы применения наночастиц возрастают требования как к самим материалам, так и к методам их получения. В качестве общих требований к методам получения ультрадисперсных порошков можно выделить следующие: высокая производительность, узкое распределение частиц по размерам, а также возможность использования дешевого и доступного сырья. В рамках данной работы предложен метод, удовлетворяющий этим критериям. Метод основан на применении восстановительной плазмы сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда. Для получения ультрадисперсных порошков были использованы нетоксичные соли никеля (II), в отличие от традиционно используемых карбониллов никеля и других никель-органических соединений.

Описание метода

В основе данного способа лежит применение восстановительной сверхвысокочастотной плазмы, формирующейся в результате пробоя плазмообразующего газа между коаксиально расположенными электродами [1]. В качестве плазмообразующего газа использовали CH_4 , так как в этом случае плазма приобретает восстановительные свойства вследствие разложения газа на водород и другие продукты деструкции метана [2] (уравнения 1–3).



Ключевым моментом разрабатываемого способа является введение источников металла в плазму. Существуют два широко распространенных способа их введения: распыление в плазму порошков (размер частиц 0,5–10 мкм) металлов и их оксидов [3–4] и распыление летучих соединений металлов (металлоорганические соединения, карбонилы) [5]. Данные способы, наряду с достоинствами, обладают серьезными недостатками: относительно высокой себестоимостью сырья, кроме того, в случае синтеза наноматериалов из порошков металлов значительная часть сырья превращается в расплав и в виде окалина осаждается на стенках реактора [4], существенно снижая тем самым эффективность процесса получения порошков. В случае использования металлоорганических соединений и карбониллов из-за их высокой токсичности — для работы с ними предъявляются высокие требования по безопасности.

Суть предлагаемого метода получения наночастиц заключается в распылении водного или неводного раствора соли (солей) или другого соединения в восстановительной плазме СВЧ-разряда.

Описание установки. Для проведения эксперимента на базе кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ИОФ РАН была сконструирована плазмохимическая установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

В основе установки лежит коаксиальный СВЧ-плазмотрон, которому было отдано предпочтение благодаря простоте в изготовлении, относительно дешевой конструкции, обладающей большим ресурсом работы. В данном исполнении

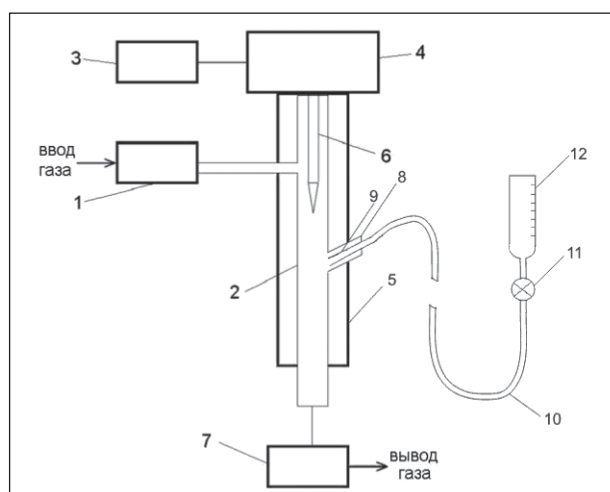


Рис. 2. Схема установки получения ультрадисперсных порошков: 1 – емкость смешения; 2 – кварцевый реактор; 3 – блок питания магнетрона постоянного тока; 4 – магнетрон; 5 – волновод (внешний электрод); 6 – внутренний электрод; 7 – устройство улавливания частиц; 8 – распылительный отвод; 9 – распылитель; 10 – капилляр; 11 – кран; 12 – напорная емкость для раствора

разряд горит в виде факела, продолжающего внутренний проводник коаксиальной линии. Разряд формируется вдоль волновода, что позволяет получать плазменный факел сравнительно большого объема. Стабилизацию СВЧ-разряда осуществляли с помощью кварцевой трубки, ограничивающей и направляющей поток газа, которая также позволяет зафиксировать разряд на оси и термоизолировать стенки разрядной камеры. Кварцевая трубка содержит отвод для ввода плазмообразующего газа и отвод для распылителя, формирующего аэрозоль. Блок улавливания частиц представляет собой систему фильтров различной пористости.

Важной особенностью процесса получения порошков является регулирование состава плазмообразующих газов. При использовании в качестве плазмообразующего газа метана факел соприкасается с внутренним электродом, вследствие чего наблюдается его незначительная эрозия. Для предотвращения этого в газовый поток подмешивают аргон в количестве более 30% об. Добавление аргона облегчает пробой газа, вследствие чего факел отрывается от электрода.

Установка эксплуатировалась в интервале мощностей от 280 до 540 Вт на источнике постоянного тока, при расходах газа от 1 до 10 л/мин. Расход распыляемого раствора варьировался в интервале от 5 до 20 мл/мин с помощью расхода

газа. Для создания однородного аэрозоля без капель расход газа подбирался эмпирически.

Методика получения порошков

Для приготовления растворов, вводимых в виде аэрозоля в плазму СВЧ-разряда, использовали гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ производства Sigma-Aldrich. Бюретку объемом не менее 25 мл, снабженную краном для регулирования потока жидкости, наполняли раствором соли никеля концентрацией 0,4М или 0,8М и соединяли с распылительным устройством. Кран, регулирующий подачу жидкости, переводили в открытое положение. На распылитель подавали аргон с такой объемной скоростью, при которой формируется аэрозоль (туман) без крупных капель. После этого кран переводили в закрытое положение и объем раствора соли никеля доводили до контрольной отметки на бюретке.

После стабилизации СВЧ плазменного факела к аргону с помощью расходомера подмешивали метан. Открывали кран бюретки и образовавшийся аэрозоль распыляли в факел. На выходе посредством системы фильтров собирали ультрадисперсный порошок. Примесей сажи или прочих углеродсодержащих образований в условиях данного опыта не наблюдали.

Методы исследования полученных материалов

Анализ материалов проводили с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS-3000 («Riber»), оснащенный полусферическим анализатором OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($\text{AlK}\alpha = 1486,6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи ($E_{\text{св}}$) 285 эВ. Продукт синтеза исследовали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 Omega при ускоряющем напряжении 120 кВ.

При распылении раствора образуется смесь газообразного метана и мелких капель раствора, содержащих соли никеля. При нагревании этой смеси происходит испарение воды и образование твердых частиц соли. Далее под воздействием высокой температуры происходит разложение соли никеля до его оксида NiO. Дальнейшие превращения могут протекать по двум путям: по низкотемпературному и высокотемпературному.

Низкотемпературный путь.

Частицы оксида никеля восстанавливаются водородом, образовавшимся по уравнениям

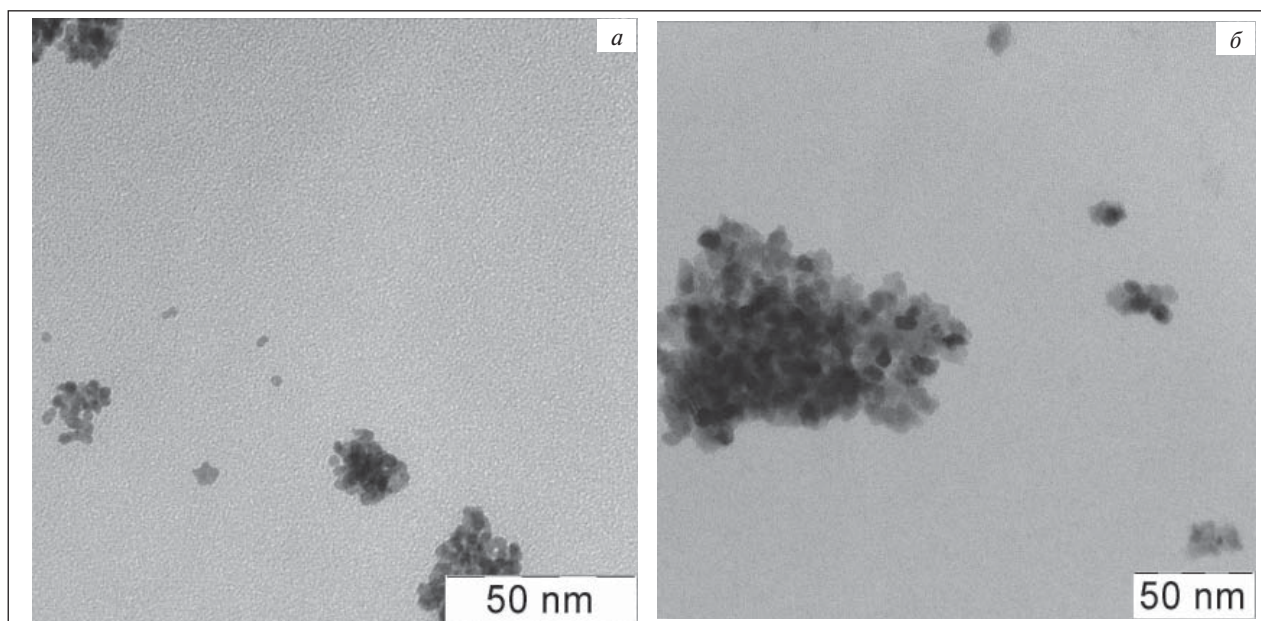
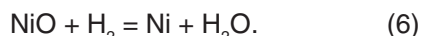


Рис. 2. Микрофотография наночастиц, полученных распылением раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией, равной 0,4 М (а) и 0,8 М (б), ПЭМ

(1)–(3), гетерогенно. На поверхности частиц NiO протекает реакция восстановления



Протекая гетерогенно, восстановление распространяется в глубь частицы. Согласно данному подходу существует возможность получения невосстановленных оксидов внутри частицы.

Высокотемпературный путь.

Полученный при распылении оксид никеля испаряется ($T_{\text{пл}} = 1984^\circ\text{C}$) и восстанавливается водородом гомогенно. Таким образом в объеме газа образуются пары металлического никеля, из которого при охлаждении формируются зародыши твердого никеля. На образовавшихся зародышах никеля происходит конденсация оставшегося парового никеля.

В рамках эксперимента данные процессы протекают одновременно вследствие зональности плазменного факела. Факел сверхвысокочастотного разряда имеет несколько температурных зон, одна из которых — центральная — обладает температурой выше 5000°C . Другая зона — периферийная — обладает температурой не выше 1000°C . Таким образом, соотношение между процессами варьируется в зависимости от степени проникновения частиц соли никеля в различные температурные зоны факела. В этом случае стоит ожидать наличие различных частиц, как однородных металлических, так и частиц «ядро — оболочка» («core — shell»).

Установлено, что размер частиц зависит от концентрации растворов. Так, при распылении раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 0,4 М размер частиц не превышает 3 нм (рис. 2, а), тогда как при распылении раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 0,8 М размер частиц составил 6–8 нм (рис. 2, б). Изменение размера частиц неплохо коррелирует в соответствии с ростом концентрации распыляемого раствора, из чего можно сделать вывод о протекании низкотемпературного восстановления, согласно которому размер конеч-

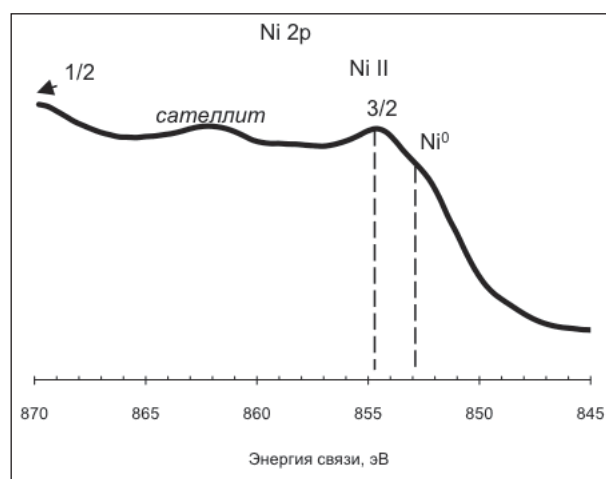


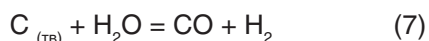
Рис. 3. Спектр РФЭС наночастиц, полученных распылением водного раствора в плазме СВЧ-разряда

ных частиц определяется на стадии распыления раствора.

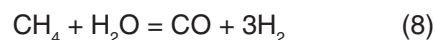
Рентгенофотозлектронный анализ полученных порошков показал наличие как ноль-валентной, так и двух-валентных форм никеля (рис. 3). Наличие окисленной формы никеля может свидетельствовать о наличии окисленного ядра. Однако более вероятно протекание окислительных процессов на поверхности никеля с избытком воды на выходе из плазменного факела (уравнение 5).

Полученные частицы однородны как по структуре, так и по размерам, что позволяет рекомендовать данный метод как препаративный.

Примечательно, что нами не были обнаружены сажа и прочие продукты разложения метана. Вероятно, образующийся высокодисперсный углерод взаимодействует с водой по уравнению:



Также вероятен процесс взаимодействия метана с водой по уравнению:



Выводы

1. Разработан метод получения наночастиц никеля в восстановительной плазме СВЧ-разряда из водных растворов солей предшественника, который позволяет регулировать размеры наночастиц путем изменения состава и концентрации раствора солей никеля и газовой фазы.

2. Полученные наночастицы никеля обладают размерами от 2–8 нм и могут найти широкое применение в гетерогенном катализе.

Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Литература

1. Гущин П. А., Иванов Е. В., Винокуров В. А. Плазменно-каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Технологии нефти и газа. — 2008. — № 6. — С. 17.
2. Иванов Е. В. Переработка компонентов природного газа в водород с использованием плазмохимических методов. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008.
3. Самохин А. В., Алексеев Н. В., Корнев С. А. и др. Характеристики работы электродугового плазматрона на углеводородно-воздушных и водородно-азотных смесях // Физика и химия обработки материалов. — 2008. — № 2. — С. 38.
4. Пат. РФ 2311225. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков.
5. Chong-Oh KIM et al. Preparation of Monodispersed Iron Nanoparticles by Thermal Decomposition // J. of Iron and Steel Research. — 2006. — Vol 13. — P. 205.

K.A. Arapov, P.A. Gushin, E.V. Ivanov, V.A. Vinokurov

Nickel ultrafine powders production in microwave assisted plasma torch

A new method for producing nickel nanoparticles in a reducing microwave plasma torch has been developed. A key feature of the method is the sputtering of aqueous or non-aqueous solutions of precursor salts directly into the plasma torch. Microwave plasma used in the method exhibits reducing properties due to decomposition of methane into hydrogen and various carbon-containing derivatives. The method allows varying the size of the particles by changing the precursor salt concentration in solution. Precursor salt concentration used for nanoparticles production varied from 0.4 to 0.8 mol/l, with obtained particle sizes from 1.5 to 2.5 nm and from 6 to 8 nm, respectively.

Key words: nickel nanoparticles, ultrafine powder, salt solution, reductive plasma, microwave plasma torch.

Вниманию специалистов!

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.