

Химия и технология топлив и масел

2(558)'2010

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия
И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин
И. Г. Фукс

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

Содержание

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И. М. ГУБКИНА — 80 ЛЕТ

А. И. Владимиров. 3
Научно-педагогические школы Губкинского университета —
фундаментальная основа высшего нефтегазового образования

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Технология альтернативных топлив

*В.А.Винокуров, А.В.Барков, Л.М.Краснопольская,
Е.С.Мортиков.* 9
Новые методы получения альтернативных топлив
из возобновляемых источников сырья

Лью Янь, Ван Лин. 12
Совместное производство биодизеля и токоферолов
из дистиллята дезодорирования соевого масла

Защита от коррозии

О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, Ф.Ш. Шакиров, Г.В. Романов. 17
Применение ингибитора коррозии СНПХ-6438
для защиты оборудования установки
получения дизельного топлива

В.Г. Спиркин, Бать Тхи Ми Хьен, В.А. Карпов. 20
Консервационные материалы с улучшенными
эксплуатационными свойствами для защиты техники
от коррозии в тропических условиях

ТЕХНОЛОГИЯ

*Б.З.Соляр, Э.З.Аладышева, М.В.Мнёв, В.Н.Попов,
Л.Ш.Глазов, Е.А.Климцева, Н.А.Филькова.* 25
Разработка процесса каталитического крекинга
с высоким выходом легких олефинов: исследование
структуры выхода продуктов

АППАРАТУРА

В.Р. Мкртычан, С.Н. Зубаха. 31
Высокопроизводительные разделительные мембраны
и их применение в процессах очистки газов
от твердых примесей

ИССЛЕДОВАНИЯ

*Цань Фу Шень, Оу Йань День, Цань Хуэ Бинь,
Фень Щинь Фань, Пу Диа Тэ.* 34
Деэмульгатор для разделения жидкости, получаемой
при химическом заводнении нефтяных пластов

*Т.В. Окунова, Ч.М. Бадмаев, М.В. Гируц, О.Г. Эрдниева,
В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе.* 39
Закономерности распределения би-, три-, тетра-
и пентациклических терпанов в нефтях Калмыкии

*А.Г. Дедов, А.С. Локтев, Н.О. Тельпуховская, К.В. Пархоменко,
М.В. Геращенко, И.И. Моисеев.* 43
Окислительная конденсация метана в присутствии
лантан-цериевых катализаторов:
фундаментальный характер эффекта неаддитивности

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Б.А.Соломин, В.Б. Галкин, А.А.Подгорнов. 47
Комплексное исследование термостимулированных
микроструктурных процессов в смазочных маслах

ОБЗОРЫ

*А.Л. Лapidус, Ф.Г. Жагфаров, Н.А. Григорьева,
Д.С. Худяков, А.М. Козлов.* 52
Химическая переработка природного газа
и газового конденсата

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

2⁽⁵⁵⁸⁾'2010

Редактор
С. Е. Шанурина

Ответственный секретарь
О. В. Любименко

Компьютерный набор,
графика и верстка
В. В. Земсков

Адрес редакции:
119991,
ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65.
РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875
e-mail: htm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.
Бумага мелованная и офсетная.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7.
Тираж 1000 экз.

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

Contents

80 YEARS OF THE I. M. GUBKIN RUSSIAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND GAS

A. I. Vladimirov. 3
Scientific-Education Schools at Gubkin University –
The Fundamental Base of Oil and Gas Higher Education

CURRENT PROBLEMS

Alternative Fuels Technology

*V. A. Vinokurov, A. V. Barkov, L. M. Krasnopol'skaya,
and E. S. Mortikov.* 9

New Methods of Manufacturing Alternative Fuels
from Renewable Feedstock Source

L'yu Yan' and Van Lin. 12
Combined Production of Biodiesel and Tocopherols
from Deodorized Soy Oil Distillate

Corrosion Protection

*O. V. Ugryumov, O. A. Varnavskaya, F. Sh. Shakirov,
and G. V. Romanov.* 17

Use of SNPKh-6438 Corrosion Inhibitor for Protecting Equipment
in a Diesel Fuel Production Plant

V. G. Spirkin, Bat' Tkhi Mi Kh'en, and V. A. Karpov. 20
Conservation Materials with Improved Performance Properties
for Corrosion Protection of Equipment in Tropical Conditions

TECHNOLOGY

*B. Z. Solyar, E. Z. Aladysheva, M. V. Mnev, V. N. Popov, L. Sh. Glazov,
E. A. Klimtseva, and N. A. Fil'kova.* 25

Development of a Catalytic Cracking Process
with a High Yield of Light Olefins:
Study of the Structure of the Yield of Products

EQUIPMENT

V. R. Mkrtychan and S. N. Zubakha. 31
High-Yield Separating Membranes and Their Use
in Removal of Solid Contaminants from Gases

RESEARCH

*Fusheng Zhang, Jian Ouyang, Huaibin Zhang,
Xinfang Feng, and Jiatai Bu.* 34

Demulsifier for Separation of the Liquid Obtained
in Chemical Flooding of Oil Layers

*T. V. Okunova, Ch. M. Badmaev, M. V. Giruts, O. G. Erdnieva,
V. N. Koshelev, and G. N. Gordadze.* 39

Characteristics of the Distribution of Bi-, Tri-, Tetra-,
and Pentacyclic Terpanes in Kalmykia Crude Oils

*A. G. Dedov, A. S. Loktev, N. O. Tel'pukhovskaya,
K. V. Parkhomenko, M. V. Gerashchenko, and I. I. Moiseev.* 43

Oxidative Condensation of Methane in the Presence
of Lanthanum-Cerium Catalysts:
The Fundamental Character of the Effect of Nonadditivity

METHODS OF ANALYSIS

B. A. Solomin, V. B. Galkin, and A. A. Podgornov. 47
Comprehensive Study
of Thermostimulated Microstructural Processes
in Lube Oils

REVIEWS

*A. L. Lapidus, F. G. Zhagfarov, N. A. Grigor'eva,
D. S. Khudyakov, and A. M. Kozlov.* 52
Chemical Processing of Natural Gas
and Gas Condensate

А. И. Владимиров,
президент РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Научно-педагогические школы Губкинского университета — фундаментальная основа высшего нефтегазового образования

Важнейшей формой подготовки ученых и развития науки были и остаются научные школы, которые возникли еще в античной Греции из обычной школы как форма передачи идей и знаний от поколения к поколению через учеников. Научные школы представляют собой уникальное явление: возникающая между крупными учеными общность взглядов, идей и интересов приводит их к тесному и близкому сотрудничеству, порождает неформальные взаимоотношения, привлекает молодые таланты и на многие годы определяет пути и темпы развития принципиально новых областей науки. Понятие «научная школа» может употребляться и в более узком смысле — применительно к относительно небольшому научному коллективу, объединенному не только организационными рамками и конкретной тематикой, но и общей системой взглядов, идей, интересов и традиций.

Феномен научной школы можно описать как особую научно-образовательную категорию, характеризующуюся способностью к самоформированию активной деятельности. Объединяющим началом для школы как группировки является человек, владеющий уникальным способом работы — не передаваемым при обычном обучении. Сюда входят и мировоззрение, и традиции, и культурные аспекты, и цен-



ностные ориентации личности ученого, а также методы передачи этих ценностей. Вокруг такого ученого объединяется группа его соратников и учеников, которые разделяют его идеи, общие теоретические принципы и методологию исследования.

Важнейшим аспектом деятельности научных школ является сохранение традиций учебных и научных коллективов.

История Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина тесно связана с развитием известных в России и за рубежом научных школ. Подготовка специалистов и научных работников, фундаментальные и прикладные исследования традиционно проводились на базе научных школ, основателями которых были выдающиеся

ученые и педагоги нефтегазовой отрасли. Развитие высшего нефтегазового образования было бы невозможно без существования научно-педагогических школ профессоров И. М. Губкина, С. С. Наметкина, А. В. Топчиева, И. Л. Гуревича, Ф. Ф. Дунаева, В. И. Исагулянца, Е. М. Кузмака, А. М. Мелик-Шахназарова, Г. М. Панченкова, Я. М. Паушкина, А. И. Скобло, З. И. Сюняева, Н. И. Черножукова и др.

Одним из ключевых направлений развития научных школ Губкинского университета является химия и технология топлив и смазочных материалов.

В апреле 1930 г. на базе Московской горной академии по инициативе академика И. М. Губкина был создан Московский нефтяной институт, а к сентябрю была сформирована одна из первых кафедр технологии переработки нефти и газа. Активное участие в ее создании принимал профессор Иосиф Львович Гуревич, ставший ее первым заведующим и первым деканом химико-технологического факультета. Роль И. Л. Гуревича в становлении нефтяного образования отмечена И. М. Губкиным в его первой монографии «Учение о нефти».

В первые годы своего существования кафедра взяла на себя подготовку не только инженеров-технологов, но и инженеров-механиков по нефтезаводскому

оборудованию. Первый выпуск инженеров-технологов состоялся в 1931 г. В 1940 г. вышел учебник «Технология нефти и газа» (ч. I) с соответствующим грифом высшей школы.

В начале 1930-х годов в институте была организована кафедра нефтезаводской аппаратуры во главе с доцентом Сергеем Николаевичем Обрядчиковым, впоследствии профессором кафедры технологии переработки нефти и газа. В 1934 г. кафедра нефтезаводской аппаратуры была объединена с кафедрой технологии нефти. До 1937 г. объединенную кафедру возглавлял профессор Ананий Михайлович Трегубов, а в 1937 г. из нее выделилась кафедра нефтезаводской аппаратуры во главе с А.М. Трегубовым, а кафедре технологии нефти возглавил С.Н. Обрядчиков на небольшой период времени, а затем — доцент И.Л. Гуревич. К научной работе на кафедре были привлечены уже известные в то время ученые — С.С. Наметкин, М.Д. Тиличеев, Н.И. Черножуков, Д.И. Орочко.

Основные исследования были связаны с разработкой и внедрением технологий обезвоживания и обессоливания нефти, термического и каталитического крекинга, коксования и производства битумов, а также других важных для развивающейся отрасли процессов. Большой вклад в разработку теории и практики перегонки нефти и термодеструктивных процессов внес С.Н. Обрядчиков, ученики которого — Е.В. Смидович, М.Е. Левинтер, Б.К. Марушкин, З.А. Саблина, впоследствии доктора наук, сыграли большую роль в развитии нефтяного образования и технологии переработки нефти в нашей стране.

Профессор С.Н. Обрядчиков был не только талантливым учеником, но и замечательным пе-

дагогом, популяризатором науки, блестящим методистом. Он оставил целый ряд монографий, задачник и обстоятельный учебник по технологии нефти и газа (ч. II) — первый учебник по деструктивным процессам переработки нефти, последнее издание которого вышло в 1952 г.

Имя профессора Екатерины Владимировны Смидович занимает особое место в истории кафедры. Е.В. Смидович занималась не только перегонкой нефти, но и термоконтным крекингом (совместно с профессором А.И. Скобло), пиролизом, а также получением коксов различного назначения. Она — автор оригинального учебника по технологии переработки нефти и газа, часть II (3-е изд., 1980 г.).

С приходом на кафедру в 1976 г. профессора Загидуллы Исаковича Сюняева получило развитие научное направление, теоретические положения которого основаны на регулировании межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов с целью интенсификации технологических процессов и улучшения качества нефтепродуктов. Под его руководством была основана научная школа «**Физико-химические основы и технология нефтяных дисперсных систем**», которая без преувеличения сыграла ключевую роль в развитии отечественной нефтепереработки.

В результате активной деятельности школы и ее руководителя был сформирован принципиально новый взгляд на свойства и поведение нефти и нефтепродуктов. Важнейшим вкладом упомянутой школы в развитие новых представлений о строении нефтяных дисперсных систем было выдвижение теории регулируемых фазовых переходов, ключевым моментом которой является представление о формировании и разрушении

надмолекулярных образований в нефтяных системах под действием внешних факторов.

На базе накопленного опыта за годы существования школы в настоящее время проводятся научные исследования по направлениям, которые включают регулирование дисперсности углеводородных систем воздействием слабых энергетических полей, разработку специальных добавок для интенсификации процессов нефтепереработки, а также исследования с целью рационального использования нефти и совершенствования свойств нефтепродуктов.

Основателем другой научной школы факультета химической технологии и экологии — «**Научные основы производства и применения смазочных материалов**» являлся заслуженный деятель науки и техники РСФСР, профессор Николай Иванович Черножуков. Одна из важнейших заслуг школы — разработка научного направления регулирования размеров и формы дисперсных частиц, контактных надмолекулярных фазовых взаимодействий, устойчивости и реологических свойств дисперсных смазочных материалов. Под руководством профессора Игоря Григорьевича Фукса учеными школы развивается научное направление улучшения качества смазочных материалов на основе совместного применения компонентов и добавок разной природы.

В рамках деятельности школы научно обоснована возможность использования растительных масел или их отходов в качестве возобновляемого экологически безопасного сырья для разработки унифицированного ассортимента смазочных материалов. Среди основных научных достижений школы усовершенствование процесса регенерации отработанных

масел, в том числе с использованием термодиффузии и вакуумного пленочного испарения, установление механизма старения смазочных масел, состава и распределения серо- и кислородсодержащих соединений в нефтяном сырье и базовых маслах, роли кислородсодержащих ПАВ в производстве смазок, а также многие другие разработки в области химмотологии, технологии производства и химии смазочных материалов.

На кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности научные исследования и подготовка специалистов проводятся в рамках трех научных школ. Научная школа **«Превращение углеводов и их производных в технологических процессах нефтехимии»** была основана академиком АН Белорусской ССР, профессором Ярославом Михайловичем Паушкиным. За годы ее существования проведены фундаментальные и прикладные исследования в области алкилирования, полимеризации, окислительного дегидрирования и пиролиза углеводов, синтеза многоатомных фенолов, полиоксифениленов, полупроводниковых материалов и др. В настоящее время научное руководство этой школой осуществляет профессор Олег Петрович Лыков.

Основатель научной школы **«Катализ ионитами в нефтехимии»** академик АН Армянской ССР, профессор Ваче Иванович Исагулянц внес значительный вклад в развитие химии и технологии производства серо- и фосфорсодержащих присадок к маслам, а также в разработку технологий производства синтетических масел, первым в нашей стране предложил и внедрил в промышленность катализ с применением

ионообменных смол.

Сегодня чрезвычайно актуальна проблема повышения эффективности эксплуатации нефтяных и газовых месторождений. Из научно-педагогической школы **«Превращение углеводов и их производных в технологических процессах нефтехимии»** в результате проведения фундаментальных и прикладных исследований в области нефтепромышленной химии выделилась научная школа **«Химические реагенты и технологии для нефтегазодобычи»**, руководство которой осуществляет профессор Михаил Александрович Силин. В процессе деятельности этой школы получили развитие научные направления в области разработки методологии получения новых видов химических реагентов и теоретических основ их применения для нефтегазодобычи. Со значительным экономическим эффектом внедрены ряд новых реагентов и технологий, в том числе технология гидро-разрыва пласта (ГРП), составы для водоизоляции и увеличения нефтеотдачи пластов, глушения, освоения и ремонта скважин.

Визучение механизма катализа и исследование кинетики химических реакций значительный вклад внесла научно-педагогическая школа **«Промышленный катализ и кинетическое моделирование»**, созданная на базе кафедры физической и коллоидной химии в 70–80-х годах прошлого века. Основатель школы — заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат Государственной премии СССР, профессор Георгий Митрофанович Панченков. Им были разработаны теория вязкости жидкостей, общие методы расчета скоростей химических реакций в потоке и их порядка для стационарных и нестационарных условий, выявлена природа каталитической активности

синтетических и природных алюмосиликатов. В настоящее время руководителями этой школы являются профессор Владимир Арнольдович Винокуров и заслуженный деятель науки РФ, профессор Иван Михайлович Колесников.

Исследования, проводимые в научно-педагогической школе сегодня, охватывают несколько перспективных направлений, среди которых квантово-химические методы расчета механизмов каталитических процессов; методы оптимизации состава, структуры и качества катализаторов в соответствии с теорией катализа полиэдрами; развитие принципиально новых способов формирования катализаторов на основе наноксидов металлов; переработка тяжелых нефтяных остатков с использованием электромагнитного излучения, а также разработка энергосберегающих технологий и альтернативных методов получения топлив.

В результате этих исследований созданы научные основы получения модифицированных нанесенных биметаллических катализаторов Ni-Sn, Ni-Cr, Pd-Cr и Pd-Cr-Si, обладающих высокой активностью и селективностью в процессах получения фенолов, ароматических аминов, гидроочистки олефинов. Предложен процесс низкотемпературного крекинга отработанного смазочного масла по периодической схеме при температурах ниже 400°C и атмосферном давлении без использования катализаторов в присутствии мощного волнового акустического излучения. Разработана нетрадиционная технология децентрализованного получения водорода из органического сырья и воды с помощью микроволнового факела в качестве плазмохимического реактора. Кроме того, создана установка

для исследования процессов получения газовых гидратов из компонентов природного газа, а также получены перспективные результаты в области получения нанокристаллических материалов, биодизельного топлива и т.д.

Подготовку будущих специалистов в области нефтепереработки и нефтехимии сегодня невозможно представить без изучения такой дисциплины, как химия нефти. Научно-педагогическая школа «Химия углеводородов нефти» была основана на кафедре органической химии и химии нефти академиком Сергеем Семеновичем Наметкиным и Александром Васильевичем Топчиевым. В рамках образовательной деятельности этой школы был впервые прочитан курс химии нефти, на базе которого С.С. Наметкин написал и в 1932 г. издал монографию «Химия нефти». В ней он обобщил все основные научные и прикладные результаты в области химии и химической технологии нефти того времени. Среди важнейших научных исследований школы: работы по нитрованию углеводородов, синтезу капролактама из циклогексана, окислению углеводородов различных рядов в паровой фазе; исследования в области синтеза депрессорных и моющих присадок к нефтяным продуктам; фундаментальные исследования реакций алкилирования и полимеризации олефинов в присутствии кислотных катализаторов на основе фторида бора; цикл работ по синтезу модельных алкилбензолов различного строения на основе бензола.

С 1970 г. под руководством Н.С. Наметкина и В.Д. Тюрина велись исследования реакций карбониллов железа и их производных с ненасыщенными углеводородами и сернистыми соединениями нефтепродуктов, по результатам которых были

предложены принципиально новые способы очистки и стабилизации нефтепродуктов.

В процессе развития этой школы значительное внимание уделялось исследованиям состава и свойств нефтей, извлеченных различными методами теплового воздействия на пласт. Профессором В.Д. Рябовым с сотрудниками разработаны быстрые и доступные методы контроля за ходом внутрислоевого горения (ВПП) на основании данных об изменении химического состава образцов нефтей, добытых из скважин на различных расстояниях от предполагаемого фронта горения. Рассмотрены возможные пути переработки нефтей, добытых методом ВПП, а также особенности химического состава этих нефтей.

Научная школа «Химия углеводородов нефти» динамично развивается. В 2008 г. была создана новая лаборатория химии углеводородов нефти под руководством В.Н. Кошелева и Г.Н. Гордадзе, к основным направлениям работы которой относится исследование на молекулярном уровне углеводородов-биомаркеров в нефтях, конденсатах и рассеянном органическом веществе пород.

Подготовка инженеров-механиков по специальности «Машины и аппараты химических производств», а также исследования в области разделения многокомпонентных углеводородных смесей, гидродинамики двухфазных и трехфазных потоков, разработка и совершенствование контактных устройств массообменных аппаратов традиционно проводятся на кафедре оборудования нефтегазопереработки в рамках научно-педагогической школы «Процессы и аппараты нефтегазопереработки», которую основал дважды лауреат

Государственной премии СССР, профессор Александр Ионович Скобло. В настоящее время руководство кафедрой осуществляет профессор В.А. Лукьянов.

При проектировании аппаратов нефтегазопереработки широко используются результаты, полученные в процессе проведения фундаментальных исследований учеными кафедры. К ним необходимо отнести соотношение между флегмовым числом и числом теоретических ступеней контакта процесса ректификации, полученное Ю.К. Молокановым, методику технологического расчета реактора каталитического крекинга прямого типа, разработанную И.А. Вахрушевым, А.И. Владимировым и В.А. Лукьяновым, процесс непрерывного коксования остатков в псевдооживленном слое, соавтором которого является профессор А.И. Скобло.

Все читаемые курсы обеспечены общепризнанными учебными пособиями, к числу которых относится изданный в 2000 г. учебник «Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии» А.И. Скобло, Ю.К. Молоканова, А.И. Владимирова и В.А. Щелкунова. Настольной книгой проектировщиков нефтезаводского оборудования является учебник профессоров Г.Л. Вихмана и С.А. Круглова «Основы конструирования аппаратов и машин нефтеперерабатывающих заводов».

К важнейшим заслугам кафедры следует отнести: разработку технологической схемы и аппаратного оформления малогабаритных установок переработки углеводородного сырья для получения моторных топлив, рекомендаций по совершенствованию аппаратного оформления процессов риформинга и каталитического крекинга; создание контактных

устройств тарельчатого и насадочного типов, которые по рабочим характеристикам значительно превосходят известные аналоги. К перспективным направлениям научной деятельности сотрудников кафедры относятся: создание эффективных сепарационных устройств инерционного и струнного типов для нефтяной и газовой промышленности; изучение волновых технологий интенсификации массообменных процессов; исследование низкотемпературных массообменных процессов переработки углеводородного сырья; моделирование рабочих процессов оборудования нефтегазопереработки. Разработаны программы профессиональной переподготовки специалистов в области производства, транспорта и хранения сжиженного природного газа, оценки технического состояния сосудов и трубопроводов по результатам диагностирования и др.

Значителен вклад в развитие теории сварочных процессов, металловедения, технологии производства сварной нефтегазохимической аппаратуры научно-педагогической школы **«Основы технологии механо-коррозионной прочности, защиты и мониторинга сварных нефтегазовых конструкций и сооружений»**, созданной на кафедре технологии нефтяного аппаратостроения и горячей обработки металлов в 1943 г. корифеем отечественной науки о свариваемости конструкционных сталей профессором Евсеем Марковичем Кузмаком. Научно-исследовательские изыскания, проведенные на кафедре, получили широкое научное и производственное признание. Среди предприятий, которые внедряли разработки, флагманы отрасли — Волгоградский завод нефтяного машиностроения им. Петрова, Челябинский трубосварочный за-

вод, Уральский завод химического машиностроения и др.

Под руководством Е. М. Кузмака заложены научные основы свариваемости термически упрочненных сталей нефтегазового сортамента с термокинетическим анализом реакции сталей на термический цикл сварки, оценкой технологической прочности, хладостойкости и коррозионной стойкости сварных соединений. Установлены закономерности воздействия теплового поля при сварке, подтвержденные различными методами расчета, на структуру металла шва и зоны термического влияния сталей различных структурных классов и ее взаимосвязь с механическими свойствами сварных соединений. Ученые школы, профессора О.И. Стеклов, Л.А. Ефименко и О.Е. Капустин активно изучили проблемы свариваемости высоколегированных сталей и сплавов, с тем чтобы дать научные прогнозы коррозионной стойкости материалов и сварных конструкций в агрессивных средах.

К приоритетным направлениям работы школы относятся создание новых прогрессивных технологических процессов для производства нефтегазохимической аппаратуры и трубопроводного строительства, а также разработка основ мониторинга, обеспечения надежности и защиты нефтегазового оборудования и сооружений на базе физико-химических моделей сопротивляемости конструкций разрушению и компьютерных экспертных систем для оценки состояния и прогноза ресурса сооружений.

По этим научно-производственным направлениям силами сотрудников кафедры, а также в результате плодотворного сотрудничества с учеными и инженерами других научных, проектных и производственных организаций

России и стран СНГ были внедрены многие фундаментальные и прикладные разработки. К их числу относятся: способ электрошлаковой сварки, используемый при изготовлении оборудования для оснащения газовых комплексов Западной Сибири, Оренбурга и Средней Азии; технология и оборудование для сварки газо-нефтехимического оборудования на основе плазменных и лазерных процессов; методы лазерной обработки поверхностей трения, монтажной сварки на весу; аппаратура нефтегазового производства и др.

Проведение технологических процессов без использования средств автоматизации и контроля в настоящее время представляется невозможным. Научные исследования в рамках научно-педагогической школы **«Информатизация и приборостроение в нефтегазовой отрасли»**, основателем которой является лауреат Государственной премии СССР, профессор Александр Михайлович Мелик-Шахназаров, продолжаются и активно развиваются усилиями коллективов кафедры информационно-измерительных систем и кафедры автоматизации технологических процессов под руководством профессоров О.В. Ермолкина и Е.Н. Браго.

За годы кропотливой работы сотрудниками научной школы разработаны принципиально новые технологии и измерительные системы контроля расходных параметров сложных многофазных потоков продукции эксплуатационных скважин — измерительные системы серии «Поток». Также разработаны новые методы повышения точности учета продукции при транспортировке газа. С целью повышения эффективности научных исследований и внедрения их результатов в про-

мышленность основной объем научно-исследовательских работ выполняется в рамках межкафедрального института проблем информатизации и управления в нефтяной и газовой промышленности (ИПИУ-нефтегаз), созданного при РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Работы по внедрению научно-технических разработок возложены на ООО «ГАНГ-Нефтегазавтоматика».

Значителен вклад в совершенствование организации производства и управления на предприятиях нефтегазового комплекса, стратегического менеджмента в отраслях ТЭК, управления финансовыми ресурсами предприятий, проведение экономической оценки запасов углеводородного сырья и оценки эффективности инвестиционных проектов **Научно-педагогической школы в области экономики, планирования и управления в нефтяной и газовой промышленности**. Школа была основана в 50-х годах прошлого столетия известным ученым, экономистом-нефтяником, заслуженным деятелем науки РСФСР, профессором Федором Федоровичем Дунаевым. В настоящее время ее научными руководителями являются профессора А.Ф. Андреев и В.Ф. Дунаев.

Результаты выполненных в школе работ имеют важное фундаментальное и прикладное значение. К наиболее значимым следует отнести разработку теоретических основ формирования оптимальной воспроизводствен-

ной политики в области развития минерально-сырьевого и производственного потенциала нефтяной и газовой промышленности с использованием экономико-математических методов и аппарата имитационного моделирования, а также теоретических основ подготовки и принятия управленческих решений в области промышленного освоения нефтегазовых ресурсов на стадиях поиска, разведки и разработки. Предложены методологические принципы и система управления нефтегазовыми проектами на этапах освоения и использования ресурсов углеводородного сырья, направленные на повышение эффективности добывающих и перерабатывающих производств.

Полученные результаты используются органами управления недропользованием федерального и регионального уровней, нефтяными и газовыми компаниями, научно-исследовательскими и проектными организациями при разработке стратегических планов развития отраслей, регионов и предприятий, а также планов инновационного развития компаний и систем управления процессом реализации инновационных стратегий и т.д. По договорам с нефтегазовыми компаниями ОАО «Газпром», ОАО «Транснефть», ОАО «РИТЭК», ОАО «ТНК—ВР», ООО ИПСК «НГС—Темпобур», ОАО «Промгаз», ООО «Надымгазпром» и др. научной школой проведены исследования, направленные на решение при-

кладных корпоративных задач в области экономики, финансов, планирования и управления.

Важно отметить широкое использование результатов исследований при подготовке новых учебных курсов: корпоративный менеджмент, антикризисное управление, оценка стоимости компаний, а также в процессе организации учебных деловых игр. С 2007 г. реализуется образовательная программа «Развитие инновационных профессиональных компетенций в новой среде — виртуальной среде профессиональной деятельности», главным элементом которой является имитация будущей профессиональной деятельности геологов, буровиков, механиков и специалистов по автоматизации технологических процессов, экономистов и финансистов.

Научные школы РГУ нефти и газа динамично развиваются. Непрерывно происходят передача знаний от старшего поколения ученых начинающим исследователям — аспирантам, магистрантам, студентам, обмен опытом и научными взглядами, без которых невозможно было бы дальнейшее существование школ. Благодаря активной деятельности руководителей и коллектива научно-педагогических школ накоплен значительный опыт проведения исследований и подготовки специалистов для нефтегазовой отрасли, внедрен ряд новых технологий, ставших ключевыми в развитии промышленности.

В.А.Винокуров, А.В.Барков, Л.М.Краснопольская, Е.С.Мортиков

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф.Гаузе РАН,
ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН

Новые методы получения альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья

*Рассмотрены перспективы использования отходов целлюлозосодержащего сырья для получения широкого спектра компонентов моторных топлив (биодизеля, биоэтанола, биобензина). На примере штаммов грибов *Agrocybe aegerita* и *Lentinus edodes* показана возможность биосинтеза липидов, сходных по составу и свойствам с соевым маслом.*

Указанные липиды благодаря высокому содержанию триглицеридов высших жирных кислот могут служить в качестве полупродукта для синтеза биодизельного топлива.

Представлены результаты каталитической переработки биоэтанола из древесного субстрата, полученного после твердофазного культивирования грибов, в смесь алифатических и ароматических углеводов.

Ключевые слова: отходы древесины, целлюлозосодержащее сырье, базидиальные грибы, альтернативные топлива.

Промышленная биотехнология, несмотря на ее несомненную важность, так и не нашла в последние два десятилетия достойного места в отечественной нефтегазовой отрасли. Это касается и производства биотоплив, широко развитого в Европе и Америке, и содействия добычи нефти микробными методами (MEOR), и биологической очистки нефтезагрязненных почв, и других областей. Исключение, пожалуй, составляет производство биополимеров микробного и растительного происхождения на основе ксантана и гуаровой смолы, потребляемых в больших объемах в процессах бурения и гидроразрыва пласта.

Исследования, проводимые на кафедре физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа, направлены на преодоление этого отставания путем использования новых биотехнологических методов.

В РФ производство биотоплив не может рассматриваться в качестве серьезной альтернативы производству топлив нефтяного

происхождения, что связано с рядом причин:

- отсутствием налоговых льгот;
- необходимостью вовлечения в оборот больших площадей пахотных земель под технические масличные и сахаросодержащие культуры;
- несовершенством методов и высокой себестоимостью переработки биосырья;
- возможностью снижения ресурсов пищевого сырья и роста цен на него.

Последняя причина обуславливает необходимость поиска и широкого использования дешевых крупнотоннажных биоотходов промышленного производства, прежде всего отходов целлюлозосодержащего сырья (соломы, древесины и др.). Данные о ресурсах отходов древесины в РФ явно занижены: около 36 млн. м³ в год. По предварительным оценкам, объем неучтенных отходов древесины (включая некондиционную древесину, срубленные деревья, гниющие в лесах) в 3–4 раза превышает эти данные. Таким образом, очевидно, что разработка

новых эффективных технологий переработки отходов древесины обеспечит решение многочисленных проблем производства дешевого биотоплива в нашей стране.

Одно из перспективнейших направлений интенсификации деструкции целлюлозы и лигнина [1] основано на использовании мощных ферментативных возможностей ряда грибов [2, 3], обладающих способностью накапливать в своей структуре большие количества липидов, близких по составу к растительному, в частности к соевому, маслу.

В результате скрининга, проведенного совместно со специалистами НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф.Гаузе РАН, были выделены штаммы грибов *Agrocybe aegerita* и *Lentinus edodes*, сочетающие высокие целлюлозо- и лигнолитические свойства со способностью накапливать в своей структуре большие количества (до 40–50% на сухую массу) липидов.

Типичный жирнокислотный состав липидов грибов *L. edodes*, полученных на жидкой среде,

%, С16 — 16; С18 — 4,5; С18:1* (звездочкой отмечена цифра, характеризующая число двойных связей в кислотном остатке) — 27,6; С18:2* — 41,8; С18:3* — 2,9; другие кислоты — 7,2.

В состав липидов помимо триацилглицеридов (78,8%) входят фосфолипиды (3,5%), стерины (3,7%), моно- и диацилглицериды (6,8%), свободные жирные кислоты (2,5%), воск (2,5%) и другие соединения.

К очевидным преимуществам микотехнологии для производства биотоплив [4] можно отнести следующие:

- высокую урожайность грибных культур, в несколько раз превышающую таковую для масличных культур (с 1 га можно получать до 100 т грибов в год, в то время как рапса — в среднем 3 т в год);

- высокое содержание липидов (40–50% на сухую массу), сопоставимое с их содержанием в рапсе (до 45%) и его растительных аналогов;

- возможность выращивания грибов в промышленных условиях во всех климатических зонах с непрерывным циклом производства.

Урожайность грибных культур можно повысить и в результате сокращения производственного цикла их выращивания. Дело в том, что для накопления достаточного количества липидов можно ограничиться накоплением мицелиальной биомассы без формирования тела грибов, что сокращает время выращивания вдвое. Это может привести к дополнительному (еще в 1,5 раза) увеличению объема производства масла и снизить расходы на осушку биомассы.

Одним из главных недостатков традиционного процесса получения биодизельных топлив из растительных масел являются низкая скорость реакции (время реакции составляет около 6 ч) и необхо-

димость использования растворимых катализаторов (щелочи) на стадии переэтерификации спиртами С₁–С₂. Последнее приводит к серьезным трудностям последующего отделения биодизельного топлива от побочных продуктов (глицерина, соли карбоновых кислот) и воды, используемой для промывки. В связи с этим чрезвычайно большой интерес представляют некаталитические методы переэтерификации, лишенные указанных недостатков.

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина создана пилотная установка (см. рисунок) по переэтерификации масел метанолом и этанолом в сверхкритических условиях: при температуре около 300°C и давлении более 20 МПа. Время реакции при этом сокращается до нескольких минут. Выделение биодизельного топлива осуществляется с использованием растворителя — диоксида углерода также в сверхкритических условиях: при температуре выше 50°C и давлении около 10 МПа. Это позволяет избежать

применения больших количеств воды для отмывки целевого продукта и свести к нулю образование токсичных сточных вод.

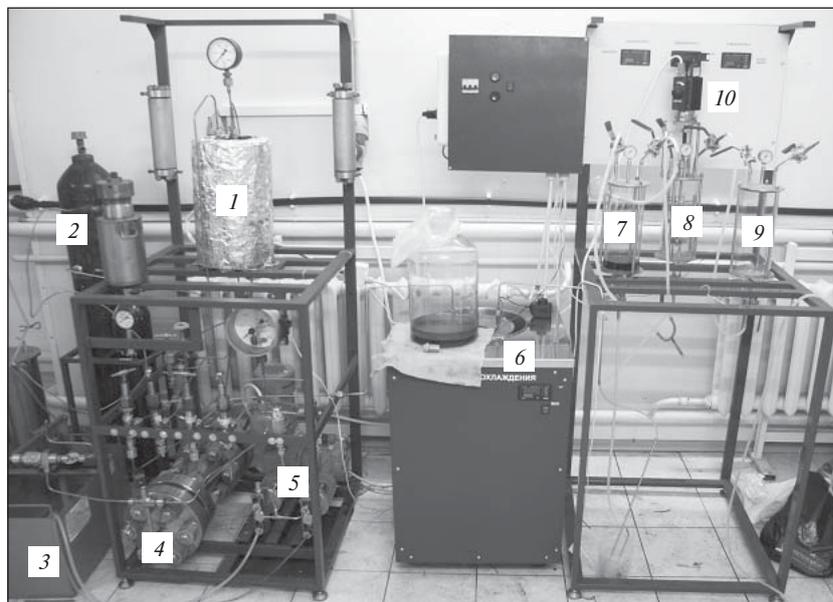
Растительная биомасса, как известно, является прекрасным сырьем и для получения биодизельного топлива — этанола. Основными проблемами промышленного производства дешевого биоэтанола из древесины являются:

- необходимость использования кислотного гидролиза и сложности с утилизацией кислых продуктов;

- трудности гидролитического расщепления лигнина, составляющего значительную часть растительной биомассы (содержание в древесине — 20–30%);

- высокая стоимость ферментов, используемых для замены кислотного гидролиза.

Для решения этих проблем была предпринята попытка совместить процессы накопления липидов грибов в ходе расщепления целлюлозы и лигнина с осаживанием древесины.



Пилотная установка сверхкритической переэтерификации:

1 — реактор; 2 — баллон с диоксидом углерода; 3 — емкость с дистиллированной водой; 4 — газовый цилиндр высокого давления; 5 — водяной насос высокого давления; 6 — охладитель; 7 — мерная емкость для масла; 8 — смеситель; 9 — мерная емкость для этанола; 10 — привод мешалки

Благодаря высокой целлюлозо- и лигнолитической активности грибов древесина подвергается естественному ферментативному гидролизу, а затем намного легче превращается в сахара.

Проблемы повышения производительности традиционных периодических процессов дрожжевого брожения сахаров в биоэтанол могут быть решены путем применения эффективных иммобилизованных (закрепленных на носителе) ферментов [5], способных многократно использоваться в процессе в течение длительного времени (до одного года), и технологий непрерывного выведения продуктов брожения (спиртов) из зоны ферментации. Иммобилизация ферментов проводится с использованием композиций растительного (Альгината натрия) и микробного (Ритизана) биополимеров, обеспечивающих высокую механическую прочность и эластичность гранул, способных непрерывно вести процессы ферментации без регенерации и существенной потери активности.

Получаемый 50–60%-ный водный раствор биоэтанола может проходить стадию ректификации и абсолютирования для проведения переэтерификации либо непосредственно использоваться для каталитической конверсии в углеводороды различного строения.

Биоэтанол можно рассматривать не только в качестве самостоятельного компонента моторных топлив, но и в качестве полупродукта для синтеза углеводородов. Применение биоэтанола в качестве топлива связано со сложностями ввиду его высокой гигроскопичности и фазовой нестабильности, а также высоких требований к системе нефтепродуктообеспечения.

В РГУ нефти и газа совместно с ИОХ РАН разработан каталитический процесс превращения водных растворов этанола в ценные полупродукты для нефтехимического синтеза, такие как пропан-бутан, этилен, жидкие ароматические и парафиновые углеводороды и др. В качестве катализаторов используются высококремнистые цеолиты. Процесс проводится в реакторе проточного типа при температуре 360–400°C, давлении 0,8–2 МПа и объемной скорости подачи сырья 5 ч⁻¹.

Наряду с углеводородами в процессе получается в значительном количестве (примерно 40% на сырье) вода, а теоретический выход углеводородов составляет порядка 60% на спирт. Селективность по бензиновой фракции составляет порядка 80% от общего выхода углеводородов, причем в газовой фазе преобладают углеводороды C₂–C₄. Ниже приведен краткий групповой состав жидких углеводородов, % мас.:

Ароматические	
C ₉	19,2
C ₁₀	3,8
бензол+толуол+	
+ксилолы	
	30,5
Парафиновые	
C ₃ –C ₄	4,4
C ₅ –C ₈	15,1
Нафтеновые C ₅ –C ₈	5,5
Олефиновые C ₆	1,2
Неопределенные	20,0

Следует отметить низкое содержание в продуктах реакции бензола: не более 0,95% мас. Октановое число катализата по исследовательскому методу колеблется в зависимости от условий проведения реакции от 92 до 101.

Таким образом, отходы древесины можно рассматривать в качестве серьезной альтернативы таким традиционным видам возобновляемого растительного сырья, как рапс, кукуруза, пшеница и др., имеющим пищевое назначение. Возможность получения на базе такого доступного моносырья всей гаммы моторных топлив (бензина и дизельного топлива), а также сырья для нефтехимии (пропан-бутана, олефинов, ароматических соединений) позволяет создавать гибкие высокорентабельные производственные процессы, способные чутко реагировать на изменение конъюнктуры рынка.

*The prospects for using cellulose-containing feedstock wastes for manufacturing a broad spectrum of components of motor fuels (biodiesel, bioethanol, biogasoline) are examined. On the example of strains of the fungi *Agrocybe aegerita* and *Lentinus edodes*, the possibility of biosynthesis of lipids similar in composition and properties to soy oil was demonstrated. These lipids can be used as an intermediate product for synthesis of biodiesel fuel due to the high content of higher fatty acid triglycerides. The results of catalytic refining of bioethanol from wood substrate obtained after solid-phase cultivation of fungi in a mixture of aliphatic and aromatic hydrocarbons are presented.*

Key words: wood wastes, cellulose-containing feedstock, basidial fungi, alternative fuels.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вудворд Д. Иммобилизованные клетки и ферменты. — Пер. с англ. / Под ред. И.В. Березина. — М.: Мир, 1988. — 161 с.
2. Краснопольская Л.М., Белицкий И.В. — Гавриш. — 2001. — № 2. — С. 21–25.
3. Ильчибакиева Э.У., Попова О.В., Бардин М.Е. и др. — Иммунопатология, аллергология, инфектология. — 2009. — № 2. — С. 180.
4. Ильчибакиева Э.У., Барков А.В., Марченко М.Ю. и др. — В кн.: Материалы V международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Москва, 16–20 марта 2009 г. — М. — 2009. — Ч. 1. — С. 404–405.
5. Сергеева Я.Э., Галанина Л.А., Андрианова Д.А. и др. — Прикладная биохимия и микробиология. — 2008. — Т. 44. — №5. — С. 576–581.

Лью Янь, Ван Лин

College of Life Science and Technology,
Huazhong University of Science and Technology, China

Совместное производство биодизеля и токоферолов из дистиллята дезодорирования соевого масла

Исследовано совместное производство биодизеля и токоферолов из дистиллята дезодорирования соевого масла (ДДСМ) сочетанием предварительной обработки с экстракцией диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии (СК СО₂). Предварительная обработка ДДСМ включает этерификацию с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы, низкотемпературную перекристаллизацию с целью удаления стерина и переэтерификацию при участии щелочи. Последующая экстракция СК СО₂ обеспечивает получение биодизеля и токоферолов.

Показано, что сочетание предварительной обработки с экстракцией СК СО₂ является перспективной технологией для совместного производства биодизеля и токоферолов из ДДСМ.

Ключевые слова: биодизель, токоферолы, предварительная обработка, экстракция диоксидом углерода в сверхкритических условиях, дистиллят дезодорирования соевого масла.

Дистиллят, получаемый при дезодорировании соевого масла (ДДСМ), является ценным побочным продуктом очистки масла. Его выход составляет 0,2–0,5% от сырья [1]. Он богат триглицеридами, свободными жирными кислотами, природными токоферолами (витамин Е) и стеринами, которые широко используют в производстве биотоплива, в пищевой и фармацевтической промышленности.

ДДСМ всегда использовали в качестве сырья для производства биодизеля. В работах [2, 3] описан способ производства биодизеля из него с использованием в качестве катализатора липазы, при этом максимально достигнутый выход биодизеля равен 95%.

ДДСМ был использован также в качестве сырья для извлечения токоферолов. Но непосредственно извлекать из него токоферолы трудно из-за его сложного химического состава. Предварительно ДДСМ необходимо модифицировать посредством этерификации и последующей переэтерификации со спиртами, при этом большая часть свободных жирных кислот и триглицеридов превращается

в эфиры жирных кислот. Затем необходима низкотемпературная перекристаллизация для удаления стерина вследствие их низкой растворимости в метиловых эфирах жирных кислот (МЭЖК) при температуре ниже 4°С. После такой обработки состав ДДСМ упрощается.

Традиционным способом предварительной обработки служила этерификация в присутствии концентрированной серной кислоты. Данный процесс мог оказывать негативное воздействие на окружающую среду вследствие образования большого количества сточных вод [4–5]. Недавно появилось сообщение [6] о новом методе предварительной обработки с использованием метанола в сверхкритическом состоянии для концентрирования природных токоферолов без каких-либо катализаторов. Однако в данном процессе сложно разделить стерин и токоферолы из-за их близкой летучести и растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода.

Экстракция диоксида углерода в сверхкритическом состоянии (СК СО₂) является перспективной

технологией. Были предприняты попытки выделения токоферолов из природного сырья с помощью данного процесса [7–9]. По сравнению с традиционными процессами разделения самым большим преимуществом экстракции СК СО₂ является легкое отделение растворителя от экстракта: при комнатной температуре, т.е. без разрушения термически неустойчивых соединений. Кроме того, она обеспечивает более низкое сопротивление массообмену.

Нами при извлечении токоферолов из ДДСМ с использованием экстракции СК СО₂ были всесторонне изучены фазовое равновесие и степень разделения предварительно обработанного ДДСМ и токоферолов [1]. Осуществимость данного метода была продемонстрирована отделением МЭЖК от токоферолов. Кроме того, была изучена возможность превращения ДДСМ в метиловые эфиры (биодизель) с использованием катионообменной смолы.

Для предварительной обработки ДДСМ, предшествующей выделению токоферолов экстракцией СК СО₂, использовали наиболее эффективные методы:

Таблица 1

Характеристики	Катионообменная смола		
	D002	002CR	732
Внешняя структура	Макропористый полистирол	Полистирол в виде геля	Полистирол в виде геля
Концентрация поперечных связей, %	32	38	35±1
Размер частиц, мм	0,4–1,10	0,4–1,25	0,315–1,25
Кажущаяся плотность, г/дм ³	1,24–1,30	1,18–1,28	1,24–1,28
Способность к ионному обмену, ммоль/г	≥4,8	5,0	4,5
Площадь поверхности, м ² /г	35–45	30–35	30–35

предварительную этерификацию на катионообменной смоле, низкотемпературную кристаллизацию для удаления стеринов и переэтерификацию в присутствии щелочи.

В процессе исследований использовали ДДСМ с содержанием 24,6% мас. свободных жирных кислот. Вначале ДДСМ был подвергнут высокоскоростному центрифугированию (частота вращения 10 000 мин⁻¹, температура 15°C) с целью удаления осадка, который может препятствовать как предварительной обработке, так и экстракции СК CO₂. Затем ДДСМ был помещен в герметичный сосуд при температуре 4°C под слой азота для предотвращения окисления токоферолов. Его состав, % мас.: триглицериды — 56, свободные жирные кислоты — 24,6, токоферолы — 7,88, стерины — 7,8, углеводороды — 0,6, другие компоненты — 3,12.

В качестве эталонов для газовой хроматографии использовали нерол 97%-ной чистоты и метил-олеат 98%-ной чистоты, в качестве эталонов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) — DL-α-токоферол, β-токоферол, γ-токоферол и δ-токоферол 99%-ной чистоты.

В качестве реагентов использовали метанол (A.R. grade*) 99,5%-ной чистоты, сульфат натрия (A.R. grade) 95%-ной чистоты, бутилированный гидроксианизол

* A.R. — analytical reagent. Степень чистоты реагента соответствует требованиям к реагентам, используемым в аналитической химии.

(пищевой) 95%-ной чистоты, концентрированную серную кислоту (A.R. grade) 98,2%-ной чистоты и диоксид углерода 99,9%-ной чистоты.

В качестве катализаторов использовали катионообменные смолы D002, 002CR и 732. Их основные физические характеристики приведены в табл. 1. Перед использованием смолы

подвергали обработке. Вначале смолу помещали в растворитель, состоящий из смеси 5% соляной кислоты и 95% этанола, на 30 мин, затем промывали абсолютным этанолом до тех пор, пока промывной раствор не станет нейтральным. После этого смолу сушили в течение 2 ч при 70°C.

Предварительную обработку ДДСМ проводили при высоком давлении (до 50 МПа) [10]. При такой обработке свободные жирные кислоты и триглицериды превращаются в МЭЖК (биодизель). Подробная блок-схема такой обработки приведена на рис. 1.

Анализ полученного МЭЖК проводили с использованием газового хроматографа 14-А марки Shimadzu (Япония), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) по методике,

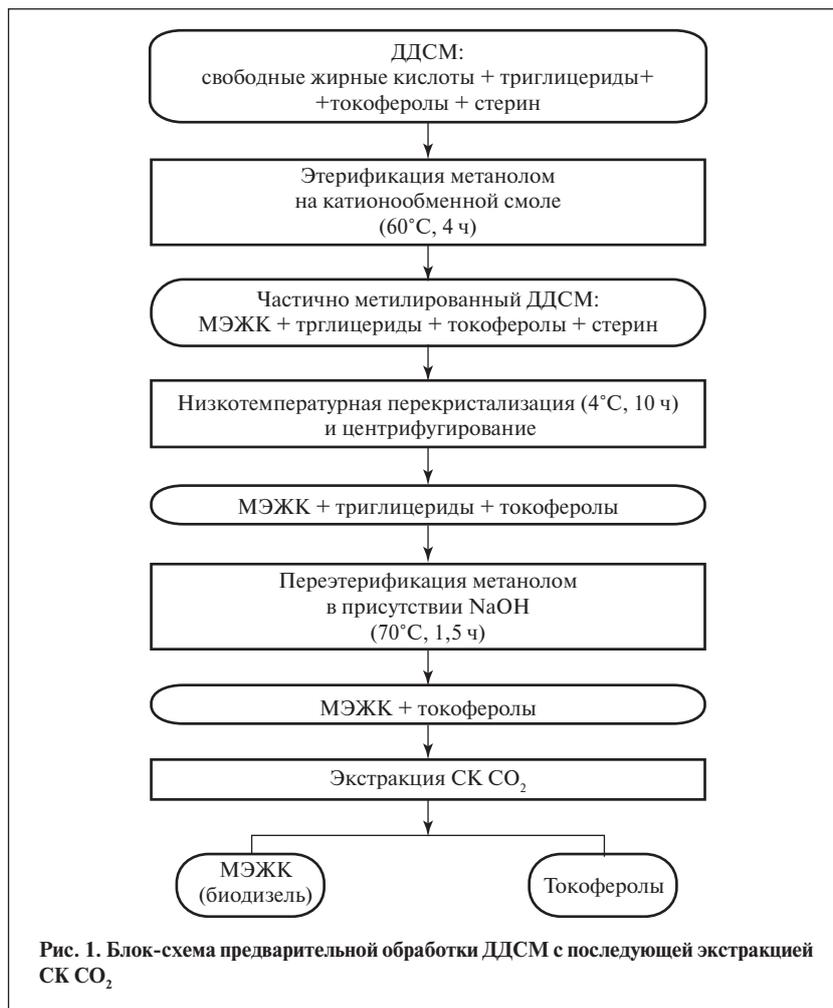


Рис. 1. Блок-схема предварительной обработки ДДСМ с последующей экстракцией СК CO₂

подробно описанной в работе [10]. Используемая колонка представляла собой кварцевую капиллярную колонку PEG-20M (30 мм×0,53 мм×0,18 мм) фирмы «J&W Scientific» (США). Температура ввода была установлена равной 240°C, температура ПИД — 250°C, температура печи была запрограммирована с повышением от 200°C (20 мин) до 230°C за 15 мин со скоростью 5 град/мин. В качестве подвижной фазы использовали воздух (0,05 МПа), газ, используемый в ПИД, — водород (0,065 МПа). Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью потока 1 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 1 мл со степенью разбавления 1:50. Нерол и метилолеат использовали соответственно как внутренний стандарт и эталон.

Содержание (%) МЭЖК вычисляли по методу внутреннего стандарта по формуле

$$C_{\text{МЭЖК}} = \frac{S_{\text{МЭЖК}} C_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}} C_{\text{эт}}} 100, \quad (1)$$

где $C_{\text{МЭЖК}}$ — содержание МЭЖК; $S_{\text{МЭЖК}}$, $C_{\text{ст}}$ — площадь пика соответственно МЭЖК и внутреннего стандарта; $C_{\text{ст}}$, $C_{\text{эт}}$ — содержание соответственно внутреннего стандарта и эталона.

Анализ образцов токоферолов проводили методом ВЭЖХ, подробно описанным в работе [10]. При этом использовали колонку HYPERSIL SI 5 мм (200×4,6 мм) фирмы «НІТАСНІ» (Япония), оснащенную ультрафиолетовым детектором переменной длины волны. Длина волны в процессе определения составляла 295 нм. В качестве подвижной фазы использовали смесь *n*-гексана и изопропанола в соотношении 99:1 (об.). Скорость потока составляла 1 мл/мин, температура в колонке — 25°C. Объем вводимого образца был равен 5 мл. В качестве внешнего стандарта использовали DL- α -токоферол. Полное время прохода было в пределах 12 мин.

Общее содержание токоферолов определяли по содержанию стандарта DL- α -токоферола методом внешнего стандарта.

Вязкость ДДСМ после предварительной обработки определяли на вискозиметре AR1000 («TA Instruments Co. Ltd», Англия) с использованием программного обеспечения Rheology Advantage Data Analysis Version V1074 («TA Instruments Co. Ltd», Англия). Условия проведения анализа: скорость сдвига — 30 рад/с; толщина пластины 60 мм, интервал изменения температуры — от 40 до 80°C, скорость изменения температуры — 5 град/мин.

Хромато-масс-спектрометрический анализ токоферолов проводили на приборе FINNIGAN TRACE GC-MS (США) с использованием капиллярной колонки OV1701 (30×0,25×0,25 мм) с запрограммированным повышением температуры: выдержка при начальной температуре 240°C в течение 1 мин, затем повышение со скоростью 10 град/мин до 265°C. Линейная скорость подачи гелия была установлена равной 0,8 мл/мин. Энергия электронов — 70 эВ, скорость сканирования — 33–550 а.е.м. Каждый пик на хроматограмме был оценен с использованием программного обеспечения FINNIGAN Xcalibur version 1.1. Полученные масс-спектры сравнивали со спектрами базы данных NIST*. Учитывали только спектры, которые имели самую высокую вероятность сходства со спектрами из базы данных.

Предварительная обработка ДДСМ. ДДСМ содержал в значительном количестве (24,6% мас.) свободные жирные кислоты, которые невозможно непосредственно превратить в биодизель с использованием щелочи в роли катализатора ввиду образования

* National Institute of Standard of Technology — Национальный институт по стандартам и технологиям (США).

солей жирных кислот (мыл). Другими основными компонентами были триглицериды. По указанным выше причинам ДДСМ необходимо предварительно подвергнуть обработке с получением этерифицированного метанолом ДДСМ, растворимость которого в сверхкритическом CO₂ выше.

Предварительная обработка включала этерификацию на катионообменной смоле для превращения свободных жирных кислот и частично триглицеридов в метиловые эфиры. Затем следовала низкотемпературная перекристаллизация для удаления стеринов и переэтерификация на щелочном катализаторе для превращения триглицеридов в метиловые эфиры.

При проведении предварительной этерификации были протестированы катионообменные смолы D002, 002CR и 732 с целью подбора подходящего катализатора для совместного производства биодизеля и токоферолов. Как показали результаты, катионообменная смола D002 более активна, чем две другие. При ее использовании выход биодизеля достигает 96,4%, при использовании же смол 002CR и 732 — соответственно 41,5 и 70,8%.

Большое преимущество катионообменной смолы D002 по сравнению с концентрированной серной кислотой, используемой в качестве катализатора при традиционной технологии этерификации, состоит в том, что при ее использовании не требуется промывка для очистки получаемого биодизеля. Кроме того, катионообменную смолу можно использовать многократно и таким образом значительно снизить себестоимость биодизеля.

Из табл. 2 следует, что содержание токоферолов в продукте этерификации относительно их первоначального содержания при катализе катионообменной смолой составляет 96,1%, а при

Таблица 2

Показатели	Продукт предварительной этерификации на катализаторе	
	H ₂ SO ₄	D002
Содержание токоферолов, % от первоначального	90	96,1
Выход биодизеля, %	96	97
Кислотное число, мг КОН/г масла	2,1	1,9
Содержание, %		
триглицеридов	11,7	13,4
стеаринов	5,91	5,87

катализе концентрированной серной кислотой — 90%. Однако кислотное число (1,9 мг КОН/г масла) и содержание триглицеридов (13,4% мас.) все же не соответствуют стандарту EN 14214. Содержание стеаринов также остается высоким (5,87%). Высокое содержание триглицеридов и стеаринов может стать причиной повышенной вязкости продукта предварительной этерификации, что также затруднит разделение стеаринов и токоферолов из-за их близкой растворимости при экстракции СКСО₂.

Исходя из изложенного предварительную этерификацию необходимо дополнить низкотемпературной кристаллизацией для удаления стеаринов, обладающих низкой растворимостью в МЭЖК, и последующей переэтерификацией с целью превращения триглицеридов в метиловые эфиры и уменьшения кислотного числа.

После предварительной этерификации ДДСМ выдерживали при 4°С в течение 10 ч. Затем смесь центрифугировали и фильтровали для отделения стеаринов. После этого проводили катализируемую щелочью переэтерификацию метанолом с целью превращения триглицеридов в метиловые эфиры.

Исследования реакции переэтерификации в щелочной среде отходов переработки масла проводились ранее достаточно интенсивно [11, 12]. Были найдены оптимальные условия ее проведения: количество ка-

тализатора (КОН) — 0,8% мас., отношение масло:метанол — 1:4 (мол.), длительность — 2 ч, температура — 65°С.

Однако в нашем исследовании условия реакции были несколько другими: количество катализатора — 2% мас. (на масло), отношение масло:метанол 1:4 (мол.), длительность — 1,5 ч, температура — 70°С, количество добавляемого бутилированного гидроксианизола — 0,1% мас. (на масло). Бутилированный гидроксианизол добавляли для предотвращения окисления токоферолов. В данных условиях конверсия триглицеридов в метиловые эфиры составила 99%, содержание токоферолов в продукте переэтерификации — 97,9% относительно первоначального. После предварительной этерификации, низкотемпературной переэтерификации и

и переэтерификации вязкость ДДСМ значительно снизилась (рис. 2), что облегчило экстракцию СК СО₂.

Получение биодизеля и токоферолов экстракцией СК СО₂. С помощью предварительной обработки нам удалось получить обогащенный токоферолами (8,36%) ДДСМ с содержанием МЭЖК более 90,72%. При предварительном исследовании было обнаружено, что растворимость МЭЖК и токоферолов в СК СО₂ различна, причем у МЭЖК она намного выше, чем у токоферолов. При определенном давлении повышение температуры приводит к увеличению растворимости МЭЖК по отношению к растворимости токоферолов в СК СО₂ [1].

Таким образом, были найдены подходящие условия экстракции при низком давлении и высокой температуре для получения рафината с высоким содержанием токоферолов и экстракта — биодизеля. Установлено, что содержание токоферолов в рафинате (55%) почти в 7 раз превышает их содержание в сырье (7,88%) при проведении экстракции в следующих условиях: давление — 14 МПа, температура — 40°С, объемная скорость подачи СО₂ — 12 л/ч.

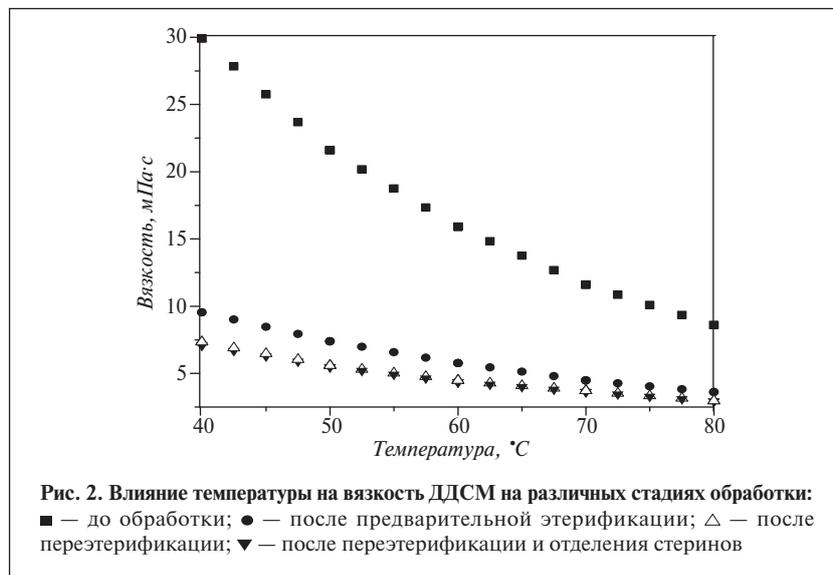
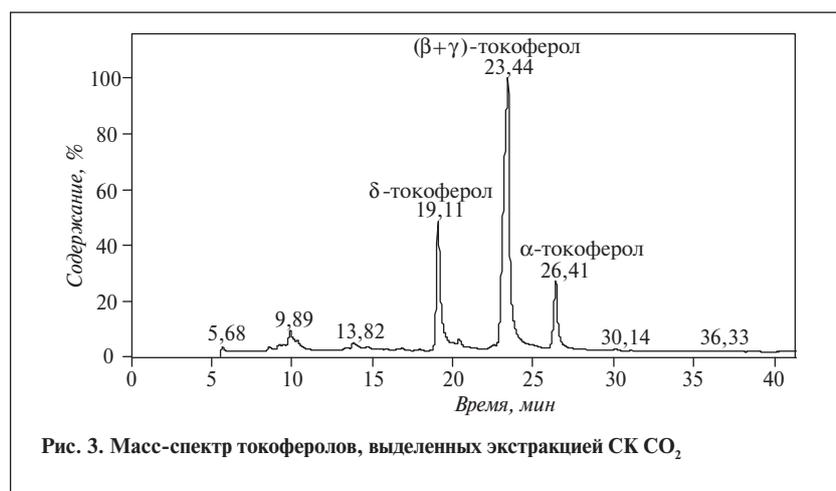


Рис. 2. Влияние температуры на вязкость ДДСМ на различных стадиях обработки: ■ — до обработки; ● — после предварительной этерификации; △ — после переэтерификации; ▼ — после переэтерификации и отделения стеаринов



Состав токоферолов в рафинате был проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии (рис.3). Кроме токоферолов в рафинате содержатся сквален, 2,4-триметил-3-(3,8,12,16-тетраметил-гептадека-3,7,11,15-тетраенил)-циклогексанол и кампестерин стигмастан-3,5-диен.

Таким образом, с целью снижения стоимости биодизеля для

его производства эффективно использовать вместо очищенного масла дистиллят дезодорирования масла. Предложенная технология обеспечивает удаление из дистиллята свободных жирных кислот с помощью этерификации на катионообменной смоле и получение МЭЖК посредством переэтерификации в щелочной среде. Сочетание предварительной обработки

ДДСМ с экстракцией СК CO₂ дает возможность организовать совместное производство биодизеля и токоферолов. Результаты показывают, что конверсия свободных жирных кислот и триглицеридов ДДСМ в метиловые эфиры (биодизель) составляет более 96%, содержание токоферолов относительно исходного — более 94% после предварительной обработки. Экстракция СК CO₂ подготовленного ДДСМ обеспечивает получение одновременно биодизеля и токоферолов. Наиболее благоприятные условия получения рафината и экстракта высокой чистоты: давление — 14 МПа, температура — 40°C, объемная скорость подачи CO₂ — 12 л/ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Университета науки и технологии Хуашонга (0124170030) и Фонда естественного провинции Хьюбей (2008CDB359).

Combined production of biodiesel and tocopherols from deodorized soy oil distillate (DSOD) by combining preliminary refining with extraction with supercritical carbon dioxide (SC CO₂) was investigated. Preliminary refining of DSOD includes esterification using a cation-exchange resin as catalyst, low-temperature recrystallization to remove sterols, and re-esterification with a base.

Subsequent extraction with SC CO₂ yields biodiesel and tocopherols. It was shown that combining preliminary refining with extraction with SC CO₂ is promising technology for combined production of biodiesel and tocopherols from DSOD.

Key words: *biodiesel, tocopherols, preliminary refining, extraction with supercritical carbon dioxide, deodorized soy oil distillate.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Fang T., Ding X. L. — Journal of Food Lipids. — 2006. — V. 13. — P. 390—401.
2. Du W., Wang L., Liu D. H. — Green Chemistry. — 2007. — V. 9. — P.173—176.
3. Wang L., Du W., Liu D. H. et al. — Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic. — 2006. — V. 43. — P. 29—32.
4. Nagesha G. K., Manohar B., Udaya Sankar K. — European Food Research and Technology. — 2003. — V. 217. — P. 427—433.
5. Zhou Q. C., Sheng G. H., Jiang H. et al. — Ibid. — 2004. — V. 219. — P. 398—402.
6. Fang T., Wahyudiono, Al-Duri B., Shimoyama Y. et al. — Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2007. — V. 46. — P. 5325—5332.
7. Temelli F. — Journal of Supercritical Fluids. — 2009. — V. 47. — P. 583—590.
8. Guclu-Ustundag O., Temelli F. — Journal of the American Oil Chemists Society. — 2007. — V. 84. — P. 953—961.
9. Vagi E., Simandi B., Vasarhelyine K. P. et al. — Journal of Supercritical Fluids. — 2007. — V. 40. — P. 218—226.
10. Liu Y., Ding X. L., Zhu D. H. — International Journal of Food Engineering. — 2005. — N. 1. — Article 9.
11. Yuan X., Liu J., Zeng G. et al. — Renewable Energy. — 2008. — V. 33. — P. 1678—1684.
12. Meng X. M., Chen G. Y., Wang Y. H. — Fuel Processing Technology. — 2008. — V. 89. — P. 851—857.

О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, Ф.Ш. Шакиров, Г.В. Романов
ОАО «НИИнефтепромхим» (г. Казань),
ТатНИПИнефть (г. Бугульма),
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН

Применение ингибитора коррозии СНПХ-6438 для защиты оборудования установки получения дизельного топлива

Проведены опытно-промышленные испытания ингибитора коррозии СНПХ-6438 для защиты оборудования и коммуникаций установки получения компонентов дизельного топлива (УПКДТ) Карабашской УКПН НГДУ «Иркеннефть» ОАО «Татнефть».
По результатам испытаний ингибитор рекомендован для защиты от коррозии оборудования конденсационно-холодильного узла этой установки при расходе 250 г/м³. Защитный эффект составляет 88%. Режим работы установки при использовании ингибитора не нарушается.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, ректификация, производство дизельного топлива.

Повышение рентабельности предприятий нефтегазовой, нефтехимической и химической отраслей промышленности с непрерывным производственным циклом во многом связано со снижением издержек на эксплуатацию технологического оборудования. Одним из факторов повреждения и внезапного выхода из строя оборудования на таких предприятиях являются коррозионные разрушения. Применение ингибиторов относится к наиболее эффективным и экономически целесообразным методам борьбы с коррозией, в том числе и оборудования установок подготовки и переработки нефти [1–4].

Карабашская установка комплексной подготовки нефти (КУКПК) НГДУ «Иркеннефть» ОАО «Татнефть» предназначена для проведения полного комплекса подготовки и частичной переработки девонской сырой нефти с целью получения товарной стабильной нефти, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), прямогонного бензинового дистиллята и компонента дизельного топлива.

Технология подготовки и переработки нефти на установке включает следующие процессы:

- обезвоживание и обессоливание нагретой нефти путем промывки пресной водой, отстаивание, воздействие химическими реагентами в электрическом поле высокого напряжения с получением товарной нефти;

- нагревание и разделение на фракции товарной нефти в ректификационной колонне с получением широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и стабильной товарной нефти;

- нагревание и разделение на фракции стабильной нефти в ректификационной колонне с получением прямогонного бензинового дистиллята, компонента дизельного топлива и легкого мазута.

В технологической схеме установки для защиты от коррозии оборудования конденсационно-холодильного узла при получении бензинового дистиллята предусмотрено использование ингибиторов коррозии.

Существует ряд методов оценки интенсивности и характера коррозионных повреж-

дений. На практике наибольшее распространение получил гравиметрический метод [3]. ОАО «НИИнефтепромхим» и ТатНИПИнефть совместно провели лабораторные и стендовые испытания ингибиторов коррозии марки СНПХ в коррозионной среде КУКПН. Длительность испытаний каждого ингибитора составляла 6 ч.

Ниже приведены физико-химические характеристики коррозионной среды — бензинового дистиллята с КУКПН (по данным химической лаборатории ЦНИПР КУКПН):

Фракционный состав, °С	
н.к.	36
10%	62
20%	74
30%	84
40%	93
50%	101
60%	109
70%	116
80%	126
90%	141
95,2% (к.к.)	165
Плотность при 20°С,	
кг/м ³	703
рН	4,7

Содержание фактических смол, мг/т.....10
серы, % мас.0,06
в том числе меркаптановой0,03
Давление насыщенных паров, кПа75

Лабораторные испытания проводили по ОСТ 39-099-79 при температуре 45°C. Температурный режим регулировали термостатом. Исходя из результатов лабораторных испытаний (табл. 1) для стендовых испытаний были взяты ингибиторы коррозии СНПХ-6438 и СНПХ-6301 КЗ.

По результатам стендовых испытаний (табл. 2) для проведения опытно-промышленных испытаний на установке получения компонента дизельного топлива (УПКДТ) КУКПН НГДУ «Иркеннефть» был рекомендован ингибитор коррозии СНПХ-6438.

Таблица 1

Ингибитор коррозии	Расход, мг/л	Защитный эффект, %
«Волга»	300	40
СНХП-6035 Б	250	33
СНХП-6035 БТ	250	57
СНХП-6021	250	86
СНХП-6030 Б	250	72
	300	78
	350	88
	350	90
СНХП-6031 КЗ	250	85
	300	85
	350	83
	350	80
СНХП-6302 Б	250	69
	300	74
	350	87
	350	85
СНХП-6418	250	52
СНХП-6438	250	77
	250	84
	300	84
	350	89
	350	90
Амфикор	250	62
	300	78
	350	79
СНХП-1003	350	55

Таблица 2

Ингибитор коррозии	Расход, г/м ³	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)		Защитный эффект, %
		без ингибитора	с ингибитором	
СНПХ-6438	250	1,0166	0,2016	80
	300	1,0166	0,1732	83
СНПХ-6301 КЗ	250	1,0166	0,3350	67
	300	1,0166	0,3040	70

Ранее нами уже сообщалось [5-7] об эффективном применении данного ингибитора на объектах нефтяной промышленности. Ингибитор коррозии СНПХ-6438 разработан на основе гетерилониевых солей, полученных взаимодействием монозамещенных карбоновых кислот с гидроксипроизводными ароматических углеводородов — алкилфенолов с последующей кватернизацией гетероциклических аминов.

В процессе опытно-промышленных испытаний была проведена оценка коррозионной агрессивности среды на УПКДТ. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом по ОСТ 39-099-79. Результаты оценки показали, что среда на линии АВГ-2,3 до бензосепаратора С-1 сильноагрессивная. Скорость коррозии в этой среде без ингибитора коррозии за время экспозиции 1, 2 и 3 сут. составила соответственно 1,9865, 1,8642 и 1,7746 г/(м²·ч).

Для защиты от коррозии оборудования конденсационно-холодильного узла в верхней части корпуса и тарелок ректификационной колонны (сталь

09Г2С) в шлемовую трубу с помощью блок-дозатора подавали ингибитор коррозии СНПХ-6438. До испытания этого ингибитора на УПКДТ для защиты оборудования от коррозии применяли ингибитор «Тинкор-1» с расходом 300 г/м³. Защитный эффект составлял 80%.

В соответствии с временным технологическим регламентом проведения опытно-промышленных испытаний ингибитор коррозии СНПХ-6438 подавали на УПКДТ следующим образом: 30 дней с расходом 300 г/м³, 30 дней с расходом 250 г/м³ и 30 дней с расходом 200 г/м³. Эффективность ингибиторной защиты определяли гравиметрическим методом по образцам-свидетелям. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно, ингибитор коррозии СНПХ-6438 при расходе 300 и 250 г/м³ проявляет достаточно высокие защитные свойства. Защитный эффект в среднем составляет соответственно 82 и 88%. При расходе 200 г/м³ он составляет порядка 75%.

Таким образом, опытно-промышленные испытания по-

Таблица 3

Период испытания на УПКДТ (после блока дозатора)	Расход СНПХ-6438, г/м ³	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Защитный эффект, %
20.08-23.08	300	0,2534	86
23.08-26.08	300	0,3675	79
26.08-29.08	300	0,3156	82
30.08-02.09	250	0,0729	96
18.09-21.09	250	0,3284	81
23.09-26.09	200	1,3420	74
27.09-30.09	200	0,4129	77
30.09-3.10	200	0,5016	72

казали, что ингибитор коррозии СНПХ-6438 при расходе 250 г/м³ обеспечивает высокоэффективную защиту от коррозии оборудования конденсационно-холодильного узла УПКДТ. Режим работы установки при использовании этого ингибитора остается стабильным.

Pilot industrial tests of SNPKh-6438 corrosion inhibitor for protecting equipment and lines were performed in a plant that produces the components of diesel fuel (DFCPP) at Tatneft' Co. Karabash Irkenneft' Oil and Gas Production Co. UKPN. According to the test results, the inhibitor is recommended for corrosion protection for the condensation-cooling unit of this plant at a flow rate of 250 g/m³. The protective effect is 88%. The operating conditions of the unit are not disturbed when the inhibitor is used.

Key words: *corrosion inhibitor, distillation, production of diesel fuel.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Медведева М.Л.* Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа: Учебное пособие для вузов нефтегазового профиля. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. — 312 с.
2. *Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В.* Защита от коррозии оборудования НПЗ. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. — 248 с.
3. *Маркин А.Н., Низамов Р.Э.* СО₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. — М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. — 188 с.
4. *Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М.* Коррозия и защита от коррозии. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 376 с.
5. *Узрюмов О.В., Васюков С.И., Варнаевская О.А. и др.* — Нефтепромысловое дело. — 2002. — № 5. — С. 36–38.
6. *Узрюмов О.В., Варнаевская О.А., Хлебников В.Н. и др.* — Нефтяное хозяйство. — 2004. — № 6. — С. 120–121.
7. *Узрюмов О.В., Варнаевская О.А., Хлебников В.Н. и др.* — Защита металлов. — 2005. — т. 41. — № 1. — С. 69–74.

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

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

2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.

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.

В.Г. Спиркин, Бать Тхи Ми Хьен, В.А. Карпов

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Институт проблем экологии и эволюции
им. А.Н. Северцова РАН

Консервационные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами для защиты техники от коррозии в тропических условиях

Исследована возможность получения консервационного состава с высокими эксплуатационными свойствами для защиты металлоизделий от коррозии при межоперационном хранении в условиях влажного тропического климата Вьетнама.

Показано, что консервационные покрытия, содержащие мазут, растительные масла (пальмовое, соевое, кунжутное, каучуковое) и ингибитор коррозии Нефтехимеко-2, обладают более высокими защитными, водовытесняющими свойствами и биостойкостью по сравнению с известным продуктом ЗВВС-3.

Ключевые слова: коррозия, консервационные материалы, ингибитор, растительное масло, водовытеснение, биостойкость, синергические композиции, мазут.

Защита металлов от коррозии — одна из важнейших технических и экономических проблем. Разрушение металла в результате коррозии сопровождается его потерей и ухудшением эксплуатационных свойств оборудования, трубопроводов, машин, механизмов и других металлических изделий. В 1999–2001 гг. ущерб от коррозии в Европе оценивали в 4,2% валового национального продукта, в США — в 6%. Наибольший (70–80%) ущерб приходится на атмосферную коррозию, поскольку большая часть технических систем эксплуатируется в атмосферных условиях [1].

Наибольшие потери от коррозии несут страны с влажным тропическим климатом. В Юго-Восточной Азии коррозионные потери металлоизделий в 5 раз больше, чем в районах с более сухим климатом [2]. Климат расположенного в этом регионе Вьетнама характеризуется высокими среднегодовыми влажностью, температурой воздуха и количеством осадков (табл. 1). Поэтому для Вьетнама проблема

разработки новых эффективных средств и методов защиты сложных изделий техники от атмосферной и биологической коррозии при консервации и хранении в условиях тропического климата чрезвычайно актуальна.

Как известно, скорость атмосферной коррозии металлической поверхности возрастает, если она смочена водой. В условиях Вьетнама продолжительность существования на металлической поверхности тонких пленок воды достигает 8–9 мес. [3]. Такие пленки образуются в условиях высокой влажности, при выпадении дождей или росы. В связи с этим перед консервацией поверхности металлоизделия необходимо тщательно осушить.

Осушка — трудоемкий процесс, требующий больших энер-

гозатрат. Ее осуществление во Вьетнаме затруднено из-за дефицита в стране электроэнергии. Поэтому целью настоящей работы было исследование нового консервационного состава с высокими водовытесняющими свойствами, предназначенного для использования в условиях тропического климата. Подобные составы выпускают в США, России и странах Европы на основе нефтяных компонентов, например WD-40 (фирма «Rocket», США), AV-8 (фирма «Dinitrol», Швеция), УНИСМА, ЗВВС (Россия).

Нами исследована возможность получения консервационного состава на базе вьетнамского сырья: нефтяного остатка (мазута) и растительных масел (пальмового, кунжутного, соевого, каучу-

Таблица 1

Показатели	Район Вьетнама		
	Ханой	Ньячанг	Хошимин
Среднегодовая температура, °С	24,5	27	29
Среднегодовая относительная влажность воздуха, %	78	78	78
Среднегодовое количество осадков, мм/год	1853	1690	1979

Таблица 2

Показатель	Масло			
	пальмовое	кунжутное	соевое	каучуковое
Содержание масла в плодах, % на сухое вещество	51–67	35–55	13–26	10–14
Жирнокислотный состав, % мас.				
миристиновая	2	–	–	–
пальмитиновая	40–42	–	6,5–12	16–24
стеариновая	4–6	4–8	2–5	16–24
олеиновая	38–41	35–50	21–34	17–30
линолевая	8–12	38–49	49–60	30–39
линоленовая	–	–	2–9	21–24
Плотность при 20°С, кг/м ³	923	922	928	925
Показатель преломления n_D^{40} при 40°С	1,4545	1,4708	1,4678	1,4660
Число омыления, мг КОН/г	196–210	187–197	188–195	190–195
Иодное число, г I ₂ /100 г	51–57	103–117	124–133	132–141
Кислотное число, мг КОН/г	8–10	10–11	0,6–15	4–40
Температура плавления, °С	27–30	–7	–7... –8	–

ных составов обусловлен следующими факторами.

- Растительные масла по химическому составу представляют собой сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых (жирных) кислот. По механизму защитного действия растительные масла и жирные кислоты относятся к ингибиторам экранирующего типа [5]. Такие ингибиторы не образуют прочных хемосорбционных пленок, а адсорбируются на металлической поверхности. Химический состав и свойства растительных масел приведены в табл. 2.

- Некоторые растительные масла обладают способностью улучшать водовытесняющие свой-

кового). В качестве растворителя использовали дизельное топливо. Защитные свойства определяли в соответствии с ГОСТ 9.054–75 в камере соляного тумана (СТ) и камере Г-4 с автоматическим регулированием относительной влажности на уровне 98–99% и температуры воздуха на уровне 40°С, оценивая степень коррозионного поражения по состоянию пластин из стали 10.

Поверхностные свойства компонентов защитного состава значительно влияют на их водовытесняющую и пропитывающую способность. При определении водовытесняющей способности фиксировали диаметры: d_1 обезвоженного пятна (максимальный); d_2 обезвоженного пятна спустя 5 мин после нанесения продукта; d_3 пятна, не смачиваемого водой после удаления продукта смыванием струей воды — «эффект последствия». Пропитывающую способность определяли по глубине пропитывания исследуемым продуктом слоя порошка оксида железа за определенное время [4].

Выбор растительного масла как компонента консервацион-

Таблица 3

Композиция ДТ с маслом	Водовытеснение, мм			Глубина пропитки слоя Fe ₂ O ₃ , мм	Время (сут.) до появления коррозии в камере		Площадь коррозионного поражения поверхности металла, %
	d_1	d_2	d_3		Г-4	СТ	
Пальмовым	95	>150	>150	14	5	–	–
Кунжутным	>150	>150	>150	20	55	1	80
Соевым	85	105	>150	17	53	1	80
Каучуковым	83	100	>150	15	2	–	–

Таблица 4

Показатели	Мазут из нефти месторождения	
	Белый Тигр	Большая Медведица
Выход, % мас. на нефть	51,87	41,87
Плотность при 20°С, кг/м ³	900,4	915,5
Вязкость, мм ² /с		
при 80°С	2,23	2,4
при 100°С	1,79	1,81
Температура застывания, °С	60	49,5
Содержание, % мас.		
парафинов	51,6	52
смола	3,6	4,6
Коксуемость, % мас.	1,31	2,35
Зольность, % мас.	0,027	0,046
Элементный состав, % мас.		
С	85,06	86,16
Н	13,8	12,6
N	0,086	0,09
S	0,05	0,11
O	1,00	1,04

Таблица 5

Композиция ДТ с мазутом	Водовытеснение, мм			Глубина пропитки слоя Fe ₂ O ₃ , мм	Время (сут.) до появления коррозии на поверхности металла в камере	
	d ₁	d ₂	d ₃		Г-4	СТ
Без растительного масла	53	50	48	14	8	—
С растительным маслом						
пальмовым	40	45	55	14	30	2
кунжутным	55	63	63	11	35	2
соевым	60	70	64	10	18	2
каучуковым	>150	>150	>150	11	>31	2

Таблица 6

Ингибитор	Водовытеснение, мм			Глубина пропитки слоя Fe ₂ O ₃ , мм	Время (сут.) до появления коррозии на поверхности металла в камере	
	d ₁	d ₂	d ₃		Г-4	СТ
СКМ+АФ	88	>150	>150	21	24	2
Нефтехимеко -1	60	65	105	22	23	2
Нефтехимеко -2	100	>150	>150	14	10	1

ства консервационных смазочных материалов [6, 7].

- Высокая биоразлагаемость растительных масел способствует улучшению экологических свойств консервационных составов.

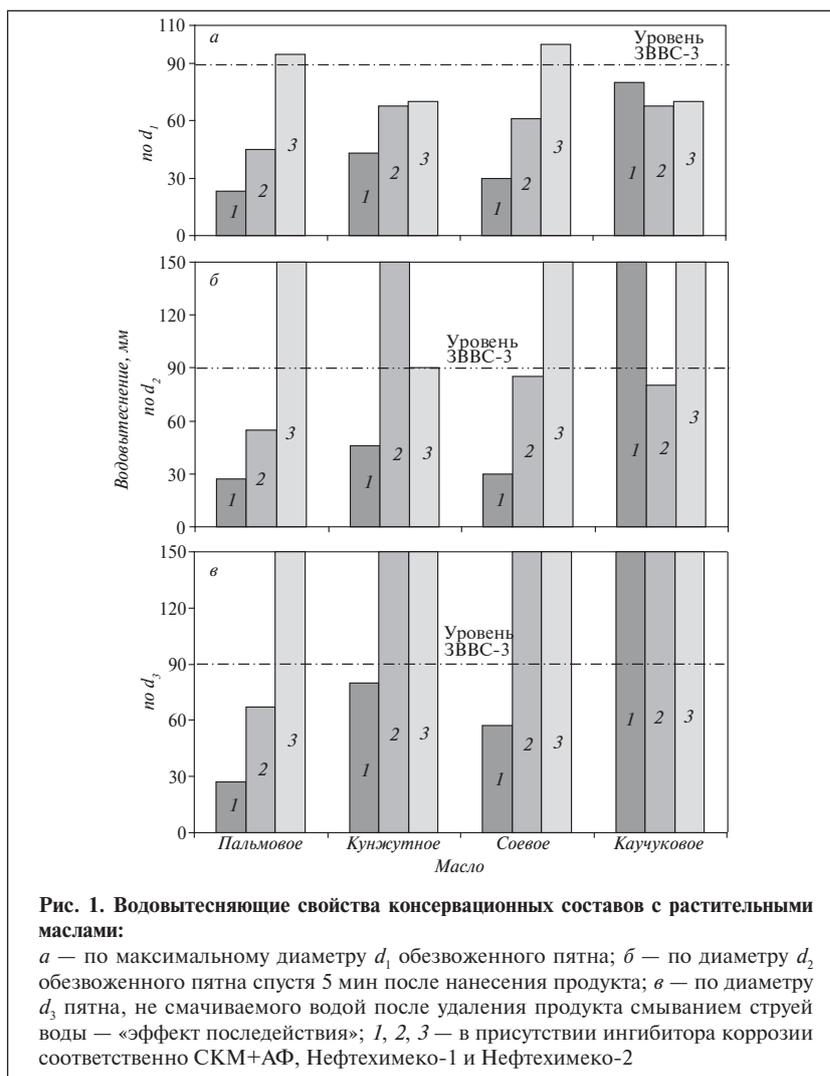
- Растительные масла являются доступным сырьем, поскольку почти во всех районах Вьетнама произрастает большое количество различных масличных культур.

Результаты исследования защитных и поверхностных свойств композиций растительных масел с дизельным топливом приведены в табл. 3. Как видно, все композиции обладают высокими водовытесняющими и пропитывающими свойствами, что свидетельствует о перспективности использования растительных масел в качестве экранирующих ингибиторов в разрабатываемых консервационных составах.

При влажности 98% и температуре 40°C композиции ДТ с кунжутным и соевым маслами обладают хорошими защитными свойствами, по-видимому, вследствие образования прочных адсорбционных пленок на поверхности металла, а композиции ДТ с пальмовым и каучуковым

маслами — неудовлетворительными. Низкие защитные свойства композиции с пальмовым маслом объясняются частичным выделением его через некоторое время из раствора в дизельном топливе. Быстрое разрушение в среде электролитов (в камере соляного тумана) всех исследуемых композиций связано с тем, что они не образовывали прочных хемосорбированных соединений на поверхности металлов.

Для оценки возможности использования остатков вьетнамских нефтей были исследованы физико-химические свойства двух образцов мазутов. Результаты приведены в табл. 4. К особенностям исследуемых мазутов следует отнести низкое содержание серы,



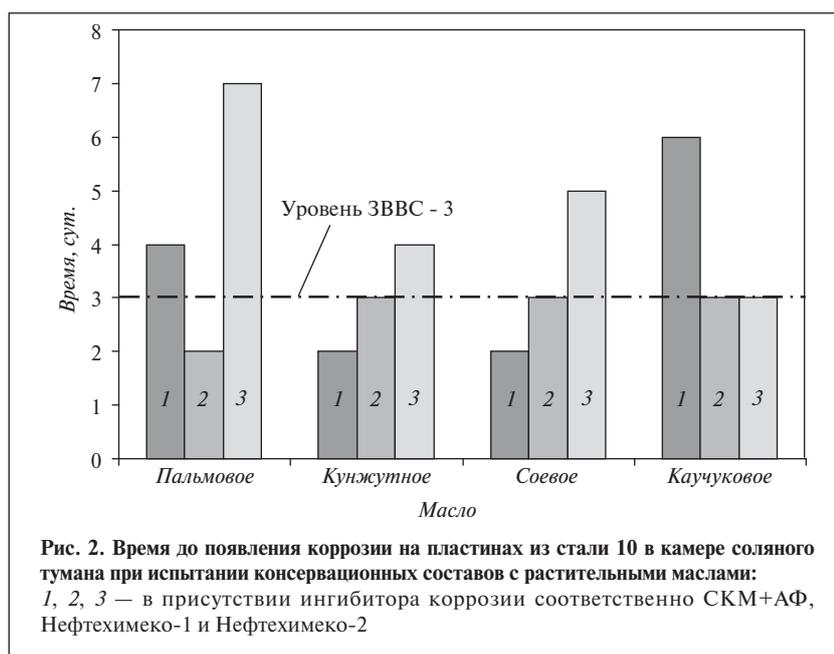


Рис. 2. Время до появления коррозии на пластинах из стали 10 в камере соляного тумана при испытании консервационных составов с растительными маслами: 1, 2, 3 — в присутствии ингибитора коррозии соответственно СКМ+АФ, Нефтехимеко-1 и Нефтехимеко-2

а следовательно, хорошие экологические свойства и высокое содержание парафинов, что повышает температуру застывания мазута и отрицательно влияет на процессы его перекачивания при низких температурах, но предпочтительно для разработки консервационных материалов. По данным [4], парафины являются пленкообразователями (загустителями), но при этом они обладают низкими защитными свойствами, если не образуют синергические композиции с другими компонентами покрытия.

Результаты исследования защитных свойств мазутов — остатков >360°C атмосферной перегонки вьетнамских нефтей показали, что они обладают слабыми защитными свойствами по сравнению с известными защитными материалами, хотя и улучшают защитные свойства минеральных масел типов М-16 и И-20.

Нами проведена оценка защитных и поверхностных свойств вьетнамских мазутов и растительных масел в дизельном топливе (растворителе). Результаты приведены в табл. 5. Как видно, композиции ДТ с мазутом и различными растительными

маслами по защитным и водовытесняющим свойствам превосходят композицию ДТ с мазутом. Водовытесняющая способность этих композиций повышается при увеличении иодного числа растительных масел. Их защитные свойства в присутствии электролитов выше, а водовытесняющая способность ниже (за исключением композиции мазута с каучуковым маслом), чем у композиции ДТ с маслами без мазута (см. табл. 3). По сравнению с товарным защитным продуктом ЗВВС-3 они

Таблица 7

Композиция (раствор в ДТ)	Водовытеснение, мм			Время до появления коррозии в камере СТ, сут.	Испытание на био- повреждаемость
	d_1	d_2	d_3		
Мазут+каучуковое масло+ингибитор (СКМ+АФ)	80	>150	>150	6	Выдерживает
Мазут+каучуковое масло+ингибитор Нефтехимеко-2	70	>150	>150	3	»
Мазут+пальмовое масло+ингибитор Нефтехимеко-2	95	>150	>150	7	»
Мазут+соевое масло+ингибитор Нефтехимеко-2	100	>150	>150	5	»
Мазут+кунжутное масло+ингибитор Нефтехимеко-2	70	>150	>150	4	»
Состав ЗВВС-3	90	>90	>90	3	—

уступают ему и по водовытесняющей и по защитной способности (см. ниже).

Для улучшения функциональных свойств исследуемых консервационных составов в них добавляли ингибиторы коррозии СКМ+АФ (смесь в соотношении 3:5 сульфированного касторового масла и нонилфенола), Нефтехимеко-1 (смесь амидов полиэтиленполиаминов и жирных кислот) и Нефтехимеко-2 (высокомолекулярные маслорастворимые кислоты) соответственно анодного, катодного и экранирующего действия. Результаты оценки поверхностных и защитных свойств этих ингибиторов приведены в табл. 6.

Разрабатываемые консервационные составы сравнивали по защитным свойствам в камере соляного тумана и водовытесняющей способности со стандартным составом ЗВВС-3 [8]. Испытания показали, что последний защищает металл от коррозии в течение 3 сут., его водовытеснение (d_1, d_2, d_3) составляет 90 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 1 и 2.

Как видно, разрабатываемые композиции — растворы вьетнамского мазута, ингибитора Нефтехимеко-2 и различных растительных масел в дизельном

топливе превосходят по защитным и водовытесняющим свойствам товарный состав ЗВВС-3. Композиции с кунжутным и соевым маслами и ингибитором СКМ+АФ обладают низкими водовытесняющими и защитными свойствами. Составы с ингибитором Нефтехимеко-1 и кунжутным, соевым и каучуковым маслами, имеющими высокое иодное

число, превосходят по защитным и водовытесняющим свойствам состав с пальмовым маслом, но уступают составу ЗВВС-3.

Защитные смазочные материалы, применяемые в тропиках, должны быть устойчивы к воздействию микроорганизмов. Композиции, превосходящие продукт ЗВВС-3 по водовытесняющей и защитной способности, были ис-

пытаны на устойчивость к воздействию плесневых грибов по ГОСТ 9.052–75. Образцы, зараженные водной суспензией спор грибов, выдерживали в оптимальных для развития грибов условиях без дополнительного источника минерального и органического питания. Судя по полученным результатам (табл. 7), они выдержали испытание на биоповреждаемость.

The possibility of obtaining a conservation composition with elevated performance properties for protecting metal articles from corrosion in storage between operations in conditions of the humid tropical climate of Vietnam was investigated. It was shown that protective coatings containing atmospheric resid, vegetable oils (palm, soy, sesame, rubber) and Neftekhimeko-2 corrosion inhibitor have higher protective and water-displacing properties and biostability than the existing ZVVS-3 product.

Key words: *corrosion, conservation materials, inhibitor, vegetable oil, water displacement, biostability, synergistic composites, atmospheric resid.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А. А., Стрекалов П. В., Маршаков А. И. и др. — Коррозия: материалы, защита. — 2008. — № 1. — С. 1–12.
2. Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И., и др. — Рабоче-консервационные смазочные материалы. — М.: Химия, 1979. — С. 5.
3. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. — М.: Наука, 1994. — 240 с.
4. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. — М.: Химия, 1984. — С. 141–146.
5. Шехтер Ю.Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. — М.: Химия, 1971. — С. 236.
6. А.с. 1780317 (СССР).
7. Пат. 2136723 (РФ).
8. Анисимов И.Г. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В.М Школьникова. Изд 2-е перераб. и доп. — М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. — С. 396.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

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

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

Б.З.Соляр, Э.З.Аладышева, М.В.Мнёв, В.Н.Попов,
Л.Ш.Глазов, Е.А.Климцева, Н.А.Филькова

ООО «Автотехпроект»

Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: исследование структуры выхода продуктов

Исследована структура выхода продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля и повторного крекинга легкого бензина в высокотемпературной области. Результаты исследований послужили основой для разработки технологии процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор крекинга, цеолит ZSM-5, легкие олефины, пропилен, пропан-пропиленовая фракция, бутилены, бутан-бутиленовая фракция, бензин, газойлевая фракция, селективность, термический крекинг.

С ростом потребности в производстве пропилена как сырья для нефтехимии и ужесточением экологических требований к моторным топливам, обуславливающим повышение доли алкилата и МТБЭ в автомобильных бензинах, в мировой нефтеперерабатывающей индустрии пересматривается роль процесса каталитического крекинга на мелкодисперсном катализаторе только как источника высокооктановых бензинов. В последние годы наметилась тенденция расширения диапазона применения этого процесса с ориентацией его как на традиционное направление, так и на максимальную выработку легких олефинов — этилена, пропилена и бутиленов.

Ведущими западными компаниями — лицензиарами технологии каталитического крекинга предлагаются процессы DCC (Shaw ECG, Axens), MAXOFIN (KBR), PETROFCC (UOP), MILOS (Shell GS), INDMAX (Lummus Tech) и др., позволяющие повысить выход пропилена до 12–22% мас., выход бутиленов — до 10–15% мас. Выход легких олефинов зависит от качества

сырья и повышается при увеличении в его составе парафино-нафтеновых углеводородов.

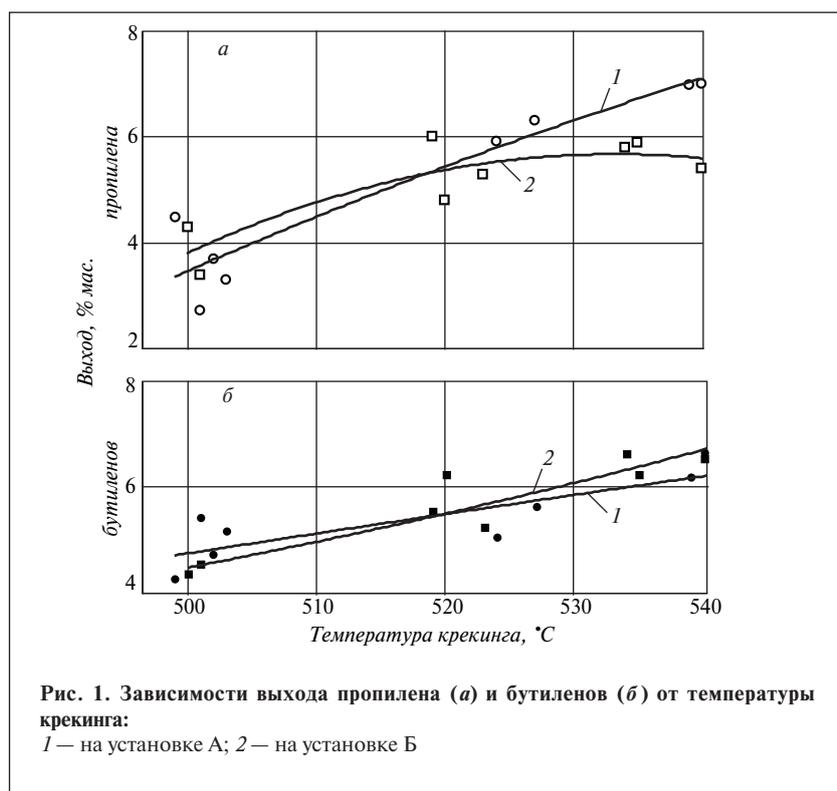
Российскими нефтяными компаниями также учитывается перспектива роста потребности в сырье для производства полипропилена и другой нефтехимической продукции как за рубежом, так и внутри страны. Вступление в силу технического регламента, устанавливающего более жесткие нормативы качества автомобильных бензинов уже с 2012 года, влечет за собой необходимость увеличения выработки бутиленов для последующего выпуска алкилата и МТБЭ в качестве компонентов автомобильных бензинов. Для удовлетворения вышеуказанных потребностей на ряде российских НПЗ в перспективе планируется сооружение новых установок каталитического крекинга, ориентированных на максимальное производство пропилена и бутиленов.

С учетом растущего интереса к процессу каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов был выполнен комплекс научно-исследовательских и проектно-конструкторских

работ по созданию отечественной технологии этого процесса и ее аппаратного оформления.

На установках каталитического крекинга с традиционной технологией, эксплуатирующихся на российских НПЗ, выход пропилена и бутиленов (каждого продукта), как правило, не превышает 6–7% мас. На рис. 1 показаны зависимости выхода пропилена и бутиленов от температуры крекинга, полученные на установках А и Б, перерабатывающих соответственно прямоточный и гидроочищенный вакуумный газойль (ПВГ и ГВГ). Как видно, при повышении температуры от 500 до 540°C на установке А выход пропилена увеличивается в среднем с 3,6 до 7% мас., выход бутиленов — с 4,9 до 6,4% мас., а на установке Б — соответственно с 3,9 до 5,7% мас. и с 4,4 до 6,4% мас. Более высокий прирост выхода пропилена с повышением температуры на установке А можно объяснить более низким (примерно в 1,5 раза) абсолютным давлением в реакторе.

Для значительного повышения выхода легких олефинов при каталитическом крекинге в тра-



диционную технологию следует внести ряд изменений:

- проводить контактирование сырья с катализатором в прямоточном реакторе при более жестких условиях — в диапазоне температур 550–600°C;
- применять каталитическую добавку на основе цеолита ZSM-5 в количестве, обеспечивающем ее содержание в равновесном катализаторе более 5% мас. (при традиционной технологии ее содержание обычно не превышает 4% мас.);
- осуществлять рециркуляцию и повторный крекинг собственных продуктов, предпочтительно легкой части бензина, в дополнительном прямоточном реакторе.

Следует отметить, что в литературе приводятся лишь отрывочные сведения о закономерностях процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в области высоких (>540°C) температур, равно как и о закономерностях повторного крекинга рециркулирующего бензина. Для получения данных о структуре выхода продуктов при высокотемпературном катали-

тическом крекинге, в том числе при повторном крекинге легкого бензина, был проведен цикл исследований на микропилотной установке МАК-1, включающей микрореактор со стационарным слоем катализатора, обогреваемый электропечью.

В качестве сырья использовали ГВГ (пределы выкипания 300–520°C, плотность 885 кг/м³, содержание серы 0,06% мас., характеристический фактор 12,07), ПВГ (соответственно 280–540°C, 913 кг/м³, 2% мас., 11,8) и легкий бензин каталитического крекинга (плотность 714 кг/м³). Катализатором служил равновесный катализатор микроактивностью по МАТ ASTM 70,2% мас. Все образцы вакуумных газойлей, бензина и равновесного катализатора были отобраны на промышленных установках одного из российских НПЗ.

Каталитический крекинг вакуумных газойлей проводили при температуре 550, 575 и 600°C. В опытах с ГВГ при каждой температуре варьировали отношение катализатор:сырье в диапазоне

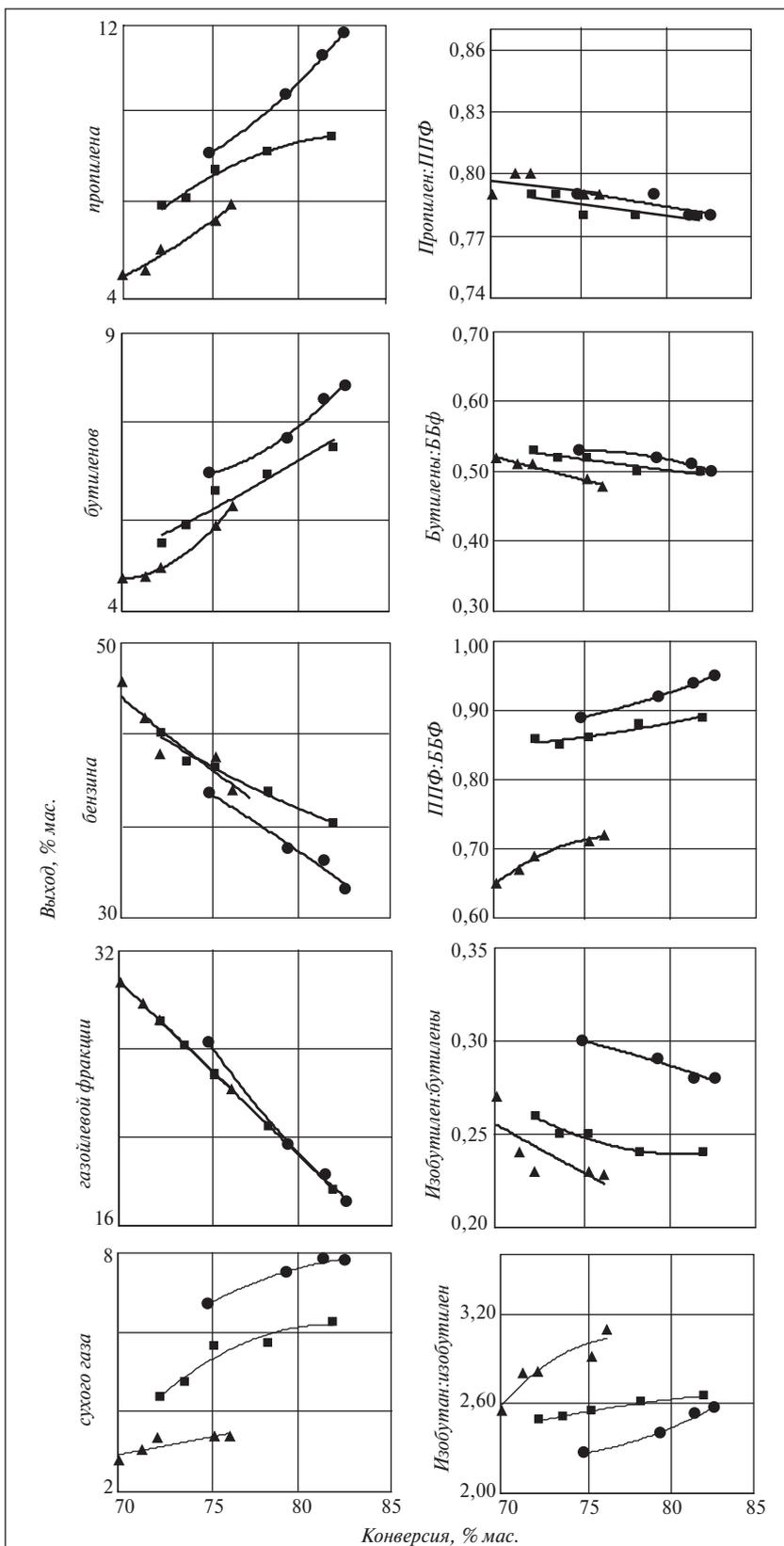
3–6, что позволило получить зависимости выхода продуктов и соотношений газообразных продуктов от конверсии сырья при различной температуре крекинга (рис. 2).

Установлено, что выход пропилена повышается с увеличением конверсии сырья при одинаковой температуре крекинга в среднем на 0,33% мас. на 1% мас. конверсии и с увеличением температуры крекинга при одинаковой конверсии — в среднем на 0,40% мас. на 10°C. Доля пропилена в пропан-пропиленовой фракции (ППФ) практически не зависит ни от конверсии, ни от температуры крекинга и составляет 0,78–0,80.

Суммарный выход бутиленов повышается с увеличением конверсии при одинаковой температуре крекинга в среднем на 0,20% мас. на 1% мас. конверсии и слабо зависит от температуры крекинга при одинаковой конверсии. Доля бутиленов в бутан-бутиленовой фракции (ББФ) зависит от конверсии и температуры крекинга весьма незначительно и изменяется в узком диапазоне: 0,47–0,53.

Выход бензина с температурой конца кипения 215°C заметно снижается с ростом конверсии, поскольку исследования проводили при жестком режиме в условиях перекрекирования сырья. При одинаковой конверсии в диапазоне температур 550–575°C он практически не зависит от температуры крекинга, в то время как при повышении температуры до 600°C наблюдается тенденция к его снижению. Выход газойлевой фракции (>215°C) снижается с ростом конверсии сырья и не зависит от температуры крекинга (при одинаковой конверсии). Выход сухого газа слабо зависит от конверсии сырья, но заметно увеличивается при повышении температуры крекинга — в среднем на 0,07% мас. на 10°C.

Отношение ППФ:ББФ слабо зависит от конверсии, но доволь-



но значительно от температуры крекинга в диапазоне 550–575°С, увеличиваясь с 0,65–0,72 при 550°С до 0,86–0,89 при 575°С. При дальнейшем повышении температуры крекинга до 600°С это отношение увеличивается менее значительно: до 0,89–0,95.

Отношение изобутилен:бутилены слабо снижается с увеличением конверсии сырья (при одинаковой температуре) и растет с повышением температуры от 0,23–0,27 при 550°С до 0,28–0,30 при 600°С.

Отношение изобутан:изобутилен повышается с увеличением конверсии сырья и существенно снижается с ростом температуры крекинга (при одинаковой конверсии): с 2,55–3,10 при 550°С до 2,27–2,57 при 600°С. Чувствительность этого отношения к условиям проведения процесса объясняется образованием углеводородов разветвленного строения через промежуточные третичные карбокатионы, обладающие большей стабильностью, чем вторичные карбокатионы — предшественники углеводородов линейного строения [1].

Благодаря более высокой стабильности третичные карбокатионы могут вступать во вторичные реакции переноса водорода с образованием парафиновых углеводородов — предшественников изобутана. Отношение скорости переноса водорода и мономолекулярной реакции крекинга с β-отщеплением предопределяет отношение изобутан:изобутилен. Поскольку снижение температуры и повышение конверсии сырья при росте отношения катализатор:сырье способствуют ускорению реакций переноса водорода, то следствием такого изменения условий процесса является повышение отношения изобутан:изобутилен.

В табл. 1 в сравнении с базовым вариантом крекинга ГВГ приведены данные об изменении выхода продуктов крекинга и селективности образования газо-

Таблица 1

Показатели	Крекинг при температуре								
	550°C			575°C			600°C		
	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5
Изменение выхода, % мас.									
пропилена	База	-1,6	+7,1	База	-3,0	+7,1	База	-3,3	+4,4
бутиленов	База	-0,8	+3,0	База	-1,0	+2,7	База	-0,8	+2,2
бензина	База	-4,7	-9,1	База	-4,4	-9,1	База	-4,6	-4,8
газойлевой фракции	База	+0,9	-6,0	База	+1,3	-1,5	База	+2,2	-3,2
сухого газа	База	+6,1	+0,2	База	+5,9	+0,1	База	+6,1	-0,1
Отношение газообразных продуктов									
пропилен:ППФ	0,79	0,79	0,82	0,78	0,78	0,78	0,78	0,77	0,76
бутилены:ББФ	0,47	0,54	0,53	0,50	0,55	0,57	0,50	0,53	0,55
ППФ:ББФ	0,72	0,69	1,05	0,89	0,77	1,19	0,95	0,79	1,21
изобутилен:бутилены	0,22	0,25	0,34	0,24	0,26	0,37	0,28	0,31	0,42
изобутан:бутилен	3,10	2,74	1,76	2,65	2,54	1,60	2,57	2,32	1,55

образных продуктов при крекинге ПВГ и применении каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 (ее содержание в катализаторе — 10% мас.). Отношение катализатор:сырье во всех опытах составляло 6.

При крекинге ПВГ по сравнению с базовым вариантом — крекингом ГВГ выход пропилена снижается умеренно (на 1,6% мас.) при 550°C и более значительно (на 3,0—3,3% мас.) — при 575 и 600°C. Доля пропилена в ППФ практически не изменяется: 0,77—0,79. Выход бутиленов снижается на 0,8—1% мас., их доля в ББФ повышается до 0,53—0,55 (на 6—15% отн.), что отражает снижение содержания водорода в сырье.

Выход бензина снижается на 4,4—4,6% мас., газойлевой фракции повышается на 0,9—2,2% мас., сухого газа значительно повышается — на 5,9—6,1% мас. Отношение ППФ:ББФ снижается на 4% отн. (до 0,69) при 550°C, на 14% отн. (до 0,77) при 575°C и на 17% отн. (до 0,79) при 600°C. Как видно, с ростом температуры крекинга степень снижения этого отношения повышается. Отношение изобутилен:бутилены повышается на 8—14% отн. (до 0,25—0,31), а отношение изобутан:изобутилен снижается на 4—12% отн. (до 2,32—2,74).

Каталитическая добавка на основе цеолита ZSM-5 при крекинге ГВГ существенно влияет на выход пропилена, увеличивая его на 4,4—7,1% мас. по сравнению с базовым вариантом, причем прирост выхода с повышением температуры крекинга снижается. Так, при 550°C выход пропилена увеличивается в 2 раза, при 575°C — в 1,8 раза, а при 600°C — в 1,4 раза. Доля пропилена в ППФ изменяется слабо под влиянием каталитической добавки и разнонаправленно, в зависимости от температуры крекинга: при 550°C она повышается с 0,79 до 0,82, при 575°C сохраняется на уровне 0,78, при 600°C снижается с 0,78 до 0,76.

Выход бутиленов также повышается по сравнению с базовым вариантом, но менее заметно — на 2,2—3% мас., причем его прирост, как и в случае с пропиленом, снижается с повышением температуры крекинга. При 550°C выход бутиленов увеличивается в 1,5 раза, при 575°C — в 1,4 раза, при 600°C — в 1,3 раза. Доля бутиленов в ББФ повышается с 0,47—0,5 до 0,53—0,57.

Выход бензина в присутствии каталитической добавки значительно снижается — на 9,1% мас. при 550 и 575°C и на 4,4% мас. при 600°C. Более низкое падение выхода бензина в последнем случае

объясняется тем, что при более высокой температуре в бензине остается меньше линейных и слаборазветвленных олефинов и парафинов, способных подвергаться крекингу в микропористой структуре цеолита ZSM-5.

Выход газойлевой фракции также снижается под влиянием каталитической добавки: в большей степени — на 6,1% мас. при 550°C, в меньшей — на 1,5—3,2% мас. при 575 и 600°C, что можно объяснить вовлечением в каталитические превращения на цеолите ZSM-5 низкокипящих линейных олефинов и парафинов этой фракции. Сокращение доли этих углеводородов при повышении температуры крекинга и обуславливает снижение степени падения выхода газойлевых фракций при 575 и 600°C.

На выход сухого газа каталитическая добавка не оказывает сколько-нибудь заметного влияния.

Отношение ППФ:ББФ значительно повышается в присутствии каталитической добавки: в 1,46 раза (до 1,05) при 550°C, в 1,34 раза (до 1,19) при 575°C и в 1,27 раз (до 1,21) при 600°C. Как видно, степень повышения этого отношения снижается с ростом температуры крекинга. Во всех случаях оно превышает единицу.

Отношения изобутилен:бутилены и изобутан:изобутилен также сильно зависят от каталитической добавки: первое повышается в ее присутствии в 1,50–1,55 раза, второе снижается в 1,66–1,76 раза. Суммарная доля изобутана и изобутилена в ББФ возрастает с 0,49 до 0,54. Причиной перераспределения этих углеводородов, а также увеличения их суммарной доли в ББФ является способность цеолита ZSM-5 подавлять реакции переноса водорода вследствие низкой плотности активных центров на его поверхности и инициировать реакции крекинга с β -отщеплением [2], протекающие преимущественно через промежуточную стадию формирования третичного карбокатиона, что приводит к образованию разветвленных углеводородов разветвленного строения. Этим же объясняется повышение доли бутиленов в ББФ при применении каталитической добавки.

Влияние содержания каталитической добавки на выход продуктов и селективность образования газообразных продуктов крекинга исследовали при использовании в качестве сырья ГВГ. Процесс проводили при температуре 550°C, отношении катализатор:сырье, равном 6, и разным содержаниях добавки в катализаторе: 5, 10 и 15% мас. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Как видно, при увеличении содержания добавки с 5 до 10% мас. выход пропилена и бутиленов повышается заметно — соответственно на 16,2 и 8,8% отн., однако при дальнейшем увеличении ее содержания с 10 до 15% мас. прирост их выхода существенно замедляется и составляет соответственно 2,5 и 2,8% отн.

В то же время выход бензина практически линейно снижается во всем диапазоне изменения содержания добавки, причем на каждый 1% мас. добавки приходится 0,62% мас. падения выхода бензина.

Отношение ППФ:ББФ повышается с 0,93 до 1,05 при росте содержания добавки с 5 до 10% мас. и стабилизируется на достигнутом уровне при дальнейшем его увеличении.

Селективность образования легких олефинов повышается при увеличении содержания добавки с 5 до 10% мас.: доля пропилена в ППФ растет с 0,80 до 0,82, доля бутиленов в ББФ — с 0,50 до 0,53, отношение изобутан:изобутилен снижается с 2,71 до 1,76. При дальнейшем увеличении содержания добавки — с 10 до 15% мас. наблюдается тенденция к снижению селективности образования легких олефинов: доля пропилена в ППФ уменьшается до 0,73, доля бутиленов в ББФ — до 0,48, отношение изобутан:изобутилен повышается до 2,9.

Этот факт можно объяснить следующим образом. Скорость реакций крекинга линейных и слаборазветвленных олефинов бензиновой фракции на цеолите ZSM-5 с образованием легких олефинов существенно выше скорости реакций крекинга линейных и слаборазветвленных парафинов с образованием легких олефинов и парафинов [3], что обусловлено большей способностью олефинов преобразовываться в промежуточный карбокатион. Однако по мере увеличения содержания добавки в катализаторе и расходования реакционноспособных олефинов доля парафинов в непревращенной части бензиновой фракции возрастает. При содержании добавки выше 10% мас. прирост конверсии линейных и слаборазветвленных углеводородов происходит в основном за счет парафинов, что и влечет за собой повышение доли легких парафинов в продуктах крекинга. Из полученных данных следует, что оптимальное содержание добавки ZSM-5 в катализаторе крекинга составляет 10% мас.

Каталитический крекинг легкого бензина проводили при двух значениях температуры крекинга

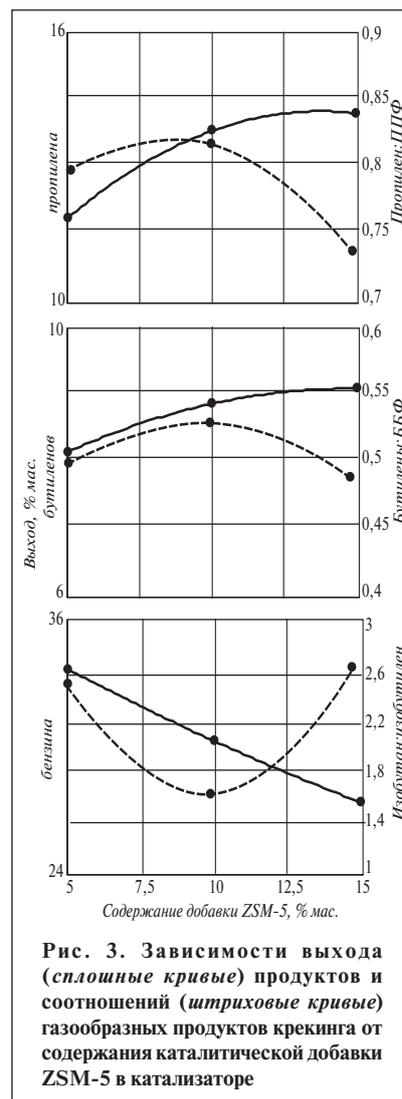


Рис. 3. Зависимости выхода (сплошные кривые) продуктов и соотношений (штриховые кривые) газообразных продуктов крекинга от содержания каталитической добавки ZSM-5 в катализаторе

с разницей 25°, причем при каждой температуре исследовали влияние добавки на основе цеолита ZSM-5 при ее содержании в катализаторе 10% мас. в сравнении с экспериментами без использования добавки. Отношение катализатор:легкий бензин во всех опытах составляло 6. В табл. 2 приведены данные о выходе продуктов крекинга и соотношениях газообразных продуктов, полученные в этих экспериментах.

Как видно, повышение температуры на 25° приводит к росту конверсии легкого бензина на 5,2–7,2% мас. Выход пропилена при этом увеличивается на 22% отн. при отсутствии добавки ZSM-5 и всего на 6% отн. в ее присутствии. Доля пропилена в ППФ

не зависит от температуры крекинга. Выход бутиленов и их доля в ББФ снижаются соответственно на 10–13 и 6–9% отн. Значительно увеличиваются выход сухого газа (в 1,30–1,55 раза) и отношение ППФ:ББФ (в 1,31–1,58 раза), умеренно увеличивается отношение изобутилен:бутилены (на 18–28% отн.) и заметно уменьшается отношение изобутан:изобутилен (в 1,65–1,95 раза).

При использовании каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 конверсия легкого бензина повышается на 3,8–5,8% мас. (при одинаковой температуре крекинга). Выход пропилена увеличивается умеренно (на 1,8% мас., или 22% отн.) при более низкой температуре крекинга и незначительно (на 0,6% мас., или 6% отн.) при более высокой температуре крекинга. Обращает на себя внимание такой неожиданный факт, как снижение доли пропилена в ППФ с 0,67–0,69 до 0,59 (на 12–14% отн.), уменьшение выхода бутиленов на 4–7% отн. и их доли в ББФ с 0,48–0,51 до 0,43–0,47 (на 8–10% отн.). Отношение ППФ:ББФ повышается на 43% отн. при более низкой и на 13% отн. при более высокой температуре крекинга, значительно растет отношение изобутилен:бутилены (примерно в 2 раза во всем исследуемом диапазоне температур) и заметно снижается отношение изобутан:изобутилен (в 1,54–1,82 раза).

Наблюдаемые закономерности можно объяснить тем, что при наиболее мягком режиме проведения крекинга легкого бензина

Таблица 2

Показатели	Крекинг легкого бензина при температуре	
	базовой	повышенной на 25°
Конверсия, % мас.	40,1/43,9	45,3/51,1
Выход, % мас.		
пропилен	8,1/9,9	9,9/10,5
бутиленов	5,4/5,0	4,7/4,5
сухого газа	9,0/8,2	11,7/12,7
Отношение газообразных продуктов		
пропилен:ППФ	0,69/0,59	0,67/0,59
бутилены:ББФ	0,48/0,43	0,51/0,47
ППФ:ББФ	1,01/1,44	1,60/1,88
изобутилен:бутилены	0,18/0,38	0,23/0,45
изобутан:изобутилен	4,41/2,87	2,68/1,47

Примечание. В числителе — при крекинге без каталитической добавки, в знаменателе — с 10% мас. каталитической добавки ZSM-5.

в условиях эксперимента (при более низкой температуре процесса без использования добавки) превращению в результате каталитических и термических реакций подвергают наиболее реакционноспособные углеводороды — олефины C_5-C_8 и изопарафины C_8 . Вследствие этого при повышении температуры крекинга или при применении добавки ZSM-5 прирост конверсии происходит преимущественно за счет крекинга изопарафинов C_5-C_7 , что обуславливает увеличение доли легких парафинов в продуктах реакции и отношения ППФ:ББФ.

Более слабый отклик отношения ППФ:ББФ на применение каталитической добавки при более высокой температуре процесса объясняется конкуренцией реакций каталитического и термического крекинга, при которой часть углеводородов — предшественников пропана и пропилен превращается в сухой

газ в результате термических реакций, а не подвергается крекингу на поверхности цеолита ZSM-5 с образованием ППФ. Так же как и при крекинге вакуумного газойля, повышение температуры процесса и применение добавки ZSM-5 способствуют подавлению реакций переноса водорода и иницированию реакций крекинга с β -отщеплением, совершающихся преимущественно через промежуточную стадию формирования третичного карбокатиона, что приводит к образованию олефинов разветвленного строения и, как следствие, обуславливает повышение отношения изобутилен:бутилены и снижение отношения изобутан:изобутилен.

Результаты проведенных исследований взяты за основу при разработке технологии процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов.

The structure of the yield of products of catalytic cracking of vacuum gasoil and repeated cracking of light naphtha in the high-temperature region was investigated. The results of the studies served as the basis for developing catalytic cracking technology with a high yield of light olefins.

Key words: catalytic cracking, cracking catalyst, zeolite ZSM-5, light olefins, propylene, propane-propylene fraction, butylenes, butane-butylene fraction, naphtha, gasoil fraction, selectivity, thermal cracking.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. — Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1995. — 321 p.
2. Lakhanpal B. FCC Additives for Enhancing Gasoline Octane and Increasing Light Olefin Yield. The Grace Davison FCC Additives Update Conference. — Athens, September 27–30, 1994.
3. The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part II. — W.R. Grace and Co, 1996. — 203 p.

Высокопроизводительные разделительные мембраны и их применение в процессах очистки газов от твердых примесей

Исследован рост производительности разделительных мембран при их обработке ионами плазмы газового разряда.

Разработан метод модифицирования полимерных и металлокерамических мембран плазмохимическим воздействием, позволяющий направленно получать мембраны с регулируемым размером пор. При обработке металлокерамической мембраны в плазме парами элементоорганических соединений размер пор в поверхностном слое уменьшается до ~25 нм.

На основе металлокерамических и металлических мембран, подвергнутых плазмохимическому воздействию, создан мембранный блок для процесса очистки газовых выбросов от мелкодисперсного технического углерода.

Ключевые слова: металлокерамические и металлические мембраны, модификация плазмохимическим воздействием, очистка газовых выбросов.

Газоразделение с использованием полимерных мембран имеет ряд преимуществ перед газоразделением традиционными методами, широко применяемыми в промышленности. Прежде всего следует отметить малую энергоемкость такого процесса, компактность используемой для его проведения технологической аппаратуры и отсутствие необходимости в применении криогенной техники. Однако для широкого внедрения мембранной технологии полимерные мембраны, часто изготавливаемые химическими методами, имеют недостаточно высокие параметры газоразделения. В связи с этим возникает проблема модификации полимерных мембран и поиска новых методов их синтеза для получения оптимальных газоразделительных характеристик.

Для решения этой проблемы наряду с другими методами используют методы плазмохимических технологий. Плазменная модификация обеспечивает существенное изменение поверхностных свойств материала, не влияя при этом на его объемные свой-

ства. В связи с этим были изучены особенности применения плазмы высокочастотного емкостного разряда для модификации поверхности полимерных мембран.

Исчерпывающее теоретическое исследование процессов, происходящих в плазме органического газа, не проводится. При описании подобных систем возникают сложности, обусловленные необходимостью учитывать:

- большое количество элементарных процессов;
- механизм процесса, определяемый многими параметрами (типом разряда, геометрией реактора, типом плазмообразующего газа);
- большое количество типов активных частиц в плазме (электроны, ионы, радикалы, нейтральные молекулы, метастабильные частицы);
- неприменимость или применимость с ограничениями методов равновесной термодинамики.

В связи с упомянутыми сложностями теория разрядов в органических газах в большой степени носит феноменологический ха-

рактер. Для описания подобных плазмохимических систем используют два метода: микрофизический (статистический) и макроскопический.

При микрофизическом описании необходимо рассматривать две взаимосвязанные системы — разряд (здесь под разрядом понимаются электрические процессы) и вещество, принимая во внимание только преобладающие в общем процессе факторы, определяющие как разряд и вещество, так и их взаимодействие. Общее описание плазмохимических процессов, действительно для всех систем, невозможно. Необходимо проводить анализ для каждой конкретной исследуемой системы, для которой заданы плазмообразующий газ, геометрия реактора, тип разряда и т.д.

Основой статистического описания является функция распределения. Тип разряда, прикладываемое напряжение, электродные процессы определяют электродинамику плазмы (электрическое поле, ток, вольт-амперную характеристику разряда). Для описания реакций между тяже-

лыми частицами используется теория бимолекулярных реакций, доминирующих в большей части случаев. Функции распределения скоростей (ФРС) позволяют получить константы скоростей элементарных процессов. Зависящие от параметров процесса константы скоростей, параметры элементарных процессов, идущих в плазме, влияют, в свою очередь, на ФРС через электрические процессы в плазме.

При *макроскопическом методе* рассматриваются только брутто-реакции: анализируется состав газа на входе в систему и на выходе. В результате элементарных процессов образуется смесь из стабильных и нестабильных соединений. Макроскопические константы скоростей, описывающие брутто-процессы, выражаются в виде зависимостей от макропараметров процесса: температуры газа или поверхности, концентрации электронов, вкладываемой мощности и т.д. Далее исследуются зависимости макроэкономических параметров процесса (скорости осаждения пленки, степени и скорости конверсии газа) от условий проведения процесса (температуры поверхности, вкладываемой мощности и т.д.).

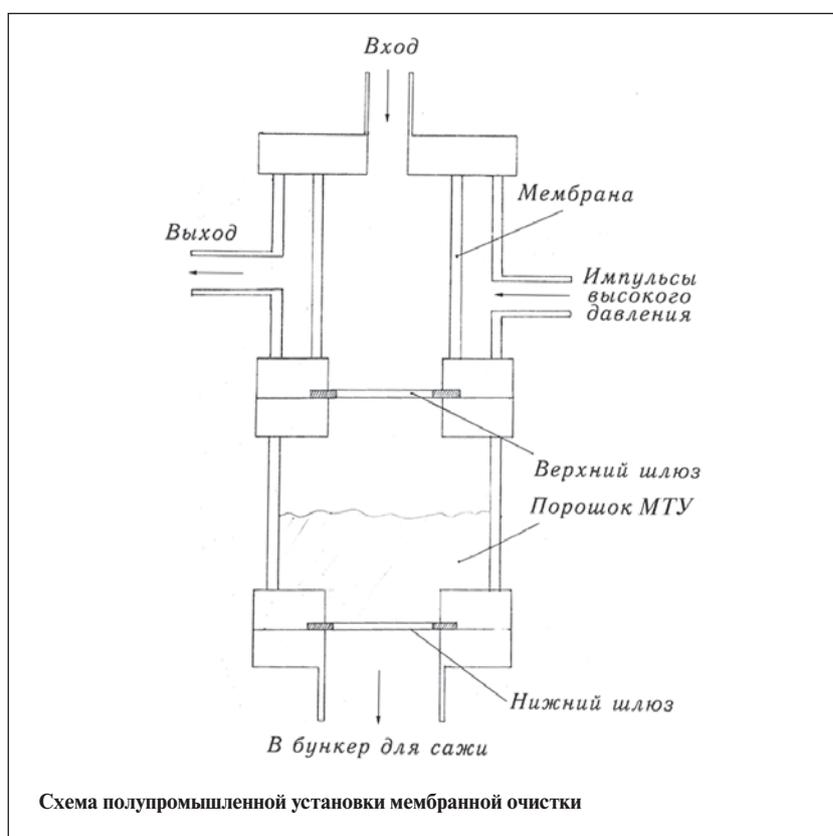
Для экспериментального исследования процессов, происходящих в плазме органических газов, используется широкий спектр методов: масс-спектрометрия, оптическая эмиссионная спектроскопия, ИК-спектроскопия. Полученные полимерные пленки (ПП) исследуют различными методами анализа поверхности. В данной работе были использованы эллипсометрия (для изучения оптических свойств ПП), ИК-спектроскопия, микрогравиметрия (для определения плотности ПП), растровая электронная микроскопия, манометрический метод (для исследования газоразделительных свойств ПП).

Была показана принципиально новая возможность формирования пористой структуры при воздействии на поверхность полимера плазмы газового разряда. В режиме обработки поверхности плазмой, не образующей полимера, радикалы из плазмы образуют межцепные мосты, уменьшающие эффективный размер пор. Глубина обработки слоя зависит от габаритных размеров радикала-моста и от времени обработки материала плазмой. В зависимости от практических целей для плазменного формирования пористых слоев материала может быть выбран тот или иной способ. Например, для получения селективных мембран, очищающих гелиевый концентрат от примесей азота, может быть использована воздушная плазма. Для выделения твердых частиц из газовой фазы необходимы мембраны с порами размером 25 нм. Такие поры могут быть получены при обработке поверхности плазмой

в парах элементоорганических соединений.

Работы по плазменному модифицированию мембран проводили на двух экспериментальных стендах, различающихся типами плазмохимических реакторов. С помощью воздушной плазмы удалось сформировать приповерхностный слой толщиной 200 нм и уменьшить средний размер межмолекулярной поры с 0,17 до 0,14 нм. В результате селективности ацетатцеллюлозной мембраны при очистке гелиевого концентрата от примесей азота возросла с 50 до 500.

С применением кластеров, образованных при обработке металлокерамической мембраны плазмой в парах модификатора, удалось получить поверхность с порами размером ~25 нм. Метод получения мелкопористой фазы осаждением из растворов, содержащих гидроксиды металлов, обеспечивает размер пор, превышающий 150 нм.



Плазменная полимеризация может вести к образованию на поверхности как пленки, так и порошка. Это зависит от того, что преобладает: реакции в газовой фазе или реакции между частицами из газовой фазы и поверхностью. Соотношение между этими реакциями можно характеризовать отношением v числа бимолекулярных реакций в газовой фазе к числу столкновений частиц с поверхностью.

При заданной геометрии реактора, определяющей отношение объема к площади, параметр v пропорционален давлению в системе. Следовательно, чтобы избежать образования частиц, процесс необходимо вести при достаточно низком давлении (осаждение пленки возможно и при высоком давлении, если обеспечить подвод газа, при котором газофазные реакции играют меньшую роль по сравнению с реакциями на поверхности).

Металлокерамические и металлические мембраны, подвергнутые плазмохимическому воздействию с целью направленного повышения их термической и химической устойчивости и регулирования размера пор, были использованы как основа полупромышленного мембранного блока для процесса очистки газовых выбросов от мелкодисперсного углерода (МТУ). Конструктивно блок выполнен в виде цилиндрической мембраны, помещенной соосно в цилиндрический корпус. Организация газодинамики потока способствует уменьшению забивания мембраны и эффективному сбору микрочастиц сажи в бункере.

Система сбора порошка обеспечивает возможность работы установки в непрерывном режиме. Она представляет собой камеру, снабженную двумя шлюзами: сверху (со стороны мембраны) и снизу (со стороны бункера).

Конструкционное исполнение аппарата показано на **рисунке**. Для автоматизации работы установки все исполнительные элементы (приводы шлюзов системы сбора порошка, клапаны системы подачи очищающих импульсов высокого давления, клапаны подводящей и отводящей магистралей и др.) снабжены индивидуальными электрическими приводами. О заполнении контейнера системы сбора порошком сигнализирует электрический датчик. Предусмотрена система управления работой установки.

Аппарат испытан в заводских условиях на установке производства технического углерода (ТУ) пиролизом метана. Степень очистки отходящих газов печей пиролиза, содержащих до 12 000 мг/м³ ТУ, после прохода через мембранный аппарат при температуре 350°С составляет 99,5%.

Increasing the yield of separating membranes in treating them with gas-discharge plasma ions was investigated. A plasma-chemical method of modifying polymer and metal-ceramic membranes that allows obtaining membranes with adjustable pore size was developed. In treating a metal-ceramic membrane in plasma with organoelemental compound vapors, the pore size in the surface layer decreases to ~25 nm. A membrane block for treating gas emissions to remove finely disperse industrial carbon was created based on metal-ceramic and metal membranes undergoing plasma-chemical treatment.

Key words: metal-ceramic and metal membranes, plasma-chemical modification, treatment of gas emissions.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

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

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

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

Цань Фу Шень, Оу Йань День, Цань Хуэ Бинь, Фень Шинь Фань, Пу Диа Тэ
Oilfield Chemistry Department, RIPED, Petrochina, Beijing. 100083

Деэмульгатор для разделения жидкости, получаемой при химическом заводнении нефтяных пластов

Описаны разработка и использование деэмульгатора для разделения жидкости, получаемой после заводнения нефтяного пласта с использованием ASP (alkaline surfactant polymer — щелочной поверхностно-активный полимер).

Изучен механизм разделения эмульсии. В результате лабораторных исследований, а также испытаний на месторождении показано, что этот деэмульгатор обеспечивает превосходные результаты при разделении таких эмульсий.

Ключевые слова: деэмульгатор, извлекаемая жидкость, химическое заводнение.

В Китае для увеличения нефтеотдачи в конце жизненного цикла месторождения в промышленных масштабах применяется заводнение с использованием ПАВ. При этом методе заводнения по сравнению с обычным заводнением нефтеотдача увеличивается более чем на 12% от первоначальных запасов нефти. При комбинированном химическом заводнении, которое определяется как заводнение с использованием щелочи, ПАВ и полимера, это увеличение составляет более 20%. Успешная эксплуатация на месторождении Дакуинг пилотной установки химического заводнения обеспечивает новому методу развитие [1].

Нефть редко добывается одна, в основном она смешана с водой, которая может создавать эмульсии. Последние должны быть подвергнуты обработке для удаления диспергированной воды и ассоциированных неорганических солей, чтобы обеспечить требования транспорта, хранения и экспорта нефти, а также уменьшить коррозию оборудования и отравление катализатора при ее переработке. Эмульсии химического заводнения имеют более высокую стабильность и более сложные свойства, чем эмульсии,

образующиеся при обычном заводнении, что создает трудности при осуществлении последующих процессов, в частности при разделении нефти и воды.

Повышение стабильности эмульсии при химическом заводнении обусловлено следующими основными причинами.

- Получаемая при химическом заводнении жидкость содержит вытесняющие нефть реагенты: щелочь, ПАВ и полимер. Исследования показали, что гидроксид натрия реагирует с жирными кислотами нефти с образованием мыльных поверхностно-активных компонентов [2], которые накапливаются на поверхности раздела нефть—вода, упрочняя границу раздела, и таким образом значительно повышают стабильность эмульсии нефть—вода. ПАВ, значительно уменьшающие поверхностное натяжение между нефтью и водой [3], перемещаясь к поверхности раздела нефть—вода, тоже повышают стабильность эмульсии нефть—вода. Полимер, стерически и электростатически стабильный [4], накапливается на границе раздела нефть—вода и вносит свой вклад в стабилизацию эмульсии.

- Содержание асфальтенов, смол и ароматических соединений в извлекаемой при химиче-

ском заводнении нефти выше, чем при обычном заводнении [5]. Вклад асфальтенов и смол в упрочнение границы раздела нефть—вода больше, чем остальных компонентов нефти. И асфальтены, и смолы находятся на границе раздела фаз нефть—вода, упрочняя ее.

- Структура эмульсии более сложная [6]: она включает в себя эмульсии вода—нефть, нефть—вода и мультиэмульсии (вода—нефть—вода, нефть—вода—нефть и т.д.).

При эксплуатации пилотной установки химического заводнения выявлено:

обычно используемые для разделения получаемой после заводнения жидкости полиэфирные деэмульгаторы неэффективны;

эмульсионный слой между нефтью и водой толще требуемого;

содержание воды в деэмульгированной нефти превышает 20%, что не соответствует требованиям к сырью, поступающему на электродегидраторы;

содержание нефти в отработанной воде превышает 2000 мг/л, что приводит к серьезным последствиям при ее последующей обработке.

Процессы обработки жидкости, получаемой при химическом

заводнении, лимитируют развитие данной технологии заводнения. Используя известные деэмульгаторы, сложно достичь выполнения требований к сырью, предъявляемых на месторождении. Таким образом, для популяризации и продвижения испытаний метода комплексного химического заводнения необходимо изучить процесс деэмульгирования жидкости, получаемой при применении этого метода.

Для исследований применяли стандартные методы для нефтегазовой промышленности. Содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в нефти определяли методом тонкослойной хроматографии (SY/T6338–1997), распределение парафино-нафтеновых углеводородов по числу атомов углерода в молекуле — методом газовой хроматографии (SY/T5120–1997).

ИК-спектры деэмульгатора, смол и асфальтенов получали методом SY/T5121 с использованием ИК-спектрометра IFS-113V.

Молекулярную массу находили при помощи гель-проникающей хроматографии GPC515–2410 (US Waters Corporation).

Содержание воды в деэмульгированной нефти определяли методом государственного стандарта GB/T8929, содержание нефти в отработанной воде — методом SY/T0530–1993 при помощи спектрометра.

Эксперименты по разделению эмульсий проводили в соответствии со стандартным методом SY/T5281–2000.

Синтез исходного соединения для получения деэмульгатора проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром, с подачей азота небольшим потоком. Смесь нескольких сополимеров (стирола и гидроксипропилакрилатов, например гидроксипропилакрилата или гидроксипропилакрилата) и неполярного растворителя (толуола

или ксилола) помещали в вышеупомянутую колбу и нагревали до 60–90°C (предпочтительно до 70–80°C), т.е. до температуры, при которой смесь растворяется в неполярном растворителе, постоянно добавляемом к смеси. Реакцию повторно проводили через 4–6 ч (предпочтительно через 4,5–5,5 ч). В итоге после удаления растворителя получали исходное для синтеза деэмульгаторов соединение с гидроксильной группой.

Деэмульгаторы легко получают взаимодействием неокисляемого исходного соединения с оксидами алкенов, обычно оксидом этилена (EO) или оксидом пропилена (PO) (предпочтительно использовать их смесь). Реакцию с этими оксидами предпочтительно проводить при повышении температуры с добавлением щелочного катализатора — гидроксида натрия.

Для синтеза деэмульгатора герметичный реактор высокого давления заполняли исходными продуктами и щелочным катализатором — гидроксидом натрия, а затем азотом. После этого его нагревали до 120–135°C и постепенно добавляли к реакционной массе оксид пропилена до полного поглощения последнего. Затем к реакционной массе непрерывно добавляли оксид этилена тоже до полного его поглощения. В итоге был получен деэмульгатор, названный деэмульгатором DX.

Как известно, деэмульгаторы крайне чувствительны к свойствам извлекаемой нефтяной эмульсии. Компоненты и структура эмульсии, включая содержание и структуру парафино-нафтеновых, ароматических соединений, смол,

асфальтенов, распределение парафино-нафтеновых углеводородов по числу атомов углерода в молекуле, значительно влияют на способность деэмульгатора к разделению эмульсии. Для разработки теоретической базы с целью получения деэмульгатора, наиболее подходящего для разделения эмульсии, получаемой при химическом заводнении, была подробно исследована различными методами нефть месторождения Дакуинг.

Групповой химический состав нефти приведен в **табл. 1**. Как видно, между составами нефти, добытой при химическом и обычном заводнении, есть некоторые различия. При химическом заводнении содержание ароматических соединений, смол и асфальтенов в нефти выше, чем при обычном заводнении, что создает определенные трудности при разделении эмульсии.

Распределение парафино-нафтеновых углеводородов в нефти по числу атомов углерода в молекуле показано на **рис. 1**. Основная часть атомов углерода приходится на насыщенные соединения от C₁₀ до C₃₂. Деэмульгатор должен иметь число атомов углерода в алкильной цепи, соответствующее числу атомов углерода в парафино-нафтеновых соединениях нефти [7], чтобы обладать оптимальной способностью к разделению эмульсии (отделению воды).

На ИК-спектрах смол и асфальтенов исследуемой нефти пики поглощения в области 3700–3200 см⁻¹ свидетельствуют о наличии гидроксильной и аминогрупп, пики 1600, 880, 810 и 750 см⁻¹ — о наличии ароматических колец,

Таблица 1

Компоненты	Содержание (%) в нефти, добытой при заводнении	
	обычном	химическом
Углеводороды		
парафино-нафтеновые	73,65	67,18
ароматические	13,00	11,84
Смоли	11,01	16,00
Асфальтены	2,34	4,98

пики 1750 и 1724 см⁻¹ — о наличии эфирной и карбоксильной групп, пики 1600 и 1560 см⁻¹ — о присутствии гетероциклических соединений азота и серы. Из этих данных следует, что смолы и асфальтены состоят из конденсированных ароматических колец с короткими алкильными цепями и некоторыми полярными группами, такими как OH, NH₂, COOH.

Исходя из компонентного состава нефти, добытой при химическом заводнении, с учетом связи между структурой и свойствами деэмульгатора и принципов пространственной структуры молекул эффективный деэмульгатор для разделения эмульсии, получаемой при химическом заводнении, должен иметь следующие структурные характеристики:

- соответствующее содержание гидрофильной и липофильной групп, что обеспечивает эффективное разделение не только простых эмульсий, таких как вода—нефть и нефть—вода, но и сложных полиэмульсий, таких как вода—нефть—вода, нефть—вода—нефть и т.д.;

- большую молекулярную массу, что позволит ему абсорбироваться на поверхности капель эмульсии и тем самым увеличивать вероятность их слияния, т.е. эффективно действовать на флуктуацию и коалесценцию высокодисперсных эмульсий, особенно типа нефть—вода, вследствие чего уменьшится содержание нефти в отработанной воде;

- высокую ароматичность (наличие бензольного кольца или сконденсированных колец в его молекуле), благодаря которой он будет обладать прекрасной растворяющей способностью по отношению к смолам и асфальтенам, накапливающимся на поверхности раздела нефть—вода, занимать при этом большую площадь на поверхности раздела фаз и таким образом значительно снижать стабильность эмульсии.

Молекула деэмульгатора имеет следующую структуру:

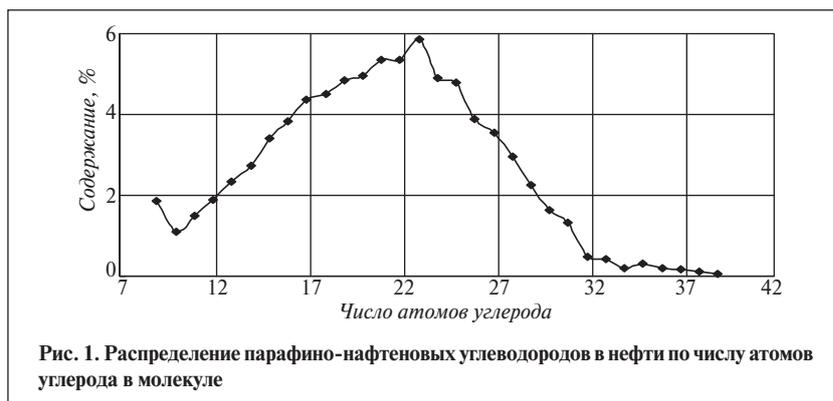
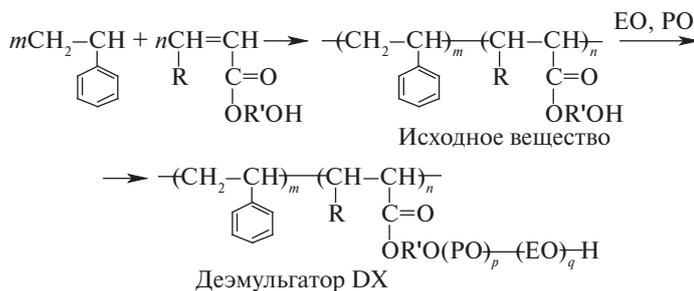


Рис. 1. Распределение парафино-нафтеновых углеводородов в нефти по числу атомов углерода в молекуле



где R — водород (H) или метильная группа (CH₃); R' — алкильная группа с числом атомов углерода от 2 до 6; m, n, p и q — целые числа.

На ИК-спектре деэмульгатора (рис. 2) пики в области 3600–3200 см⁻¹ свидетельствуют о наличии гидроксильной группы; пик 1120 см⁻¹ — о наличии эфирных групп; пики 1600, 886, 810 и 750 см⁻¹ — о наличии бензольных колец; пик 1738 см⁻¹ — о наличии карбонильных групп. Из этих данных следует, что синтезированный деэмульгатор обладает желаемыми свойствами.

В соответствии с молекулярно-массовым распределением деэмульгатора доля молекул мол. массы 300–1700 составляет 22,9%, мол. массы 1700–22 500 — 74,9% и мол. массы 22 500–40 600 — 2,2%. Таким образом, 74,9% всех молекул имеют молекулярную массу от 1700 до 22 500.

Для лабораторного исследования способности деэмульгатора DX к разделению эмульсий в сравнении с обычно используемым полиэфирным деэмульгатором SP169 были взяты эмульсии из группы скважин зоны химического заводнения и единичной скважины. Содержание вытесняющих нефть реагентов в эмульсиях приведено в табл. 2.

Разделение эмульсий проводили при концентрации деэмульгатора 30 мг/л, температуре 40°C в течение 30 мин. Результаты разделения приведены в табл. 3. Как видно, деэмульгатор DX обеспечивает хорошие результаты при разделении эмульсии как из единичной скважины, так и из группы скважин. После разделения содержание воды в деэмульгированной нефти составляет ниже 20% (что соответствует требованиям к сырью, поступающему на электродегидраторы), а содержание нефти в отработанной воде — ниже 100 мг/л (что является хорошим показателем для дальнейшей обработки отработанной воды). Эти показатели лучше, чем у деэмульгатора SP169, при использовании которого содержание воды в деэмульгированной нефти выше 20% (что не удовлетворяет требованиям к сырью электродегидратора), а содержание нефти в отработанной воде выше 500 мг/л (что создает дополнительные трудности при обработке отработанной воды).

После проведения лабораторных испытаний деэмульгатор DX был успешно протестирован на промышленном месторождении, зона

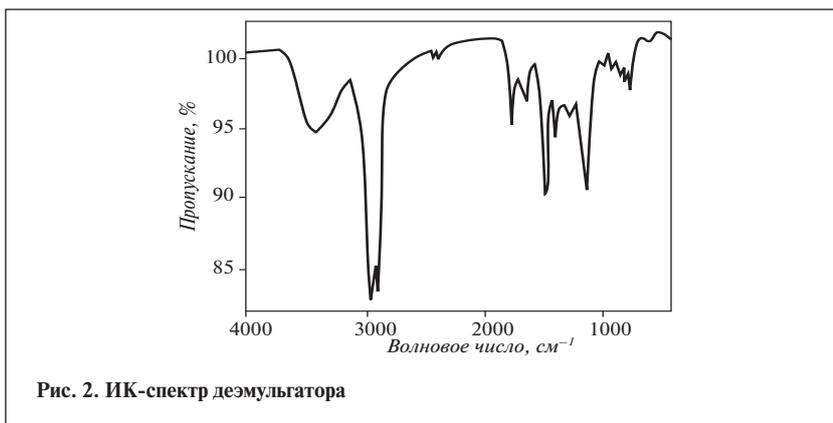


Рис. 2. ИК-спектр деэмульгатора

химического заводнения которого включает 17 нагнетательных и 27 добывающих скважин. Была использована пятиточечная схема размещения скважин, расстояние между нагнетательной и добывающей скважинами составляет 250 м. Объем добываемой эмульсии около 1000 м³/день, примерное содержание (мг/л) в ней вытесняющих нефть реагентов: щелочи — 1500–2000, ПАВ — 350, полимера — 650. Во время испытания деэмульгатора DX содержание в эмульсии этих реагентов было соответственно 500–800, 50–100 и 300–500 мг/л.

Обычно используемый на этом месторождении полиэфирный деэмульгатор не дает результатов, необходимых для дальнейшего разделения эмульсии нефть—вода. Хотя после разделения с его применением содержание воды в эмульсии ниже 20%, что удовлетворяет требованиям к сырью электродегидраторов, содержание нефти в отработанной воде выше 2000 мг/л, что создает дополнительные трудности при дальнейшей обработке воды.

Деэмульгатор DX подавали в систему обработки эмульсии дозирующим насосом (рис. 3), пробы обезвоженной нефти и отработанной воды отбирали на выходе из сепаратора. Результаты применения деэмульгатора на месторождении приведены в табл. 4 (в связи с большим объемом полученных данных в таблице приведена только их часть). Как видно, деэмульгатор DX дает хорошие

результаты. Содержание воды в деэмульгированной нефти ниже 20%, что соответствует требованиям к сырью электродегидраторов. Содержание нефти в отработанной воде ниже 200 мг/л, а после оттаивания воды в резервуаре объемом 70 м³ оно становится ниже 100 мг/л, что благоприятно влияет на дальнейшую обработку отработанной воды.

Стабильность эмульсии тесно связана с прочностью межфаз-

ной пленки, которая зависит от образующих компонентов и их структуры. Вещества, образующие межфазную пленку в эмульсии, получаемой при химическом заводнении, значительно отличаются от веществ, образующих межфазную пленку в эмульсии при обычном заводнении. Главным образом этими веществами являются:

- вытесняющие нефть компоненты — введенные ПАВ и полимеры;
- мыла (ПАВ), образующиеся при взаимодействии гидроксида натрия с карбоксильной и эфирной группами нефти;
- природные эмульгаторы, такие как смолы и асфальтены;
- мелкие твердые частицы — карбонаты и силикаты, образующиеся при взаимодействии гидроксида натрия и минералов породы.

Компоненты и структура межфазной пленки эмульсии при

Таблица 2

Реагент	Содержание (мг/л) в эмульсии, полученной при химическом заводнении	
	из единичной скважины	из группы скважин
Щелочь	2177,08	567,68
ПАВ	20,01	50,03
Полимер	277,6	267,64
pH эмульсии	10,28	9,71

Таблица 3

Эмульсия	Содержание после разделения эмульсии	
	воды в деэмульгированной нефти, %	нефти в отработанной воде, мг/л
<i>При использовании деэмульгатора SP169</i>		
Из единичной скважины	25,4	532,2
Из группы скважин	31,5	887,3
<i>При использовании деэмульгатора DX</i>		
Из единичной скважины	5,6	45,6
Из группы скважин	7,8	43,3

Таблица 4

Номер пробы	Содержание	
	воды в деэмульгированной нефти, %	нефти в отработанной воде, мг/л
2	4	138,16
4	12	197,09
6	13	186,21
8	10	197,56
10	13	110,60

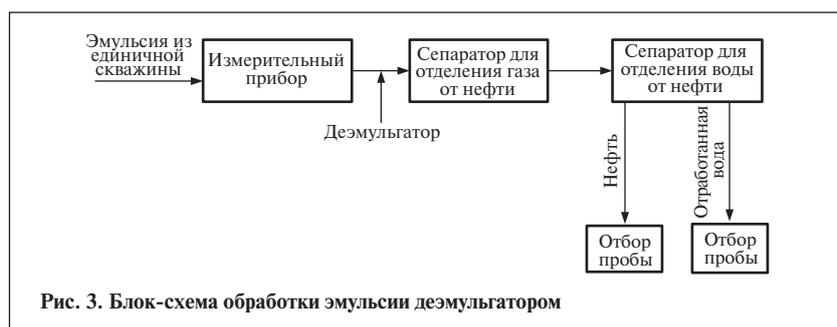


Рис. 3. Блок-схема обработки эмульсии деэмульгатором

химическом заводнении сложнее, чем при обычном. В первом случае пленка прочнее, и следовательно, эмульсия стабильнее. Более дисперсной и более стабильной является эмульсия типа нефть в воде.

Все применяемые на месторождении полиэфирные деэмульгаторы не удовлетворяют требованиям разделения нефти и воды при химическом заводнении: содержание нефти в отработанной воде слишком высокое, что создает проблемы при дальнейшей обработке.

В молекуле деэмульгатора DX имеются структурные группы, характерные для полиэфирных деэмульгаторов, такие как оксид этилена и оксид пропилена, которые отличаются высокой поверхностной активностью. Эти оксиды могут частично замещать компоненты межфазной пленки. Все цепочки оксида этилена и часть цепочек оксида пропилена выстраиваются в водной фазе, бо́льшая часть цепочек оксида

пропилена абсорбируется на поверхности раздела фаз нефть—вода в многоточечном порядке. Таким образом, оксиды и первоначальная межфазная пленка образуют смешанную пленку меньшей прочности.

Помимо того, деэмульгатор DX имеет уникальные химические структуры, которые повышают его эффективность по отношению к эмульсиям, получаемым при химическом заводнении. Его гидрофильно-липофильный баланс (5,81) и растворимость в нефти ниже, чем у обычно применяемого деэмульгатора. Он адсорбируется на поверхности очень мелких твердых частиц, участвующих в образовании межфазной поверхности. В эмульсиях нефть в воде эти частицы окружены глобулами воды, но после того как на их поверхности адсорбируется деэмульгатор DX, они становятся самостоятельной фазой нефтяной дисперсной системы. По этой причине стабильность

эмульсии нефть в воде резко снижается.

Деэмульгатор DX схож по структуре молекулы (содержит бензольные кольца) с асфальтенами и смолами, что повышает растворимость последних, которые в большей степени влияют на прочность межфазной поверхности, чем какие-либо другие компоненты нефти, и занимают бо́льшую часть поверхности раздела. Таким образом, благодаря особой химической структуре деэмульгатор DX может значительно уменьшить стабильность эмульсии.

Молекулярная масса полиэфирного деэмульгатора распределена от 1000 до 5000, а деэмульгатора DX — в основном (74,9%) от 1700 до 22 500. Следовательно, молекула деэмульгатора DX может захватывать большее количество капель эмульсии, что повышает вероятность их слияния и делает деэмульгатор DX эффективным для флокуляции и коалесценции высокодисперсных эмульсий, особенно типа нефть в воде, что приводит к уменьшению содержания нефти в отработанной воде.

Таким образом, перечисленные особенности химической структуры деэмульгатора DX обеспечивают его эффективность при разделении эмульсий, получаемых при химическом заводнении.

The development and use of a demulsifier for separation of the liquid obtained after flooding of an oil layer using ASP (alkaline surfactant polymer) are described. The mechanism of separation of the emulsion was investigated. As a result of laboratory studies and tests in the field, it was shown that the demulsifier produces excellent results in separation of such emulsions.

Key words: demulsifier, extracted liquid, chemical flooding.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Demin, Cheng Jiecheng, Wu Junzheng et al. Summary of ASP Pilots in Daqing Oil Field. — 1999. — SPE 57288.
2. Lin Meiqin, Wu Zhaoliang. — Fuel. — 2005. — V. 84. — N. 2–3. — P. 183–187.
3. Wang Huiyun, Li Mingyuan, Wu Zhaoliang et al. — Chinese Journal of Chemical Engineering. — 2005. — V. 13. — N. 5. — P. 691–695.
4. Li Mingyuan, Xu Mingjin, Lin Meiqin et al. — Journal of Dispersion Science and Technology. — 2007. — V. 28. — N. 1. — P. 189–192.
5. Zhang Fusheng, Zhang Yaqin, Cheng Jiecheng et al. — Acta Petroli Sinica (Petroleum Processing Section). — 2008. — V. 16. — N. 6. — P. 117–120.
6. Zhang Fusheng, Zhang Yaqin, Xie Huizhuan et al. — Advances in Fine Petrochemicals. — 2005. — V. 6. — N. 10. — P. 16–19.
7. Berger P.D., Hsu C., Arendell J.P. Designing and Selecting Demulsifiers for Optimum Field Performance on the Basis of Production Fluid Characteristics. — 1988. — SPE1628.

Т.В. Окунова, Ч.М. Бадмаев, М.В. Гируц,
О.Г. Эрдниева, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Калмыцкий государственный университет

Закономерности распределения би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов в нефтях Калмыкии

Изучены закономерности распределения би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов в юрских и меловых нефтях Калмыкии.

Установлено, что эти нефти отличаются повышенными относительными концентрациями три-, тетра- и пентациклических терпанов C_{19} – C_{35} и бициклических терпанов (сесквитерпанов) C_{14} – C_{16} .

Показано, что в изученных нефтях содержится все 10 обычно присутствующих в нефтях сесквитерпанов C_{14} – C_{16} и что юрские и меловые нефти можно отличить не только по общепринятым показателям — три-, тетра- и пентациклическим терпанам, но и по этим углеводородам.

Ключевые слова: сесквитерпаны, стераны, терпаны.

Закономерности распределения три-, тетра- и пентациклических терпанов в нефтях различного генезиса довольно хорошо изучены на молекулярном уровне. Эти углеводороды присутствуют практически во всех нефтях и их довольно успешно применяют в качестве геохимических показателей для корреляции систем нефть—нефть, нефть—рассеянное органическое вещество (ОВ).

Что касается бициклических терпанов (сесквитерпанов), то об их происхождении практически ничего не известно. В отличие от пентациклических терпанов сесквитерпаны присутствуют далеко не во всех нефтях. Они были найдены в нефтях месторождений Лома-Новия [1] и Анастасьевско-Троицкого [2], а также в докембрийской нефти Сивинского месторождения [3]. Недавно было показано [4], что нефтепроявления озера Байкал также содержат сесквитерпаны.

Однако по строению сесквитерпанов разных нефтей можно предположить общность их генезиса, что позволяет использовать эти углеводороды в качестве но-

вых геохимических показателей для поиска нефтяных месторождений.

Большинство исследователей считают, что сесквитерпаны тесно связаны с терпенами высшей растительности [5–7]. Однако использовать эту группу биомаркеров в качестве показателя «континентальности» исходного ОВ они рекомендуют с осторожностью. Согласно Ал. А Петрову, наиболее вероятным источником образования сесквитерпанов следует считать циклизацию сквалена или другого высшего алифатического полиизопрена с последующей деструкцией цепи [8].

Наши исследования показали, что сесквитерпаны содержатся во всех изученных нефтях Калмыкии, залегающих в юрских и меловых отложениях, и по их распределению, как и по распределению три-, тетра- и пентациклических терпанов, можно судить о генетическом родстве или различии нефтей.

Основные запасы нефти в Калмыкии сосредоточены в отложениях мезозоя. Перечень исследованных нефтей 21 месторождения и конденсата Улан-Хольского

месторождения с привязкой к конкретным продуктивным горизонтам, а также современные температуры залегания пластов приведены в табл. 1. Эти нефти для исследования закономерностей распределения в них би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов подвергали деасфальтизации, а затем при помощи жидкостной хроматографии на силикагеле выделяли фракции насыщенных углеводородов, которые затем подробно исследовали. Фракции подвергали детальному хромато-масс-спектрометрическому анализу.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводили на приборе HP-6890N/5975C с использованием системы компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов m/z 191, 177 для три-, тетра- и пентациклических терпанов и m/z 123, 179, 193 и 207 для сесквитерпанов. Для разделения углеводородов использовали капиллярную колонку с силиконовой фазой типа OV-101. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры: начало — 40°C, скорость подъема температуры — 4 град/мин, конец

Таблица 1

Месторождение, номер скважины	Глубина залегания, м	Возраст	Современная температура пласта, °С
<i>Юрские нефти</i>			
Каспийское, 100	2240,5–2278,5	Байосс	114,2
Восточно-Камышанское, 95	2246,5–2,50	»	–
Каспийское, 67	2283–2309	»	112
Каспийское, 70	2289–2294	»	115
Каспийское, 72	2297–2298	»	108,5
Каспийское, 73	2381	»	100
Комсомольское, 1	2800–2804	»	130
<i>Меловые нефти</i>			
Состинское, 8	1824–1828	Апт	90
Состинское, 9	1848–1850	»	90
Состинское, 3	1852–1854	»	90
Баирское, 3	1965–1972	»	98–103
Баирское, 7	1967–1975	»	98–103
Баирское, 5	1968–1976	»	98–103
Курганное, 406	2012–2015	»	108
Курганное, 379	2018–2025	»	108
Курганное, 374	2028–2032	Неоком	120
Курганное, 336	2052–2054	»	120
Улан-Хольское, 65*	2162–2164	»	116–118
Северо-Камышанское, 53	2194–2215	Апт	115
Екатерининское, 115	2218–2235	Неоком	115
Надеждинское, 127	2226–2239	Апт	120
Дорожное, 50	2244–2248,5	»	115

*Конденсат.

программы — 290°С. Спектры записывали в режиме сканирования с интервалом 2 с. Затем выполняли компьютерную реконструкцию хроматограмм по характерным для различных групп углеводородов осколочным ионам, указанным выше. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250°С. Сесквитерпаны, три-, тетра- и пентациклические терпаны идентифицировали с использованием литературных данных и эталонных углеводородов, имеющих на кафедре органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Отличительными чертами юрских и меловых нефтей Калмыкии являются повышенные относительные

концентрации диагопана, гомодиагопана [9], адиантана и хейлантанов. В табл. 2 представлена характеристика юрских и меловых нефтей по относительным

Таблица 2

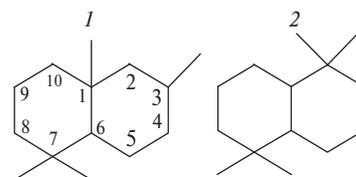
Терпановый показатель	Нефть	
	юрская	меловая
Ts/(Ts+Tm)	0,69	0,71
Три/Пента	0,38	0,10
Тетра/Три	0,42	0,75
ДиаГ ₃₀ /Г ₃₀	0,48	0,21
НеоГ ₂₉ /Г ₂₉	0,53	0,43
M ₃₀ /Г ₃₀	0,13	0,09
Г ₂₉ /Г ₃₀	0,42	0,40

Обозначения: Ts — 22,29,30-трисноргопан-17α-метил, 18α, C₂₇; Tm — 22,29,30-трисноргопан-18α-метил, 17α, C₂₇; Три — трициклический терпан C₂₃, 13β, 14α; Пента — гопан C₃₀; Тетра — циклический терпан C₂₄, 13β, 14α; ДиаГ₃₀ — диагопан C₃₀; Г₃₀ — гопан C₃₀, 17α, 21β; НеоГ₂₉ — неоадиантан-17α-метил, 18α, 21β; Г₂₉ — 30-норгопан (адиантан), 17α, 21β; M₃₀ — моретан C₃₀, 21β, 17α.

концентрациям (средние данные) три-, тетра- и пентациклических терпанов. При сопоставлении терпановых показателей видно, что по ним юрские нефти можно отличить от меловых (рис. 1).

Юрские нефти по сравнению с меловыми богаче трициклическими терпанами (хейлантанами). Так, для них отношение Три/Пента в среднем равно 0,38 против 0,1 для меловых нефтей. Относительная концентрация тетрациклического терпана C₂₄ Тетра/Три в юрских нефтях (0,42) значительно меньше, чем в меловых (0,75), а относительная концентрация диагопанов ДиаГ/Г₃₀ больше (0,48 против 0,21).

Так же как по три-, тетра- и пентациклическим терпанам, юрские и меловые нефти можно различить по закономерностям распределения сесквитерпанов C₁₄–C₁₆. Наши исследования показали, что в изученных юрских и меловых нефтях Калмыкии находятся все 10 обычно присутствующих в нефтях сесквитерпанов C₁₄–C₁₆. Ниже приведены структурные формулы найденных в нефтях Калмыкии сесквитерпанов:



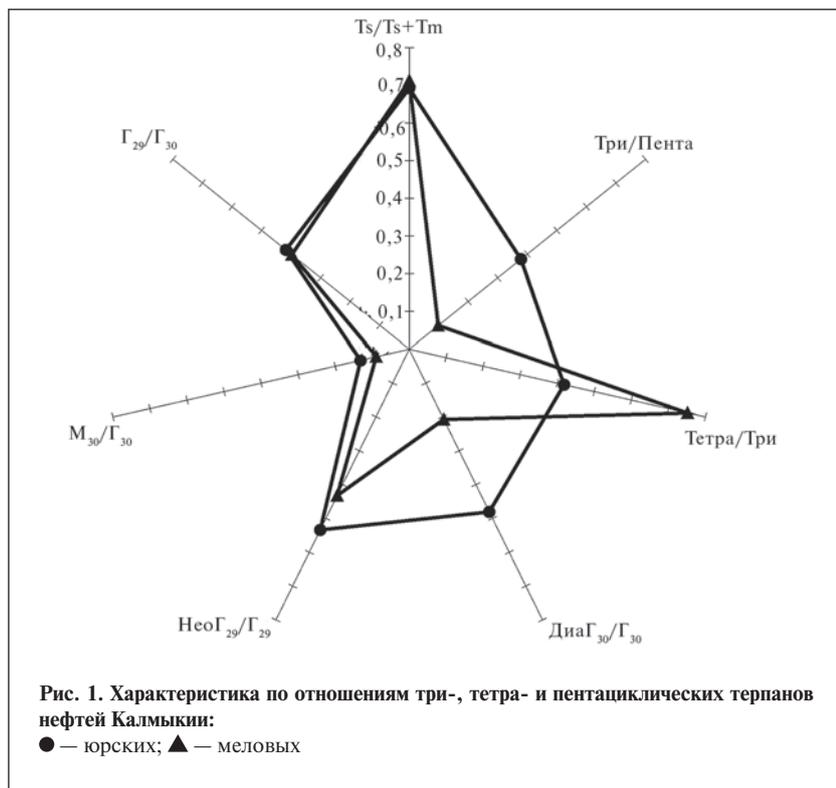


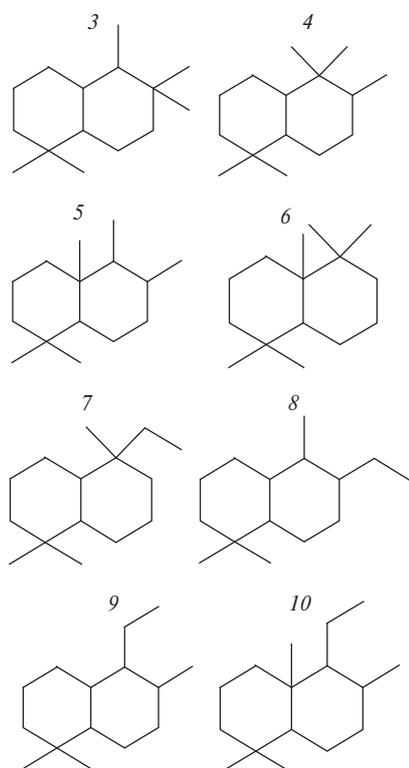
Таблица 3

Отношение сесквитерпанов	Нефть	
	юрская	меловая
1,2,3,7,7-ПМД	0,46	0,64
2,2,3,7,7-ПМД		
2,7,7-ТрМ-2-ЭД	0,22	0,06
1,2,2,7,7-ПМД		
1,2,3,7,7-ПМД	0,27	0,35
2,3,3,7,7-ПМД		
1,2,2,7,7-ПМД	0,16	0,28
2,3,3,7,7-ПМД		
1,2,2,7,7-ПМД	0,27	0,51
2,2,3,7,7-ПМД		
1,3,7,7-ТрМ-2-ЭД	1,05	0,60
1,2,3,7,7-ПМД		

(3,7,7-ТрМ-2-ЭД); 10 — 1,3,7,7-тетраметил-2-этилдекалин (1,3,7,7-ТМ-2-ЭД) — гомодриман.

Всем изученным нефтям Калмыкии присуща общая закономерность распределения сесквитерпанов C₁₅ (рис. 2), заключающаяся в последовательном уменьшении их относительных концентраций (в скобках): 2,3,3,7,7-ПМД (41%) > 2,2,3,7,7-ПМД (22,2%) > 1,2,3,7,7-ПМД (13,2%) > 1,2,2,7,7-ПМД (9,7%) > 3,7,7-ТрМ-2-ЭД (6,8%) > 2,7,7-ТрМ-3-ЭД (6,3%) > 2,7,7-ТрМ-2-ЭД (0,9%).

Но вместе с тем из табл. 3 и рис. 3 видно, что по приведенным отношениям сесквитерпанов



где 1 — 1,3,7,7-тетраметилдекалин (1,3,7,7-ТМД); 2 — 2,2,7,7-тетраметилдекалин (2,2,7,7-ТМД); 3 — 2,3,3,7,7-пентаметилдекалин (2,3,3,3,7-ПМД); 4 — 2,2,3,7,7-пентаметилдекалин

(2,2,3,7,7-ПМД); 5 — 1,2,3,7,7-пентаметилдекалин (1,2,3,7,7-ПМД) — дриман; 6 — 1,2,2,7,7-пентаметилдекалин (1,2,2,7,7-ПМД); 7 — 2,7,7-триметил-2-этилдекалин (2,7,7-ТрМ-2-ЭД); 8 — 2,7,7-триметил-3-этилдекалин (2,7,7-ТрМ-3-ЭД); 9 — 3,7,7-триметил-2-этилдекалин

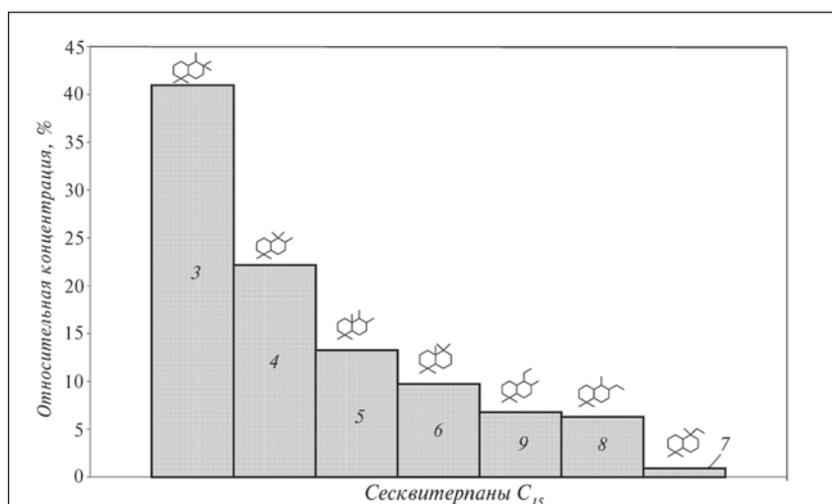


Рис. 2. Относительное распределение (средние данные) в юрских и меловых нефтях Калмыкии сесквитерпанов C₁₅:
3 — 2,3,3,7,7-ПМД; 4 — 2,2,3,7,7-ПМД; 5 — 1,2,3,7,7-ПМД; 6 — 1,2,2,7,7-ПМД; 7 — 2,7,7-ТрМ-2-ЭД; 8 — 2,7,7-ТрМ-3-ЭД; 9 — 3,7,7-ТрМ-2-ЭД

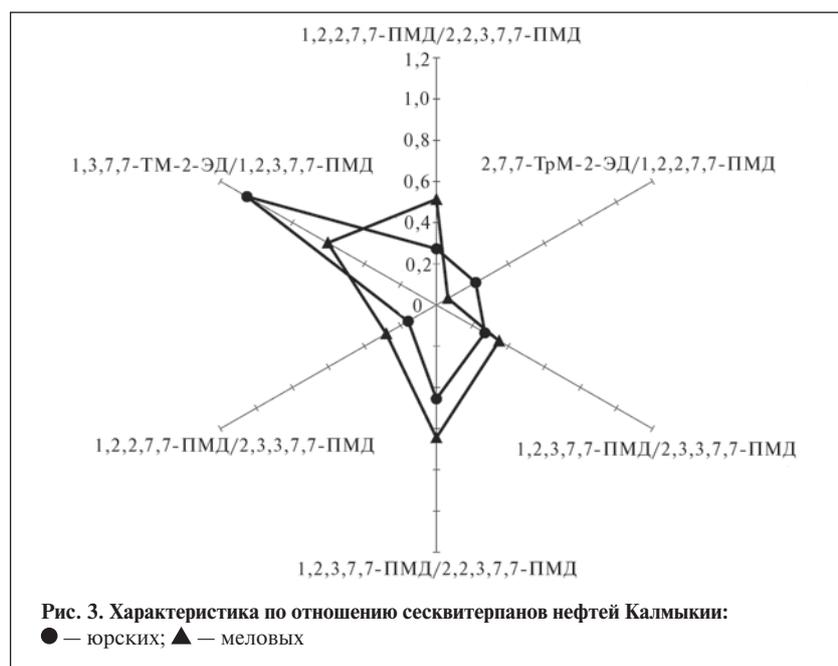


Рис. 3. Характеристика по отношению сесквитерпанов нефтей Калмыкии:
● — юрских; ▲ — меловых

юрские нефти можно отличить от меловых.

Нетрудно заметить, что в нефтях меловых отложений сескви-

терпанов с ангулярным метилом больше, чем в юрских нефтях. Так, в юрских нефтях отношения гомодриман/дриман в среднем составляет 1,05 против 0,60 в меловых нефтях, а отношение 1,2,2,7,7-ПМД/2,2,3,7,7-ПМД — 0,27 против 0,51.

Таким образом, отличительными чертами юрских и меловых нефтей Калмыкии являются повышенные относительные концентрации три-, тетра- и пентациклических терпанов C_{19} – C_{35} и сесквитерпанов C_{14} – C_{16} . Распределение сесквитерпанов C_{15} подчиняется общей закономерности. Юрские и меловые нефти Калмыкии можно отличить не только по общепринятым показателям — три-, тетра- и пентациклическим терпанам, но и по сесквитерпанам C_{14} – C_{16} .

The characteristics of the distribution of bi-, tri-, tetra-, and pentacyclic terpanes in Jurassic and Cretaceous Kalmykia crudes were investigated. It was found that these crudes are distinguished by high relative concentrations of tri-, tetra- and pentacyclic C_{19} – C_{35} terpanes and C_{14} – C_{16} bicyclic terpanes (sesquiterpanes). It was shown that these crudes contain all ten of the C_{14} – C_{16} sesquiterpanes usually present in crude oils and that the Jurassic and Cretaceous crudes can not only differ with respect to the generally accepted indexes — tri-, tetra-, and pentacyclic terpanes, but also with respect to these hydrocarbons.

Key words: sesquiterpanes, steranes, terpanes.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bendoraitis J. — In.: Advances in Organic Geochemistry/Ed. by B. Tissot and Bienner. — Paris: Edition Technip, 1974. — P. 209–224.
2. Каграманова Г.Р., Пустильникова С.Д., Пехт Т.И. и др. — Нефтехимия. — 1976. — Т. 16. — № 1. — С. 18.
3. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. — Там же. — 1978. — Т. 18. — № 6. — С. 855.
4. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И. и др. — Там же. — 2006. — Т. 46. — № 4. — С. 243–250.
5. Alexander R., Kagi R., Noble R. — Chem. Soc., Chem. Commun. — 1983. — С. 226–228.
6. Wang Z., Yang C., Fingas M. et al. — Environ. Sci. Technol. — 2005. — V. 39. — P. 8700–8707.
7. Otto A., Walther H., Puttmann W. — Org. Geochem. — 1997. — V. 26. — N. 1/2. — P. 105–115.
8. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. — М.: Наука, 1984. — 264 с.
9. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Гордадзе Т.И. и др. — Нефтехимия. — 2005. — Т. 45. — № 2. — С. 83–89.

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.

А.Г. Дедов, А.С. Локтев, Н.О. Тельпуховская,
К.В. Пархоменко, М.В. Геращенко, И.И. Моисеев

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Школа химии полимеров и материалов
(Страсбург, Франция)

Окислительная конденсация метана в присутствии лантан-цериевых катализаторов: фундаментальный характер эффекта неаддитивности

Впервые осуществлена окислительная конденсация метана (ОКМ) в присутствии новых мезопористых аморфных катализаторов, содержащих ионы лантана, церия и их смеси.

Показано, что ранее открытый эффект неаддитивного действия в процессе ОКМ ионов лантана и церия является фундаментальной закономерностью, которая характерна как для смеси оксидов этих редкоземельных элементов (РЗЭ), так и для введенных в наноструктурированную силикатную матрицу ионов данных элементов.

Ключевые слова: катализ, метан, этилен, ионы редкоземельных элементов.

Рациональное использование легких углеводородов природного, попутного нефтяного, факельных и прочих газов, в первую очередь метана, — глобальная задача [1, 2]. Примерно 5% добываемого природного газа (ПГ) перерабатывают в ценные химические продукты, остальное его количество используют как топливо. Из входящих в ПГ метана (основного компонента) и легких алканов можно получать разнообразные ценные продукты. Учитывая специфику химических свойств метана и его гомологов, наиболее перспективными процессами переработки природного и попутных газов можно считать каталитические.

Известные каталитические процессы получения нефтехимических продуктов на базе метана (синтез метанола, синтез Фишера—Тропша) сложны и многостадийны, протекают при высоком давлении и сопряжены с большими капиталовложениями. Более рациональны одностадийные процессы переработки метана. К их числу относится процесс окислительной конденсации

метана (ОКМ), позволяющий получать этилен из метаноокислородной смеси. Реализация этого процесса требует разработки нового поколения высокоселективных и активных каталитических систем.

Образование продуктов ОКМ можно описать брутто-реакциями:



В этом процессе образуются побочные продукты глубокого окисления метана — оксид и диоксид углерода, а также в незначительных количествах углеводороды $\text{C}_3\text{—C}_4$.

Согласно литературным данным [3], в число наиболее эффективных катализаторов ОКМ входят оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). Ранее нами были проведены эксперименты по сопоставлению каталитической активности индивидуальных оксидов РЗЭ и их смесей при подаче в обогреваемый проточный кварцевый реактор метановоздушных

смесей [3—8]. Часть полученных результатов приведена в табл. 1. Судя по этим результатам, при добавлении малоактивного оксида церия к более активному оксиду лантана получается более эффективный катализатор ОКМ.

Такой результат свидетельствует о неаддитивном синергическом действии оксидов лантана и церия в катализе ОКМ [4, 6]. При изучении природы этого эффекта методами ЭПР, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что смесь оксидов лантана и церия образует дефектные твердые растворы, содержащие кислородные вакансии, которые, как известно, инициируют процесс ОКМ.

Обнаруженное влияние добавки оксида церия к оксиду лантана на эффективность ОКМ проявлялось и при нанесении смесей этих оксидов на носитель — плавненный оксид магния [9, 10]. Так, выход углеводородов C_{2+} на механически прочном катализаторе на основе непористого инертного плавненного оксида магния (периклаза) при 825—870°C составил 12,5—14,6%,

Таблица 1

Оксид РЗЭ	Условия ОКМ			Степень превращения, %		Выход углеводородов C ₂₊ *, % C ₁	Селективность, % мол. C ₁		
	температура t, °C	скорость подачи сырья, w, л/(г·ч)	CH ₄ :O ₂	CH ₄	O ₂		CO ₂ +CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
CeO ₂	805	7,7	5,8	10	93	1,6	83,7	7,2	9,0
	835	40,3	4,2	11	73	3,0	72,7	18,6	5,0
La ₂ O ₃	740	41,0	3,3	25	92	15,0	39,6	28,9	27,2
	860	42,0	3,5	24	59	13,7	43,6	24,5	28,4
90% La ₂ O ₃ + 10% CeO ₂	775	43,5	5,1	31	100	22,3	28,3	36,7	29,3
	825	48,1	7,2	22	100	17,2	21,6	32,8	42,5

*Сумма этилена, этана и углеводородов C₃–C₄.

т.е. выше, чем на катализаторе, содержащем только оксид лантана.

В то же время введение лантан-цериевой смеси в каналы пористой мембраны на основе оксида и карбида титана или интерметаллических соединений Ni_xAl_y привело к получению катализаторов, неактивных в ОКМ, но высокоселективных в процессе кислородной и углекислотной конверсии метана [11]. Полученный результат свидетельствует о специфическом влиянии пористой структуры катализатора на маршруты газофазных превращений образующихся из метана интермедиатов.

Более детально влияние пористой структуры катализатора на каталитические свойства оксидов лантана, церия и их смеси в процессе ОКМ было исследовано нами с использованием нового класса катализаторов — мезопористых аморфных РЗЭ-силикатов [12].

Аморфные мезопористые силикатные материалы, впервые описанные в [13], отличаются наличием трехмерной системы однородных мезопор, которая существенно влияет на характер диффузии реагентов и протекание газофазных процессов в объеме мезопор.

В [12] нами впервые сообщалось о каталитической активности в процессе ОКМ мезопористых аморфных материалов на основе диоксида кремния, в структуру которых на стадии синтеза вве-

дены ионы лантана, церия или их смесь. Синтез этих материалов осуществлен впервые золь-гель-методом из растворов, содержащих тетраэтилортосиликат, изопропилаты лантана и церия и темплаты — триэтаноламин и гидроксид тетраэтиламмония. Их каталитические свойства исследовали в проточном дифференциальном кварцевом реакторе при атмосферном давлении со смесями (1,5–4,6):1 метана и кислорода. Конструкция реактора позволяла ограничить свободный объем его пространства и соответственно уменьшить вклад газофазных процессов в превращения метана и продуктов реакции, т.е. более корректно охарактеризовать каталитические свойства исследуемых контактов.

Методом рентгенофазового анализа была подтверждена аморфная структура полученных материалов (рис. 1). На рентгенограмме наблюдаются широкая

диффузная область, характерная для аморфных материалов, и пик в малоугловой области, свидетельствующий об их мезопористой структуре [13].

Особенности пористой структуры (табл. 2) были установлены на основе анализа адсорбционных кривых, полученных методом термодесорбции азота*. Поверхность S_{уд} образцов была определена с использованием метода БЭТ, объемы микропор и мезопор — с использованием методов соответственно *t*-plot и ВЖН.

Как видно из табл. 2, все полученные образцы являются наноструктурированными материалами. В кремнеземном материале, не содержащем ионов РЗЭ, формируется неоднородная структура с преобладанием (58%) мезопор

* Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.Е. Князевой (химический факультет МГУ) за помощь в проведении термодесорбционного анализа и интерпретации результатов.

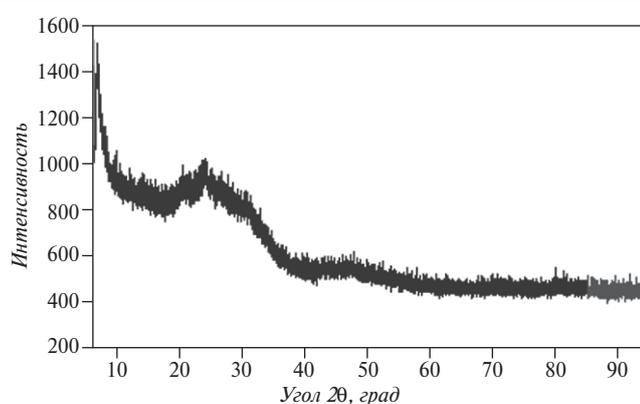


Рис. 1. Рентгенограмма мезопористого аморфного лантан-цериевого силиката

Таблица 2

Si:P3Э (моль)	Характеристики пористой структуры				Доля (%) пор диаметром, нм		
	$S_{уд}$, М ² /г	объем, см ³ /г		D^* , нм	<2	2–50	>50
		пор (суммарный)	мезопор				
Si	280	0,334	0,193	20	11	58	31
Si:La = 10	170	1,027	0,326	>50	1	32	67
Si:Ce = 10	460	0,809	0,804	12	0	99	1
Si:(0,9La+0,1Ce) = 10	220	0,894	0,830	25	1	93	6
Si:(0,9La+0,1Ce)=20	150	0,360	0,350	15	1	97	2
Si:(0,9La+0,1Ce)=50	610	0,428	0,426	3	0	99	1

*Преобладающий диаметр пор.

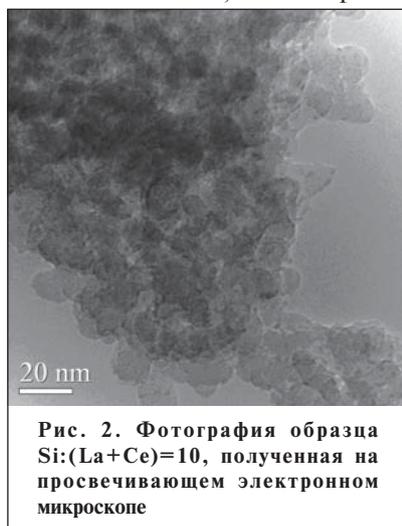
диаметром 20 нм. При введении ионов церия или смеси ионов лантана и церия формируется однородная мезопористая структура (93–99% мезопор). Но введение только ионов лантана приводит к образованию неоднородной пористой структуры с преобладанием макропор диаметром более 50 нм (67%). Преобладающий размер пор в синтезированных мезопористых материалах зависит от природы ионов P3Э и их содержания в образце. Так, церий-силикат с Si:Ce = 10 имеет поры диаметром 12 нм, лантансиликат с Si:La = 10 — поры диаметром >50 нм, а лантан-церийсиликат с Si:(0,9La+0,1Ce) = 10 — поры диаметром 25 нм. С увеличением отношения Si:(0,9La+0,1Ce) от 10 до 50 размер пор уменьшается с 25 до 3 нм.

Мезопористая структура синтезированных P3Э-силикатов подтверждена данными электронной микроскопии* (рис. 2).

Аморфные мезопористые материалы, в структуру которых на стадии синтеза были введены ионы лантана, церия или их смесь, как показали исследования, проявляют каталитическую активность в процессе ОКМ (рис. 3). При этом материалы, в силикатную матрицу

которых введены ионы лантана или церия, обеспечивают выход углеводородов C₂₊ не более 5–7% на пропущенный метан. Близкие показатели активности этих контактов выглядят неожиданно, если учесть, что чистый оксид лантана — эффективный катализатор ОКМ, а оксид церия — малоэффективный [3–6]. В то же время катализатор, полученный при одновременном введении в силикатную матрицу ионов лантана и церия в соотношении Si:(0,9La+0,1Ce) = 10 (диаметр мезопор 25 нм), оказался более активным: выход углеводородов C₂₊ вырос вдвое — до 14–18% (см. рис. 3).

Приведенные данные указывают на синергическое действие в катализе ОКМ ионов лантана и церия, введенных в мезопористую аморфную силикатную матрицу. Выше отмечалось, что синергизм



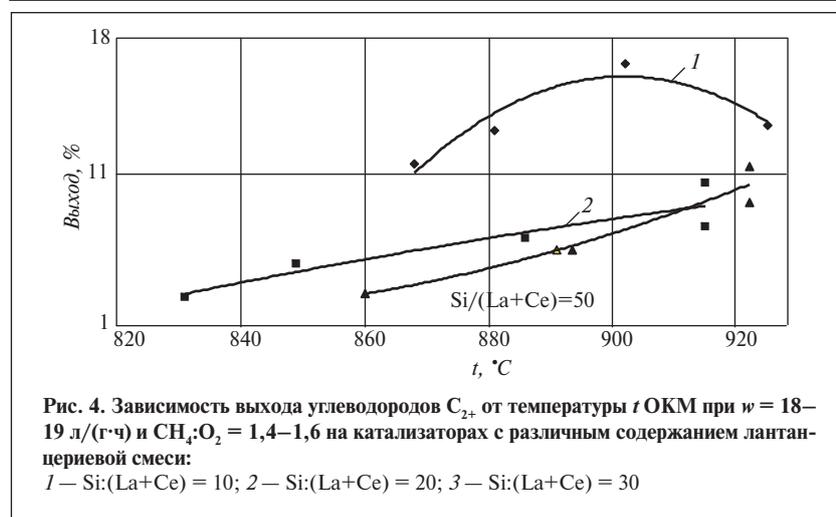
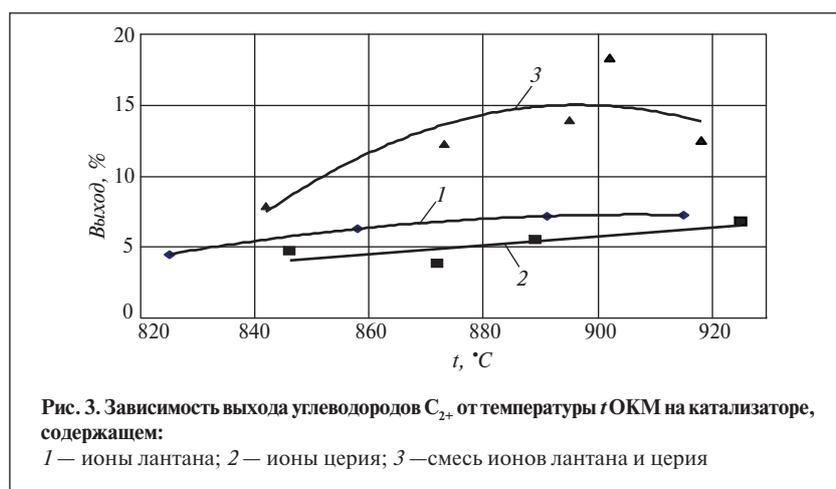
действия оксидов церия и лантана в катализе ОКМ проявляется как в их смесях, так и после нанесения этих смесей на оксид магния [4–6, 9]. Однако для ионов, введенных в мезопористую аморфную силикатную матрицу, подобный эффект отмечен впервые.

Совокупность приведенных данных показывает, что ранее открытый эффект неаддитивного действия в процессе ОКМ ионов лантана и церия является фундаментальной закономерностью. Он достигается как в случае смеси оксидов этих P3Э, так и после нанесения ее на поверхность носителя, а также при введении ионов этих элементов в наноструктурированную силикатную матрицу.

Различия в каталитических свойствах контактов, содержащих ионы лантана, церия, смеси этих ионов, могут быть интерпретированы и с использованием результатов, полученных при изучении особенностей пористой структуры катализаторов (см. табл. 2). Малоэффективный в процессе ОКМ лантансодержащий катализатор характеризуется преобладанием макропор диаметром более 50 нм. В то же время для наиболее активного лантан-цериевого катализатора с Si:(La+Ce) = 10 характерна однородная мезопористая структура с преобладанием пор диаметром 25 нм. Церийсиликатный катализатор с малым (4 нм) размером мезопор еще менее активен в ОКМ (см. рис. 3).

Таким образом, можно предположить, что эффективность ОКМ связана с наличием в структуре катализатора мезопор определенного оптимального диаметра. Сделанный вывод подтверждается и результатами ОКМ на катализаторах с различным отношением Si:(La+Ce). Как видно из рис. 4, катализаторы с S:(La+Ce) = 20 и 50, для которых характерно преобладание мезопор диаметром соответственно 15 и 3 нм, менее эффективны в ОКМ, чем ката-

* Авторы выражают благодарность А.Л. Васильеву — руководителю Агентства по нанотехнологиям и наноматериалам РНЦ «Курчатовский институт» за помощь в проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и интерпретации результатов.



лизатор с Si:(La+Ce) = 10 и диаметром мезопор 25 нм.

По-видимому, локализация активных центров при ОКМ в системе мезопор оптимального

диаметра позволяет, с одной стороны, ограничить протекание нежелательных газофазных процессов глубокого окисления до оксидов углерода в макропорах, а

с другой, избежать преждевременной гибели метильных радикалов в порах малого диаметра, препятствующей их рекомбинации с образованием продуктов ОКМ.

Из результатов проведенных нами исследований можно отметить следующие наиболее важные:

- установлен фундаментальный характер эффекта неаддитивного синергического действия в процессе ОКМ ионов лантана и церия;
- показано влияние диаметра мезопор катализаторов на эффективность ОКМ;
- выявлено влияние природы и количества РЗЭ, введенного в мезопористую аморфную силикатную матрицу, на характеристики пористой структуры катализаторов.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00536-а), Федерального агентства по образованию РФ в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2000—2010 гг.» (проект 1708), Президиума РАН в рамках программы «Химические аспекты энергетики» (проект 19П4), Президента Российской Федерации (грант НШ-1733.2008.3 для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации).

Oxidative condensation of methane (OCM) was conducted for the first time in the presence of new mesoporous amorphous catalysts containing lanthanum ions, cerium ions, and mixed lanthanum and cerium ions. It was shown that the previously discovered effect of the nonadditive action of lanthanum and cerium ions in OCM is a fundamental feature which is characteristic of both a mixture of these rare-earth element (REE) oxides and of the ions of these elements incorporated in a nanostructured silicate matrix.

Key words: catalysis, methane, ethylene, rare-earth element ions.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Махлин В.А. — В кн.: Сборник тезисов III российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», г. Звенигород, 27–30 октября 2009 г. — Ч. 1. — С. 93.
2. Арутюнов В.С. — Газохимия. — 2008. — № 1 (0). — С. 10–21.
3. Дедов А.Г., Локтев А.С., Моисеев И.И. и др. — Химическая промышленность сегодня. — 2003. — № 3. — С. 12–25.
4. Dedov A. G., Loktev A. S., Moiseev I. I. et al. — Appl. Catal. — 2003. — V. A 245. — P. 209–220.
5. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н. и др. — Нефтехимия. — 2000. — Т. 40. — № 3. — С. 198–203.
6. Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А. и др. — ДАН. — 2001. — Т. 380. — № 6. — С. 791–794.
7. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н. и др. — Нефтехимия. — 1997. — Т. 37. — № 4. — С.301–304.
8. Пат. 2134675 (РФ).
9. Дедов А.Г., Локтев А.С., Пархоменко К.В. и др. — Химическая технология. — 2004. — № 6. — С. 21–25.
10. Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А. и др. — Там же. — 2006. — № 4. — С. 5–11.
11. Дедов А. Г., Локтев А. С., Пархоменко К. В. и др. — Там же. — 2008. — № 5. — С. 208–212.
12. Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О. и др. — ДАН. — 2008. — Т. 422. — № 4. — С. 498–500.
13. Jansen J.C., Shan Z., Marchese L. et al. — Chem. Commun. — 2001. — N 8. — P. 713–714.

Б.А.Соломин, В.Б. Галкин, А.А.Подгорнов
Ульяновский филиал Института радиотехники и
электроники им. В.А. Котельникова РАН

Комплексное исследование термостимулированных микроструктурных процессов в смазочных маслах

Описано комплексное исследование термостимулированных микроструктурных процессов в смазочных маслах путем одновременного использования трех независимых физических каналов получения информации об этих процессах — оптического, вибровискозиметрического и термографического.

Экспериментально показано согласованное изменение сигналов в зависимости от температуры по всем трем каналам. Подтверждена зависимость интенсивности микроструктурных процессов от скорости охлаждения и состава смазочного масла.

Ключевые слова: смазочные масла, термостимулирование, микроструктурные процессы, эластичность функции, термография, термовибровискозиметр.

Смазочные масла различного функционального назначения широко применяют в самых разнообразных отраслях человеческой деятельности. Улучшение их эксплуатационных свойств напрямую связано с усложнением их состава. Этот факт вызывает необходимость постоянного совершенствования методов и средств оценки их качественного состава для обеспечения максимальной эффективности их применения.

В работе [1] обстоятельно показано, что для изучения дисперсного строения нефтяных систем все более активно применяются современные методы анализа, однако ограниченные возможности и сложность этих методов существенно сдерживают выявление количественной взаимосвязи макроскопических свойств и микроструктуры нефтяных дисперсных систем.

Тем не менее современные достижения науки в области физики, синергетики, коллоидной и физической химии, нефтехимии, а также компьютерных технологий обработки больших массивов экспериментальных данных уже

позволяют исследовать некоторые взаимосвязи макроскопических характеристик смазочных масел с их микроскопическими свойствами.

Ранее [2] нами исследованы микроструктурные процессы в смазочных маслах методами вибровискозиметрии и описан способ исследования межмолекулярных взаимодействий в смазочных маслах методами неравновесной термодинамики с автоматизированной компьютерной обработкой получаемых вязкостно-температурных кривых.

Цель данной работы — экспериментально подтвердить существование в смазочном масле микроструктур [2], используя дополнительные независимые физические каналы получения информации — оптический и термографический.

Для проведения исследований, как и в работе [2], использовали экспериментальный аппаратно-программный комплекс (АПК) ИРЭН 2.4. Математические и физические принципы работы комплекса изложены в патенте [3]. Данный комплекс представляет собой автоматизированный

высокоточный термовибровискозиметр, позволяющий исследовать зависимость структурных свойств жидкости от скорости изменения ее температуры, что существенно для жидких сред с большим временем релаксации. Термовибровискозиметр работает со сферическим серебряным зондом диаметром 3 мм в режиме низкочастотных (300–500 Гц) автоколебаний. Измерительная ювета внутренним диаметром 5 мм и высотой 12 мм изготовлена из латуни. Объем пробы — не более 0,2 см³, диапазон сканирования температур — от +35 до –65°С. Начальная амплитуда механических колебаний при максимальной температуре пробы — не более 10⁻⁵ м. Температурная постоянная зонда (τ_z) ориентировочно равна 20 мс, жидкости (τ_j) — 5 с. Выполнение условия $\tau_j/\tau_z \gg 1$ позволяет получать термограмму жидкости в процессе ее охлаждения или нагревания [4].

Вносимая в жидкость колеблющимся зондом энергия не превышает 1 Дж/моль и, вероятнее всего, не приводит к механическому разрушению образующихся микроструктур, что,

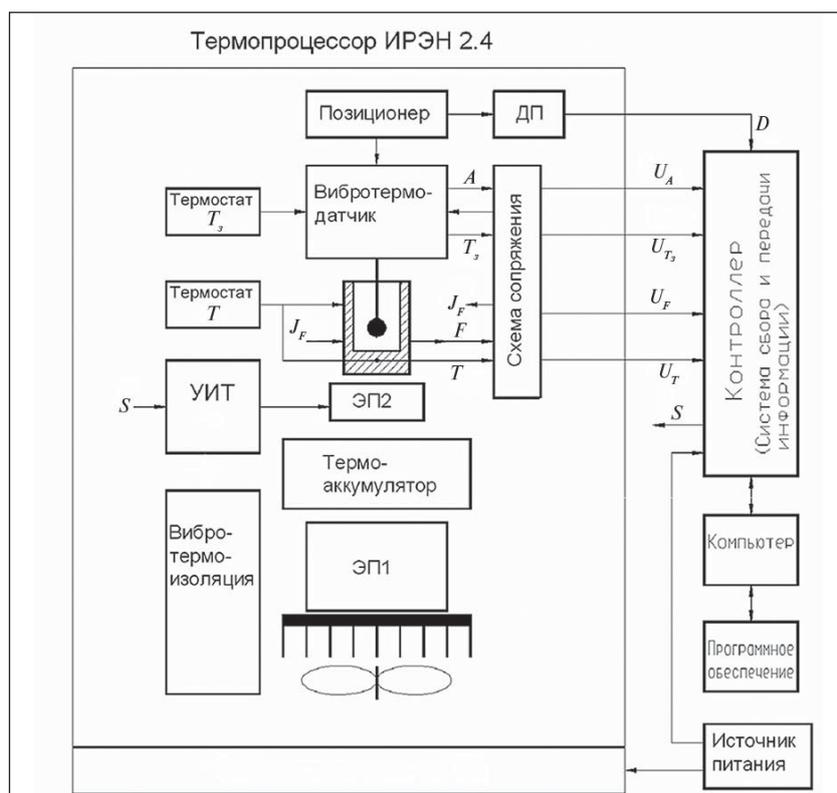


Рис. 1. Схема аппаратно-программного комплекса ИРЭН 2.4:

S — сигнал управления; УИТ — управляемый источник тока; ЭП1, ЭП2 — элементы Пельтье; ДП — датчик положения вибродатчика; D — сигнал датчика положения; A — амплитуда колебаний зонда вибродатчика; U_A — сигнал вибродатчика; T_3 , T — температура соответственно зонда вибродатчика и измерительной кюветы; U_{T_3} , U_T — сигнал с выхода термодатчика соответственно зонда и кюветы; J_F — световой поток излучателя; F — выходной сигнал фотоприемника

Конструкция измерительной кюветы с зондом вибродатчика приведена на рис. 2.

АПК ИРЭН 2.4 позволяет получать термограмму исследуемого смазочного масла, обеспечивая при этом высокую надежность, быстродействие и возможность работы с широким ассортиментом смазочных масел. Используемый в нем волоконно-оптический датчик проходного типа обеспечивает локальность измерения оптического пропускания F исследуемой пробы смазочного масла и исключает влияние изменения температуры кюветы на метрологические характеристики оптического канала. Обеспечив изменение длины волны оптического излучателя, можно реализовать турбидиметрический метод оценки средних размеров возникающих микроструктур. При этом не потребуются наличия дополнительных оптических каналов.

Перед началом исследований измерительную кювету тщательно очищали и заполняли с помощью микропипетки исследуемым смазочным маслом.

как показано в работе [1], чрезвычайно важно при неразрушающем исследовании дисперсных систем. Относительная инструментальная погрешность измерения выходных сигналов оптического канала, вибродатчика и температур кюветы и зонда не превышает $2 \cdot 10^{-4}$.

Схема экспериментальной установки [3] (рис. 1) включает термопроцессор ИРЭН 2.4, контроллер, компьютер и необходимое программное обеспечение. Термопроцессор ИРЭН 2.4 состоит из вибротермодатчика с электромеханическим позиционером, кюветы для исследуемой жидкости со встроенными термодатчиком и датчиком оптического пропускания, системы охлаждения и нагрева пробы, электронных узлов и схемы сопряжения с контроллером.

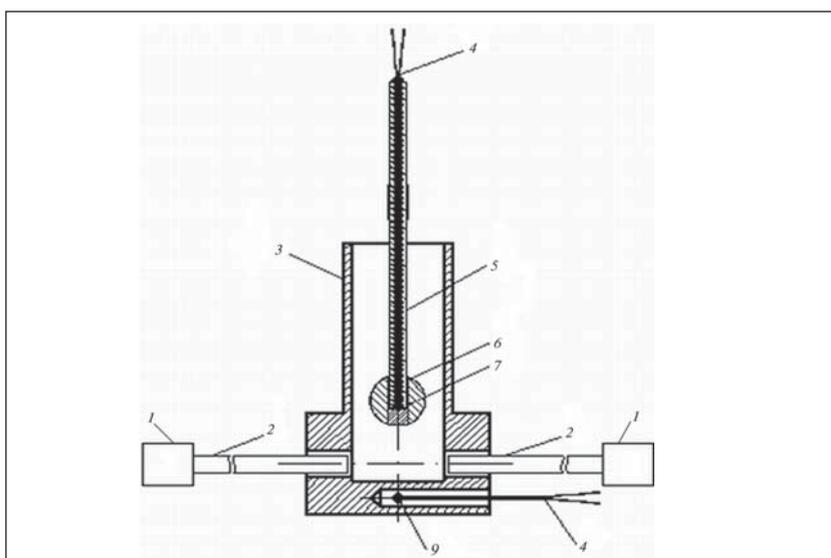


Рис. 2. Конструкция измерительной кюветы с зондом в разрезе:

1 — оптический излучатель; 2 — оптоволоконно диаметром 600 мкм; 3 — измерительная кювета; 4 — константановый и медный проводники термодатчика; 5 — стеклянный шток; 6 — шарик вибростержня; 7, 9 — измерительные спаи термодатчика соответственно зонда и кюветы; 8 — фотоприемник

При выполнении эксперимента в памяти ЭВМ сохраняются зависимости динамической вязкости $\eta(t)$, температуры $T_3(t)$ жидкости, соответствующей температуре зонда, и оптического пропускания $F(t)$ от времени t охлаждения пробы. Полученные экспериментальные данные с помощью соответствующего программного обеспечения пересчитывались в зависимости динамической вязкости, температуры жидкости и оптического пропускания от температуры T кюветы: $\eta(T)$, $F(T)$, $T_3(T)$.

Микроструктурные изменения в жидкости регистрировались по изменениям относительных производных — эластичностей E_T [5] выше перечисленных функциональных зависимостей по температуре T кюветы:

$$\frac{d\eta}{dT} \frac{T}{\eta} = E_T(\eta);$$

$$\frac{dF}{dT} \frac{T}{F} = E_T(F);$$

$$\frac{dT_3}{dT} \frac{T}{T_3} = E_T(T_3).$$

Использование эластичностей связано с удобством их взаимного сравнения, поскольку они являются безразмерными величинами. Эластичность $E_T(\eta)$ соответствует $\eta^8(T)$ в работе [2].

Фактически эластичности $E_T(\eta)$, $E_T(T_3)$ и $E_T(F)$ представляют собой динамические функции подобия наблюдаемых переменных η , T_3 и F при заданной скорости изменения температуры $\Theta = dT(t)/dt$ [2].

Энергетические характеристики микроструктурных процессов — термоэнергетическая функция $E(T)$ и энергия межмолекулярного взаимодействия $\epsilon(T)$ при необходимости могут быть легко получены из тождества $E_T(\eta) \equiv \eta^8(T)$ в соответствии с методикой, описанной в работе [2].

Результаты исследования микроструктурных процессов в

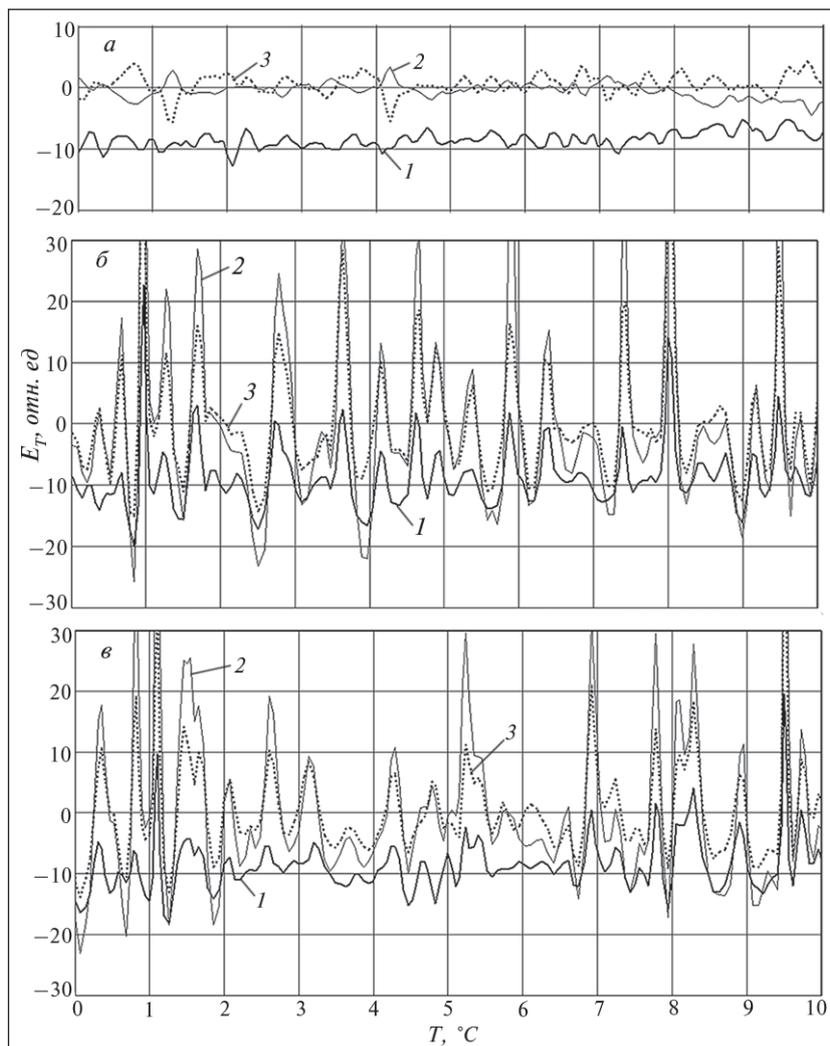


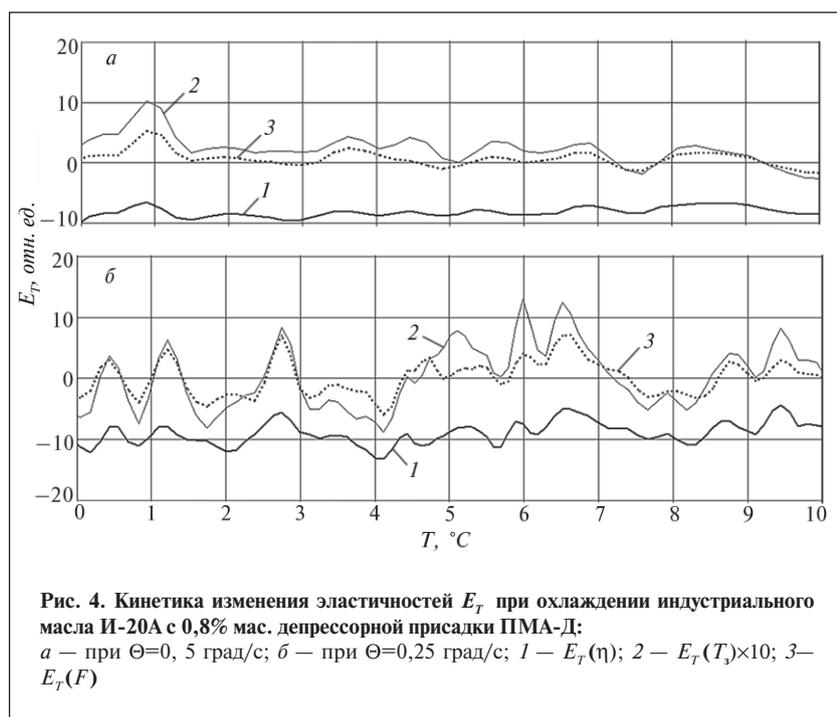
Рис. 3. Кинетика изменения эластичностей E_T при охлаждении с $\Theta=0,125$ град/с индустриального масла И-20А: а — без присадки; б, в — соответственно с 0,6 и 0,8% мас. депрессорной присадки ПМА-Д; 1 — $E_T(\eta)$; 2 — $E_T(T_3) \times 10$; 3 — $E_T(F)$

моделных жидкостях — смесях в разном процентном соотношении индустриального масла И-20А и депрессорной присадки ПМА-Д с использованием трех физических каналов получения информации приведены на рис. 3 и 4.

Исследование указанных объектов проводили в температурном диапазоне от +30°C до температуры застывания пробы. Однако в статье, учитывая ее ограниченный объем, результаты исследования представлены в виде типичного фрагмента поведения смазочного масла в диапазоне температур

от +10 до 0°C. В связи с тем, что эластичность $E_T(T_3)$ изменяется значительно меньше, чем эластичности $E_T(\eta)$ и $E_T(F)$, для наглядности ее значения на рис. 3 и 4 увеличены в 10 раз.

Как видно из рис. 3, а для масла без присадки согласованного изменения сигналов по всем трем физическим каналам не наблюдается. Этот факт, возможно, объясняется недостаточной разрешающей способностью используемого экспериментального оборудования. Согласованное изменение сигналов появля-



лось при введении в смазочное масло депрессорной присадки (см. рис. 3, б и в). В ходе эксперимента нами использовалась минимальная скорость изменения температуры — 0,125 град/с, которая, как показано в работе [2], является наиболее информативной, поскольку соответствует максимальной интенсивности микроструктурных процессов в исследуемом смазочном масле.

Полученные результаты свидетельствуют о явно выраженной зависимости интенсивности микроструктурных процессов в исследуемой пробе от содержания депрессорной присадки. Для кривой $E_T(T_3)$, фактически представляющей собой термограмму исследуемой жидкости, характерны те же свойства (зависимость интенсивности микроструктурных процессов от скорости изменения температуры и состава модельной жидкости), что и для кривых $E_T(\eta)$ и $E_T(F)$, полученных по двум другим каналам информации. «Пики» на кривой $E_T(T_3)$ соответствуют изменению энтальпии исследуемой жидкости при

фазовых переходах первого рода, сопровождающих формирование (модификацию) микроструктур в ее объеме.

Наличие оптического канала при соответствующей инженерной реализации позволит оперативно проводить непрерывную оценку средних размеров образующихся термостимулированных микроструктур методами нефелометрии либо турбидиметрии. Изменение всех трех независимых друг от друга переменных (вязкости, оптического пропускания и температуры) происходит согласованно во всем температурном диапазоне исследования пробы, что дополнительно свидетельствует об объективности возникновения и модификации микроструктур в исследуемом смазочном масле при термостимулировании пробы.

Для подтверждения зависимости интенсивности микроструктурных процессов от скорости Θ изменения температуры на рис. 4 приведены результаты комплексного исследования смеси индустриального масла

И-20А с 0,8% мас. депрессорной присадки ПМА-Д. Как видно, интенсивность микроструктурных процессов в смазочном масле существенно повышается с уменьшением Θ (число «пиков» на кривой и их «амплитуда» увеличиваются) по всем трем физическим каналам: виброскозиметрическому, оптическому и термографическому, что подтверждает ранее выдвинутую гипотезу [2].

Кроме того, результаты исследований свидетельствуют о том, что обнаруженные термостимулированные микроструктурные процессы сопровождаются фазовыми переходами первого рода. Одновременно выявлена высокая чувствительность оптического и термографического каналов к протекающим микроструктурным процессам.

Таким образом, предложенный способ позволяет осуществлять неразрушающую оперативную регистрацию в реальном времени особенностей кинетики микроструктурных процессов в таких дисперсных системах, как смазочные масла, что дает богатую информацию об эксплуатационных свойствах смазочных масел и может быть применено для оценки их качественного состояния [6–8] при условии дальнейшего совершенствования (повышения быстродействия, чувствительности и развития математических алгоритмов обработки) аппаратно-программных средств.

Развитие на основе современной технической базы комплексных способов исследования микроструктурных процессов в различных по природе и назначению смазочных маслах будет способствовать резкому повышению информативности экспериментальных исследований в области химмотологии и коллоидной химии.

A comprehensive study of thermostimulated microstructural processes in lube oils by the simultaneous use of three independent physical channels for obtaining information on these processes — optical, vibro-viscometric, and thermographic — is described. A simultaneous change in the signals as a function of the temperature in all three channels was experimentally demonstrated. The dependence of the intensity of the microstructural processes on the cooling rate and composition of the lube oil was confirmed.

Key words: lube oils, thermostimulation, microstructural processes, elasticity of function, thermography, thermo-vibro-viscometer.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
2. Соломин Б. А., Галкин В. Б., Подгорнов А. А. — ХТТМ. — 2008. — № 5. — С. 48–51.
3. Пат. 2263305 (РФ).
4. Берг А.Н., Николаев Д.М., Роде С.Н. Термография. — М.: Изд-во АН СССР, 1944.
5. Математический анализ. Дифференциальное и интегральное исчисление функции одной переменной — <http://matan.isu.ru>. 24.05.2009.
6. Подгорнов А.А., Соломин Б.А., Галкин В.Б. Методика определения рационального содержания депрессорных присадок в смазочных маслах/УВВТУ (ВИ). — Ульяновск, 2009. Деп. в ЦВНИ МО 26.01.2009, № 16138.
7. Подгорнов А.А., Соломин Б.А., Галкин В.Б. Использование энергетического подхода к описанию качественного состояния работавших моторных масел/УВВТУ (ВИ). — Ульяновск, 2009. Деп. в ЦВНИ МО 26.01.2009, № 16137.
8. Подгорнов А.А., Соломин Б.А., Галкин В.Б. Энергетический подход к оценке качества растительных масел как перспективных компонентов смазочных материалов/УВВТУ (ВИ). — Ульяновск, 2009. Деп. в ЦВНИ МО 26.01.2009, № 16139.

Вниманию специалистов!

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

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

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

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

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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

А.Л. Лapidус, Ф.Г. Жагфаров, Н.А. Григорьева, Д.С. Худяков, А.М. Козлов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Химическая переработка природного газа и газового конденсата

*Рассмотрены работы, проводимые в течение последних лет на кафедре газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина по перспективным процессам переработки природного газа и газоконденсата: технологии GTL (Gas to Liquid), изомеризации *n*-пентана — компонента головной фракции газового конденсата, ароматизации алканов C_3 – C_4 — компонентов природного и попутного газов, каталитического пиролиза газового конденсата.*

Ключевые слова: газохимия, переработка природного газа, синтез Фишера—Тропша, пиролиз, изомеризация, ароматизация, катализаторы.

С постепенным сокращением нефтяных ресурсов на фоне быстрого роста мирового потребления энергии и продуктов нефтехимии повышается значение природного газа не только как источника энергии, но и как сырья для производства химических продуктов. В 1999 г. в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина впервые в России была организована кафедра газохимии, основной задачей которой является подготовка высококвалифицированных кадров для быстро развивающейся газохимической промышленности. За короткий срок на кафедре был организован в полном объеме учебный процесс, разработаны и утверждены учебные планы, программы 13 читаемых дисциплин, подготовлено и издано 11 учебных пособий, из них 4 основных [1–4], и 14 учебно-методических указаний.

За 10 лет существования кафедры подготовлено 149 специалистов (инженеров) по специальности 240100 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», 81 бакалавр и 49 магистров по программе 240100.01 «Химия и технология продуктов органического и нефтехимического синтеза», защищены 10

кандидатских и 2 докторские диссертации.

Наряду с подготовкой специалистов разного уровня для отрасли химической переработки газообразных углеводородов кафедра уделяет значительное внимание проведению исследовательских работ, основным направлением которых является изучение различных стадий технологии GTL (Gas to Liquid): получение синтез-газа, процесс Фишера—Тропша, производство метанола, а также других проблем газохимии.

Эти работы выполняются в контакте с ИОХ РАН, ВНИИГАЗ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Центром исследований и разработок (ЦИР) и другими организациями. Их результаты по исследованию химической переработки газообразных углеводородов приведены в трудах организованного в 2000 г. постоянно действующего в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина Общественного семинара по газохимии [5]. Некоторые из этих исследований вышли на уровень пилотных испытаний на спроектированных и смонтированных с участием РГУ нефти и газа опытно-промышленных установках во ВНИИГАЗ и ЦИР (бывший ЮКОС).

Кроме того, на кафедре получили развитие и другие направления исследовательских работ:

- изомеризация *n*-пентана — компонента головной фракции газового конденсата;
- пиролиз газового конденсата;
- ароматизация парафиновых углеводородов C_2 – C_5 — компонентов природного и попутного газов.

Рассмотрим подробно эти направления.

*Изомеризация *n*-пентана.* Одним из наиболее быстро развивающихся процессов, направленных на решение проблемы улучшения антидетонационных характеристик автомобильных бензинов, является процесс изомеризации головных фракций прямогонного бензина и газового конденсата (н.к.—100°C). Его быстрое развитие обусловлено двумя основными причинами: запретом в большей части стран использования металлосодержащих антидетонаторов, в первую очередь тетраэтилсвинца (ТЭС), и требованиями существенно снизить содержание в автомобильных бензинах ароматических углеводородов, особенно экологически опасного бензола.

Продукт процесса изомеризации — изомеризат наряду с про-

дуктом процесса алкилирования — алкилатом относят к так называемым «безлимитным» компонентам автомобильных бензинов, объем использования этих продуктов определяется объемами их производства и экономической целесообразностью.

Необходимо отметить, что Россия существенно отстает от США и Западной Европы по содержанию изомеризата в составе автомобильных бензинов: соответственно 0,2; 3,6 и 2% мас. [6]. Указанное отставание связано практически с отсутствием в России до конца 1990-х годов производства изомеризата как компонента автомобильных бензинов.

Первая установка изомеризации, направленной только на улучшение октанового числа автомобильных бензинов, была введена в эксплуатацию в 1997 г. По прогнозам, в России в течение 2009—2012 гг. должно быть введено в эксплуатацию 8 установок изомеризации (к имеющимся 12 на конец 2007 г.) суммарной производительностью почти 8 млн. т изомеризата в год, что позволит существенно повысить его содержание в составе бензинов [7].

Практически единственным видом катализаторов различных процессов изомеризации являются платиносодержащие на разных носителях — хлорсодержащих оксидах алюминия, цеолитах, а в последнее время и на сульфатированном оксиде циркония [8]. Однако высокую активность в реакции изомеризации углеводородов проявляют и каталитические системы, содержащие палладий [9].

На кафедре газохимии исследован процесс изомеризации *n*-пентана (одного из основных компонентов головной фракции газового конденсата) не только на перечисленных общепринятых катализаторах, но и на палладийсодержащем катализаторе

на основе цеолита с различными модификаторами. Исследования проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении в токе водорода.

Образцы катализаторов содержали от 0,5 до 1% мас. палладия. В качестве носителей использовали отечественные и импортные синтетические цеолиты различных марок: HY, ZL1550, ZL2000, HЦВМ. Катализаторы готовили методом пропитки носителя. Подробно были изучены условия приготовления и восстановления катализаторов. Исследования проводили при температуре 200—300°C и объемной скорости подачи сырья 0,6—1 ч⁻¹.

Для испытаний были выбраны образцы с содержанием 0,7 и 1% палладия, так как на них наблюдались наиболее высокие селективность процесса и выход изомеров. При изучении влияния длительности работы катализаторов на основные закономерности процесса установлено, что после нескольких часов непрерывной работы выход и состав жидких продуктов практически не изменяются. После регенерации катализатор полностью восстанавливает свою активность. При этом основные показатели процесса (конверсия, выход и селективность по изомерам) практически не изменяются.

Проведено модифицирование синтезированных катализаторов марганцем и другими элементами в целях снижения коксообразования и повышения

выхода изомеров. Установлено, что модифицированные марганцем катализаторы проявляют высокую активность в процессе изомеризации *n*-пентана (рис. 1). Максимальный выход изопарафинов — около 65% на сырье был получен на катализаторе 1% Pd/HЦВМ+0,1% Mn при 220°C. Кроме того, введенный в состав катализаторов марганец способствует существенному повышению стабильности работы катализатора в течение длительного времени (рис. 2).

Синтезированные нами палладийсодержащие катализаторы на основе цеолитов сочетают высокую способность к изомеризации *n*-парафиновых углеводородов с низкой активностью в реакциях дегидрирования и крекинга.

Пиролиз газового конденсата. Прямогонный бензин становится все более дефицитным сырьем для нефтехимической промышленности, в частности для процесса пиролиза. Причинами этого являются, с одной стороны, снижение объемов добычи нефти, а с другой, — увеличение спроса на автомобильные бензины. В то же время с увеличением добычи природного газа и сопутствующего ему газового конденсата во всем мире возрастает интерес к газовому конденсату как к сырью пиролиза. Проблема использования этого сырья для пиролиза, а следовательно, для производства таких важнейших продуктов, как этилен, пропилен и ароматические углеводороды, особенно актуальна для России.

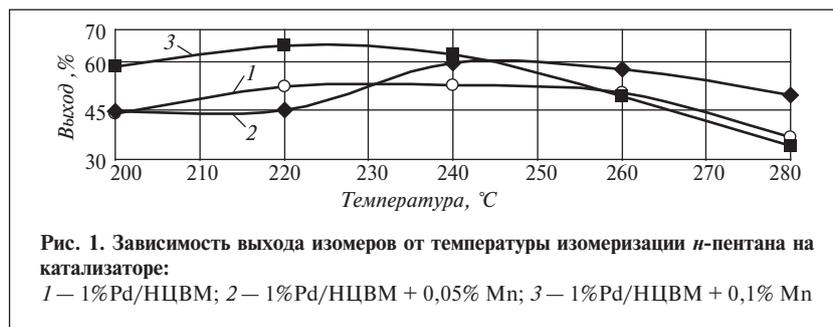


Рис. 1. Зависимость выхода изомеров от температуры изомеризации *n*-пентана на катализаторе:
1 — 1%Pd/HЦВМ; 2 — 1%Pd/HЦВМ + 0,05% Mn; 3 — 1%Pd/HЦВМ + 0,1% Mn



Большая часть месторождений природного газа России относится к газоконденсатным, что позволило получать около 11 млн. т газового конденсата в год (2005–2006 гг.). Потенциальные запасы газового конденсата в ОАО «Газпром» составляют 1217 млн. т [10]. Его переработка проводится на ГПЗ по топливному варианту с получением различных моторных и остаточных топлив или передается на НПЗ и НХК для использования в основном для производства моторных топлив и в значительно меньших объемах в качестве сырья пиролиза.

С учетом перспективности вовлечения газового конденсата в производство различных химических продуктов на кафедре газохимии были проведены работы по исследованию пиролиза стабильного газового конденсата Ачимовских залежей Ново-Уренгойского месторождения со следующими характеристиками: н.к.—29°C; к.к.—390°C; плотность — 757 кг/м³; молекулярная масса — 121. Плотность и молекулярная масса этого конденсата свидетельствуют, очевидно, о высоком содержании в нем *n*-парафиновых углеводородов, что является благоприятным фактором для его использования в качестве сырья пиролиза. Высокое содержание (до 60%) *n*-парафиновых углеводородов вообще характерно для большей части газовых конденсатов России.

Наиболее распространенной технологией пиролиза является термический процесс. Однако на кафедре нефтехимического синтеза, а затем и газохимии с учетом результатов многолетних исследований по пиролизу углеводородного сырья в присутствии катализаторов [11] наряду с термическим процессом был исследован каталитический пиролиз газового конденсата. В качестве катализаторов использовали разработанные на кафедре катализаторы К-2 и КЦ-2, со-

держащие металлы VIII группы на цеолитах, а также катализатор КВБ/МК — ванадат калия, промотированный оксидом бора на муллитито-корундовом носителе.

Исследования проводили в диапазоне температур 600–780°C при времени контакта 0,1–0,15 с и отношении сырья:водяной пар 1:0,7. В табл. 1 приведены сравнительные результаты пиролиза газового конденсата.

Как видно, при каталитическом пиролизе по сравнению с термическим состав продуктов пиролиза существенно изменяется. Так, выход этилена значительно увеличивается для всех катализаторов, но особенно заметно (почти в 1,5 раза) для катализатора КЦ-2, при этом сумма непредельных углеводородов C₂–C₄ увеличивается в 1,35 раза. Настолько же увеличивается и выход газообразных продуктов.

Наиболее эффективным из исследованных катализаторов является КЦ-2: выход основного продукта — этилена составляет

Таблица 1

Продукты пиролиза	Выход (% мас.) при пиролизе*			
	термическом	на катализаторе		
		КВБ/МК	К-2	КЦ-2
H ₂	0,83	0,93	1,00	1,20
CO	0,09	0,06	0,08	0,40
CO ₂	0,00	0,03	0,03	0,60
CH ₄	13,02	16,42	17,80	19,20
C ₂ H ₆	1,45	2,69	2,70	2,30
C ₂ H ₄	24,46	33,0	34,20	35,70
C ₃ H ₈	0,32	0,3	0,35	0,20
C ₃ H ₆	11,23	14,7	15,60	10,60
ΣC ₄ H ₁₀	1,15	0,56	0,10	0,10
ΣC ₄ H ₈	1,45	2,3	1,40	2,70
Бутадиен	0,96	2,6	0,80	2,60
ΣC ₅	2,00	2,2	3,00	0,20
ΣC ₂ –C ₄ (непредельные)	38,10	52,6	52,00	51,60
Всего газообразных продуктов	54,96	75,79	77,06	75,80
Смола + кокс + потери	45,04	26,21	22,94	24,2
C ₃ H ₆ :C ₂ H ₄	0,46	0,45	0,46	0,30

*Температура 780°C, время контакта — 0,15 с, отношение сырья:водяной пар — 1:0,7.

35,7%, выход бутадиена — 2,6%, что почти в 3 раза превышает его выход при термическом пиролизе. К недостаткам этого катализатора следует отнести снижение выхода пропилена и, как следствие, снижение отношения $C_3H_6:C_2H_4$ до 0,3 с 0,46 при термическом пиролизе и пиролизе в присутствии других катализаторов. Такое положение не соответствует современным требованиям, учитывая значительно более высокую потребность в пропилене.

При выбранных условиях была исследована стабильность работы во времени катализатора КЦ-2. Установлено, что в течение 5 ч непрерывной работы выход как основного продукта — этилена (35,5—35,7%), так и других продуктов пиролиза практически не изменяется.

Ароматизация парафиновых углеводородов C_3-C_4 — компонентов природного и попутного газа. Развитие крупнотоннажных процессов получения ароматических углеводородов (АрУ) — каталитического риформинга, пиролиза определяет состояние и экономическую эффективность нефтепереработки и нефтехимии, что связано с широким использованием этих углеводородов и прежде всего бензола в качестве сырья для химической промышленности. В то же время уменьшение жесткости режима пиролиза для повышения выхода пропилена и нестабильность цен на нефть отрицательно влияют на масштабы производства АрУ. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяют ведущие исследовательские компании поискам новых технологий производства этих углеводородов из альтернативного сырья, прежде всего из природного, попутных нефтяных и нефтезаводских газов, в состав которых входят парафиновые углеводороды C_2-C_5 и широкая

Таблица 2

Ароматизация ПБФ на катализаторе		Степень конверсии ПБФ, %	Селективность процесса, %	Выход (%) углеводородов	
Pb:Zn (мол.)	Sn:Zn (мол.)			ароматических	C_{10+}
—	—	89,3	59,1	52,8	20,6
0,05	—	78,2	52,2	40,8	13,9
0,10	—	73,3	57,7	42,3	8,5
0,15	—	64,8	61,2	39,7	7,4
—	0,05	82,1	56,7	46,6	11,2
—	0,10	80,5	58,6	47,1	8,9
—	0,15	80,8	54,0	43,6	7,0

Примечание. Процесс проведен при температуре 600°C и скорости подачи сырья 300 ч⁻¹ с использованием цинксодержащего катализатора на основе пентасила HZSM-5 ($SiO_2:Al_2O_3 = 90$, содержание цинка — 5% мас.).

Таблица 3

Показатели	Процесс ароматизации ПБФ		
	на Sn, Zn-катализаторе	Cyclar (по данным «УОР»)	Z-Forming (по данным «Mitsubishi Oil»)
Выход АрУ, %	47,1	63,5	59,5
Состав АрУ, % мас.			
бензол	33,1	25	28
толуол	41,6	43	39
C_8	14,9	23	31
C_{9+}	10,4	9	12

фракция легких углеводородов (ШФЛУ) [12].

Однако процесс производства АрУ из газового сырья до сих пор не реализован в промышленном масштабе из-за низкой селективности катализаторов и их быстрой дезактивации. На кафедре газохимии разрабатываются катализаторы ароматизации низших парафинов (C_2-C_4), не содержащие драгоценных металлов и характеризующиеся пониженной закоксуемостью и низким выходом полициклических АрУ при переработке пропан-бутановой фракции (ПБФ). Это достигается регулируемым отравлением активных центров цинксодержащих пентасилов металлами IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (табл. 2).

Селективно модифицированный катализатор обеспечивает меньший выход АрУ (табл. 3). Следует, однако, отметить, что лабораторные данные получены

на проточной установке, а данные компаний «УОР» и «Mitsubishi Oil» — в условиях рециркуляции непревращенной ПБФ. Преимуществом разработанного катализатора является отсутствие в нем драгоценных и дорогостоящих металлов, а также более простое аппаратное оформление процесса (использование реакторов с неподвижным слоем катализатора) [13].

Таким образом, проведенными исследованиями показана возможность реализации имеющих важное практическое значение рассмотренных процессов химической переработки природного газа и газового конденсата. Для окончательного заключения о реализации этих процессов необходимы дополнительные данные, в первую очередь о стабильности используемых каталитических систем во времени. На получение таких данных и будут направлены последующие исследования.

Recent studies conducted in the Department of Gas Chemistry at I. M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas on promising processes for processing natural gas and gas condensate are examined: GTL (Gas to Liquid) technologies, isomerization of n-pentane – a component of the heat cut of gas condensate, aromatization of C₃–C₄ alkanes – components of natural and casing-head gases, and catalytic pyrolysis of gas condensate.

Key words: gas chemistry, processing of natural gas, Fischer–Tropsch synthesis, pyrolysis, isomerization, aromatization, catalysts.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В. С., Лapidус А. Л. Введение в газохимию. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. — 108 с.
2. Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Основы газохимии. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. — 216 с.
3. Лapidус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. — М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2008. — 450 с.
4. Лapidус А. Л., Крылов И. Ф., Жагфаров Ф. Г., Емельянов В. Е. Альтернативные моторные топлива. — М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2008. — 288 с.
5. Труды Московского семинара по газохимии. — М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина: Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы. 2000–2002 гг. — 273 с.; Актуальные проблемы газохимии. 2002–2003 гг. — 251 с.; Проблемы и перспективы развития газохимии. 2004–2005 гг. — 226 с.; Современные тенденции в развитии газохимии. 2006–2007 гг. — 316 с.
6. Галиев Р. Г., Хавкин В. А., Соляр Б. З. — В кн.: Материалы II Международного промышленно-экономического форума «Стратегия объединения», Москва, 21–22 мая 2009 г. — С. 13–22.
7. Туракалов М. — Нефтегазовая вертикаль. — 2008. — № 165. — С. 22–27.
8. Шакун А. Н., Федорова М. Л. — В кн.: Материалы 6-го Международного форума «ТЭК России», Санкт-Петербург, 11–13 апреля 2006 г. — С. 179–180.
9. Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. — М: Химия, 1983. — 304 с.
10. Самсонов Р. О. — В кн.: Международная конференция «Газохимия-2007», Москва, ВНИИГаз, октябрь 2007 г.
11. Жагфаров Ф. Г. Докт. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004.
12. <http://uop.com/aromatics/3000.html>
13. Носков А. С., Пармон В. Н. — Газохимия. — 2008. — № 2 — С. 20–24.

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

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