

Химия и технология топлив и масел

6(562)'2010

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

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

Издаётся 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

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

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

Р.Р. Везиров. 3
Висбрекинг — технологии,
проверенные практикой и временем

*В.Г. Рыжиков, С.В. Алёхин, Е.Н. Соколов,
А.Н. Серенко, Ю.Ю. Ратовский, Е.В. Карманов,
Т.М. Зайцева.* 9
Опыт модернизации производства разделения
пропан-пропиленовых фракций

ХИММОТОЛОГИЯ

*Шен Хань, Куи Зен, Шаодиань Шень,
Фенгжи Тань.* 11
Взаимодействие депрессорных присадок
и растворителей

С. М. Гайдар. 16
Этаноламиды карбоновых кислот
как полифункциональные ингибиторы
окисления углеводородов

ИССЛЕДОВАНИЯ

*Мунавар Халил, Бадрул Мохамед Ян,
Абдул Азиз Абдул Раман.* 21
Приготовление нетрадиционного сверхлегкого раствора
для повышения нефтеотдачи с использованием природной,
измельченной и активированной кислотой глины

Бадрул Мохамед ян Мухаммад, А. Р. Азиз. 27
Получение сверхлегкого раствора
для вскрытия пласта
на основе саралина

Орхан Кавак. 30
Геохимические исследования
горизонта Карабогаз нефтяного
месторождения Адияман на юго-востоке Турции

*А.П. Семенов, П.А. Гуцин, Е.В. Иванов,
В.А. Винокуров, Д.А. Саложников.* 38
Гомо- и сополимеры N-акрилоилпирролидина
и N-винилпирролидона как кинетические ингибиторы
гидратообразования

*К.А. Арапов, П.А. Гуцин, Е.В. Иванов,
В.А. Винокуров.* 44
Получение наноструктурированных материалов
в плазме сверхвысокочастотного разряда

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская,
Л. Станьковски.* 48
Методика отбора проб неоднородных
по составу отработанных смазочных материалов

АЛФАВИТНЫЕ УКАЗАТЕЛИ

Статьи, опубликованные в 2010 году. 52

Авторы статей, опубликованных в 2010 году. 55

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6₍₅₆₂₎'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

TECHNOLOGY

R. R. Vezirov. 3
Visbreaking – Technologies Tested
by Time and Practice

*V. G. Ryzhikov, S. V. Alekhin, E. N. Sokolov, A. N. Serenko,
Yu. Yu. Ratovskii, E. V. Karmanov, and T. M. Ziatseva.* 9
Experience in Modernizing the Propane–Propylene Separation Plant

CHEMMOTOLOGY

Sheng Han, Kui Zeng, Shaodian Shen, and Fengzhi Tan. 11
Reaction of Pour Depressants and Solvents

S. M. Gaidar. 16
Carboxylic Acid Ethanolamides as Polyfunctional
Hydrocarbon Oxidation Inhibitors

RESEARCH

*Munawar Khalil, Badrul Mohamed Jan,
and Abdul Aziz Abdul Raman.* 21
Preparation of a Nontraditional Ultralight Solution
for Increasing Oil Recovery Using Natural, Ground,
and Acid-Activated Clay

Badrul Mohamed jan Muhammad, and A. R. Aziz. 27
Production of an Ultralight Saraline Solution
for Formation Exposing

Orhan Kavak. 30
Geochemical Studies of the Adiyaman
Oil Field Karabogaz Horizon in Southeast Turkey

*A. P. Semenov, P. A. Gushchin, E. V. Ivanov,
V. A. Vinokurov, and D. A. Sapozhnikov.* 38
Homo- and Copolymers of N-Acryloylpyrrolidine
and N-Vinylpyrrolidone as a Kinetic Inhibitor
of Hydrate Formation

*K. A. Arapov, P. A. Gushchin, E. V. Ivanov,
and V. A. Vinokurov.* 44
Production of Nanostructured Materials
in Ultrahigh-Frequency Discharge Plasma

METHODS OF ANALYSIS

*R. O. Cherednichenko, V. A. Dorogochinskaya,
and L. Stan'kovski.* 48
Method for Sampling Used Lubricants
of Heterogeneous Composition

INDEXES

Articles Published in 2010. 52

Author Index, Numbers 1–6, 2010. 55

Висбрекинг — технологии, проверенные практикой и временем

Рассмотрены различные аспекты процесса висбрекинга с реакционной камерой и печного типа. Проанализированы достоинства и недостатки различных способов турбулизации и захлаживания, а также различных типов теплообменного оборудования.

Установлена возможность полной отпарки сероводорода. Показана эффективность вакуумной перегонки остатка висбрекинга. Рассмотрено влияние на стабильность остатка висбрекинга различных факторов. Показаны пути эффективного использования остатка висбрекинга.

Ключевые слова: висбрекинг, реакционная камера, печной висбрекинг, турбулизация, отпарка сероводорода, вакуумная перегонка, теплообмен остаток—сырье, стабильность остатка, направления использования остатка.

Висбрекинг — один из основных процессов глубокой переработки нефтяных остатков — мазутов, гудронов, асфальтитов. В последние годы накоплен большой промышленный опыт освоения и эксплуатации установок висбрекинга в различных технологическом оформлении (как в печном варианте, так и с реакционной камерой) разных разработчиков и лицензиаров, в том числе и разработанном под руководством автора статьи. В связи с этим представляет интерес анализ опыта эксплуатации процесса висбрекинга в различных модификациях и его технического развития.

Существуют два основных типа процесса висбрекинга: печной — весь процесс конверсии осуществляется в печи и с реакционной камерой — основная доля конверсии осуществляется в реакционной камере.

Первые установки висбрекинга в СССР были созданы на базе бывших установок термического крекинга, утративших свою первоначальную актуальность для производства бензина и легкого газойля из мазута или гудрона. Эти установки сохранили технологические основы процесса термического крекинга, а именно: достаточно высокую кратность

рециркуляции (1,2–1,5), формирование вторичного сырья (смеси первичного сырья с рециркулятом) в колонне, реакционные камеры с нисходящим потоком, достаточно высокие значения давления. Недостатком реакционных камер с нисходящим потоком сырья является небольшое время пребывания в них жидкой части, вследствие чего требуются достаточно высокие температуры (460–480 °С) для достижения требуемой степени конверсии, преимуществом — относительно небольшое количество коксовых отложений в них благодаря небольшому времени пребывания жидкости.

По сути, первые установки висбрекинга занимают промежуточное положение между установками висбрекинга печного типа и с реакционной камерой с восходящим потоком. В настоящее время на некоторых НПЗ РФ установки висбрекинга такого типа продолжают эксплуатироваться.

Преимуществом висбрекинга с реакционной камерой с восходящим потоком сырья (далее под реакционной камерой висбрекинга будет подразумеваться именно этот тип камеры) является меньшая требуемая мощность печи. Например, для установки висбрекинга с такой реакционной камерой производительностью 1,5 млн. т/год доста-

точно печи тепловой мощностью 19,8–25,6 МВт, тогда как для установки висбрекинга печного типа аналогичной производительности необходима печь тепловой мощностью 29,1–34,9 МВт. Кроме того, относительно низкие температуры (440–460 °С) на выходе из печи обеспечивают при правильном проектировании печи пробег не менее 12 мес. и более без особых затруднений.

Недостатком висбрекинга с реакционной камерой является обратное перемешивание жидкого продукта в камере вследствие значительного отклонения от режима идеального вытеснения. Неизбежным результатом неидеальности вытеснения является большее по сравнению со среднерасчетным время пребывания в камере части тяжелой жидкости и, как следствие, перекрекирование этой жидкости с образованием коксовых отложений на поверхности камеры и повышение нестабильности остатка висбрекинга.

Рядом разработчиков предложены различные виды внутренних устройств для реакционных камер висбрекинга, позволяющие приблизить работу камеры к режиму идеального вытеснения и уменьшить обратное перемешивание. С учетом внутренних устройств реакционные камеры

проектируют большого диаметра. Практический опыт, однако, показал, что любого типа внутренние устройства в реакционной камере, за исключением нижних вводных устройств, являются центрами образования значительных коксовых отложений, вследствие чего сокращается непрерывный цикл работы установки, а также значительно затрудняется очистка реакционных камер от коксовых отложений.

Для уменьшения закоксовывания реакционных камер такого типа приходится снижать температуру процесса до минимума, обеспечивающего снижение вязкости, но не позволяющего достигать больших степеней конверсии. Практический опыт показал также обязательную необходимость применения вводных устройств в реакционных камерах для исключения «фонтанирования» входящего в камеру потока по ее центру и образования застойных зон у стенок в нижней части камеры.

Процесс висбрекинга с реакционной камерой из-за большого времени пребывания тяжелой жидкости в камере очень чувствителен к температуре на выходе из печи, изменению расхода и качества сырья (фракционного состава, природы сырья и др.). Поэтому режим работы реакционных камер следует контролировать с особой тщательностью с учетом этих факторов.

Печной висбрекинг лишен такого недостатка, как обратное перемешивание тяжелой жидкости, благодаря достижению режима идеального вытеснения в печной трубе при правильном проектировании печи. Но высокие температуры процесса предъявляют более строгие требования к качеству сырья, прежде всего к содержанию в нем натрия. Согласно типовому требованию, это содержание для обеспечения непрерывного прогона печи висбрекинга не менее 12 мес. должно быть на уровне $15\text{--}20 \text{ млн}^{-1}$, что на практике иногда труднодостижимо.

Режим идеального вытеснения в процессе печного висбрекинга позволяет при использовании ряда других технологических решений достигать существенно больших степеней конверсии без существенного риска перекекирования сырья и значительного снижения стабильности. В промышленной практике уже достигнута устойчивая работа установок висбрекинга печного типа в течение 12 мес. с температурой на выходе $490\text{--}510^\circ\text{C}$, обеспечивающих высокую степень конверсии без значительного ухудшения стабильности остатка. Безусловно, такое достижение — результат применения целого комплекса технологических решений.

Очистка печного змеевика от коксовых отложений значительно технологичнее очистки реакционной камеры и не требует большого ручного труда. Применяемые в последнее время скребковые методы очистки змеевиков позволяют исключить такую очень нежелательную для печных змеевиков операцию, как паровыжиг. В частности, на одном из прибалтийских НПЗ паровыжиг на установке висбрекинга в составе комплекса КТ-1 не проводится уже более 15 лет (очистка от кокса осуществляется только скребковым методом), что самым благоприятным образом сказывается на техническом состоянии печного змеевика.

Практикуемые сегодня три вида турбулизации сырья: водой (водяным паром), бензином и газойлем имеют свои положительные и отрицательные стороны.

Преимуществом водяной турбулизации является небольшой объем подаваемой жидкости, полное парообразное состояние турбулизатора по всей длине змеевика печи. Однако присутствие воды приводит к усилению коррозии конденсационно-холодильного оборудования в верхней части ректификационной колонны, особенно при переработке высокосернистого сырья, что требует повышенного расхода нейтрал-

зующих агентов и ингибиторов коррозии. Кроме того, требуются дополнительные затраты на очистку загрязненных водяных конденсатов.

Бензиновая турбулизация, имея такие преимущества, как полное парообразное состояние турбулизатора, отсутствие повышенной коррозии конденсационно-холодильного оборудования и необходимости очистки сульфидных стоков, приводит к перегрузке колонны и конденсационно-холодильного оборудования циркулирующим бензиновым турбулизатором.

Газойлевая турбулизация обладает по сравнению с водяной и бензиновой турбулизацией существенным преимуществом: обеспечивает снижение реакционной способности асфальтенов при высоких температурах, что, в свою очередь, в значительной степени обеспечивает предотвращение нежелательных реакций коксообразования в печи и реакционной камере. Кроме того, она обеспечивает возможность вытеснения тяжелого продукта из печи и реакционной камеры (если она предусмотрена) при аварийной остановке печного насоса по тем или иным причинам. Тем самым предотвращается закоксовывание печи и реакционной камеры вследствие длительного пребывания тяжелого продукта в высокотемпературной зоне. На одной из установок висбрекинга, например, где первоначально была предусмотрена водяная турбулизация, при остановке печного насоса не было обеспечено вытеснения тяжелого неиспаряющегося остатка из змеевика, что привело к закоксовыванию змеевика вследствие тепловой инерции печи.

Относительными недостатками газойлевой турбулизации являются необходимость подачи больших количеств жидкости и неполное парообразное состояние турбулизатора по длине змеевика печи. Однако эти недостатки значительно компенсируются достигаемыми

положительными эффектами, связанными с увеличением непрерывного пробега и уменьшением частоты очистки от кокса.

В настоящее время газойлевая турбулизация используется на семи установках висбрекинга как печного типа, так и с реакционной камерой, разработанных или реконструированных под руководством автора статьи. Первоначально на пяти из них была предусмотрена водяная или бензиновая турбулизация. Благодаря использованию газойлевого турбулизатора на ряде НПЗ значительно улучшились показатели работы установок висбрекинга. На установке висбрекинга печного типа одного из российских НПЗ температура на выходе из печей при висбрекинге тяжелого гудрона (вязкость — более 1000 с по ВУБ при 80°C, коксуемость — более 20%) составляет 500–505°C [1]. При этом непрерывный пробег печей составляет не менее 12 мес. При эксплуатации данной установки с первоначальной водяной турбулизацией непрерывный пробег не менее 12 мес. достигался при температуре на выходе из печи 465–470°C.

На другом российском НПЗ висбрекингу подвергается смесь 80% асфальтита пропан-бутановой деасфальтизации с 20% гудрона также по печному варианту при температуре на выходе из печи 490–500°C и непрерывном пробеге печи не менее 12 мес. При эксплуатации данной установки первоначально с бензиновой турбулизацией пробег не менее 12 мес. достигался при температуре на выходе из печи не более 465°C.

В ряде проектов установок висбрекинга печного типа для снижения давления в сырьевых теплообменниках предусмотрено поступление из них сырья в промежуточную емкость при небольшом давлении. Из емкости нагретое в теплообменниках сырье подается затем печными насосами в печь. Благодаря этому значительно снижается расчетное давление высокотемпературного

теплообменного оборудования и, как следствие, их металлоемкость и стоимость.

Для одной из недавно пущенных в эксплуатацию установок висбрекинга печного типа, например, промежуточная емкость не была предусмотрена, что привело к необходимости использования теплообменного оборудования с расчетными температурой 400°C и избыточным давлением 4,5 МПа. В таких жестких условиях работы теплообменного оборудования значительно увеличивается риск возникновения аварийных ситуаций при изменении режима или в других случаях. Так, на указанной установке при эксплуатации при высоком рабочем давлении (до 4 МПа) произошел значительный пропуск тяжелых горячих продуктов через прокладки спиральных теплообменников с последующим самовоспламенением продуктов и всеми вытекающими последствиями. Такие пропуски (прежде всего на спиральных теплообменниках вследствие особенностей конструкции их съемных боковых крышек большого диаметра) явление достаточно типичное, особенно при пусках и остановках установок. Однако при низких рабочих давлениях благодаря наличию промежуточной сырьевой емкости они не приводят к таким тяжелым последствиям, как при высоких рабочих давлениях, которые обуславливают большой выброс продукта через неплотности оборудования.

На установках висбрекинга основные проблемы в блоке теплообмена остаток—сырье связаны с химической нестабильностью остатка висбрекинга, который склонен к полимеризации и поликонденсации при высоких температурах [2]. По этой причине необходимо стремиться к минимальному времени пребывания остатка в кубе ректификационной колонны и теплообменном оборудовании, что достигается минимизацией объема жидкости в кубе колонны и обеспечением высоких скоростей в теплообменниках.

Практический опыт показал, что при использовании теплообменного оборудования любого типа, в том числе и спиральных теплообменников, существует необходимость в косвенном резервировании в блоке остаток—сырье теплообменных аппаратов с целью обеспечения возможности отключения части аппаратов для очистки без снижения производительности. Кроме того, практический опыт показал эффективность периодической промывки теплообменников, не открывая их, газойлем с присадками для удаления неизбежно образующихся пекоподобных отложений до потери ими с течением времени растворимости в газойле вследствие реакций полимеризации и поликонденсации. Технология газойлевой промывки включена в виде самостоятельного блока в базовый проект одной из уже работающих установок висбрекинга.

Продукты висбрекинга для прекращения реакций термического разложения необходимо захлаживать. Практикуют три основных способа захлаживания: охлажденным остатком, газойлем (собственным и/или сторонним), а также их сочетанием.

Захлаживание остатком позволяет более полно использовать вторичное тепло и благодаря циркулированию большого объема остатка сократить время пребывания его в кубе колонны, но приводит к увеличению доли нежелательных вторичных реакций полимеризации и поликонденсации вследствие многократного пребывания части химически нестабильного остатка в зонах высоких температур.

При захлаживании газойлем исключается циркулирование остатка, но значительно увеличивается нагрузка на среднюю часть ректификационной колонны, ее циркуляционное и острое орошение.

На некоторых НПЗ практикуют эффективное захлаживание тяжелым газойлем каталитического

крекинга (ТГКК), который обычно является компонентом товарного котельного топлива. Получение котельного топлива вовлечением ТГКК на стадии захлаживания, а не путем смешивания достаточно вязких продуктов в товарном парке обеспечивает идеальную гомогенность топлива. Кроме того, полициклические ароматические углеводороды ТГКК способствуют снижению коксообразования в колонне и теплообменниках, так как растворяют вторичные асфальтены остатка висбрекинга. Однако подача ТГКК в сырье висбрекинга все же нежелательна из-за перегрузки реакторной части балластом и риска попадания в сырье катализаторной пыли.

В процессе висбрекинга при любом технологическом оформлении наряду с целевыми реакциями термического разложения протекают нежелательные реакции поликонденсации и полимеризации с образованием пекоподобных продуктов уплотнения, плохо растворимых в остатке висбрекинга и приводящих к образованию кокса в печных змеевиках и пекоподобных отложений в кубе колонны и теплообменниках, обычно также называемых коксом.

Для борьбы с нежелательными реакциями в процессе висбрекинга ряд фирм предлагает ингибиторы полимеризации и коксообразования. Как правило, для защиты печи и колонны с теплообменниками рекомендуют различные присадки. Первые подают на входе в печь, вторые — в куб колонны и на входе в теплообменники. Объективное сравнение эффективности ингибиторов различных фирм между собой достаточно затруднено, так как его необходимо проводить в сопоставимых условиях работы промышленных установок. Тем не менее промышленный опыт достаточно надежно свидетельствует о положительном эффекте применения ингибиторов полимеризации и коксообразования, не исключая, однако, необходимость в правильной конфигурации

печного змеевика и реакционной камеры (если она предусмотрена), захлаживании продуктов реакции, оформлении зоны питания и куба колонны, блока теплообмена остаток—сырье.

Представляет интерес присадка (ингибитор полимеризации и коксообразования) М-107, разработанная совместно с ООО «Мини-Макс» (г. Магнитогорск), обеспечивающая также уменьшение образования кокса в печи и пекоподобных отложений в дальнейшем по ходу остатка оборуодования (камере, колонне, теплообменниках).

В последнее время значительно ужесточились требования к остаточному содержанию сероводорода в товарном котельном топливе. Некоторые потребители требуют, чтобы оно не превышало 2 млн^{-1} , что фактически означает полное отсутствие сероводорода. Проблема наличия сероводорода в товарном котельном топливе связана, прежде всего, с содержанием в остатке висбрекинга нестабильных соединений серы, которые термически разлагаются с образованием сероводорода при высоких температурах в кубе колонны и последующих аппаратах. Значительное влияние на остаточное содержание сероводорода в остатке висбрекинга оказывают природа сырья и «жесткость» процесса висбрекинга: чем выше содержание серы в сырье и чем больше «жесткость» процесса, тем больше остаточное содержание сероводорода в остатке, обусловленное вторичным разложением соединений серы в кубе колонны и следующих по ходу остатка аппаратах при прочих равных условиях.

Окончательная отпарка сероводорода из остатка висбрекинга должна осуществляться только после охлаждения остатка до температуры, при которой разложение соединений серы с образованием сероводорода полностью прекращается. С другой стороны, охлаждение остатка приводит к

увеличению его вязкости, что затрудняет десорбцию сероводорода из объема вязкой структурированной жидкости, каковой является остаток висбрекинга.

Необходимо отметить, что технологические расчеты, выполняемые по стандартным программным продуктам, неадекватно описывают процесс десорбции сероводорода из остатка висбрекинга, что связано со значительным отклонением свойств остатка от идеальной жидкости. По этой причине для гарантированного достижения требуемого остаточного содержания сероводорода методом отпарки или отдувки необходимо использовать специальные массообменные устройства и специальные методы расчета. Пущенный в эксплуатацию в 2009 г. на одном из российских НПЗ первый в РФ блок отпарки сероводорода из остатка висбрекинга подтвердил правильность разработанных технологических подходов [3] для достижения требуемого качества продукта по остаточному содержанию сероводорода.

Ряд фирм предлагает реагенты для поглощения сероводорода в остатке висбрекинга, однако их использование приводит к значительным затратам, существенно снижающим экономическую эффективность процесса висбрекинга. Для достижения требуемого остаточного содержания сероводорода реагенты-поглотители, как правило, приходится подавать в большем количестве, чем предписано фирмами-производителями. Это связано со значительным отличием свойств остатка висбрекинга от свойств идеальной жидкости при относительно низких температурах.

Традиционно висбрекинг рассматривают как процесс неглубокой термической конверсии для снижения вязкости и получения котельного топлива. Однако эффективность процесса может быть значительно выше, если рассматривать его во взаимосвязи с другими процессами НПЗ. В част-

ности, вакуумный газойль висбрекинга незначительно уступает по качеству прямогонному вакуумного газойлю и является хорошим сырьем каталитического крекинга, особенно в случае проведения его предварительной гидроочистки, обеспечивающей гидрирование олефиновых и полициклических ароматических углеводородов. То же относится и к легкому газойлю висбрекинга, в котором содержание нежелательных для товарного дизельного топлива ароматических углеводородов существенно ниже, чем в газойле каталитического крекинга.

По этой причине целесообразны вакуумная перегонка продуктов висбрекинга с полным отбором легкого и вакуумного газойлей и разбавление вакуумированного остатка висбрекинга высокоароматичными легким и тяжелым газойлями каталитического крекинга. Поскольку легкий газойль каталитического крекинга значительно превосходит вакуумный газойль висбрекинга по растворяющей способности, для получения товарного котельного топлива заданной вязкости требуется значительно меньшее его количество, что в итоге приводит к уменьшению объема котельного топлива, а значит, к увеличению глубины переработки. Использование этой технологии в комплексе с другими технологическими решениями на одном из российских НПЗ, перерабатывающей смесь тяжелых западносибирских и башкирских нефтей и имеющей установку висбрекинга с вакуумной колонной, позволило достичь глубины переработки более 80% без использования других процессов глубокой переработки.

Стабильность остатка висбрекинга или товарного топлива (котельного или судового), определяемая различными методами, зависит от качества сырья, технологического оформления и степени конверсии процесса висбрекинга, а также метода компаундирования. Взаимозависимость

стабильности остатка висбрекинга, степени конверсии и стабильности сырья, приведенная на **рисунке**, подтверждается опытом эксплуатации установки висбрекинга с реакционной камерой на одном из российских НПЗ, перерабатывающем нефти двух типов: нафтено-ароматического основания и парафинистую. При висбрекинге стабильного гудрона нафтено-ароматического основания стабильность остатка, даже при проектной конверсии, остается в требуемом диапазоне: показатель «общий потенциальный осадок (ОПО)» не превышает 0,04–0,06%. Добавление в сырье мазута или гудрона парафинистой нефти обеспечивает этот показатель на уровне 0,02–0,04%. Для получения же остатка висбрекинга с требуемым значением ОПО — не выше 0,07% приходится значительно снижать степень конверсии сырья.

Строго говоря, такой показатель стабильности, как ОПО, является показателем прямогонности, остаток же висбрекинга по определению является продуктом вторичной термической переработки, поэтому требование соответствия его этому показателю формально неправомерно. Однако с помощью различных технологических приемов при определенных компромиссах со степенью конверсии возможно получение товарного топлива стабильностью, отвечающей заданным требованиям, в частности по ОПО.

Значительно увеличить стабильность товарного топлива позволяет, например, описанный выше способ замещения атмосферного и вакуумного газойлей висбрекинга газойлями каталитического крекинга. Это связано с достаточно высоким содержанием в газойлях висбрекинга парафинонафтеновых углеводородов, плохо растворяющих смолы и асфальтены, и, наоборот, с высоким содержанием в газойлях каталитического крекинга полициклических ароматических углеводородов, хорошо растворяющих смолы и

асфальтены. При прочих равных условиях при печном висбрекинге получается более стабильный остаток, чем при висбрекинге с реакционной камерой, благодаря полному отсутствию обратного перемешивания и перекрекирования части тяжелой жидкости, характерному для реакционной камеры.

Разработанная совместно с ООО «Мини-Макс» (г. Магнитогорск) присадка М-107 обеспечивает, как показали предварительные испытания, значительное повышение стабильности остатка висбрекинга, а также снижение коксообразования и загрязнения теплообменников в самом процессе висбрекинга. Использование крупнотоннажных ароматических разбавителей по ряду причин возможно не на всех НПЗ. Для использования же присадки требуются небольшие объемы дозировки: 50–150 млн⁻¹ (в зависимости от ряда факторов).

Объективным фактором, сдерживающим использование процесса висбрекинга, является выработка в большом объеме тяжелого остатка и получение из него котельного топлива. Однако остаток висбрекинга после вакуумной перегонки может быть использован не только как компонент котельного топлива. На некоторых НПЗ уже вырабатывают вакуумированный остаток температурой размягчения 80–120°C и коксуемостью 35–45%, что позволяет использовать его



в качестве спекающей или связующей добавки. Потенциально достижимы температура размягчения выше 120°C и коксумость выше 50%. Получение спекающей добавки путем вакуумной перегонки остатка глубокого висбрекинга в отличие от получения ее путем коксования при низких температурах, приводящего к частым перебросам пенящейся коксующейся массы из камер коксования в колонну, не сопряжено с большими технологическими трудностями и не требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, что обеспечивает невысокую себестоимость добавки.

Висбрекинг можно рассматривать как процесс подготовки сырья замедленного коксования [4]. При коксовании остатка висбрекинга снижается выход кокса в расчете на гудрон, особенно при предварительной деасфальтизации гудрона и висбрекинге асфальтита или смеси асфальтита и гудрона. Кроме того, предварительная термическая обработка сырья в процессе висбрекинга значительно улучшает такие показатели качества кокса, как прочность, содержание мелочи, структура при прочих равных условиях.

На одном из российских НПЗ уже много лет коксование вакуумированного остатка висбрекинга смеси гудронов и асфальтитов осуществляется по схеме, которая позволяет значительно увеличить глубину переработки нефти при относительно небольшой мощности установки замедленного

кокования [5]. На другом российском НПЗ пущена новая установка замедленного коксования вакуумированного остатка висбрекинга производительностью 1,2 млн. т/год. Особенности свойств остатка висбрекинга требуют специальных технологических решений для обеспечения нормальной работы установки.

Коксование остатка висбрекинга в каком-то смысле является логичным развитием с использованием современных эффективных технологий висбрекинга широко использовавшегося ранее способа получения качественных нефтяных коксов из остатков установок термического крекинга. Строительство отдельной установки висбрекинга для подготовки сырья коксования экономически малоэффективно по сравнению с вариантом дооборудования установок замедленного коксования блоком висбрекинга сырья [6]. В этом случае колонна установки замедленного коксования служит для разделения не только продуктов коксования, но и продуктов висбрекинга (газа, бензина, легкого и тяжелого газойлей), выходящих в составе аналогичных продуктов коксования минуя реакторный блок.

Важным преимуществом коксования остатка висбрекинга, прошедшего предварительную термическую обработку, является значительно меньшее образование пены в коксовой камере при прочих равных условиях, что позволяет полнее использовать объем коксовой камеры для заполнения

коксом без повышения риска переброса коксующейся массы.

Так, на одном из НПЗ попытки вовлечения асфальтита в сырье коксования вместе с гудроном привели к значительному пенообразованию в коксовой камере, перебросам кокса в колонну и ухудшению прочности кокса, тогда как при коксовании остатка висбрекинга смеси гудрона и асфальтита на той же установке такие явления не наблюдаются. Данная технология промышленно используется до настоящего времени.

Вакуумный газойль висбрекинга значительно превосходит по качеству тяжелый газойль коксования по таким показателям, как групповой химический состав и коксумость. Поэтому при глубокой переработке нефтяных остатков коксование вакуумированного остатка висбрекинга по сравнению с вариантом прямого коксования гудрона позволяет снизить долю тяжелого газойля коксования в общем объеме газойлей для дальнейшей каталитической переработки на НПЗ и уменьшить технологические проблемы, связанные с использованием тяжелого газойля коксования.

Представляет интерес использование вакуумированного остатка висбрекинга при высокой (250–300°C) температуре в качестве энергетического топлива энергоблоков НПЗ (ТЭЦ) с очисткой дымовых газов от оксидов серы и вовлечением оксидов серы в производство элементной серы (или серной кислоты) на НПЗ [7].

Different aspects of visbreaking with a reaction chamber and coil were examined. The advantages and disadvantages of different methods of turbulization and chilling and different types of heat-exchange equipment were analyzed. The possibility of totally stripping hydrogen sulfide was established. The effect of different factors on the stability of the visbreaking residue was examined. Ways of efficiently utilizing visbreaking residue were demonstrated.

Key words: visbreaking, reaction chamber, coil visbreaking, turbulization, hydrogen sulfide stripping, vacuum distillation, residue–feedstock heat exchange, stability of residue, directions for use of residue.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкирская нефть. — Корпоративная газета АНК «Башнефть». — 2010. — № 3.
2. Везиров Р.Р., Гареев Р.Г., Обухова С.А. и др. — ХТТМ. — 2010. — № 1. — С. 30–34.
3. Везиров Р.Р., Арсланов Ф.А., Теляшев Г.Г. и др. — Там же. — 2009. — № 6. — С. 11–12.
4. Везиров Р.Р., Обухова С.А., Везирова Н.Р. и др. — Там же. — 2009. — № 2. — С. 5–6.
5. Везиров Р.Р., Султанов Т.Х., Теляшев Э.Г. — Там же. — 2009. — № 4. — С. 5–6.
6. Везиров Р.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г. — Там же. — 2006. — № 2. — С. 5–9.
7. Везиров Р.Р. — Мир нефтепродуктов. — 2010. — № 2.

В.Г. Рыжиков, С.В. Алёхин, Е.Н. Соколов, А.Н. Серенко,
Ю.Ю. Ратовский, Е.В. Карманов, Т.М. Зайцева

ЗАО «Нефтехимия», НПК «Кедр-89»

Опыт модернизации производства разделения пропан-пропиленовых фракций

В ЗАО «Нефтехимия» проведена модернизация двух технологических ниток производства разделения пропан-пропиленовых фракций. В результате замены в колоннах внутренних контактных устройств на клапанные и центробежные тарелки увеличилась производительность колонн, улучшилось качество разделения с получением пропилена 95–98%-ной чистоты, уменьшилось до 7–10% остаточное содержание пропилена в пропановой фракции, снизился перепад давления в колоннах.

Ключевые слова: нефтехимия, пропилен, модернизация, ректификация, колонное оборудование, внутренние устройства.

ЗАО «Нефтехимия», входящее в холдинг «Ренова Оргсинтез», для расширения производства пропилена провело модернизацию существующего производства разделения пропан-пропиленовых фракций (ППФ).

Задачи модернизации:

- увеличить производительность установки до максимально возможной при замене внутренних устройств колонн;
- улучшить качество разделения с получением пропилена 95 и 97%-ной чистоты и снизить остаточное содержание пропилена в пропановой фракции до 10%.

К решению этих задач был применен комплексный подход, который состоял в оптимизации технологической схемы, выборе оптимальных режимных параметров (давления, температуры, нагрузки на кипятильники), использовании высокоэффективного оборудования и современных систем управления.

Особенность модернизации состояла в замене только внутренних устройств существующих колонн с максимальным использованием существующего оборудования установки (кипятильников, конденсаторов и др.).

В результате детального сравнительного анализа внутренних устройств различных современных отечественных и зарубежных поставщиков были выбраны высокопроизводительные тарельчатые устройства, разработанные НПК «Кедр-89».

Модернизации подвергли колонны двух технологических ниток разделения ППФ: на первой нитке — разрезную колонну К-110,115, на второй — колонну К-14. Характеристики этих колонн и технологические параметры их работы приведены в **табл. 1**.

Особенность модернизации заключалась в максимальном использовании существующих штуцеров и опорных элементов «старых» внутренних устройств.

Предварительно в НПК «Кедр-89» для обеспечения требуемых показателей работы колонн были проведены технологические, гидравлические расчеты и разработаны технические проекты замены внутренних устройств колонн. В результате было предложено в колонне К-110, 115 установить 90 клапанных тарелок, а в колонне К-14 — 106 высокопроизводительных центробежных тарелок. Большая часть существующих опорных элементов была использована, что сократило сроки и трудоемкость монтажных работ.

В связи с требованием существенного увеличения количества перерабатываемого сырья с улучшением качества выпускаемой продукции при модернизации колонны К-110, 115 из всего

Таблица 1

Показатели	Колонна разделения ППФ	
	К-110, 115	К-14
Производительность по сырью, т/ч	3,07	3,95
Габаритные размеры, м		
высота	32,56	64,21
диаметр	1,6	1,4
Количество тарелок	2×45	106
Давление сверху, МПа	1,63–1,9	1,61–1,9
Температура, °С		
сверху	39–45	39–45
внизу	49–55	48–55

Таблица 2

Показатели	Производство разделения ППФ после модернизации колонны			
	К-110, 115		К-14	
	по проекту	фактически	по проекту	фактически
Содержание пропилена, % мас.				
в пропиленовой фракции	95	96	97	97,5–98
в пропановой фракции	10	9	10	7–9,55
Расход острого орошения, м ³ /ч	76–87	85	99–114	84,5–91
Давление вверху колонны, МПа	1,33–1,79	1,58	1,33–1,76	1,51–1,55
Температура, °С				
вверху колонны	32–45	40,3	31–46	38,9–39,7
в конденсаторе	31–44	38,8	31–43	38–38,5
внизу колонны	44–57	49,9	43–59	47,5–48,5

вспомогательного оборудования удалось сохранить только кипятильники. Дефлегматоры, насосное оборудование, флегмовые емкости и испаритель при модернизации колонны К-14 были заменены.

Пусконаладочные работы по выводу производства разделения ППФ на режим были проведены в сжатые сроки с параллельной настройкой новой системы КИПиА. Основные

результаты проведенных после пуска технологических испытаний приведены в табл. 2. Как видно, основные параметры технологического режима и качество продуктов разделения ППФ соответствуют проектным показателям или превосходят их: увеличилась производительность колонн; чистота получаемого пропилена составляет 95–98%, при этом остаточное содержание пропилена в пропановой

фракции снизилось до 7–10%; перепад давления в колоннах снизился до 0,08 МПа.

Таким образом, проведенная модернизация производства разделения ППФ обеспечила увеличение производительности, получение дополнительного количества пропилена при снижении удельных энергозатрат. Расчетное время окупаемости замены контактных устройств — не более 6 мес.

Two process streams in a propane–propylene fraction separation plant were modernized at Neftekhimiya Co. As a result of replacing the internal contacts in the towers by valve and centrifugal trays, the output of the towers increased, the quality of separation with production of propylene of 95–98% purity improved, the residual content of propylene in the propane fraction decreased to 7–10%, and the pressure drop in the towers decreased.

Key words: petrochemistry, propylene modernization, fractionation, tower equipment, internals.

Вниманию специалистов!

Р. Р. Алиев

КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Вышла в свет монография «Катализаторы и процессы переработки нефти». Автор монографии — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ВНИИ НП Р. Р. Алиев подробно рассматривает современные каталитические процессы нефтепереработки и анализирует катализаторы для этих процессов. При написании книги автором использован собственный опыт разработки и внедрения в промышленность более 20 катализаторов. Автор обобщил обширный материал по катализаторам и технологическим схемам основных процессов нефтепереработки.

Приводятся краткие характеристики основных каталитических процессов нефтепереработки и основные физико-химические свойства отечественных и зарубежных катализаторов. Показана эволюция процесса каталитического крекинга. Описана технология синтеза катализаторов крекинга и специальных промоторов. Обсуждаются проблемы гидроочистки нефтяных фракций, особенности технологии получения малосернистых дизельных топлив в связи с переходом на выпуск экологически чистых топлив.

Описаны отечественные и зарубежные процессы изомеризации бензиновых фракций. Рассмотрены технологические схемы риформинга бензиновых фракций и приведены особенности эксплуатации платиновых катализаторов.

Особое внимание уделено процессу гидрокрекинга. Приводятся различные варианты этого процесса для получения среднестиллятных моторных топлив.

Специальные разделы книги посвящены технологиям синтеза, активации и регенерации катализаторов нефтепереработки. Рассмотрены способы сульфидирования катализаторов.

Книга представляет интерес для специалистов, связанных с переработкой нефти, а также может быть полезна аспирантам и студентам вузов нефтегазового профиля.

Шен Хань, Куи Зен, Шаодиань Шень, Фенгжи Тань

Shanghai Institute of Technology,
Dalian Polytechnic University (PR China)

Взаимодействие депрессорных присадок и растворителей

Введение депрессорных присадок — наиболее эффективный и экономичный способ улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Исследовано взаимодействие депрессорной присадки T1804D с различными растворителями методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что растворители присадки в разной степени влияют на снижение предельной температуры фильтруемости и температуры застывания дизельного топлива. Эффективность присадки повышается при смешении с ароматическими растворителями, которые обеспечивают растворение и диспергирование кристаллов парафинов в дизельном топливе при низких температурах.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорная присадка, растворитель.

Депрессорные присадки широко используют на нефтеперерабатывающих заводах для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив [1–3], что позволяет не использовать для этого керосиновую фракцию, увеличить объем производимого дизельного топлива, повысить гибкость и экономическую эффективность нефтепереработки [4–6]. Фактически введение депрессорных присадок стало одним из наиболее эффективных методов улучшения низкотемпературных свойств топлива [7, 8].

В состав депрессорных присадок входят главным образом сополимеры этилена с винилацетатом, полиалкилметакрилат, полимеры малеинового ангидрида, сополимеры винилацетата с фумаровой кислотой, сополимеры ароматических углеводородов, состоящие из двух или трех мономеров [9–14]. Большая часть этих полимеров при комнатной температуре является вязкими жидкостями, для растворения которых в дизельном топливе требуются нагревание и перемешивание. В противном случае присадки будут неэффективны. Однако нагревание и перемешивание зачастую трудноосуществимы, особенно при работе с большими

объемами депрессорных присадок. Обычно присадки растворяют в различных растворителях, в том числе в бензиновой или керосиновой фракции [15–18]. Поскольку нефтяные фракции имеют очень сложный состав, качество растворителей сложно контролировать. Для выбора растворителя, обеспечивающего повышение эффективности депрессорной присадки, необходимо глубокое изучение взаимодействия растворителя и присадок.

Значительно улучшить низкотемпературные свойства большинства марок дизельных топлив позволяет широко используемая присадка T1804D, которая является сополимером ацетиленов с винилацетатом. Цель данной работы — исследование свойств этой присадки и ее взаимодействия с различными растворителями.

Присадка T1804D была получена от Beijing Organic Chemical Reagent Corp., растворители петролейный эфир, 1,4-диметилбензол, 1,2-диметилбензол, циклогексан, 1-метилнафталин, 1,2,3,4-тетрагидронафталин, додекан, тетрадекан, а также коммерческие растворители А, В и С — от Shanghai Sinopharm Reagent Corp., дизельное топливо №0 — от Lanzhou Petroleum Refining Corp.

Температуру застывания t_3 — максимальную температуру, при которой топливо теряет подвижность [19], и предельную температуру фильтруемости (ПТФ) дизельного топлива с присадкой определяли с помощью многофункционального прибора SYP1022-2, приобретенного в Shanghai Boli Corp. При измерении ПТФ дизельное топливо пропускали под вакуумом 1960 Па через фильтр (363 отверстия на 1 квадратный дюйм) со скоростью менее 20 мл/мин.

Состав исследуемого растворителя А анализировали с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 5975 с капиллярной колонкой HP-5 (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм). Температуру колонки повышали со скоростью 10 град/мин от 40 до 280 °С, температура интерфейса составляла 280 °С, инжектора — 300 °С, объем пробы — 0,1 мкл. Энергия электронов в масс-спектрометрическом анализе — 70 эВ, режим регистрации — полное сканирование [20]. Образцы дизельного топлива с депрессором исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии при изменении температуры от 30 до –60 °С со скоростью 5 град/мин.

Таблица 1

Растворитель	Снижение, град	
	ПТФ	t_3
А	9	22
В	8	21
С	5	15
Петролейный эфир	6	20

Присадку смешивали с растворителем — дизельным топливом при отношениях присадка:дизельное топливо, равных 1:1, 1:2 и 1:3, и температуре 50°C. При этих отношениях ПТФ дизельного топлива снижалась соответственно на 8, 8 и 4°, t_3 — соответственно на 25, 19 и 16°. Очевидно, что при отношении присадка:растворитель, равном 1:1, снижение t_3 наибольшее. В то же время снижение ПТФ при отношениях присадка:растворитель, равных 1:1 и 1:2, одинаково. Ввиду высокой стоимости присадки в дальнейших экспериментах ее смешивали с растворителями в отношении 1:2 при температуре 50°C.

В табл. 1 приведены результаты сравнительного анализа низкотемпературных свойств дизельного топлива с присадкой Т1804D, смешанной с растворителями А, В, С и петролейным эфиром при температуре 50°C в отношении 1:2. Содержание композиции присадки с растворителем в дизельном топливе составляло 1000 млн⁻¹. Как видно, при введении в топливо присадки, растворенной в разных растворителях, достигается различное снижение t_3 и ПТФ топлива, что свидетельствует о разном влиянии исследуемых растворителей на эффективность присадки. Это обусловлено различием свойств данных растворителей: полярности, размера молекул, растворяющей способности и др. Данные свойства растворителей влияют на растворимость парафинов. Образец дизельного топлива с присадкой в растворителе А характеризуется наибольшим снижением ПТФ и t_3 — соответственно на 9 и 22°.

Результаты эксперимента показывают, что правильный подбор растворителя требуется не только для растворения присадки, но и для повышения ее эффективности.

Поскольку наибольшее улучшение низкотемпературных свойств наблюдалось при введении в топливо депрессора в растворителе А, в дальнейших

экспериментах методом хромато-масс-спектрометрии исследовали состав этого растворителя. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно, основными компонентами растворителя А являются производные бензола, нафталина, индена, циклогексан и алканы с длинными цепями. Их содержа-

Таблица 2

Компонент растворителя	Структурная формула	Точность, %	Площадь пика, %
1,4-Диметилбензол		90	1,4
1,2-Диметилбензол		91	1,2
1-Этил-2-метилбензол		91	4,4
1,2,3-Триметилбензол		87	3,0
2,4-Диметилстирол		93	8,1
2-Этил-1,3-диметилбензол		95	6,1
1-Метил-2-пропилбензол		92	4,5
1,2,3,4-Тetraгидронафталин		94	17,8
Нафталин		97	7,1
1-Метилнафталин		91	1,4
2,3-Дигидро-4-метилнафталин		95	19,6
4,7-Метаноинден		93	3,5
Циклогексан		89	2,2
Додекан		93	2,3
Тетрадекан		90	1,3

Таблица 3

Растворитель	Снижение, град	
	ПТФ	t_3
1,4-Диметилбензол	7	24
1,2-Диметилбензол	7	23
Циклогексан	8	20
Додекан	5	17
Тетрадекан	7	12
1-Метилнафталин	8	24
1,2,3,4-Тetraгидронафталин	7	17

ние составляет соответственно 29, 26,3, 23, 3,6 и 2,2%. Это свидетельствует о преимущественном содержании в растворителе А ароматических углеводородов. Ароматические растворители повышают эффективность депрессоров, поэтому в дальнейших экспериментах исследовали влияние на эффективность присадки различных компонентов растворителя А.

Растворители — 1,4-диметилбензол, 1,2-диметилбензол, циклогексан, додекан, тетрадекан, 1-метилнафталин и 1,2,3,4-тетрагидронафталин в количестве 1000 мл^{-1} смешивали с присадкой Т1804Д при 50°C в отношении присадка:растворитель, равном 1:2. Результаты эксперимента приведены в табл. 3. Как видно, эффективность присадки, растворенной в 1,4-диметилбензоле и 1,2-диметилбензоле, одинакова. Это можно объяснить схожими свойствами этих растворителей. Растворение присадки в додекане обеспечивает более низкую t_3 дизельного топлива, чем ее растворение в тетрадекане. Однако растворенная в тетрадекане присадка обеспечивает большее снижение ПТФ, что можно объяснить близостью числа атомов углерода тетрадекана к среднему числу атомов углерода в молекулах дизельного топлива. Благодаря этому тетрадекан может совместно кристаллизоваться с парафинами. Эффективность присадки, растворенной в 1-метилнафтале, выше, чем присадки, растворенной в 1,2,3,4-тетрагидронафтале, что обусловлено большей полярностью 1-метилнафтала. Высокая полярность позволяет 1-метилнафталу лучше растворять и диспергировать кристаллы парафинов.

Последующие эксперименты проводили для выявления возможности повышения эффективности присадки при растворении ее в смешанном растворителе. Присадку и оба растворителя брали в равных соотношениях. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

Сопоставление данных табл. 3 и 4 показывает, что растворение присадки в смеси циклогексана и 1,4-диметилбензола менее эффективно, чем ее растворение в чистом циклогексане. Это свидетельствует об ухудшении растворения и диспергирования кристаллов парафинов с уменьшением содержания в растворителе циклогексана. Растворение присадки в других смешанных растворителях обеспечивало в некоторых случаях улучшение низкотемпературных свойств топлива по сравнению с растворением ее в чистых растворителях. В других случаях низкотемпературные свойства топлива практически не отличались от приведенных в табл. 3. Среди смешанных растворителей большую эффективность присадки обеспечивает смесь 1,4-диметилбензола и 1-метилнафтала, поскольку и 1,4-диметилбензол, и 1-метилнафталин хорошо растворяют и диспергируют кристаллы парафинов. Кроме того, оба

растворителя хорошо растворяют присадку Т1804Д.

На рис. 1 приведены кривые, полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) присадки Т1804Д с растворителями А, В, С и петролейным эфиром. Как видно, образцы, содержащие присадку в растворителях А и В, характеризуются небольшими пиками кристаллизации при температуре выше 0°C и в диапазоне температур $-10 \dots -20^\circ\text{C}$. Для образца, содержащего присадку и петролейный эфир в отношении 1:2, такого пика при температуре выше 0°C не наблюдается. Образец, содержащий присадку и растворитель С, характеризуется большим пиком кристаллизации в диапазоне температур $0 \dots -10^\circ\text{C}$.

Из табл. 1 следует, что образцы, для которых небольшие пики кристаллизации на кривых ДСК расположены в диапазоне температур $-10 \dots -20^\circ\text{C}$ и при температуре выше 0°C , характеризуются высокой эффективностью, а образцы, для которых пики кристаллизации в диапазоне температур $-10 \dots -20^\circ\text{C}$ большие, а пики кристаллизации при температуре выше 0°C отсутствуют, — меньшей эффективностью. Это свидетельствует о влиянии свойств смешанных растворителей на эффективность присадки. Растворители, которые характеризуются небольшими пиками кристаллизации в диапазоне температур $-10 \dots -20^\circ\text{C}$ и выше 0°C , способствуют кристаллизации парафинов и изменяют форму их

Таблица 4

Растворитель	Снижение, град	
	ПТФ	t_3
Циклогексан + 1,4-диметилбензол	6	18
Циклогексан + тетрадекан	7	19
Циклогексан + 1-метилнафталин	6	16
Тетрадекан + 1,4-диметилбензол	9	17
Тетрадекан + 1-метилнафталин	8	19
1,4-Диметилбензол + 1-метилнафталин	9	19

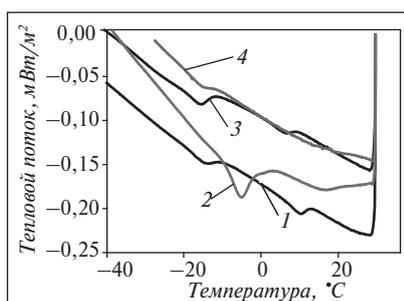


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии композиций присадки T1804D с растворителями: 1—А; 2—С; 3—В; 4—петролейным эфиром

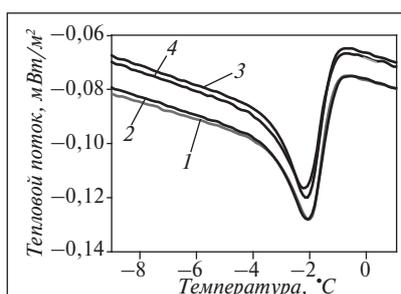


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии дизельного топлива с присадкой в растворителе: 1—С; 2—петролейном эфире; 3—В; 4—А

Таблица 5

Дизельное топливо с присадкой T1804D в растворителе	Температура кристаллизации, °C			Энтальпия ΔH , Дж/г
	начальная	пика (см. рис. 2)	конечная	
С	-0,41	-2,07	-3,76	-0,8081
Петролейном эфире	-0,38	-2,12	-3,74	-0,7737
В	-0,35	-2,55	-3,87	-0,7005
А	-0,33	-2,73	-3,82	-0,6816

кристаллов. Следовательно, это ведет к образованию большого количества мелких кристаллов и предотвращает формирование пространственной структуры. Большие пики кристаллизации свидетельствуют об увеличении скорости кристаллизации.

В табл. 5 и на рис. 2 приведены данные, полученные в процессе ДСК дизельного топлива с присадкой T1804D в растворителях А, В, С и петролейном эфире.

Как видно из рис. 2, все кривые между собой практически не различаются. Температура начала кристаллизации парафинов дизельного топлива при введении

в него присадки, растворенной в разных растворителях, практически одинакова. Несколько различаются температуры пиков и энтальпия ΔH , что свидетельствует о различной эффективности в различных растворителях в улучшении образования мелких кристаллов в топливе и изменении скорости и энтальпии кристаллизации.

Растворители, характеризующиеся более низкой температурой появления пика на кривой ДСК, и высокой энтальпией, более эффективны. Смещение пика в область более низких температур свидетельствует о снижении

скорости кристаллизации, в результате чего энтальпия уменьшается, что способствует более легкому формированию мелких кристаллов.

На основании выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- смешение депрессорных присадок с разными растворителями вызывает различное снижение ПТФ и t_3 дизельного топлива;
- при смешении присадки T1804D с растворителем А в отношении 1:2 эффективность присадки повышается;
- ароматические растворители растворяют и диспергируют кристаллы парафинов дизельного топлива при низкой температуре, повышая тем самым эффективность депрессора;
- механизм действия присадки T1804D состоит в сокращении кристаллизации; при смешении присадки с растворителями этот механизм не изменяется, но растворитель обеспечивает растворение и диспергирование кристаллов парафинов.

Работа выполнена при поддержке Shanghai Leading Academic Discipline Project (номер проекта J51503), National Natural Science Foundation of China (номер проекта 20976105), Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (номер проекта 09QT1400600), Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (номер проекта 09YZ387).

Use of pour depressants is the most effective and economical method of improving the low-temperature properties of diesel fuels. The reaction of T1804D pour depressant with different solvents was investigated by differential scanning calorimetry. It was shown that they affect the decrease in the limiting filterability temperature and the solid point of diesel fuel to a different degree. The effectiveness of the pour depressant increased when it was mixed with aromatic solvents that ensure dissolution and dispersion of wax crystals in diesel fuel at low temperatures.

Key words: diesel fuel, pour depressant, solvent.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 6593426 (US).
2. Pat. 6017370 (US).
3. Zhang Jin-li, Wu Chuanjie, Li Wei et al. — Fuel. — 2003. — V. 82. — P. 1419–1426.
4. Chuanjie Wu, Jin-li Zhang, Wei Li et al. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 2039–2047.

5. *Soldi R. A., Oliveira A. R. S., Barbosa R. V. et al.* — *European Polymer Journal*. — 2007. — V. 43. — P. 3671–3678.
6. *Cuiyu Jiang, Ming Xu, Xiaoli Xi.* — *Journal of Natural Gas Chemistry*. — 2006. — V. 15. — P. 217–222.
7. *Sheng Han, Yuping Song, Tianhui Ren.* — *Energy & Fuels*. — 2009. — V. 23. — P. 2576–2580.
8. *Liu Shufeng, Wang Shujun.* — *Advances in Fine Petrochemicals*. — 2001. — V. 2. — N 4. — P. 33–36.
9. *Huang Ying-xiong.* — *Shandong Chemical Industry*. — 2008. — V. 37. — P. 20–22.
10. *Zhao Guang-hui, Guan Xu, Cui Xi-hong et al.* — *Chemical Intermediate*. — 2007. — V. 10. — P. 15–19.
11. *Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M. et al.* — *Energy & Fuels*. — 2007. — V. 21. — P. 2433–2445.
12. *Castro L. V., Vazquez F.* — *Ibid.* — 2008. — V. 22. — P. 4006–4011.
13. *Gamlin C. D., Dutta N. K., Choudhury N. R. et al.* — *Thermochimica Acta*. — 2002. — V. 392–393. — P. 357–369.
14. *Hafiz A. A., Khidr T. T.* — *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2007. — V. 56. — P. 296–302.
15. *Machado L. C., Lucas E. F., Gonzalez G.* — *Ibid.* — 2001. — V. 32. — P. 159–165.
16. *El-Gamal I.M.* — *Physicochemical and Engineering Aspects*. — 1998. — V. 135. — P. 283–291.
17. *Jukic A., M. Rogosic, Z. Janovic.* — *European Polymer Journal*. — 2006. — V. 42. — P. 1105–1112.
18. *Chen W. H., Zhang X. D., Zhao Z. C. et al.* — *Fluid Phase Equilibria*. — 2009. — V. 280. — P. 9–15.
19. *Cai Zhi, Huang Wei-qiu, Li Wei-ming.* — *Beijing China Petrochemical Press*. — 2005. — P. 20–23.
20. *Zhang Hong-xi, Xie Chen-xi, Chen Zhao-hui.* — *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition)*. — 2004. — V. 21. — N 3. — P. 282–284.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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.

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.

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.

С. М. Гайдар

Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина

Этаноламиды карбоновых кислот как полифункциональные ингибиторы окисления углеводородов

Проанализирован процесс окисления масел при работе двигателей. Выявлены факторы, влияющие на него, и пути его подавления.

Разработан способ получения этаноламидов карбоновых кислот и показана возможность использования их в качестве полифункциональных ингибиторов окисления углеводородов.

Ключевые слова: окисление углеводородов, ингибитор, этаноламиды карбоновых кислот.

Одним из важнейших свойств смазочных масел, обеспечивающих продолжительную работу двигателя, является стабильность против окисления при высоких температурах. Изменение качества масел в процессе эксплуатации зависит главным образом от их химического состава и стойкости к воздействию кислорода воздуха и высокой температуры, от действия поверхности металла и продуктов реакции окисления, а также от конструкции и условий работы двигателя.

Минеральные масла представляют собой сложную смесь парафиновых, нафтеновых, ароматических и нафтенно-ароматических углеводородов с их кислород-, серо- и азотсодержащими производными. При работе двигателя масла подвергаются глубоким химическим превращениям — окислению, полимеризации, алкилированию, разложению и т.д. с образованием кокса, смолистых, асфальтеновых и других нежелательных веществ, которые затрудняют нормальную работу двигателя, оседая на поршне, поршневых кольцах, канавках и других его частях, и ухудшают полезные свойства масел. В результате этого повышается износ двигателя и снижается его мощность. Продукты окисления

масел вызывают также коррозию деталей двигателя.

На скорость окисления масел существенно влияют металлы, из которых изготовлены детали двигателя: сталь, медь, свинец, цинк, олово, алюминий, кадмий, серебро, никель, хром и др. Одни из этих металлов оказывают явное каталитическое действие на процесс окисления масел, другие — слабое. Сильнейшими катализаторами окисления являются железо и медь, а также их соединения. Глубокому окислению способствуют и продукты первичного окисления компонентов масла. Они тоже могут взаимодействовать с металлами, образуя вещества, в свою очередь ускоряющие процесс окисления. Например, было установлено, что каталитической активностью обладают соли нафтеновых кислот, особенно наftenаты свинца и меди [1].

На окисление масел значительно влияет и температура: с ее повышением ускоряется дальнейшее превращение первичных продуктов окисления. При низких температурах накапливаются пероксиды, при высоких — продукты более глубокого окисления и соединения, образующиеся при дальнейших превращениях продуктов окисления.

Стабильность смазочного масла в рабочих условиях

двигателя определяется также структурой и свойствами углеводородов и различных серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, входящих в состав масла. Углеводороды разных классов и строения по стабильности резко различаются. Кроме того, окисление индивидуальных углеводородов в чистом виде отличается от окисления их в различных смесях, поэтому процесс окисления является чрезвычайно сложным.

Значимым фактором окисления масел является процесс насыщения углеводородов молекулярным кислородом. Система смазки двигателя представляет собой сложную структуру, состоящую из таких узлов, как масляный насос, фильтр, радиатор, клапан и др. Насыщение углеводородов молекулярным кислородом происходит через две границы раздела: металл—углеводород и воздух—углеводород.

Граница раздела металл—углеводород включает все площади трущихся деталей двигателя, а также площади поверхностей узлов систем смазки, детали которых выполнены из обладающих повышенной каталитической активностью металлов: меди, стали и их сплавов. Молекулы кислорода, адсорбируясь на этих поверхностях, обеспечивают

длительное контактирование их с углеводородом.

Насыщение углеводорода молекулярным кислородом через границу раздела воздух—углеводород происходит в основном при работе масляного насоса, центробежного фильтра и в процессе вентиляции картера. Причем этот процесс протекает очень интенсивно, в результате чего происходит диспергирование молекул кислорода в углеводороде (образование вспененного масла) либо при барботировании в процессе вентиляции картера, либо при перемешивании в процессе работы насоса и центробежного фильтра.

Более весомый вклад в процесс окисления углеводородов вносят молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности металла, чем молекулы, проникающие через границу воздух—углеводород. Время жизни пузырьков кислорода, проникающих через границу воздух—углеводород, не превышает нескольких десятков секунд [2].

Оказалось, что взаимодействие углеводородов с молекулярным кислородом представляет собой цепную реакцию, которая протекает с вырожденным разветвлением. В основу цепной теории положено утверждение о том, что в механизме цепных реакций ведущую роль играют активные центры — свободные радикалы и атомы. Свободная валентность этих центров обуславливает первое необходимое для протекания цепной реакции условие — их высокую химическую активность и возможность взаимодействия с валентно-насыщенными молекулами с малой энергией активации. По современным представлениям это происходит вследствие того, что свободный электрон радикала или атома воздействует на электроны, образующие связи в молекуле, с которой радикал или атом встречается. В этом случае

в противоположность взаимодействию двух молекул имеется прямое воздействие, которое и является причиной, выводящей систему из относительно устойчивого состояния. В результате химическая реакция между свободным радикалом и молекулой протекает с незначительной энергией активации.

На этом единичном акте процесс, однако, не заканчивается. Его дальнейшее продолжение является следствием второго очень важного свойства свободного радикала — неумираемости свободной валентности при взаимодействии радикала с валентно-насыщенной молекулой. В результате такого взаимодействия взамен исчезнувшего первичного свободного радикала обязательно возникнет новый свободный радикал. С электронной точки зрения это является следствием того, что каждая связь осуществляется двумя спаренными электронами. Как и во всякой системе, в системе с нечетным числом валентных электронов (свободный радикал плюс молекула) это число не может меняться в ходе реакции и, следовательно, в продуктах реакции должна сохраниться, по крайней мере, одна свободная валентность.

Таким образом, первичный свободный радикал, реагируя с молекулой и сам при этом погибая, рождает новый свободный радикал. Последний, вступая в реакцию с молекулой, дает начало третьему, третий — четвертому и т.д. Возникает цепь превращений, в которой со значительной затратой энергии связана генерация только первичного радикала, представляющая собой акт зарождения цепи, а каждое следующее звено, которое является актом продолжения цепи, осуществляется уже с небольшим расходом энергии.

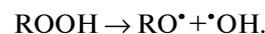
Итак, несмотря на большую эндотермичность акта зарождения цепей, относительная легкость

осуществления промежуточных звеньев делает цепной процесс в целом значительно более легко осуществимым по сравнению с молекулярным [3].

В начальный период окисления свободные радикалы образуются при взаимодействии исходного углеводорода с растворенным в нем кислородом:

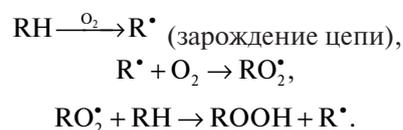


Радикал R^{\bullet} присоединяет к себе молекулу кислорода и превращается в пероксидный радикал RO_2^{\bullet} , который далее отрывает атом водорода от молекулы углеводорода и образует гидропероксид и свободный радикал R^{\bullet} , продолжая цепь. Обрыв цепей происходит в результате взаимодействия двух свободных радикалов. В процессе окисления накапливается гидропероксид, молекулы которого сравнительно медленно распадаются на радикалы:



Это приводит к увеличению скорости образования свободных радикалов. Процесс распада промежуточных гидропероксидов на радикалы представляет собой реакцию вырожденного разветвления цепей [4].

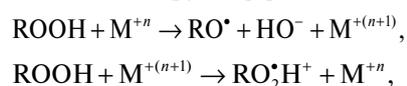
В целом механизм цепного окисления углеводородов может быть представлен следующим образом:



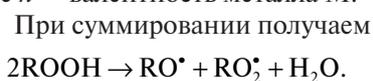
В дальнейшем свободные радикалы R^{\bullet} снова соединяются с O_2 с образованием пероксидных радикалов и т.д. Таким образом происходит цепной процесс окисления.

Каталитическое окисление углеводородов металлами является гомогенным. Металл проявляет свое действие, находясь в

системе в виде солей или ионов. Металлические катализаторы могут инициировать окисление и при непосредственном взаимодействии с углеводородами даже при комнатной температуре. Но главная роль металлических катализаторов связана с окислительно-восстановительным взаимодействием с гидропероксидами, при этом металл непрерывно переходит из одного валентного состояния в другое [4]:



где n — валентность металла M .



Дополнительное генерирование радикалов RO^\bullet и RO_2^\bullet ускоряет развитие окислительных цепей.

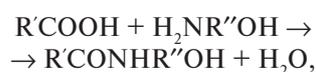
Из анализа механизма цепного окисления видно, что для замедления или предотвращения окисления углеводородов необходимо ввести в реакционную среду такие соединения, которые могли бы прерывать цепи окисления путем взаимодействия с образующимися радикалами R^\bullet или RO_2^\bullet , или с гидропероксидами ROOH (такие антиокислители удлиняют индукционный период окисления).

Вторым способом подавления реакции является создание молекулярной адсорбционной пленки на поверхности металла, предотвращающей каталитическое действие металлической поверхности, с последующей нейтрализацией молекулярного кислорода в объеме углеводорода и на поверхности металла поверхностно-активными молекулами.

Самым же эффективным антиокислительным средством будет обладать присадка, действующая по обоим механизмам.

В качестве антиокислительной присадки были использованы этаноламыды карбоновых кислот [5]. Способ их получения заключается

в проведении реакции конденсации этаноламинов с карбоновыми кислотами (КК) по схеме



где $\text{R}'\text{COOH}$ — жирные кислоты растительных масел или синтетические жирные кислоты (R' — алифатический радикал $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$); $\text{H}_2\text{NR}''\text{OH}$ — моноэтаноламин (R'' — радикал $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); $\text{HN}(\text{R}''\text{OH})_2$ — диэтаноламин; $\text{R}'\text{CONHR}''\text{OH}$ — моноэтаноламид (МЭКК); $\text{R}'\text{CON}(\text{R}''\text{OH})_2$ — диэтаноламид (ДЭКК).

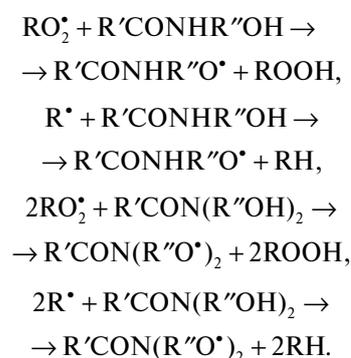
В результате реакции были получены соединения, содержащие функциональные группы двух видов: амидную ($-\text{CONH}-$, $-\text{CON}\langle$) и гидроксильную ($-\text{OH}$), причем в диэтаноламиде на одну гидроксильную группу больше.

Полученные соединения являются амфифильными, так как состоят из длинной углеродной части ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\dots$), обеспечивающей растворимость в углеводородах, и полярной части — функциональной группы, обладающей гидрофильными свойствами. Причем гидрофильные функциональные группы $-\text{CONH}-$ и $-\text{CON}\langle$ в составе молекул алифатических соединений являются полярными и обеспечивают адсорбцию молекул на поверхности металла за счет дипольных электростатических сил [6].

Функциональная группа $-\text{OH}$ является неполярной (не имеет группового дипольного момента в молекуле алифатического строения), но реакционноспособной и вступает в реакцию жидкофазного окисления [7]. Ее тормозящее действие в реакциях жидкофазного окисления связано в первую очередь с легкостью отрыва атома водорода от молекулы

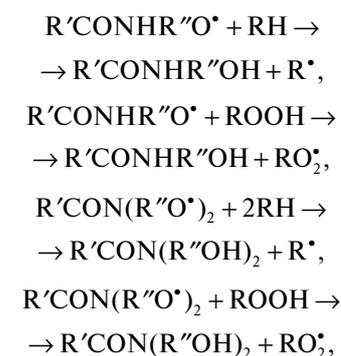
ингибитора. Она прерывает цепи окисления путем взаимодействия с образующимися радикалами R^\bullet или RO_2^\bullet или гидропероксидами.

Механизм действия полученных ингибиторов связан с цепным механизмом окисления и заключается в том, что ингибиторы взаимодействуют с радикалами R^\bullet и RO_2^\bullet , вследствие чего концентрация последних уменьшается и цепная реакция тем самым прерывается. В результате этого процесс окисления тормозится:



Активность радикалов $\text{R}'\text{CONHR}''\text{O}^\bullet$ и $\text{R}'\text{CON}(\text{R}''\text{O}^\bullet)_2$ определяет тормозящее действие ингибиторов: чем менее активен радикал, тем сильнее эффект торможения.

Если же радикалы являются достаточно активными для продолжения цепи по реакции



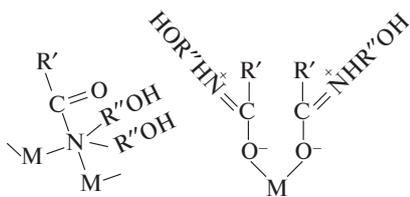
то окисление будет протекать и в присутствии ингибитора, хотя и с меньшей скоростью.

Сдругой стороны, гидроксильные группы образуют водородную связь с пероксидными радикалами $\text{RO}_2^\bullet \cdots \text{HOR}'$, поэтому последнее в присутствии гидроксильной

группы менее реакционноспособны, вследствие чего происходит торможение окисления.

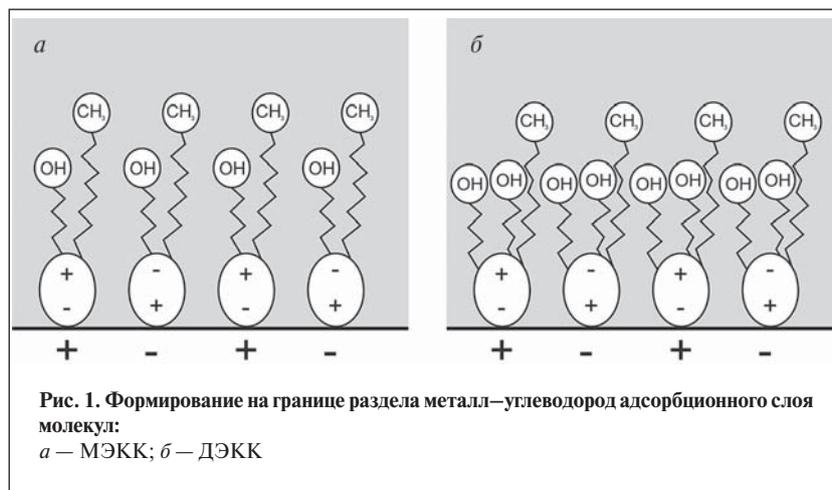
Этаноламиды карбоновых кислот (ЭКК) являются не только ингибиторами окисления, но и деактиваторами, предотвращающими или уменьшающими каталитическое действие металлов вследствие образования с ионами металла неионных комплексных соединений, в которых металл сохраняет только одно валентное состояние. Таким образом, деактиватор металла выводит из сферы реакции значительную часть металлического катализатора (катионы металла).

Рассмотрим механизм действия ЭКК в качестве деактиватора двухвалентного металла М:



Данные соединения, представляющие собой устойчивые хелатные комплексы, образовались в результате хемосорбции вследствие возникновения химических связей между ионами металлов и комплексообразующими лигандами (молекулы ЭКК). Устойчивость хелатов зависит от числа атомов, образующих цикл. В молекуле диэтанонида донорным атомом является азот, имеющий два неподеленных электрона, а в молекуле моноэтанонида — ионы кислорода. В таких соединениях катион металла надежно экранирован и не способен вступать в реакции, катализирующие окисление углеводородов.

Поляризованные группы $-\text{CONH}-$ и $-\text{CON}<$ представляют собой диполи, за счет которых происходит электростатическое взаимодействие молекул ЭКК с активными центрами поверхности металла с последующей их



адсорбцией и самоорганизацией на поверхности (**рис. 1**).

Формирование адсорбционного слоя на границе раздела воздух–углеводород и всплытие пузырьков O_2 схематично показано на **рис. 2**.

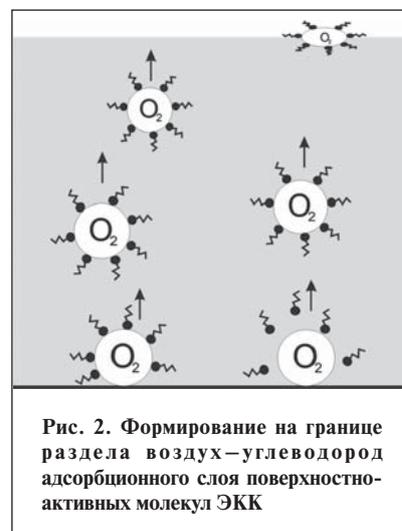
Согласно этой схеме, блокирование реакционных молекул O_2 как в объеме углеводорода, так и на поверхности металла происходит вследствие адсорбции молекул ЭКК.

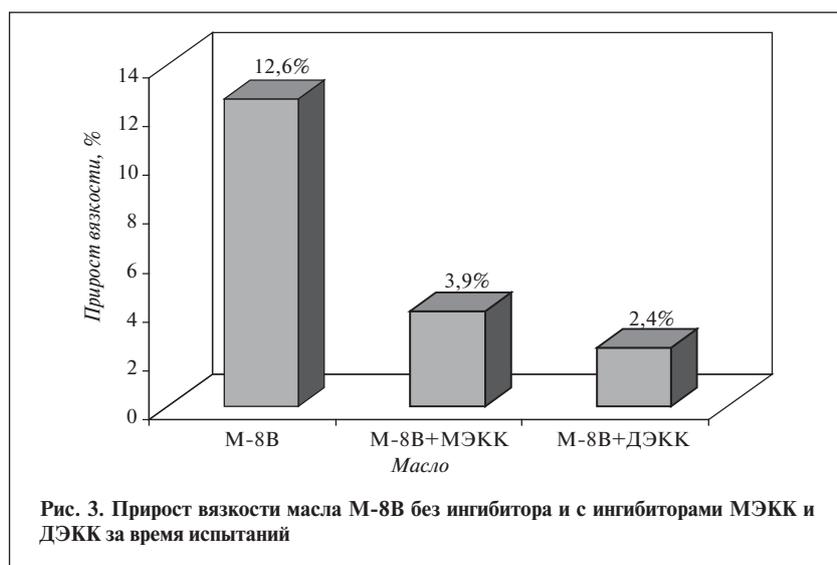
Эффективность ингибиторов определяется следующим образом. В модельную систему — моторное масло М-8В ввели ингибиторы (после предварительной оптимизации) в количестве 2,5%. Окисление образцов проводили в лабораторных условиях, подавая воздух ($300 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 15 ч при температуре 180°C в присутствии медного катализатора. После испытаний определяли изменение вязкости. Результаты испытаний приведены на **рис. 3**.

Проведенные исследования показали, что синтезированные ЭКК представляют собой амфифильные соединения, молекулы которых содержат несколько функциональных групп. Сочетание структуры молекул с реакционной способностью функциональных групп обеспечивает высокую эффективность ингибитора за счет комплексного действия.

Ингибиторы, в молекулах которых содержатся амидные и гидроксильные группы, по эффективности превосходят соединения, молекулы которых содержат только одну из этих групп. Теоретически доказано, что гидроксильные группы (в молекуле диэтанонида их две) способствуют ингибированию окисления, причем увеличение их числа не ведет к существенному приросту эффективности ингибитора.

Снижение каталитического действия металлов оказывает большее влияние на процесс окисления углеводородов. ЭКК подавляют влияние металлов, формируя на их поверхности молекулярный адсорбционный слой, обеспечивающий изоляцию





молекул кислорода от контакта с реакционными радикалами углеводородов, и образуя хемосорбционную пленку благодаря химическим связям ионов кислорода и не поделенным электронным парам азота с катионами металлов.

Исходя из повышения вязкости контрольного образца (масло М-8В) в 3–5 раз по сравнению с вязкостью опытных образцов (масло М-8В + ЭКК) можно сделать вывод о наличии синергического эффекта усиления антиокислительного действия амидных и гидроксильных групп, содержащихся в молекулах синтезированных ингибиторов.

Oxidation of oils during operation of motors was analyzed. The factors that affect it and ways of suppressing it are elucidated. A method was developed for obtaining carboxylic acid ethanolamides and the possibility of using them as polyfunctional hydrocarbon oxidation inhibitors was demonstrated.

Key words: *oxidation of hydrocarbons, inhibitor, carboxylic acid ethanolamides.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов П.М., Бурячко В.Р., Акатов Е.И. Двигатели армейских машин. Конструкция и расчет. — М.: Воениздат, 1972. — 568 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
3. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 494 с.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
5. Пат. 2368648 (Россия).
6. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. — М.: Гостехтеоретиздат, 1952. — 124 с.
7. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 248 с.

Вниманию специалистов!

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

«Проблемы химмотологии в области разработки, производства,
оценки соответствия и применения ГСМ
и технических средств нефтепродуктообеспечения»,
посвященная 65-летию создания института.

Начало конференции в 10.00.

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

Регистрация участников с 9.00 до 10.00.

Мунавар Халил, Бадрул Мохамед Ян, Абдул Азиз Абдул Раман
University of Malaya (Malaysia)

Приготовление нетрадиционного сверхлегкого раствора для повышения нефтеотдачи с использованием природной, измельченной и активированной кислотой глины

Исследовано влияние предварительно обработанной и природной глины на реологические свойства сверхлегкого раствора для вскрытия пласта. Глину использовали как диспергатор для создания стабильного незагрязняющего бурового раствора низкой плотности. Для обработки глины применяли измельчение и активацию кислотой.

Эффект от введения различных видов глины в раствор определяли с помощью методов инфракрасной спектроскопии (ИК) с преобразованием Фурье, дифракционного рентгеновского анализа, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и гранулометрического анализа частиц. Показано, что при добавлении необработанной глины в отличие от обработанной стабильность раствора значительно повышается.

Ключевые слова: глина, нарушение эксплуатационных свойств пласта, вызванное перфорацией, раствор для вскрытия пласта, нефтеотдача.

Широко известно, что при бурении скважины с перепадом давления или без него создание перфорационного канала для прохода пластовой жидкости всегда связано с нарушением эксплуатационных свойств пласта [1]. В этих условиях материнская порода из кумулятивного перфоратора, обломочная порода, горная порода и разрушенный материал захватываются и закупоривают перфорационный канал [2], что приводит к снижению нефтеотдачи.

Бурение с депрессией на пласт рассматривают как один из наиболее эффективных способов предотвращения разрушения пласта в результате перфорации. При таком способе бурения давление внутри ствола скважины поддерживается ниже давления в пласте [2–4]. Для поддержания в процессе эксплуатации скважины разности давлений необходимо в нее вводить раствор низкой или сверхнизкой плотности, например газ или смесь газа и жидкости

[5]. Однако использование такого раствора нежелательно, поскольку для этого требуется специальное оборудование, например мощные компрессоры для нагнетания газа. К тому же работа с газом под высоким давлением опасна.

Наименьшая плотность несжимаемого раствора на основе нефтяного масла составляет 790 кг/м^3 [6]. При такой плотности нельзя гарантировать перепад давлений в истощенных скважинах или скважинах с низким напором. Следовательно, для обеспечения разности давлений в стволе скважины и пласте необходим стабильный несжимаемый раствор низкой или сверхнизкой плотности. В работе [7] предложен новый метод достижения перепада давлений с использованием нетрадиционного сверхлегкого раствора очень низкой плотности для вскрытия пласта. Этот раствор можно считать перспективным, поскольку при его применении не требуются дополнительные затраты времени, наземное обо-

рудование и финансовые затраты. Промысловые испытания доказали, что данный раствор обеспечивает повышение продуктивности скважины в 3 раза.

Одна из сложнейших задач при разработке раствора состоит в обеспечении его стабильности. В состав раствора входят стеклянные сферы, которые обычно всплывают на его поверхность. Для повышения стабильности в раствор необходимо вводить добавки. В качестве такой добавки была выбрана природная глина.

Для приготовления раствора использовали глины трех видов: необработанную, измельченную и обработанную серной кислотой. При измельчении глины уменьшается размер ее частиц, а при обработке серной кислотой повышаются кислотные свойства. Выбор глины в качестве стабилизирующего агента был обусловлен ее способностью к набуханию в определенных условиях. Для оценки эффективности применения обработанной и не-

обработанной глины проводили ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье, дифракционный рентгеновский анализ, рентгено-спектральный флуоресцентный анализ, сканирующую электронную микроскопию и гранулометрический анализ частиц.

В качестве основы сверхлегкого раствора использовали синтетическое масло Shell Sarapar 147 фирмы «Shell MDS (M)». В раствор для снижения плотности вводили стеклянные сферы 3M™ Glass Bubbles, а для поддержания их в виде однородной суспензии использовали гомогенизирующий агент. Образцы глины, используемые для повышения стабильности полученного раствора, были получены из шт. Вайоминг (США). Плотность раствора измеряли с помощью пикнометра объемом 25 мл, вязкость — на вискозиметре НААКЕ VT 550 фирмы «Gebrüder Naake GmbH» (г. Карлсруэ, Германия).

Для измельчения глины использовали планетарную шаровую мельницу Fritsh Planetary Mono Mill Pulverisette 6. Измельчение состояло из двух этапов: сухого и мокрого измельчения. В процессе сухого измельчения использовали большие мелющие шары, которые помещали в помольную чашу как минимум на одну треть объема шара. Глину в виде порошка помещали сверху шаров и проводили помолку при частоте вращения 500 мин^{-1} в течение 10 мин. Данную операцию повторяли 12 раз. После завершения измельчения большие мелющие шары отделяли от смеси просеиванием. Затем проводили мокрое измельчение путем смешения глины, полученной в процессе сухого измельчения, с мелющими шарами диаметром 15 мм и растворителем — гексаном при частоте вращения 500 мин^{-1} в течение 10 мин. Операцию повторяли 24 раза. После завершения мокрого измельчения мелющие шары от-

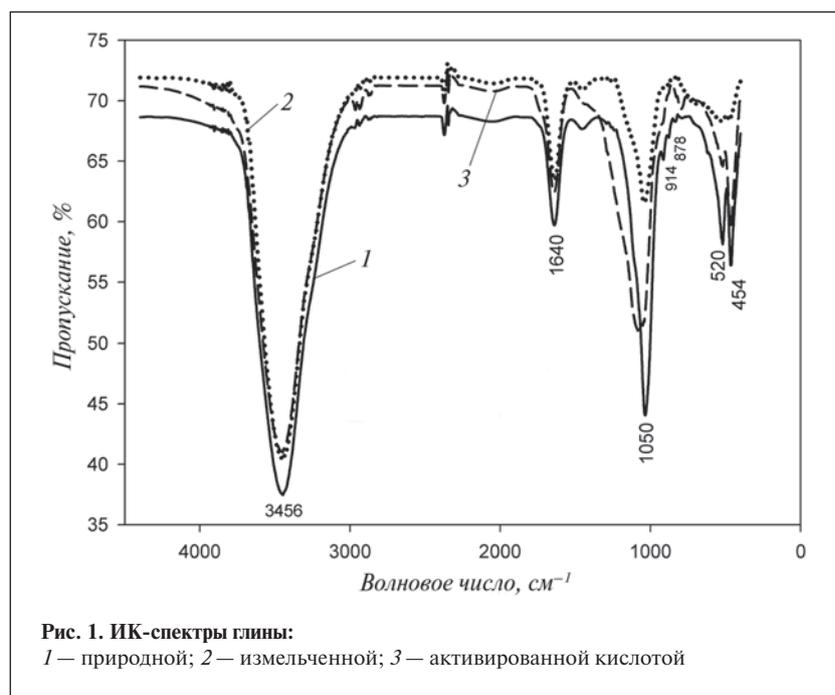
деляли от смеси просеиванием. Отделенную от шаров смесь отстаивали в течение ночи для осаждения глины. Полученный осадок снова подвергали сухому измельчению для получения порошка с меньшим размером частиц. Полученную глину использовали для приготовления сверхлегкого раствора для вскрытия пласта.

Кислотную активацию глины проводили путем нагревания с обратным холодильником природной глины с 10%-ной серной кислотой в течение 5 ч. Отношение глина:кислота составляло 1:5. После кипячения суспензии глины промывали водой для удаления избытка кислоты до достижения рН, равного 1, 2, 3, 4 и 5. Для приготовления раствора использовали три образца активированной глины. С целью определения эффекта от воздействия активированной кислотой глины на свойства раствора измеряли его плотность, вязкость и стабильность.

Образцы природной, измельченной и активированной кислотой глины для определения содержащихся в них различных

минералов исследовали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье на спектрометре Perkin Elmer Paragon 1000 модели FTIR в диапазоне $450\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием бромида калия для таблетирования образцов. Связанные колебания не могут быть точно определены из-за наличия различных составляющих. Тем не менее наблюдаемые в области $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ полосы ориентировочно были определены. По ИК-спектрам образцов оценивали также эффект от измельчения и активации кислотой.

Анализируя полученные ИК-спектры (рис. 1), можно отметить, что широкая полоса в области 3456 см^{-1} свидетельствует о валентных колебаниях групп ОН в молекулах межслоевой воды. Пик в этой области характерен для всех трех образцов. Полоса в области 1640 см^{-1} свидетельствует о деформационных колебаниях групп ОН в молекулах межслоевой воды. Интенсивная полоса в области 1050 см^{-1} относится к валентным колебаниям группы Si—О и свидетельствует о содержании в образцах гипса [8], причем обработка



на его содержание практически не влияет. Напротив, пики валентных колебаний Al—O—H при 914 см^{-1} и Al—Mg—OH при 878 см^{-1} сглаживаются для обработанных образцов, что свидетельствует о значительном вымывании магния при активации кислотой [9]. Видно также, что пики валентных колебаний Si—O—Al при 520 см^{-1} и Si—O—Si при 454 см^{-1} значительно сглаживаются после кислотной активации и измельчения глины. Кроме того, для активированной кислотой глины характерен пик в области 796 см^{-1} , что свидетельствует о высоком содержании свободного SiO_2 вследствие растворения в кислоте части октаэдрических структур [10].

Для анализа структурных свойств образцов глины до и после обработки проводили дифракционный рентгеновский анализ на дифрактометре XRD Bruker D8. На рис. 2, а – в показаны результаты этого анализа соответственно природной, измельченной и активированной кислотой глины. Как видно, пики монтмориллонита (на дифрактограммах – слева) для обработанных образцов сглаживаются и свидетельствуют о присутствии в них бентонита. Видно также, что активация кислотой приводит к большему уменьшению пика монтмориллонита (см. рис. 2, в), чем измельчение (см. рис. 2, б). Это обусловлено разрушением некоторых октаэдрических структур глины с образованием катионов [10], которые могут быть обнаружены методом ИК-спектроскопии.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ на приборе Bruker S4-Explorer X-ray Fluorescence (1 кВт) проводили для определения изменения элементного состава глины после обработки кислотой. Результаты данного анализа приведены в таблице. Как видно, обработка (измельчением и кислотой) вызывает изменения свойств глины,

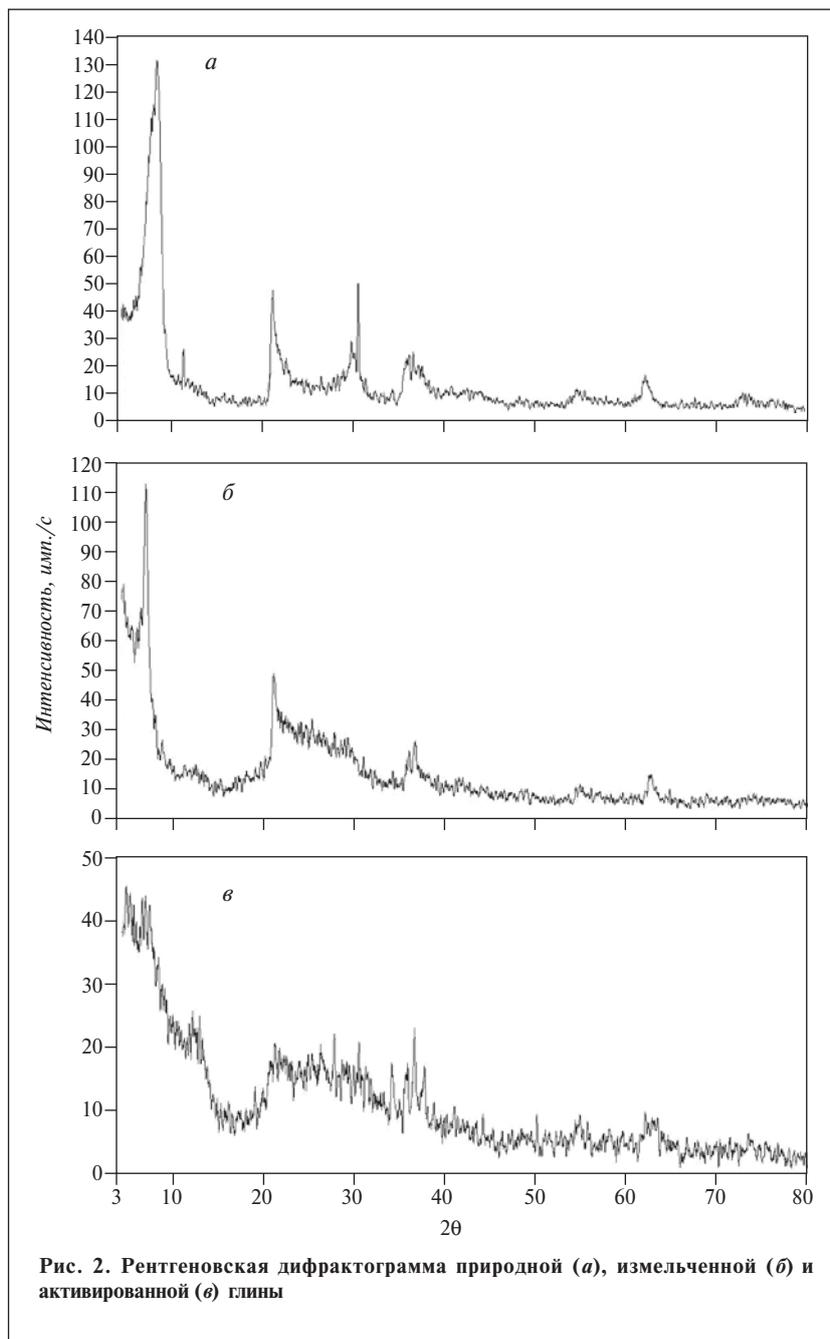


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма природной (а), измельченной (б) и активированной (в) глины

Элемент	Содержание (%) в глине		
	природной	измельченной	активированной кислотой
Mg	2,980	3,020	1,000
Al	13,500	14,000	7,300
Si	42,040	43,780	73,690
Ca	5,040	5,030	0,492
Fe	32,680	28,750	12,900
Ti	1,410	1,360	2,760
Sr	0,117	0,090	0,018

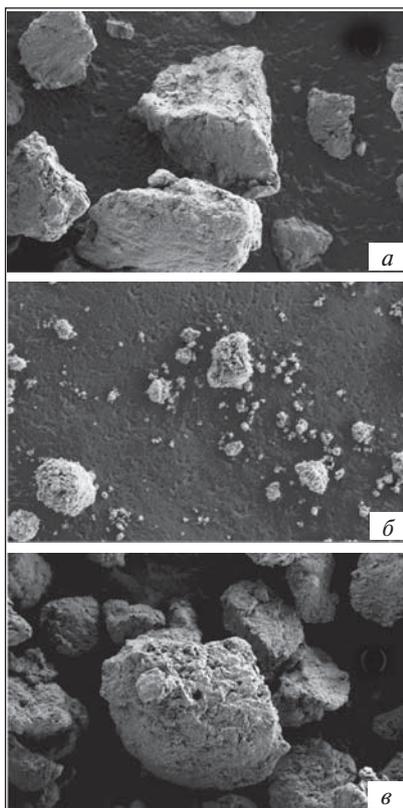


Рис. 3. Микрофотографии природной (а), измельченной (б) и активированной кислотой (в) глины, полученные с помощью электронного микроскопа. $\times 1000$

однако при измельчении они не столь значительны. Элементный состав образца до и после измельчения практически остается в той же пропорции. Поскольку измельчение — процесс физический, он не приводит к изменению химических свойств глины: отношение Si:Al существенно не изменяется. При измельчении изменяются только физические и структурные свойства глины, в частности гранулометрический состав.

Кислотная обработка в отличие от измельчения приводит к изменению химических свойств глины. Содержание металлов снижается, так как при активации кислотой металлы растворяются с образованием катионов [10]. Это подразумевает также повышение кислотных свойств глины, так как отношение Si:Al увеличивается

[11]. Согласно данным [11], при кислотной активации происходят проникновение кислоты в прослой глины и растворение октаэдрических структур с заменой металлов, например Ca^{2+} на протоны.

Морфологию образцов глины до и после обработки изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора SEM LEO Supra 35VP. Полученные результаты приведены на рис. 3. Из рис. 3, а видно, что перед обработкой поверхность природной глины гладкая. После обработки кислотой или измельчения (см. рис. 3, б и в) глина становится рыхлой и более пористой, что связано с увеличением ее поверхности.

Для изучения эффекта от действия глины на свойства сверхлегкого раствора для вскрытия пласта на анализаторе Malvern Mastersizer 2000 с Hydro 2000 MU был проведен анализ гранулометрического состава стеклянных

сфер, а также частиц природной, измельченной и активированной кислотой глины. Распределение частиц в подситных фракциях образцов по гранулометрическому составу, а также плотность распределения приведены на рис. 4. Как видно, в области меньших размеров плотность распределения частиц глины выше, чем стеклянных сфер, что также можно видеть из распределения размеров частиц в подситных фракциях (см. рис. 4, а). Более 20% стеклянных сфер имеют размер менее 25 мкм, тогда как 20% частиц глины имеют размер меньше 10 мкм. При большем размере частиц плотность распределения стеклянных сфер выше, чем частиц глины. Порядка 80% стеклянных сфер имеют размер частиц меньше 60 мкм, в то время как размер меньше 70–75 мкм характерен для ~80% частиц глины (обработанной и природной). Из плотности распределения частиц по размерам (см. рис. 4, б), следует, что размеры стеклянных сфер

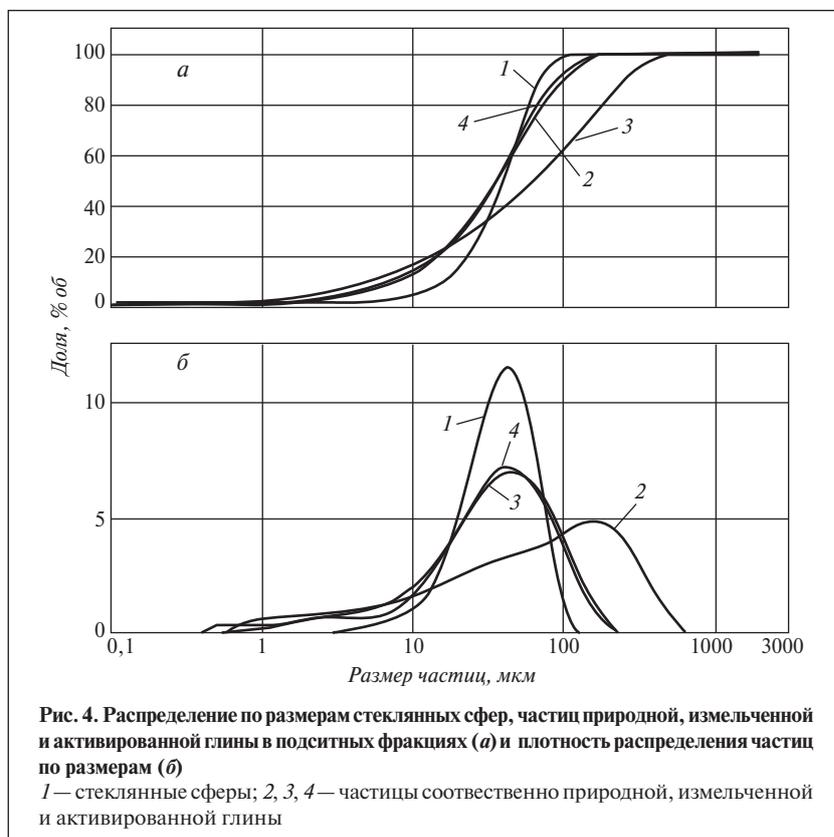
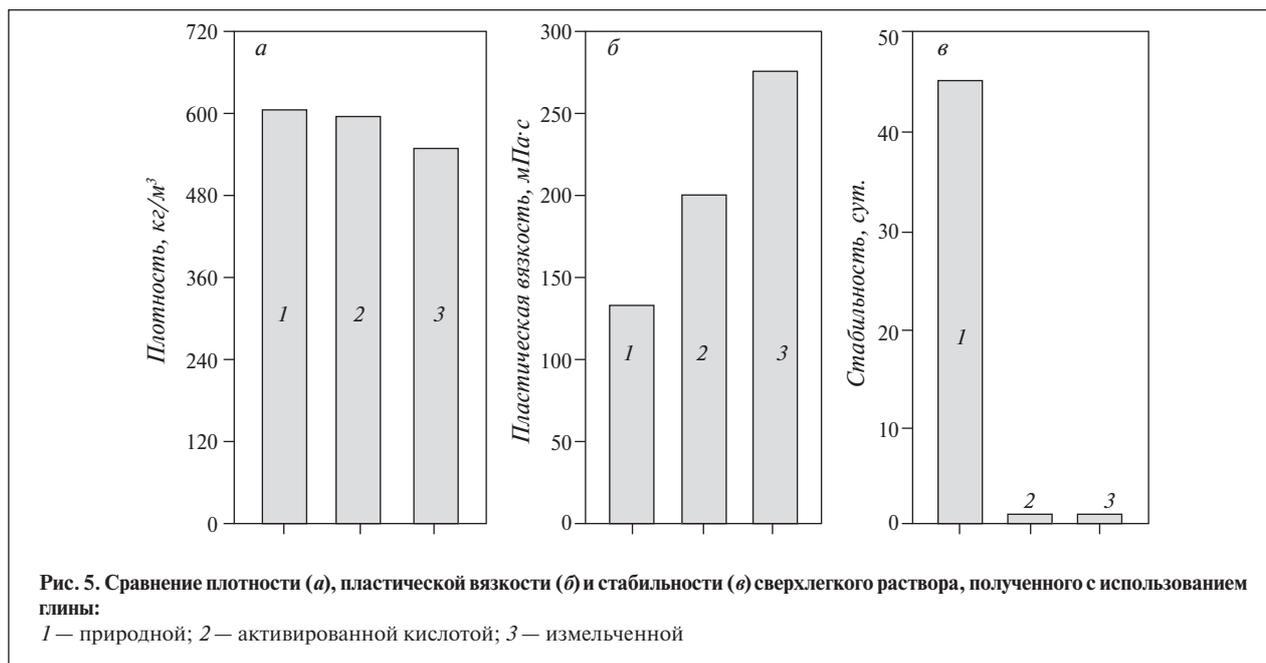


Рис. 4. Распределение по размерам стеклянных сфер, частиц природной, измельченной и активированной глины в подситных фракциях (а) и плотность распределения частиц по размерам (б)
1 — стеклянные сферы; 2, 3, 4 — частицы соответственно природной, измельченной и активированной глины



более одинаковы по сравнению с размерами частиц исследуемых образцов глины.

Для получения нетрадиционного сверхлегкого раствора в качестве гомогенизирующего агента в одинаковых количествах использовали три образца глины: природную, измельченную и активированную кислотой. На рис. 5 показано сравнение полученных растворов по плотности, вязкости и стабильности.

При разработке раствора для вскрытия пласта его плотность является важнейшим оптимизируемым параметром. Для обеспечения перепада давлений она должна быть как можно меньше. Как видно из рис. 5, а, влияние обработки гомогенизирующего агента на плотность раствора пренебрежимо мало. Все образцы глины (природная, измельченная и активированная) дают относительно неплохие результаты: плотность растворов менее 600 кг/м³.

Что касается реологических свойств полученных растворов, их пластическая вязкость увеличивается при использовании активированной или измельченной глины. Из рис. 5, б видно,

что наименьшую вязкость имеет раствор, в состав которого входит природная глина, а наибольшую — раствор с измельченной глиной. Для раствора с природной глиной характерна и наибольшая стабильность. Этот раствор оставался стабильным в течение 1,5 мес., в то время как раствор, содержащий обработанную глину, — лишь одни сутки.

Можно предположить, что октаэдрические структуры, содержащие металлы, растворяются в кислоте или разрушаются в процессе измельчения. С потерей октаэдрических структур металлов глина теряет способность удерживать стеклянные сферы в гомогенном состоянии, что ведет к потере стабильности раствора. Такое предположение основано на ИК-спектрах, из которых видно, что после активации кислотой или измельчения глины пики валентных колебаний Si—O—Al при 520 см⁻¹ и Si—O—Si при 454 см⁻¹ несколько уменьшаются. Кроме того, для активированной кислотой глины характерен пик в области 796 см⁻¹, который соответствует высокому содержанию SiO₂ в свободном состоянии, поскольку часть октаэдрических

структур растворяется в кислоте [10]. Это также подтверждают данные дифракционного рентгеновского и рентгеноспектрального флуоресцентного анализов.

Микроскопический анализ раствора с натуральной глиной как наиболее стабильного проводили для исследования морфологии и взаимодействия всех его компонентов — стеклянных сфер, глины, эмульгатора и синтетического масла. На рис. 6 приведены микрофотографии этого раствора.

Анализируя полученные изображения, можно предположить, что стеклянные сферы прилипают к частицам природной глины. Это предположение основано на сопоставлении размеров частиц глины и стеклянных сфер. Из результатов гранулометрического анализа следует, что размеры основного количества частиц глины немного больше, чем стеклянных сфер. Кроме того, по данным ИК-спектроскопии, дифракционного рентгеновского анализа, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии можно отметить, что октаэдрические структуры глины отвечают за взаимодей-

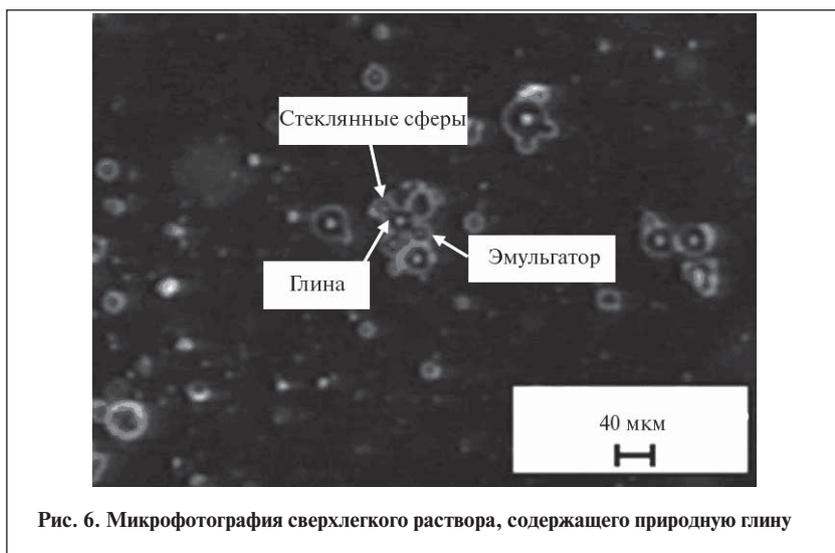


Рис. 6. Микрофотография сверхлегкого раствора, содержащего природную глину

ствия ее частиц и стеклянных сфер. После обработки глины, т.е. активации кислотой или измельчения, стабильность раствора снижается, поскольку глина теряет способность удерживать стеклянные сферы в растворе. Из

данных микроскопического анализа также видно, что стеклянные сферы и глину покрывает толстый слой эмульгатора. Данный слой способствует распределению стеклянных сфер в масле и предотвращает их всплытие на

поверхность благодаря усилению взаимодействия стеклянных сфер с глиной, что приводит к повышению стабильности раствора.

Таким образом, показано, что введение в состав раствора природной глины приводит к значительному повышению его стабильности. Однако измельчение глины и активация ее кислотой не оказывают положительного влияния на стабильность раствора, что обусловлено уменьшением в глине количества октаэдрических структур и металлов. В результате глина теряет способность удерживать стеклянные сферы в растворе в гомогенном состоянии.

Авторы благодарят за помощь в подготовке материалов Министерство науки, технологии и развития Малайзии (по проекту № 13-02-03-3067), Shell MDS Sdn. Bhd., 3M Asia Pacific Pte. Ltd. и Scomi Oil Tools Sdn. Bhd.

The effect of previously treated and natural clay on the rheological properties of an ultralight solution for formation exposing was investigated. The clay was used as a disperser to create a stable, low-density drilling mud. The clay was treated by grinding and acid activation. The effect of incorporating different types of clay in the solution was determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (IR), x-ray diffraction analysis, x-ray spectral fluorescence analysis, electron scanning microscopy, and granulometric particle analysis. It was shown that in contrast to treated clay, on addition of untreated clay, the stability of the solution increased significantly.

Key words: clay, disturbance of formation performance properties caused by perforation, solution for opening up stratum, oil recovery.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ibrahim H., Harrasi A., Salsman A. et al. — SPE European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlands, 27–29 May 2009. — SPE 121964.
2. Handren P.J., Jupp T.B., Dees J.M. — 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas, 3–6 Oct. 1993. — SPE 26515.
3. Papamichos E., Vardoulakis I., Ouadfel H. — Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr. — 1993. — V. 30. — N 7. — P. 1223.
4. King G.E., Anderson A.R., Bingham M.D. — Journal of Petroleum Technology. — 1986. — P. 662.
5. Cuthill D.A. — SPE European Formation Damage Conference, Hague, Netherlands, 21–22 May 2001. — SPE 68920.
6. Walton I.C. — SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 1–4 Oct. 2000. — SPE 63108.
7. Badrul M.J., Rae G.R., Noor M.I. et al. — SPE Drilling & Completion. — 2009. — P. 326.
8. Gadsen J.A. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. — London: Butterworths, 1975.
9. Novakovich T., Rozich L., Petrovich S. et al. — Chemical Engineering Journal. — 2008. — V. 137. — P. 436.
10. Yildiz N., Aktas Z., Calimni A. — Particulate Science and Technology. — 2004. — V. 22. — P. 21.
11. Meesuk L., Vorasith N. — Journal of Environmental Science and Health Part A. — 2006. — V. 41. — P. 1189.

Бадрул Мохамед ян Мухаммад, А. Р. Азиз
University of Malaya (Malaysia)

Получение сверхлегкого раствора для вскрытия пласта на основе саралина

При проведении буровых работ вокруг перфорационного канала накапливается обломочная порода и снижается проницаемость этой зоны. Бурение с депрессией на пласт обеспечивает очистку перфорационного канала и увеличение нефтеотдачи. Достичь перепада давлений позволяет сверхлегкий раствор для вскрытия пласта на основе саралина. Для снижения плотности этого раствора использованы стеклянные сферы (СФ). Требуемые вязкость и стабильность раствора поддерживали, добавляя в него гомогенизирующий и стабилизирующий агенты.

В результате лабораторных испытаний установлено, что плотность раствора при массовом отношении саралин:СФ, равном 60:40, и содержании гомогенизирующего и стабилизирующего агентов соответственно 3 и 9% мас. может составлять 500 кг/м^3 , т.е. значительно ниже плотности чистого саралина — $722,2 \text{ кг/м}^3$.

Ключевые слова: бурение с депрессией на пласт, раствор для вскрытия пласта, саралин, стеклянные сферы.

В ряде стран мира бурение нефтяных скважин осуществляют с отрицательным дифференциальным давлением в системе скважина—пласт [1, 2]. Этот метод перфорирования разработан в 1960-х годах. При таком методе давление в стволе скважины ниже, чем в пласте, что обеспечивает повышение продуктивности пласта [3]. В 1970-х—начале 1980-х годов было обнаружено, что способность перфорационного канала пропускать жидкость повышается с увеличением разности давлений, и сделан вывод, что увеличение продуктивности скважины обусловлено очисткой перфорационного канала [4].

Полагают [5], что поток жидкости способствует уменьшению повреждений зоны перфорации и вымывает раздробленную породу из перфорационных каналов.

Для достижения перепада давлений между стволом скважины и пластом необходим стабильный сверхлегкий раствор с безопасными химическими свойствами. Такой раствор получен из высококачественного синтетического

масла Shell саралин 185 V с добавлением для снижения его плотности стеклянных сфер Scotchlite™ HGS 4000. Этот раствор предназначен для применения при бурении на большую глубину.

Саралин получают из природного газа, поэтому он не содержит ароматических углеводородов, аминов и соединений серы. Растворы на основе саралина и других аналогичных продуктов используют в Малайзии, Тайланде, Вьетнаме, Мьянме, Индонезии, Новой Зеландии, Бангладеш, Индии, Австралии, Китае, на Филиппинах и на месторождениях Каспийского моря с 1997 г. [6]. Обычно такие растворы стабильны, гомогенны и несжимаемы, позволяют проводить измерение забойных параметров в процессе бурения, применимы в широком диапазоне температур, давлений и в условиях агрессивной среды в скважине. Низкая плотность растворов обеспечивает проведение бурения без перепада давлений или с отрицательным перепадом давлений [7].

В работе [8] получен легкий раствор для вскрытия пласта на

основе масла сарапар и стеклянных сфер с добавлением соответствующих стабилизирующих и гомогенизирующих агентов. Промысловые испытания этого раствора показали, что он по сравнению с обычным раствором для вскрытия пласта способствует увеличению продуктивности скважины.

Однако возможности получения для вскрытия пласта сверхлегкого раствора на основе саралина до сих пор не уделялось должного внимания. Цель данной работы — получение такого раствора приемлемой вязкости и высокой стабильности. В раствор для достижения наименьшей плотности вводили стеклянные сферы, для поддержания его в гомогенном состоянии — гомогенизирующий агент, для повышения стабильности — стабилизирующий агент.

Для получения сверхлегкого стабильного раствора приемлемой вязкости были проведены эксперименты в две стадии. Вначале саралин смешивали со стеклянными сферами в отношениях 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 и 67,5:32,5 для определе-

Таблица 1

Саралин:СФ (мас.)	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с	Стабильность – объем (мл) саралина, оставшегося в растворе после отстаивания в течение			
			5 мин	30 мин	1 ч	24 ч
90:10	633,3	19,2	6	25	28	29
85:15	604,4	24,5	4	16	22,5	24
80:20	576,7	29	2,5	10	15	16
75:25	557,8	61	0,5	7	9	10,5
70:30	Гелеобразная структура					
67,5:32,5	То же					

ния максимального содержания стеклянных сфер, при котором раствор был бы стабилен без добавления гомогенизирующего и стабилизирующего агентов. Затем в наиболее стабильный раствор с отношением саралин:СФ, равным 75:25 (табл. 1), вводили гомогенизирующий агент в количестве 1, 3 и 5% мас. с добавлением 9% мас. или без добавления стабилизирующего агента, а в растворы с отношением саралин:СФ, равным 70:30, 65:35, 60:40, 57,5:42,5 и 55:45, — гомогенизирующий и стабилизирующий агенты в количестве соответственно 3 и 9% мас. Частота перемешивания компонентов составляла 15 000 мин⁻¹, время перемешивания — 1 ч. Для экспериментов брали 250 г раствора, состоящего из саралина и стеклянных сфер. После перемешивания определяли стабильность 50 мл растворов. Плотность измеряли пикнометром объемом 25 мл, вязкость — на вискозиметре НААКЕ VT 550 (Gebruder Naake GmbH, Карлсруэ, Германия). При определении характеристик растворов без добавок стабильность раствора определяли по объему саралина, оставшемуся в растворе после отстаивания. Чем больше саралина выделяется из раствора, тем ниже его стабильность.

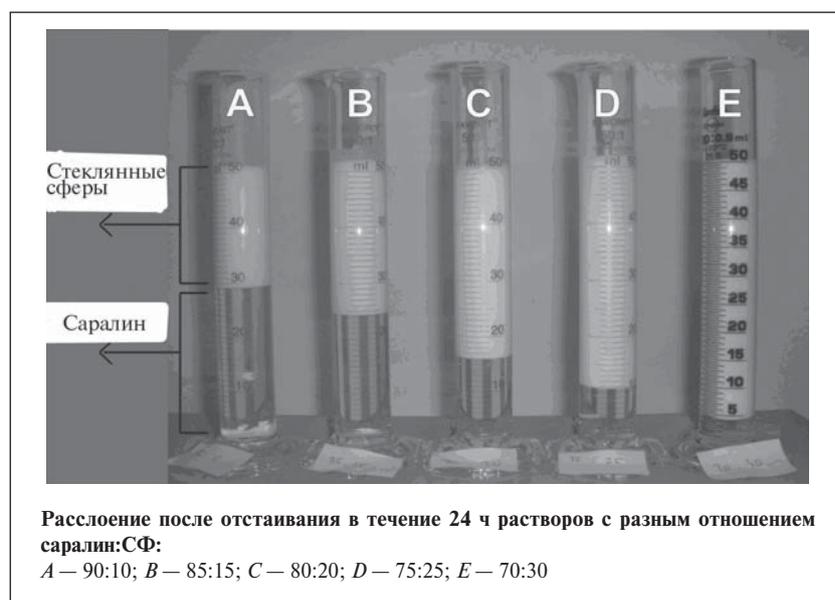
Как видно из табл. 1, плотность суспензии снижается с увеличением содержания стеклянных сфер, плотность которых ниже, чем у саралина. Наименьшая плотность — 557,8 кг/м³ раствора достигается при отношении

саралин:СФ, равном 75:25. С увеличением содержания в растворе стеклянных сфер его вязкость повышается. Стеклянные сферы изготовлены из натриево-известково-боросиликатного стекла, поэтому в воде и масле они нерастворимы [6]. При их содержании 30% мас. и более раствор превращается в гелеобразную смесь. Характеристики смесей не определяли, поскольку они непригодны для применения. Для поддержания суспензии в однородном состоянии в нее добавляли гомогенизирующий агент. Внешний вид растворов после отстаивания в течение 24 ч показан на рисунке.

Результаты определения характеристик растворов с различным отношением саралин:СФ, содержащих гомогенизирующий

и стабилизирующий агенты, приведены в табл. 2. Как видно, добавление в раствор с отношением саралин:СФ, равным 75:25, гомогенизирующего агента в количестве 1–5% мас. обеспечивает снижение вязкости смеси. Это обусловлено тем, что основным (порядка 90%) компонентом гомогенизирующего агента является монтмориллонит, который, взаимодействуя со стеклянными сферами, способствует агломерации смеси. Плотность смеси с добавлением этого агента повышается, что ведет к снижению перепада давлений между пластом и стволом скважины. Однако стабильность смеси очень низкая (меньше 1 сут.). Для получения стабильного раствора необходимо добавление стабилизирующего агента.

При введении стабилизирующего агента в раствор, содержащий 3% гомогенизирующего агента при отношении саралин:СФ, равном 75:25, плотность смеси увеличивается с 583,3 до 604,4 кг/м³, вязкость — с 50 до 53,6 мПа·с. Увеличение плотности раствора обусловлено большей плотностью эмульгатора. Добавление эмульгатора обеспечивает возможность приготовления раствора с большим



Исследования

Таблица 2

Саралин:СФ (мас.)	Содержание, % мас.		Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с	Стабиль- ность, сут.
	гомогенизирую- щего агента	стабилизирую- щего агента			
75:25	1	—	571,1	57,2	<1
75:25	3	—	583,3	50	<1
75:25	5	—	593,3	46,1	<1
75:25	3	9	604,4	53,6	<1
70:30	3	9	543,3	92,8	3
65:35	3	9	528,9	110,5	7
60:40	3	9	520,0	246,1	10
57,5:42,5	3	9	Гелеобразная структура		
55:45	3	9	То же		

содержанием стеклянных сфер. Максимальное содержание стеклянных сфер составляет 40% мас. Стабильность смеси с увеличением содержания стеклянных сфер повышается. Однако увеличение содержания в растворе

стеклянных сфер до 42,5% мас. ведет к образованию гелеобразной структуры.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- раствор низкой плотности для вскрытия пласта может быть

приготовлен из саралина и стеклянных сфер;

- добавление стабилизирующего агента обеспечивает повышение (до 40% мас.) допустимого содержания стеклянных сфер в растворе;

- введение гомогенизирующего и стабилизирующего агентов необходимо для повышения стабильности раствора.

Авторы выражают благодарность Министерству по науке, технологиям и инновациям Малайзии (номер проекта 13-02-03-3067), Shell MDS Malaysia Sdn Bhd, 3M Malaysia Sdn. Bhd и Scomi Group Bhd за поддержку в выполнении работы.

Fragmental rock accumulates around the perforation channel and the permeability of this zone decreases during drilling. Drilling with differential pressure cleans the perforation channel and increases oil recovery. A n ultra light Saraline solution for formation exposing produces a pressure differential. Glass beads (GB) were used to reduce the density of this solution. The required viscosity and stability of the solution were maintained by adding homogenizing and stabilizing agents. Laboratory tests showed that the density of the solution with a Saraline:GB mass ratio of 60:40 and a homogenizing and stabilizing agent content of 3 and 9 wt. % can be 500 kg/m³, i.e., much lower than the density of pure Saraline, 722.2 kg/m³.

Key words: *drilling with differential pressure, formation exposing solution, Saraline, glass beads.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wong A., Arco M.J.* Use of Hollow Glass Bubbles as a Density Reducing Agent for Drilling. — CADE/CAODC Drilling Conference, Calgary, Alberta Canada, 23–24 October 2001. — Paper N. 2001-31.
2. *Wong A., Arco M.J.* — 3M Specialty Materials, Technology & Solutions Egypt Oil-Gas. — July 2007. — Issue 7. — P. 8–9.
3. *Viera P., Larroque F., Al-Shaleh A.M. et al.* The Successful Application of Underbalanced Drilling Performance Improvement in Kuwait. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, 30 April–3 May 2007. — OTC 18514
4. *Klotz J.A., Krueger R.F., Pye D.S.* — J. Petrol. Tech. — 1974. — V. 26. — N 11. — P. 1303–1314.
5. *Bakker E., Veeken K., Behrman L. et al.* — Schlumberger Oilfield Review. — 2003/2004. — V. 15. — N 4. — P. 54–67.
6. Product Data Sheet of Shell Saraline 185V. — Shell MDS (M) Sdn. Bhd. — June 2006. — P. 1–3.
7. Product Information of 3M™ Scotchlite™ Glass Bubbles HGS Series. — 3M Specialty Materials, 3M™ Malaysia Sdn. Bhd. — April 2002. — P. 1–5.
8. *Jan B.M., Rae G.R., Noor M.I. et al.* — SPE Drill & Compl. — 2009. — V. 24. — N 2. — P. 226–331.
9. *Vanerek A., Alince B., van de Ven T.G.M.* — Physicochem. Eng. Aspects. — 2006. — V. 273. — P. 193–201.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Геохимические исследования горизонта Карабогаз нефтяного месторождения Адияман на юго-востоке Турции

Для определения нефтегазового потенциала материнской породы горизонта Карабогаз площадью 1000 км², расположенного на месторождении Адияман, были отобраны образцы из 150 скважин. Из них для исследований геохимическими методами были выбраны 46 образцов из 14 скважин. Результаты анализов показали, что общее содержание органического углерода в материнской породе находится в пределах 0,82–7,29%. Присутствующее в ней органическое вещество II и III типов является зрелым.

По распределению свойств органического вещества исследуемой территории сделан вывод о том, что формирование горизонта Карабогаз происходило в шельфовой зоне в небольшом ограниченном снизу бассейне. Материнская порода формировалась в шельфовой среде под действием подъема вод и органических фаций горизонта Карабогаз, поэтому в ней содержатся фосфаты.

Ключевые слова: нефть, геохимические исследования, биомаркер, кероген, горизонт Карабогаз, месторождение Адияман.

Месторождение Адияман на юго-востоке Турции включает различные горные породы, в том числе нефтеносные. Исследования нефтеносных материнских пород, расположенных в северо-западной части юго-востока Анатолии, показали, что горизонт Карабогаз верхнемелового периода имеет значительный нефтегазовый потенциал. Данный горизонт занимает значительную площадь. За последние десятилетия государственная Турецкая нефтяная корпорация провела ряд исследований основных характеристик горных пород и нефтегазового потенциала этого региона. Однако вывод о перспективности этой материнской породы не был сделан.

Горизонт Карабогаз является одним из важнейших в регионе, поэтому необходимы его расширенные исследования. Слой этого горизонта имеет толщину 15–64 м. Он включает черный известняк, кремнистый сланец, фосфаты, глауконит и органическое вещество (рис. 1). В темном

кремнистом сланце и фосфатной породе содержится в значительном количестве органическое вещество. Карбонатный комплекс, который накапливался в бескислородной среде, состоит из планктонных фораминиферов [1, 2]. Отложение глинистого известняка

горизонта Саиндере происходило в период интенсивного движения породы с последующим образованием горизонта Карабогаз в кампанском веке. Исследуемая территория расположена на юге транзитной зоны между Арабско-Африканской платформой и

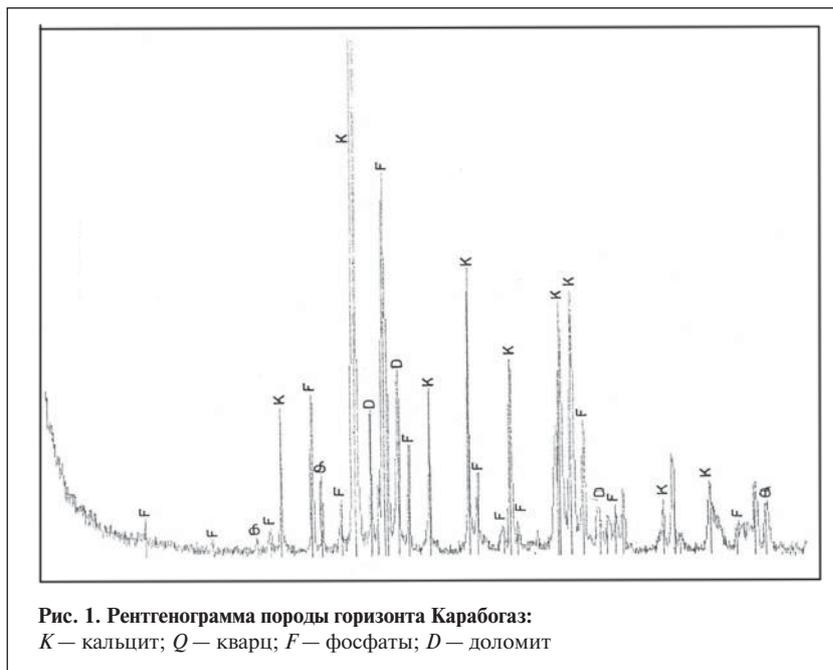


Рис. 1. Рентгенограмма породы горизонта Карабогаз:
K — кальцит; Q — кварц; F — фосфаты; D — доломит

Альпийско-Гималайским орогенным поясом, где с севера на юг протянулись три тектонических элемента. Орогенная зона Таурус образует северную границу исследуемого региона [3].

Цель данной работы — определение нефтегазового потенциала материнской породы горизонта Карабогаз. Было проведено тщательное исследование образцов породы из предварительно пробуренных на площади 1000 км² месторождения Адияман 150 скважин. После этого были отобраны 46 наиболее типичных образцов для изучения различными геохимическими методами свойств органического вещества.

Выбранные образцы сначала исследовали методом пиролиза для определения общего содержания органического углерода. Данный метод дает информацию о количестве и типах органического вещества осадочных пород, так же как и о степени его зрелости. Образцы вначале распыляли, а затем подвергали пиролизу на анализаторе TOC-Rock-Eval-II Analyzer по методике, описанной в работах [4, 5]. По результатам анализа были вычислены содержание *S1* (мг/г) свободных и летучих углеводородов, выделяющихся при температуре до 300°C, содержание *S2* (мг/г) углеводородов, выделяющихся при температуре 300–650°C, максимальная температура T_{\max} , соответствующая наибольшему значению *S2*, водородный индекс *HI*, кислородный индекс *OI* и показатель продуктивности *PI*. Образцы анализировали в лабораториях Турецкой нефтяной корпорации [6–9].

Для анализа биомаркеров несколько типичных образцов подвергали экстракции дихлорметаном в течение приблизительно 40 ч на приборе ASE 300. Затем вычисляли выход экстрактов, которые после деасфальтизации фракционировали с помощью

жидкостной капиллярной хроматографии. Фракцию, содержащую парафиновые и нефтяные углеводороды, анализировали на газовом хроматографе Agilent 6850 по ASTM D 5307–97. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-спектрам и времени удерживания на хроматограмме общего ионного тока. Относительное содержание соединений различных групп и фракций насыщенных углеводородов определяли по высоте пиков газовой хроматограммы. Фракции парафиновых и нефтяных углеводородов анализировали также по заданным ионам (m/z 191 и 217) методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 7890A/5975C. Состав алифатических углеводородов и коэффициент *CPI* (индекс нечетности — соотношение содержания ряда нечетных и четных *n*-парафинов) определяли по данным газовой хроматографии [10–14].

Как известно, нефть и газ являются продуктами ряда химических превращений органического вещества под действием температуры. Как количественный, так и качественный состав углеводородов, образующихся в этом процессе, зависит от определенных свойств исходного органического вещества. Для идентификации материнской породы требуется определение геохимическими методами [15] трех параметров: количества, типа и степени зрелости органического вещества.

Для выявления типа органического вещества проводили микроскопическое исследование керогена, определение *HI* методом пиролиза и построение графиков зрелости породы с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Пиролитический анализ проводили для 27 образцов, полученных с различных уровней горизонта. Следует отметить, что отбор об-

разцов осуществляли по результатам определения общего содержания органического углерода и других характеристик.

Вместе с пиролитическим и микроскопическим анализами проводили тонкослойную хроматографию для определения процентного содержания алифатических, ароматических углеводородов, а также смол и асфальтенов. Сравнительный анализ 9 образцов показал, что они состоят только из парафино-нафтеновых углеводородов. Битуминозные соединения и другие фракции, выделенные экстракцией из 14 образцов, разделяли на углеводороды и неуглеводородные соединения методом капиллярной хроматографии, затем парафиновые и нефтяные углеводороды анализировали методом газовой хроматографии [6–9].

Хромато-масс-спектрометрия используется для определения степени зрелости как нефти, так и органического вещества. Результаты анализа этим методом также позволяют определить тип органического вещества, литологическую разновидность и зрелость материнской породы [14–16]. Хромато-масс-спектрометрию проводили только для четырех образцов, поскольку, как показала газовая хроматография, остальные образцы битуминозных соединений практически не различались по химическому составу.

Как уже отмечалось, нефть и газ являются продуктами структурных превращений органического вещества материнской породы под действием температуры, поэтому были определены три параметра твердого органического вещества материнской породы [15]: его содержание, тип и степень зрелости.

Для эффективного извлечения нефти материнская порода должна содержать органическое вещество в определенном коли-

честве. Содержание органического вещества в осадочных породах определяется процентным общим содержанием органического углерода. Количество образующихся в осадочной породе углеводородов напрямую связано с содержанием в ней органического вещества. Минимальное содержание органического вещества, необходимое для извлечения нефти, было определено в работах [17–19].

Содержание органического вещества. Результаты определения общего содержания органического углерода для 46 образцов керна приведены в **табл. 1**. Как видно, оно изменяется в пределах 0,82–7,29%. Этот показатель возрастает более чем до 5% в образцах, отобранных в центральной части территории, и снижается в образцах, отобранных на севере и юге территории, что свидетельствует о неравномерном его распределении на исследуемой территории [7]. Это можно объяснить тем, что горизонт Карабогаз сформировался на бассейне с неравномерным рельефом [20]. Биологическая продуктивность, влияющая на количество органического вещества, зависит от физико-химических условий, размера зерен породы и ее типа, а также от скорости осадконакопления. Судя по различному общему содержанию органического углерода в центральной части, на севере и юге территории, фации материнской породы неомогенны. Высокое общее содержание органического углерода в центральной части территории может быть обусловлено и лучшей защищенностью этой части горизонта. Говорить об оседании породы, в результате чего образуется внутришельфовый бассейн, можно только в случае большой толщины слоя [9, 21–25].

Тип органического вещества. Для выявления типов органического вещества требуются микро-

скопическое исследование керогена, определение *HI* пиролитическим методом и степени зрелости методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Пиролитический анализ проводили для 32 образцов, полученных с различных глубин исследуемой территории. Как следует из результатов анализа (см. **табл. 1**), наименьшее и наибольшее значения *HI* составляют 156 и 680 мг/г, значение T_{\max} изменяется в пределах 430–448°C. По данным микроскопического исследования, кероген горизонта Карабогаз относится к типам II и III (**рис. 2**).

Наибольшие значения *HI* характерны для образцов типа I/II, тогда как его более низкие значения — для образцов III типа. Этот факт указывает на изменение органического вещества горизонта Карабогаз от органического вещества водорослей до континентального органического вещества. Причиной снижения *HI* является зрелость органического вещества. Однако подтверждения тому, что именно она является причиной вариации *HI*, нет. Варьирование *HI* может быть обусловлено фасциацией органического вещества. Как *HI*, так и общее содержание органического углерода изменялись на исследуемой территории одинаково, что очень распространено [26, 27].

В соответствии с *HI* органическое вещество хорошего качества было получено из скважин, расположенных в районах Adiyaman, Hasancik and Zeynel. Однако качество органического вещества в северном и южном направлениях ухудшается, что может быть обусловлено фасциацией органического вещества, поддерживавшей необходимые условия для материнской породы. Значения *S1*, *S2*, T_{\max} , *HI* и *PY* (см. **табл. 1**) свидетельствуют о высоком качестве материнской породы горизонта Карабогаз [6–9, 28].

Для определения процентного содержания парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов проводили тонкослойную хроматографию. Сравнительный анализ 9 образцов показал (см. **табл. 1**), что содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов находится в пределах 20–70%, ароматических — 10–65%, смол и асфальтенов — 4–40%. Точное определение типа органического вещества, однако, осложнено из-за широких диапазонов изменения содержания групп углеводородов.

Битуминозные соединения и другие фракции, выделенные экстракцией из 14 образцов, разделяли на углеводороды и неуглеводородные соединения капиллярной хроматографией, затем выделяли парафиновые и нафтеновые углеводороды газовой хроматографией. Распределение углеводородов различных групп, типы и степень зрелости органического вещества приведены в **табл. 2** и на **рис. 3**. Как видно, *n*-парафиновые углеводороды C_{15} – C_{19} преобладают во всех образцах, что можно объяснить формированием органического вещества в морской среде. Близость *CPI* к 1 свидетельствует о преобладании углеводородов с четным числом атомов углерода. Следовательно, битуминозное вещество было получено из карбонатной материнской породы (см. **рис. 3**).

Бескислородная восстановительная среда, большое количество органического вещества морского происхождения также подтверждают это, поскольку отношение *Pri/Phy* меньше 1. Более того, значения отношений *Phy/Pri* и *Pri/n-C₁₇* подтверждают образование большей части образцов в осадочной породе в восстановительной среде. Присутствие стерана C_{30} , а также преобладание C_{27} над стеранами, имеющими ионные фрагменты с $m/z = 217$

Исследования

Таблица 1

Номер образца	Общее содержание органического углерода, %	S1, мг/г	S2, мг/г	PY*, мг/г	PI ^{2*}	HI, мг/г	T _{max} , °C	Содержание углеводородов, смол и асфальтенов, млн ⁻¹	Групповой химический состав, %			
									углеводороды		смолы + асфальтены	
									парафины+нафтены	ароматические		
<i>Скважина ADIYAMAN-2</i>												
24	3,28	2060	20870	22930	0,09	636	436	3712	—	—	—	
25	3,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
26	2,65	3740	14910	18650	0,20	562	431	—	—	—	—	
<i>ADIYAMAN-8</i>												
27	2,62	2340	15430	17770	0,13	588	433	—	—	—	—	
28	5,86	8380	35200	43580	0,19	600	430	12074	62,91	10,09	27	
29	1,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<i>ALIDAG-2</i>												
13	3,64	2060	11000	13060	0,16	302	444	2818	—	—	—	
14	2,02	1600	4750	6350	0,25	235	439	—	—	—	—	
<i>BOLUKYAYLA-1</i>												
35	1,57	1880	2850	4730	0,40	181	439	—	—	—	—	
36	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
37	1,19	800	2070	2870	0,28	173	447	—	—	—	—	
38	1,53	1120	2400	3520	0,32	156	448	—	—	—	—	
39	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
40	1,64	990	2840	3830	0,26	173	447	1751	68,07	26,96	4,96	
41	1,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
42	1,70	800	2890	3690	0,22	170	448	—	—	—	—	
43	0,82	1020	1320	2340	0,44	160	442	—	—	—	—	
44	0,51	670	610	1280	0,52	119	434	—	—	—	—	
45	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
46	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<i>CAMLICA-1</i>												
20	1,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	0,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
22	1,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
23	0,92	1340	1180	2520	0,53	128	440	2037	—	—	—	
<i>CEMBERLITAS-22</i>												
30	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
31	0,30	220	270	490	0,46	90	443	—	—	—	—	
<i>CEMBERLITAS-26</i>												
32	2,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
33	1,30	700	2250	2950	0,24	173	445	—	—	—	—	
34	2,29	1910	5740	7650	0,25	250	440	3861	58,25	27,46	14,29	
<i>G.KINIK-1</i>												
15	1,34	700	2720	3420	0,20	202	438	1172	—	—	—	
16	0,86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<i>HASANCIK-1</i>												
6	5,23	4050	35580	39630	0,10	680	436	—	—	—	—	
7	5,73	2950	36220	39170	0,08	632	434	4488	47,19	39,50	13,31	
<i>KARAKOPRU-2</i>												
4	4,63	3110	26900	30010	0,10	580	436	4081	47,86	35,62	16,51	
5	2,64	1690	14590	16280	0,10	552	434	—	—	—	—	

Номер образца	Общее содержание органического углерода, %	S1, мг/г	S2, мг/г	PY*, мг/г	PI ^{2*}	HI, мг/г	T _{max} , °C	Содержание углеводородов, смол и асфальтенов, млн ⁻¹	Групповой химический состав, %			
									углеводороды		смолы + асфальтены	
									парафины + нафтены	ароматические		
<i>NEMRUT-1</i>												
1	0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	2,35	1260	13120	14380	0,09	558	436	2621	—	—	—	
3	1,20	1270	5390	6660	0,19	449	435	—	—	—	—	
<i>ZEY-1</i>												
17	1,56	1180	2600	3780	0,31	166	441	2209	37,40	35,86	26,74	
18	1,28	1000	2560	3560	0,28	200	439	—	—	—	—	
<i>ZEY-2</i>												
19	1,75	2500	4140	6640	0,38	236	437	4436	72,66	21,04	6,30	
<i>ZEYNEL-2</i>												
10	1,41	2120	7980	10100	0,21	565	433	—	—	—	—	
11	1,72	800	8150	8950	0,09	473	433	—	—	—	—	
12	7,29	2450	48910	51360	0,05	670	438	5053	24,09	62,62	13,99	
8	2,04	3100	11000	14100	0,22	539	435	8440	25,61	38,26	36,03	
9	1,57	1920	8030	9950	0,19	511	434	—	—	—	—	

* PY = S1+S2; ²* PI = S1/(S1+S2).

(C₂₇, C₂₈, C₂₉) также свидетельствуют о том, что кероген относится к типу II и имеет морское происхождение [29, 30].

Степень зрелости органического вещества. Органическое вещество в осадочных породах после диагенеза при условии, что они не подвергались воздействию высоких температур, становится очень стабильным и претерпевает лишь незначительные изменения. С увеличением глубины залегания породы и температуры стабильность органического вещества снижается, при этом происходят его необратимые физические и химические изменения [15]. На органическое вещество влияют также растворы в породе и присутствующие в них ионы. Нефть и газ являются продуктами необратимых химических реакций в результате воздействия тепла на органическое вещество. Протекание этих реакций зависит от температуры и времени и определяется как тепловое преобразование.

Для определения степени зрелости как нефти, так и органического вещества в основном используют хромато-масс-спектрометрию, по результатам которой можно также выявить тип органического веще-

ства, литологическую единицу и степень зрелости материнской породы [15, 16, 31].

Для оценки зрелости используют значения T_{max}, полученные пиролизическим анализом, и PI. Показатель продуктивности PI яв-

ляется отношением содержания S1 свободных жидких углеводородов в породе к генетическому потенциалу S1+S2. Данный показатель возрастает с увеличением степени зрелости. Однако использование PI в качестве показателя степени

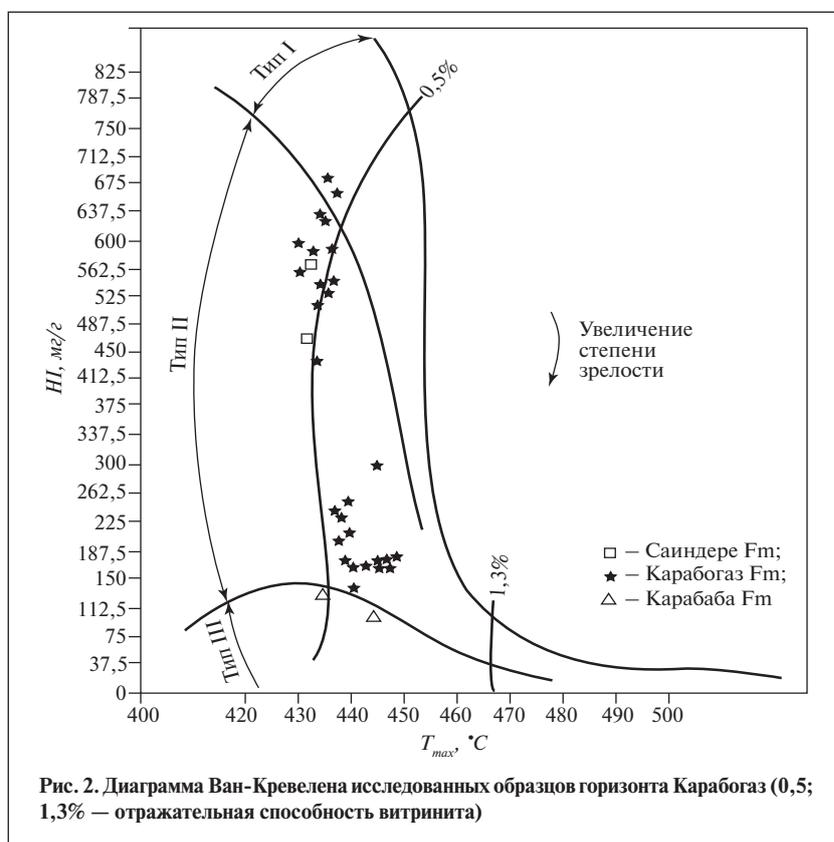


Рис. 2. Диаграмма Ван-Кревелена исследованных образцов горизонта Карабобагаз (0,5; 1,3% — отражательная способность витринита)

Таблица 2

Скважина	Номер образца	<i>CPI</i>	<i>Pri/Phy</i> *	<i>Pri/n-C₁₇</i>
ADIYAMAN-2	24	0,91	0,75	0,29
ADIYAMAN-8	28	0,95	0,60	0,34
ALIDAG-2	13	0,96	0,86	0,24
BOLUKYAYLA-1	40	0,98	0,79	0,26
CAMLICA-1	23	0,98	0,84	0,14
SEMBERLITAS-26	34	0,85	0,62	0,16
G.KINIK-1	15	0,85	0,68	0,19
HASANCIK-1	7	0,77	0,30	0,17
KARAKOPRU-2	4	0	1,04	6,77
NEMRUT-1	2	1,05	0,70	0,28
ZEY-1	18	0,67	0,87	0,18
ZEY-2	19	0,88	0,70	0,23
ZEYNEL-2	12	0,95	0,63	0,16
ZEYNEL-2	8	0,91	0,58	0,14

* Отношение содержаний пристана и фитана.

зрелости ограничено из-за миграции углеводородов в органическом веществе. Максимальная температура T_{max} , при которой образуется максимальное количество углеводородов в процессе пиролиза, изменяется обратно пропорционально степени зрелости [30]. Пиролитический анализ 32 образцов показал, что наименьшее и наибольшее значения T_{max} составляют соответственно 430 и 448°C.

Было обнаружено, что степень зрелости горизонта Карабогаз, определенная по T_{max} , возрастает с юга на север. На юге T_{max} составляет 430°C, поэтому южная часть горизонта Карабогаз не может считаться достаточно зрелой для извлечения нефти. Возрастание T_{max} к северу свидетельствует о средней степени зрелости материнской породы. Предполагается, что высокая степень зрелости в северной части территории обусловлена большой глубиной погружения, вызванной аллохтонным массивом [32].

Вместе со значениями T_{max} были рассмотрены также параметры зрелости, полученные газовой хроматографией и хромато-масс-спектрометрией. Как показал газохроматографический анализ, содержание *n*-парафинов низкой молекулярной массы увеличи-

вается со степенью зрелости. Следовательно, *n*-парафины с небольшим числом атомов углерода образовались в результате разложения высокомолекулярных *n*-парафинов [33]. Как видно из табл. 2, *CPI* близок к 1. Следовательно, исследованные образцы могут быть отнесены к зрелым и раннезрелым.

Для оценки степени зрелости проводили также анализ заданных ионов ($m/z = 191$ для тритерпанов и $m/z = 217$ для стеранов) в процессе хромато-масс-спектрометрии (рис. 4). Отношение T_m/T_s , т.е. от-

ношение содержания 17 α -22, 29, 30-трисноргопана к содержанию 18 α -22, 29, 30-трисноргопана, уменьшается с увеличением степени зрелости [33, 34]. С изменением степени зрелости изменяются и типы литологических единиц и тип органического вещества. С изменением степени зрелости связана также изомеризация гопанов C_{31} 22S/(22S+22R). Как показали результаты хромато-масс-спектрометрии, содержание стеранов C_{29} составляет 0,55–0,77, что свидетельствует о зрелости образцов. Из результатов всех анализов следует, что образцы, полученные из горизонта Карабогаз, являются среднезрелыми [14].

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- общее содержание органического углерода, изменяющееся от 1 до 7% к центральной части, свидетельствует о высоком нефтегазовом потенциале горизонта Карабогаз, который образовался в шельфовой среде под действием эффектов подъема вод;
- горизонт Карабогаз по преобладанию органического вещества II типа и высоким значениям *HI*, характерным для центральной



Рис. 3. Результаты хроматографического анализа углеводородов горизонта Карабогаз

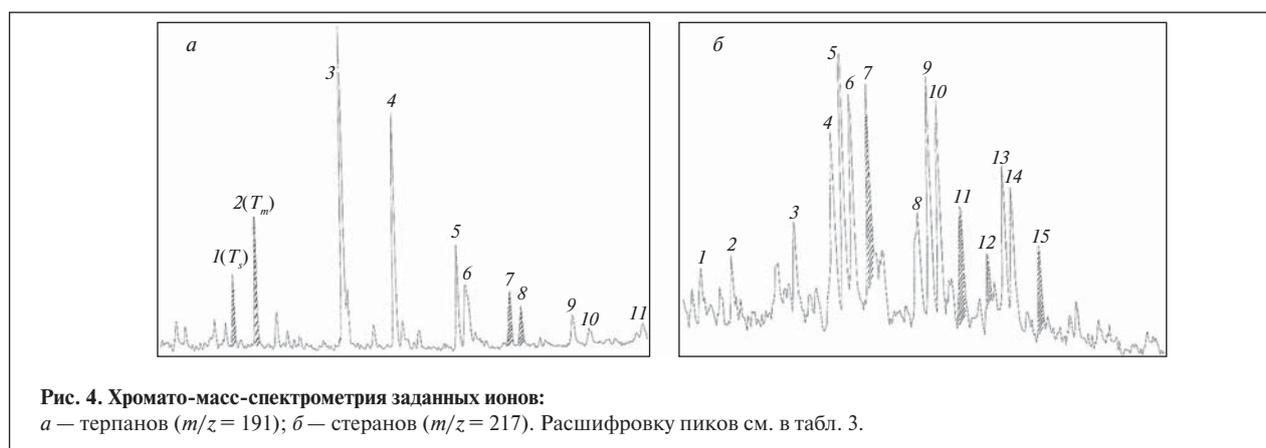


Рис. 4. Хромато-масс-спектрометрия заданных ионов:
 а — терпанов ($m/z = 191$); б — стеранов ($m/z = 217$). Расшифровку пиков см. в табл. 3.

Таблица 3

Номер пика на рис. 4, а	Структурная формула углеводорода	Брутто-формула	Номер пика на рис. 4, б	Структурная формула углеводорода	Брутто-формула
1	18 α (H)-триснорнеогопан (T_3)	C ₂₇ H ₄₆	1	13 β (H), 17 α (H)-диастеран (20S)	C ₂₇ H ₄₈
2	17 α (H)-трисноргопан (T_m)	C ₂₇ H ₄₆	2	13 β (H), 17 α (H)-диастеран (20R)	C ₂₇ H ₄₈
3	17 α (H), 21(H)-норгопан	C ₂₉ H ₅₀	3	13 β (H), 17 β (H)-диастеран (20R)	C ₂₇ H ₄₈
4	17 α (H), 21(H)-гопан	C ₃₀ H ₅₂	4	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-стеран (20S)	C ₂₇ H ₄₈
5	17 α (H), 21(H)-гомогопан (22S)	C ₃₁ H ₅₄	5	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20R)	C ₂₇ H ₄₈
6	17 α (H), 21(H)-гомогопан (22R)	C ₃₁ H ₅₄	6	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20S)	C ₂₇ H ₄₈
7	17 α (H), 21(H)-бисгомогопан (22S)	C ₃₂ H ₅₆	7	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-стеран (20R)	C ₂₇ H ₄₈
8	17 α (H), 21(H)-бисгомогопан (22R)	C ₃₂ H ₅₆	8	5 β (H), 12 α (H), 17 α (H)-стеран (20S)	C ₂₈ H ₅₀
9	17 α (H), 21(H)-трисгомогопан (22S)	C ₃₃ H ₅₈	9	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20R)	C ₂₈ H ₅₀
10	17 α (H), 21(H)-трисгомогопан (22R)	C ₃₃ H ₅₈	10	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20S)	C ₂₈ H ₅₀
11	17 α (H), 21(H)-тетракисогомопан (22S)	C ₃₄ H ₆₀	11	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-стеран (20R)	C ₂₈ H ₅₀
			12	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-стеран (20S)	C ₂₉ H ₅₂
			13	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20R)	C ₂₉ H ₅₂
			14	5 β (H), 14 β (H), 17 β (H)-стеран (20S)	C ₂₉ H ₅₂
			15	5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-стеран (20R)	C ₂₉ H ₅₂

части территории, можно считать, согласно классификации материнских пород, очень перспективным для разработки;

• кероген образовался из органического вещества морского происхождения в восстановительной среде;

• исследованные образцы по данным газохроматографического анализа могут быть отнесены к среднезрелым.

Samples were collected from 150 wells to determine the oil and gas potential of the mother bed of the Karabogaz horizon with an area of 1000 km² located in the Adiyaman field. Of these, 46 samples from 14 wells were selected for geochemical studies. The results of the analyses showed that the total organic carbon content in the mother bed is within the limits of 0.82–7.29%. The types II and III organic matter present in it is mature. Based on the distribution of the properties of the organic matter in this territory, it was concluded that the Kara bogaz horizon formation occurs in the shelf zone in a small basin limited from the bottom. The mother bed was formed in shelf medium under the effect of rising water and organic facies in the Karabogaz horizon so that it contained phosphates.

Key words: crude oil, geochemical studies, biomarker, kerogen, Karabogaz horizon, Adiyaman field.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner C., Tuna E. — TPAO Arama Grubu Report. — 1989. — N 1417.
2. Duran O. — TPAO Research Center Report. — 1991. — N 1586.
3. Sari A., Bahtiyar I. — Marine and Petroleum Geology. — 1999. — V. 16. — P. 151–164.
4. Espitalie J., Deroo G., Marquis F. — Rev. Inst. Fr. Pet. — 1985. — V. 40. — P. 755–784.
5. Peters K. E. — Am. Assoc. Petr. Geol. Bull. — 1986. — V. 70. — P. 318–329.
6. Kavak O. — XIV. National Chemistry Congress, Diyarbakir, 10–15 September 2000. — P. 532.
7. Kavak O. — Ibid. — P. 531.
8. Kavak O. — Turkish Geological Congress Poster Abstracts Book, Ankara, 11–15 April 2002. — MTA General Manager. — P. 114–115.

9. *Kavak O.* — I.U Institute of Science General Geology Program, Unpublished, PhD Thesis. — Istanbul, 1997.
10. *Saydut A., Duz M.Z., Tonbul Y. et al.* — J. Anal. Appl. Pyrol. — 2008. — V. 81. — P. 95–99.
11. *Saydut A., Tonbul Y., Hamamci C.* — Energ. Explor. Exploit. — 2008. — V. 26. — N 1. — P. 23–34.
12. *Saydut A., Hamamci C.* — J. Sci Ind. Res. India. — 2008. — V. 67. — N 12. — P. 1118–1122.
13. *Saydut A., Duz M.Z., Erdogan S. et al.* Characterization of Liquid Product via Flash Pyrolysis of Coal (Hazro, SE Anatolia, Turkey), Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. — 2010. — V. 32. — P. 1821–1828.
14. *Kavak O., Connan J., Erik N.Y. et al.* — Oil Shale. — 2010. — V. 27. — N 1. — P. 58–83.
15. *Tissot B., Welte D.* Petroleum formation and occurrence. 2-nd ed. — Springer-Verlag, 1984. — 699 p.
16. *Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J.* — AAPG Bul. — 1985. — V. 69 — P. 1255–1268.
17. *Gehman H.M.* — Geochimica Cosmochimica Acta. — 1962. — V. 26. — P. 885–897.
18. *Welte D.H.* — AAPG. — 1965. — V. 49. — P. 2246–2267.
19. *Hunt J.M.* — Carbonate Rocks. — New York: Elsevier, 1967. — P. 225–251.
20. *Soylu C., Iztan H., Harput B. et al.* — TPAO Rep. — 1993. — N 3375.
21. *Kavak O.* — Cukurova University Geoscience Journal. — 1988. — V. 33. — P. 91–102.
22. *Kavak O.* — Osmangazi University Engineering and Architecture Journal. — 1999. — C. XII. — V. 1. — P. 58–76.
23. *Kavak O.* — 7-th Latin-American Congress on Organic Geochemistry, Brazil, 22–26 October 2000. — P. 373–376.
24. *Kavak O.* — Rare material sources of west Anatolian BAKSEM–99 Symposium, Izmir, 8–14 April 1999. — P. 513–514.
25. *Kavak O.* — Symposium of Engineering Week Geoscience, Isparta, 1999. — P. 70.
26. *Ala M.A., Moss B.J.* — J. of Petrol. Geol. — 1979. — N 1. — P. 3–27.
27. *Espitalie J., La Porte J.L., Madec M. et al.* — Rev. Inst. Fran. Pet. — 1977. — V. 32. — P. 23–42.
28. *Soylu C.* — PhD Thesis. — Istanbul University, 2000. — 215 p.
29. *Ebukanson E.J., Kinghron R.R.F.* — J. of Petroleum Geology. — 1986. — N 9. — P. 413–428.
30. *Philippi G.T.* — Geochim. Cosmochim. Acta. — 1965. — V. 29. — P. 1021–1049.
31. *Philip R.P.* — Geological Society of London Special Publication. — 1994. — V. 77. — P. 71–79.
32. *Ronov A.B.* Organic Carbon in Sedimentary Rocks (in Relation to Presence of Petroleum). — 1958. — N 5. — P. 510–536.
33. *Seifert W.K., Moldowan J.M.* — Cosmochim Acta. — 1978. — V. 42. — P. 77–95.
34. *Palacas J. G., Anders D.E., King J.D.* — AAPG Studies in geology. — 1984. — V. 18. — P. 71–96.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов.

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

А.П. Семенов, П.А. Гущин, Е.В. Иванов,
В.А. Винокуров, Д.А. Сапожников

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Гомо- и сополимеры N-акрилоилпирролидина и N-винилпирролидона как кинетические ингибиторы гидратообразования

Для изучения влияния состава высокомолекулярных соединений (ВМС) на их ингибирующую способность в процессе образования газовых гидратов синтезированы два сополимера N-акрилоилпирролидина и N-винилпирролидона с различным соотношением мономерных звеньев и два гомополимера: поли-N-акрилоилпирролидин и поли-N-винилпирролидон. Состав ВМС подтвержден методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, соотношение мономерных звеньев в сополимерах определено по ^1H ЯМР-спектрам. Определена ингибирующая способность синтезированных ВМС в процессе гидратообразования.

Ключевые слова: газовые гидраты, кинетические ингибиторы гидратообразования, N-акрилоилпирролидин, N-винилпирролидон, переохлаждение.

В жидком и газообразном углеводородном сырье присутствуют соединения (метан, этан, пропан, *изо*- и *н*-бутаны, диоксид углерода, сероводород), которые при определенных термобарических условиях в присутствии воды образуют газовые гидраты. Образование этих техногенных гидратов представляет собой серьезную технологическую проблему, которая возникает при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья. Газогидраты, являясь твердыми кристаллическими веществами, отлагаются на стенках труб и оборудования, что приводит к резкому уменьшению пропускной способности добывающих скважин, технологических трубопроводов вплоть до их полной закупорки. Образование газогидратных пробок может привести к остановке многих процессов и спровоцировать таким образом значительные финансовые потери.

Для решения проблемы образования техногенных газовых гидратов в Российской Федерации используют термодинамические ингибиторы гидратообразова-

ния (ТИГ). Основными представителями этих ингибиторов являются растворимые в воде соли-электролиты, например хлорид кальция, а также низкомолекулярные спирты, такие как метанол, моно-, ди- и триэтиленгликоль. ТИГ смещают трехфазное равновесие газ — водная фаза — газовые гидраты в сторону более низких температур при данном давлении или более высоких давлений при данной температуре. Это происходит вследствие того, что они вступают в конкуренцию с молекулами воды за формирование водородных связей, в результате формирование гидратов с термодинамической точки зрения становится менее вероятным. Особенно широкое применение среди такого рода ингибиторов находит метанол.

За 2010 г. прогнозируемый объем потребления метанола газовой промышленностью составит 355 тыс. т [1]. Метанол как ТИГ имеет существенные недостатки, среди которых высокая токсичность, пожароопасность, высокие рабочие концентрации (10–50% от массы воды). В этой

связи его использование является экологически небезопасным и дорогостоящим, так как предполагает использование значительных объемов реагентов.

Альтернативным вариантом решения проблемы образования техногенных газовых гидратов является использование кинетических ингибиторов гидратообразования (КИГ), представляющих собой водорастворимые полимеры, которые вмешиваются в процесс кристаллизации гидратов, замедляя его, а также воздействуют на начальные стадии роста кристаллов. КИГ подавляют формирование мелких кристаллов посредством воздействия на их точки роста и таким образом увеличивают индукционный период образования газогидратов. Кроме того, они по сравнению с ТИГ эффективно подавляют процесс образования газовых гидратов в значительно более низких концентрациях (0,25–3 % мас.), а следовательно, со значительно меньшими затратами.

В последнее время за рубежом большое внимание уделяют разработке КИГ. Уже имеются

коммерциализированные ингибиторы гидратообразования, например ингибитор Luvicap 55W (фирмы «BASF»), который представляет собой сополимер N-винилпирролидона и N-винилкапролактама с отношением звеньев 1:1 [2]. Индукционный период для раствора 0,5% мас. данного ингибитора в 3,6%-ном водном растворе хлорида натрия при величине переохлаждения 12°C составляет ~16,7 ч. Хлорид натрия при концентрации 3,6% вносит в величину переохлаждения свой вклад, равный 3,3–3,9°C [3], так как является ТИГ. Раствор ингибитора Luvicap 55W в дистиллированной воде концентрацией 0,5% при таких же условиях будет характеризоваться меньшей величиной переохлаждения, равной разности 12–3,6°C, т.е. 8,4°C.

Исследованию ингибирующих свойств ВМС посвящены работы [2, 4–6]. В работе [2] разработан новый класс КИГ, активной основой которых являются полиаспартамы, получаемые путем раскрытия цикла полисукцинимиды в реакции с алкиламинами. Установлено, что из синтезированных полимеров в качестве КИГ наиболее эффективен полиаспартамид с молярным отношением радикалов изобутил:метил, равным 3:1. Индукционный период для данного ингибитора в концентрации 0,5% в 3,6%-ном водном растворе хлорида натрия при величине переохлаждения системы 10,9°C составил около 237 мин, что несколько меньше, но сопоставимо с результатом для коммерциализированного КИГ Luvicap 55W.

В работе [4] исследованы ингибирующие антигидратные свойства полимеров и сополимеров поли-2-алкил-2-оксазолинов. Установлено, что максимальной ингибирующей способностью обладает стохастический сополимер с метильными и изобутильными

группами в боковой цепи. По ингибирующим свойствам он близок к Luvicap 55W.

В работе [5] в качестве активных основ ингибиторов предложены полимеры на основе N-акрилоилпирролидина и N-изопропилакриламида. ВМС на основе данных мономеров проявляют высокую антигидратную активность. Неисследованными в этой работе остались ингибирующие свойства сополимеров N-акрилоилпирролидина с N-винилпирролидоном.

Цель данной работы — исследование ингибирующих свойств (со)полимеров N-винилпирролидона и N-акрилоилпирролидина, в частности влияния на них состава сополимеров.

Для получения ВМС были использованы мономеры N-винилпирролидон (поставщик — фирма «Aldrich») и N-акрилоилпирролидин. Последний был синтезирован из акрилоилхлорида и пирролидина, поставляемых фирмой «Aldrich», по методике, описанной в работе [7]. Структура мономера подтверждена методом ¹H ЯМР-спектроскопии. N-винилпирролидон очищали от ингибитора полимеризации перегонкой в вакууме.

Синтез ВМС проводили по следующей методике. В мономер (или смесь мономеров) добавляли инициатор — динитрил азо-бис-изомасляной кислоты в количестве 0,1% от массы мономера(ов). Реакционную смесь перемешивали в колбе на магнитной мешалке до полного растворения инициатора, приготовленный раствор заливали в стеклянную ампулу и дегазировали путем трехкратного замораживания ампулы в жидком азоте, откачивания воздуха и последующего размораживания. После этого ампулу запаивали в вакууме.

Полимеризацию проводили в водяной бане при температуре 60°C в течение 6 ч. Затем

ампулу охлаждали и вскрывали. Полученный полимерный блок растворяли в ацетоне или абсолютном метаноле до концентрации 8–12 % мас. (Со)полимеры пересаждали в 5–7-кратный объем диэтилового эфира при перемешивании, фильтровали и еще раз промывали порцией (50–100 мл) эфира. После этого снова фильтровали и сушили сначала при комнатной температуре, а затем в вакуум-сушильном шкафу при 70°C в течение 2 сут. На завершающей стадии сушку проводили в блоке при 80–110°C (10–15 ч).

Структуры ВМС подтверждали с помощью ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектры снимали в растворе дейтерированного хлороформа на приборе Bruker Avance с частотой 300 МГц, в качестве стандарта использовали тетраметилсилан. Соотношение мономерных звеньев в полученных сополимерах устанавливали по ¹H ЯМР-спектрам

Схема лабораторной установки для исследования ингибирующей способности синтезированных ВМС подробно описана в работе [8]. Для проведения эксперимента в плоскодонной колбе готовили раствор ВМС в дистиллированной воде требуемой концентрации. Полученный раствор (100 см³) заливали в вакуумированную PVT-ячейку. Во всех экспериментах отношение объемов газовой и жидкой фаз в ней составляло 3:1.

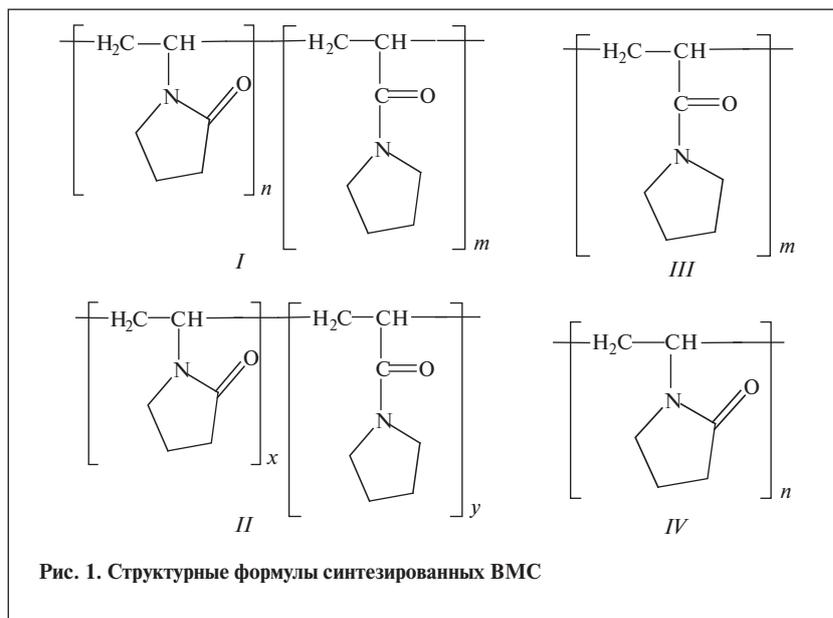
Далее в PVT-ячейку подавали предварительно приготовленную газовую смесь, состоящую из 96% мол. метана и 4% мол. пропана, до создания давления 4 МПа. Затем PVT-ячейку и ее содержимое охлаждали от комнатной температуры до температуры эксперимента — 3°C, после чего термостатировали. По достижении температуры 3°C внутри PVT-ячейки запускали процесс перемешивания содержимого. На

протяжении всего эксперимента визуально контролировали процессы, происходящие внутри PVT-ячейки, с помощью системы визуализации и анализировали изменение давления в PVT-ячейке во времени.

По данным визуального наблюдения и анализа зависимости давления в PVT-ячейке от времени судили об образовании газовых гидратов. Постоянство давления в изотермических условиях свидетельствовало об отсутствии образования гидрата и эффективности кинетического ингибитора в данной концентрации в растворе при данной движущей силе процесса гидратообразования, которая количественно характеризуется переохлаждением системы. Падение давления в реакторе в изотермических условиях свидетельствовало о протекании процесса образования газового гидрата и, как следствие, о неэффективности ингибитора при данной концентрации в водном растворе и данных условиях. Длительность экспериментов при отсутствии гидрата составляла не менее 20 ч с момента достижения в ячейке температуры, равной 3°C.

Структурные формулы синтезированных двух сополимеров N-акрилоилпирролидина и N-винилпирролидона с различным исходным соотношением мономерных звеньев (сополимеры I и II) и двух гомополимеров: поли-N-акрилоилпирролидина (гомополимер III) и поли-N-винилпирролидона (гомополимер IV) приведены на рис. 1.

Исходное мольное отношение N-винилпирролидон : N-акрилоилпирролидин в случае сополимера I составило 1:1, в случае сополимера II – 1:3. Выходы ВМС I–IV составили соответственно 72, 65, 56 и 81%. Как известно, мольное отношение мономерных звеньев в сополимере может отличаться от исходного,

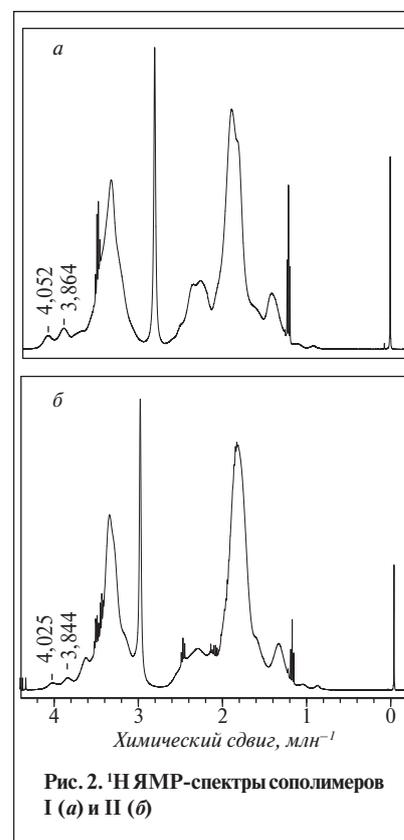


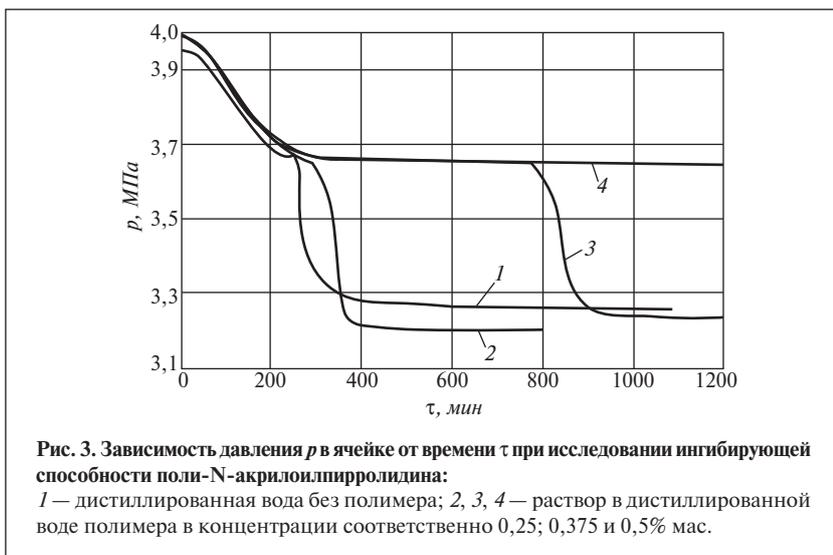
поэтому для сополимеров I и II по ¹H ЯМР-спектрам (рис. 2, а и б) было определено соотношение звеньев в их макромолекулах.

Установлено, что полосы при 3,86 млн⁻¹ на рис. 2, а и 3,84 млн⁻¹ на рис. 2, б соответствуют протонам СН в звеньях N-акрилоилпирролидина, полосы при 4,05 млн⁻¹ на рис. 2, а и 4,03 млн⁻¹ на рис. 2, б — протонам СН в звеньях N-винилпирролидона. Из сигналов всех видов протонов, содержащихся в звеньях сополимеров, лучше всего разрешаются сигналы протонов СН, находящихся в основной цепи. По интегрированным площадям полученных пиков были рассчитаны мольные отношения звеньев в сополимерах I и II, которые составили соответственно 2:3 и 1:3.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости давления в ячейке от времени при исследовании ингибирующей способности поли-N-акрилоилпирролидина в процессе гидратообразования. Во временном диапазоне от 0 до 250–290 мин происходит падение давления в результате охлаждения ячейки и ее содержимого от комнатной температуры до температуры 3°C. После 250–290 мин температура

в ячейке поддерживается постоянной, при этом происходит включение перемешивающего устройства, поэтому падение давления соответствует растворению газа в дистиллированной воде или растворе полимера и образованию газового гидрата. В результате





охлаждения давление в ячейке падает с 3,96–4 до 3,65–3,69 МПа.

С помощью программы CSMHYD 2.0 были рассчитаны значения равновесной температуры гидратообразования, соответствующие давлению 3,65–3,69 МПа и составу газовой фазы 96% метана + 4% пропана. Они составили 13,75–13,84°C. По известной равновесной температуре гидратообразования была рассчитана величина переохлаждения системы — разница между равновесной температурой гидратообразования и реальной температурой, при которой проводится эксперимент. Данная величина количественно характеризует степень неравновесности условий гидратообразования, при которых происходит испытание ингибитора. Чем больше величина переохлаждения, тем в более жестких условиях происходит испытание ингибитора.

Ингибирующую способность КИГ, кроме переохлаждения системы, оценивали по индукционному периоду гидратообразования, которым является временной диапазон. Начало этого диапазона соответствует моменту возникновения в системе термодинамических условий, при которых газовый гидрат термодинамически стабилен, конец — моменту появления первых кристаллов

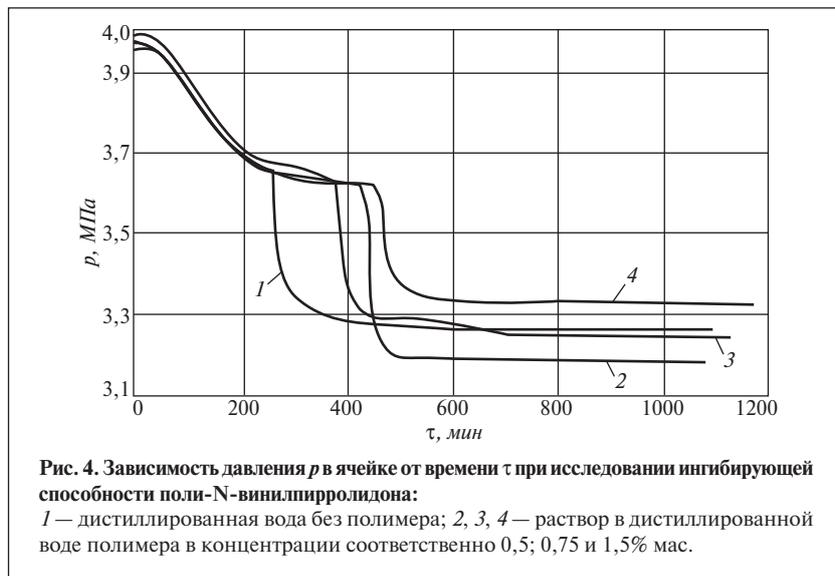
газового гидрата. Окончание индукционного периода характеризуется резким увеличением скорости перехода газа из газовой фазы в гидратную, вследствие чего наблюдается падение давления. Согласно имеющимся литературным данным, сегодня у самых эффективных кинетических ингибиторов индукционный период гидратообразования составляет до нескольких дней при величине переохлаждения 10–12°C [9]. В наших экспериментах величина переохлаждения системы составила 10,8°C.

Из рис. 3 следует, что поли- N -акрилоилпирролидин при

концентрации в водном растворе 0,25% мас. практически не ингибирует гидратообразование, так как рост кристаллов смешанного гидрата метана-пропана начинается сразу после начала термостатирования в области ~300 мин. С повышением концентрации поли- N -акрилоилпирролидина до 0,375% мас. индукционный период гидратообразования заметно увеличивается: видимые кристаллы гидрата появляются через 745 мин от начала отсчета времени.

Дальнейшее повышение концентрации поли- N -акрилоилпирролидина в водном растворе до 0,5% мас. приводит к полному ингибированию гидратообразования в течение 20 ч при величине переохлаждения 10,8°C, о чем свидетельствуют постоянство давления и данные визуальных наблюдений. Падение давления на 0,04 МПа во временном диапазоне 250–300 мин в последнем эксперименте (см. рис. 3, кривая 4) обусловлено растворением соответствующего количества углеводородных газов в водном растворе полимера после включения перемешивания.

На рис. 4 приведены зависимости давления в ячейке от времени при исследовании ин-



Концентрация КИГ, % мас.	Результат	Индукционный период, мин
<i>Без ингибитора</i>		
0	—	160
<i>В присутствии ингибитора сополимера I</i>		
0,375	—	455
0,50	+	—
0,75	+	—
<i>сополимера II</i>		
0,375	—	735
0,50	+	—
0,75	+	—
<i>гомополимера III</i>		
0,25	—	130
0,375	—	645
0,50	+	—
<i>гомополимера IV</i>		
0,50	—	300
0,75	—	235
1,50	—	175

Примечание. Знак «+» означает положительный результат: отсутствие гидрата в течение 20 ч с момента достижения в ячейке температуры 3°C; знак «—» — отрицательный результат: наличие гидрата

гибирующей способности поли-N-винилпирролидона в процессе гидратообразования. Как видно, данный полимер намного хуже ингибирует процесс гидратообразования по сравнению с поли-N-акрилоилпирролидином. Даже при его концентрации в водном растворе 1,5% мас. появление видимых кристаллов гидрата наблюдается через 280 мин от начала отсчета времени. Процесс образования гидрата в диапазоне от 280 до 450 мин протекает медленно, затем его скорость резко возрастает (см. рис. 4, кривая 4).

Вид зависимостей давления в ячейке от времени, полученных при исследовании ингибирующей

способности сополимеров I и II, аналогичен виду зависимостей на рис. 3. Систематизированные результаты всех экспериментов приведены в **таблице**.

Из таблицы следует, что сополимеры I и II по ингибирующей способности сопоставимы с поли-N-акрилоилпирролидином (гомополимер III). Они эффективно ингибируют процесс гидратообразования при концентрации в водном растворе 0,5% мас. в течение 20 ч и величине переохлаждения 10,8°C.

В ряду ВМС III (поли-N-акрилоилпирролидин), II (сополимер с мольным отношением звеньев N-винилпирролидон : N-акрилоилпирролидин,

равным 1:3), I (сополимер с мольным отношением звеньев N-винилпирролидон : N-акрилоилпирролидин, равным 2:3) происходит значительное увеличение содержания в макромолекулах мономерных звеньев N-винилпирролидона. Однако это не приводит к существенному уменьшению ингибирующей способности ВМС при их концентрации в водном растворе 0,375–0,5% мас. и величине переохлаждения 10,8°C. В аналогичных условиях поли-N-винилпирролидон практически не ингибирует процесс гидратообразования при концентрации в водном растворе 0,5–1,5% мас.

Таким образом, в результате исследования определена ингибирующая способность синтезированных ВМС. Поли-N-акрилоилпирролидин и сополимеры с мольным отношением звеньев N-винилпирролидон : N-акрилоилпирролидин, равным 1:3 и 2:3, превосходят по ингибирующей способности товарный продукт Luvicar 55W фирмы «BASF». При концентрации в водном растворе 0,5% мас. и величине переохлаждения 10,8°C они ингибируют процесс гидратообразования в течение 20 ч, тогда как Luvicar 55W при аналогичной концентрации и величине переохлаждения 8,4°C — в течение 16,7 ч.

Данная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

Two copolymers of N-acryloylpyrrolidine and N-vinylpyrrolidone with a different ratio of monomeric units and two homopolymers; poly-N-acryloylpyrrolidine and poly-N-vinylpyrrolidone, were synthesized to study the effect of the composition of macromolecular compounds (MMC) on their inhibiting power during formation of gaseous hydrates. The composition of the MMC was confirmed by 1H and 13C NMR spectroscopy and the ratio of monomeric units in the copolymers was determined with the 1H NMR spectra. The inhibiting power of the synthesized MMC was determined during hydrate formation.

Key words: gaseous hydrates, kinetic inhibitors of hydrate formation, N-acryloylpyrrolidine, N-vinylpyrrolidone, supercooling.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грунвальд А.В. — Нефтегазовое дело. — 2007. — №2.
2. Del Villano L., Kommedal R., Kelland M.A. — Energy & Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 3143–3149.
3. Пат. 2126513 (РФ).
4. Del Villano L., Kommedal R., Fijten M.W.M. et al. — Energy & Fuels. — 2009. — V.23. — P. 3665–3673.
5. Kelland M.A., Svartaas T.M., Ovsthus J. — In: Annals of the New York Academy of Sciences «Issue Gas Hydrates: Challenges for the Future». — 2000. — V. 912. — P. 281–293.
6. Li-Tao Chen, Chang-Yu Sun, Yun-Qiang Nie et al. Testing the Subcooling of Three Kinetic Hydrate Inhibitor Products from ISP // <http://www.emse.fr/~hle/PDF/ICGH2008/P-3.html>.
7. Mertoglua M., Garniera S., Laschewsky A. et al. — Polymer. — 2005. — V. 46. — P. 7726–7740.
8. Семенов А.П., Винокуров В.А. — Технологии нефти и газа. — 2009. — №6. — С. 43–47.
9. Тохиди Б., Андерсон Р., Масоуди А. и др. — Российский химический журнал. — 2003. — Т. XLVII. — №3. — С. 49–58.

Вниманию авторов!

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 цвете (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.

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

Получение наноструктурированных материалов в плазме сверхвысокочастотного разряда

Исследован процесс эрозии материала электродов в плазме сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда как способ получения высокодисперсных порошков и сложных многофазовых систем. Оценено влияние скорости потока плазмообразующего газа на процесс эрозии электрода. Приведены данные о влиянии тока на эрозию электрода в условиях плазмы СВЧ-разряда.

Полученные продукты эрозии охарактеризованы и изучены методами сканирующей электронной микроскопии и др. Рассмотрены возможные области применения полученных материалов в науке и технике.

Ключевые слова: наноструктурированные материалы, плазма СВЧ-разряда, эрозия электрода, оксиды металлов, металлический сплав.

Многие высокотемпературные технологии в металлургии, химии, энергетике, аэрокосмической технике основаны на использовании низкотемпературной плазмы. Низкотемпературная плазма, в частности плазма сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда, все чаще находит применение в процессах переработки углеводородных газов [1], угля [2] и даже твердых бытовых отходов [3]. Преимуществом СВЧ плазмохимических систем является относительная простота аппаратного оформления и высокий КПД (до 70–80%) передачи электрической энергии в реакционную среду.

Ресурс работы технологических плазмотронов постоянного и переменного тока зависит от расхода электрода, вызываемого его эрозией. Эрозия электрода — результат воздействия на его поверхность электрических разрядов, которые приводят к уносу массы и изменению структуры и морфологии поверхности электрода. Этот процесс сопровождается появлением локальных очагов расплавления и испарения металла, а также возможными химическими и электрохимическими процессами. Он также может быть вызван

соударениями ионизированного газа с электродом, вызывающими «выбивание» частиц материала электрода. Эрозии электрода способствуют высокая удельная поверхность материала, а также высокая температура его поверхностного слоя, увеличивающая кинетическую энергию поверхностных атомов.

В литературе описано множество работ по исследованию механизмов эрозии в плазме СВЧ-разряда, однако работ по изучению продуктов эрозии электродов опубликовано сравнительно мало. Исключение составляют методы магнетронного распыления в высокочастотной плазме.

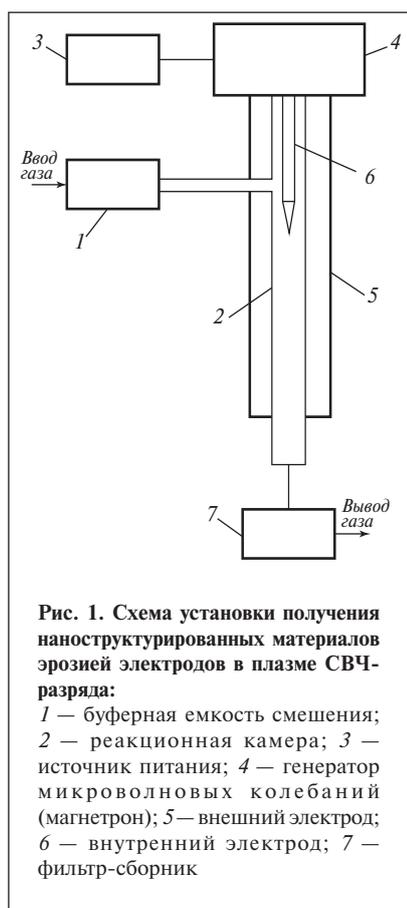
При изучении процессов переработки газов в плазме СВЧ-разряда была отмечена значительная эрозия электродов [4], которая наблюдалась преимущественно в атмосфере кислорода и диоксида углерода. При использовании же в качестве плазмообразующего газа аргона она не наблюдалась.

Цель данной работы — исследование возможности получения различных материалов путем эрозии электрода в плазме СВЧ-разряда.

Для проведения исследования была разработана лабораторная

установка (**рис. 1**) на основе коаксиального СВЧ-плазмотрона, которому было отдано предпочтение благодаря простоте в изготовлении и относительной дешевизне конструкции, обладающей большим ресурсом работы. В данной системе разряд формируется вдоль волновода в виде плазменного факела, продолжающего внутренний проводник коаксиальной линии. Стабилизацию СВЧ-разряда осуществляли с помощью кварцевой трубки, ограничивающей и направляющей поток газа, которая также позволяет зафиксировать разряд на оси и термоизолировать стенки разрядной камеры.

Предложенная конструкция представляет собой коаксиально расположенные внешний и внутренний электроды. В качестве внешнего электрода используется металлическая сетка, в качестве внутреннего — металлический стержень с заостренным концом для облегчения пробоя плазмообразующего газа. Длина внутреннего электрода подобрана таким образом, чтобы на его конце достигался максимум электромагнитного поля. При этом внешний электрод выполнен длиннее внутреннего. При применении аргона в качестве плазмообразующего



щего газа и внутреннего электрода определенной длины с заостренным концом обеспечиваются пробой газа при атмосферном давлении без внешних инициаторов и получение стабильного плазменного факела в реакционной камере. При этом эрозия электрода не наблюдается.

Для проведения экспериментов использовали внутренние электроды диаметром 4 мм, изготовленные из молибдена, вольфрама, никеля и кобальта — сплава, состоящего из 17% кобальта, 29% никеля и ~ 54% железа; внешний электрод диаметром 55 мм, изготовленный из металлической сетки с ячейкой 4×4 мм; плазмообразующие газы — аргон и диоксид углерода (чистота не менее 99,9%). Буферная емкость смешения объемом 1,5 л была изготовлена из нержавеющей стали.

Эксперименты проводили по следующей методике. Плазмо-

образующий газ — аргон через буферную емкость 1 (см. рис. 1), предназначенную для сглаживания пульсаций давления в рабочей камере, подавали в реакционную камеру 2, выполненную из кварцевой трубки. После включения источника питания 3 (ток анода 100–480 мА) магнетрон 4, соединенный с коаксиальным волноводом, состоящим из внешнего 5 и внутреннего 6 электродов, генерирует СВЧ-поле (мощность 200–1000 Вт при частоте 2,45 ГГц).

После стабилизации плазменного факела аргон замещали на рабочий газ — диоксид углерода, который вводили через буферную емкость 1. При этом плазма СВЧ-разряда захватывала конец внутреннего электрода, вызывая его эрозию.

Поверхность полученных материалов анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS-3000 (фирмы «Riber»), оснащенный полусферическим анализатором ОРХ-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков осуществляли по линии углерода C 1s с энергией связи 285 эВ.

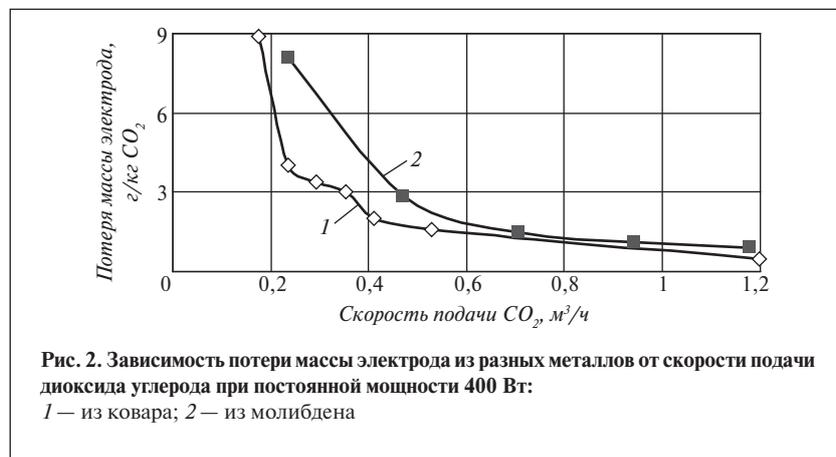
Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили

на приборе JEOL-JSM-6700F с ускоряющим напряжением от 5 до 30 кВ, энергодисперсионную спектроскопию — на приставке к СЭМ JEOL-JED-2300F.

Продукты эрозии электрода из кобальта анализировали на электронно-ионном сканирующем микроскопе FEI Quanta 200 3D в диапазоне ускоряющих напряжений от 10 до 30 кВ. Срез образцов выполняли с помощью ионной колонны Magnum с галлиевым жидкометаллическим источником ионов при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ и разрешении 20 нм.

Удельную поверхность полученных материалов измеряли на приборе Gemini VII 2390 Series Surface Area Analyzers (компания «Micromeritics») по методу БЭТ.

Исследование влияния скорости потока газа и тока на эрозию электрода проводили с использованием в качестве плазмообразующего газа диоксида углерода, влияние которого на эрозию электрода было установлено в работе [4] при исследовании углекислотной конверсии метана. В качестве модельных материалов электродов использовали молибден и ковар. На рис. 2 приведена зависимость потери массы электрода от скорости потока диоксида углерода. Как видно, с увеличением скорости подачи диоксида углерода потеря массы электрода, отнесенная к количе-



ству CO_2 , значительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что расход диоксида углерода практически не влияет на потерю массы электрода, вероятно, вследствие постоянства контактной зоны плазменного факела и электрода.

Установлена возможность регулирования потери массы Δm электрода изменением тока анода (мощности СВЧ-энергии). В таблице приведены данные об изменении массы электрода в зависимости от прикладываемой к нему мощности. Как видно, потеря массы электродов из молибдена и кобальта при увеличении подаваемой на них мощности возрастает, а электрода из вольфрама, наоборот, снижается. Возможно, такое anomальное поведение вольфрамового электрода связано с появлением на его конце тугоплавкой фазы триоксида вольфрама, препятствующей отрыву поверхностных атомов W^0 . Причем, чем выше температура электрода, зависящая от прикладываемой мощности, тем, по-видимому, больше образуется триоксида вольфрама.

Материалы, полученные эрозией электродов, изготовленных из молибдена, вольфрама, никеля и кобальта, визуально представляют собой подвижные высокодисперсные порошки. Все материалы были получены при скорости подачи диоксида углерода, равной $0,25 \text{ м}^3/\text{ч}$, и мощности 400 Вт (ток анода 200 мА). На рис. 3, А–Г приведены при разном увеличении их микрофотографии (СЭМ).

Продукт эрозии никелевого электрода (см. рис. 3, А) состоит преимущественно из частиц оксида никеля размером 20–40 нм. Состав частиц: О – 64,01% ат., Ni – 35,99% ат. Эти частицы обладают граненой структурой.

Продукт эрозии молибденового электрода (см. рис. 3, Б) представлен смесью оксидов молибдена MoO_2 и MoO_3 , о чем

Мощность источника, Вт	Потеря массы (г/кг CO_2) электрода		
	из вольфрама	из молибдена	из кобальта
400	4,892	1,502	1,432
600	4,264	1,959	2,475
800	3,698	2,189	2,561

Примечание. Приведенные данные получены при скорости подачи диоксида углерода $0,25 \text{ м}^3/\text{ч}$.

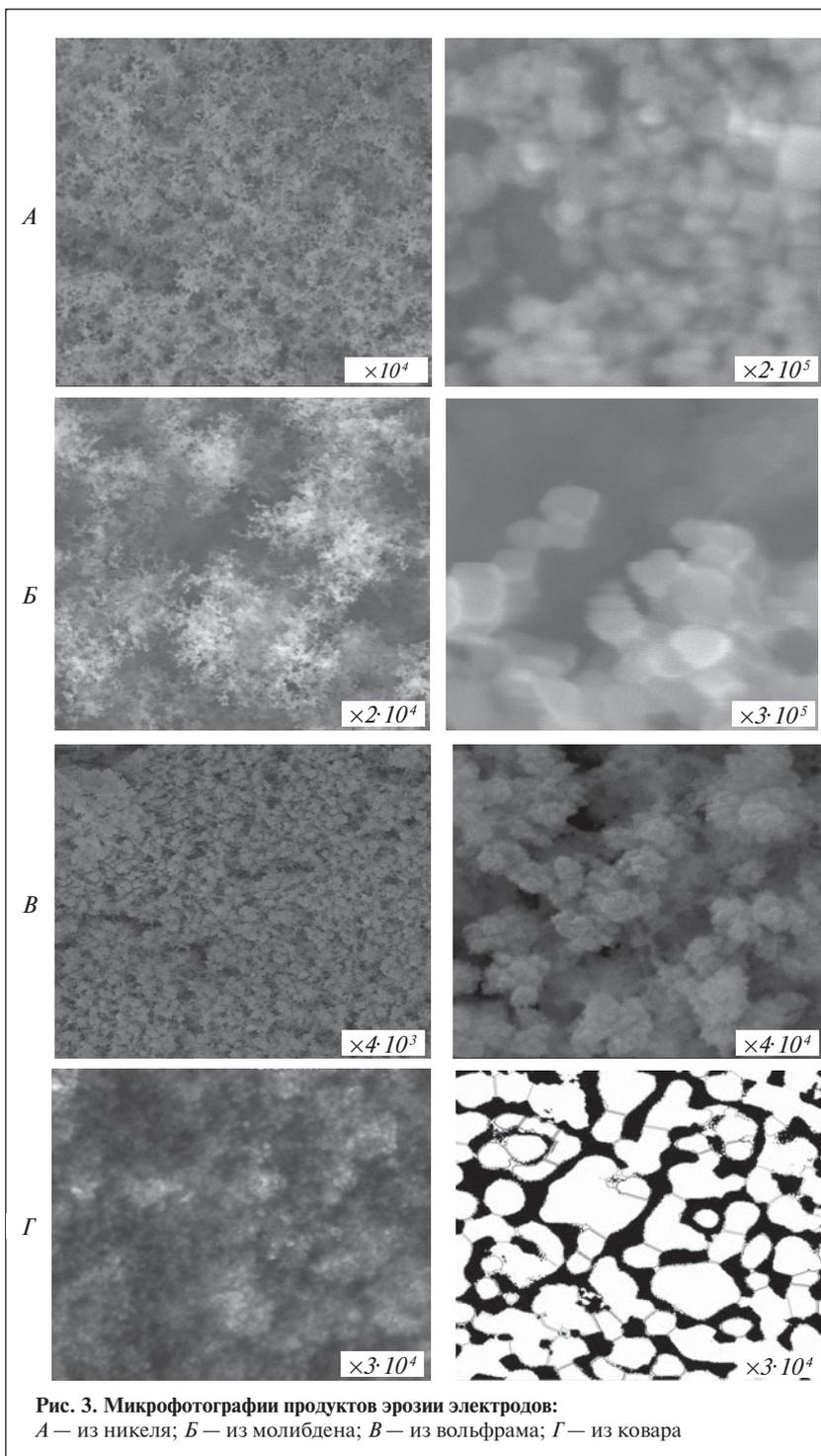


Рис. 3. Микрофотографии продуктов эрозии электродов: А – из никеля; Б – из молибдена; В – из вольфрама; Г – из кобальта

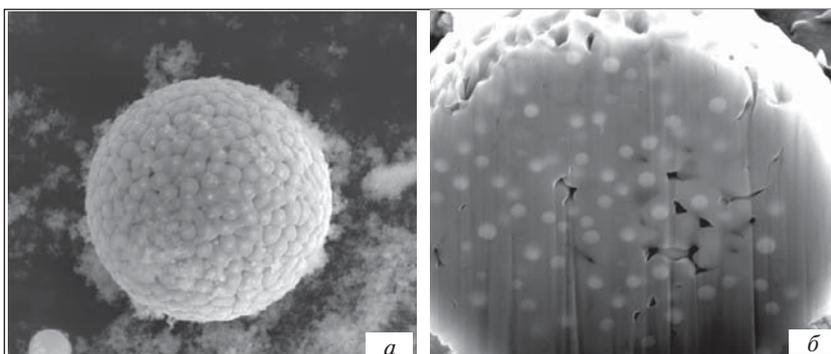


Рис. 4. Микрофотографии материала. $\times 2 \cdot 10^4$ (а), полученного из ковара в плазме СВЧ-разряда, и его среза. $\times 4 \cdot 10^4$ (б)

свидетельствует состав его частиц: O — 73,89% ат., Mo — 26,11% ат.

Продукт эрозии вольфрамового электрода (см. рис. 3, В) представляет собой смесь оксидов вольфрама (IV и VI) с преобладанием триоксида вольфрама. Состав его частиц: O — 74,23% ат., W — 25,77% ат.

Продукт эрозии электрода из ковара (см. рис. 3, Г) состоит из двух фаз, одна из которых представляет собой однородные «чешуйки» размером 30–40 нм, другая — сферические структуры размером 40–100 нм. Состав частиц продукта: O — 62,44% ат., Co — 7,79% ат., Ni — 10,32% ат., Fe — 19,45% ат.

На рис. 4, а и б приведены микрофотографии соответственно сферической частицы продукта эрозии электрода из ковара и ее среза. Как видно, частица имеет неоднородную структуру. Она является агломератом более мел-

ких частиц, сформированных по принципу ядро—оболочка («core—shell»). Оболочка, по всей вероятности, может представлять собой фазу оксидов металлов, способных к образованию твердых растворов. Ядро более мелких частиц также может представлять собой сложную структуру, состоящую из нескольких элементов. По данным РФЭС, в образце присутствуют трехвалентное железо, а также кобальт и никель как в двух-, так и в нольвалентном состоянии.

Механизм формирования частицы подобного рода не ясен, однако можно предположить, что макрочастица (см. рис. 4, а и б) получается в процессе самосборки из частиц «core—shell» меньшего размера, приобретая при этом наиболее выгодную сферическую форму.

Небезынтересным фактом является и наличие в полученном материале системы пор. Удельная

поверхность материала, определенная по методу БЭТ, составляет $4 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористый материал, полученный в результате эрозии электрода из ковара, представляет собой перспективную каталитическую систему для многих реакций, в том числе для синтеза Фишера—Тропша, благодаря сочетанию таких металлов, как кобальт, никель, железо в различных степенях окисления.

Полученные наноматериалы на основе ковара, обладая развитой пористой структурой, представляют собой твердую матрицу, жесткость которой, возможно, будет препятствовать миграции атомов и спеканию активной фазы при протекании высокотемпературных каталитических процессов.

Таким образом, показана возможность получения как наночастиц, так и сложных многокомпонентных пористых материалов, имеющих наноразмерные включения, достаточно простым методом — путем эрозии моно- и полиметаллических электродов в плазме СВЧ-разряда. Полученные данным методом наноструктурированные материалы могут найти применение в гетерогенном катализе и других областях науки и техники.

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

Erosion of electrode material in ultrahigh-frequency (UHF) discharge plasma was investigated as a method of obtaining highly disperse powders and complex multiphase systems. The effect of the flow rate of the plasma-forming gas on electrode erosion was investigated. Data are reported on the effect of the current on electrode erosion in conditions of UHF-discharge plasma.

The products of erosion obtained were characterized and investigated by scanning electron microscopy and other methods.

The possible areas of application of these materials in science and technology are examined.

Key words: nanostructured materials, UHF-discharge plasma, electrode erosion, metal oxides, metal alloy.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуцин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А. — Технологии нефти и газа. — 2008. — № 6. — С. 16–20.
2. Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А. и др. Плазмохимическая переработка угля. — М.: Наука, 1990. — 200 с. Пат. 2293918 (РФ).
3. Гуцин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 11. — С. 37–40.
4. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. — Российский химический журнал. — 2000. — Т. XLIV. — № 1. — С. 43–57.

Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская, Л. Станьковски

ООО «РОСА-1»,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Методика отбора проб неоднородных по составу отработанных смазочных материалов

По результатам систематического исследования состава отработанных смазочных материалов (ОСМ) в железнодорожных цистернах при поставках на завод ООО «РОСА-1» по переработке ОСМ выдвинуты требования к методу отбора образцов продукта.

Разработана и используется на практике система наиболее объективного отбора проб для анализа при приеме ОСМ в железнодорожных цистернах.

Ключевые слова: отработанные смазочные материалы, неоднородный состав, метод отбора проб.

В работе [1] было показано, что отработанные смазочные материалы (ОСМ) являются неоднородными по составу, в основном по содержанию воды и механических примесей, которое соответственно колеблется в широком диапазоне — от 0 до 40 и от 0,01 до 3% мас. и составляет в среднем ~8 и 0,4% мас. Естественно, такая неоднородность состава может стать причиной разногласий между поставщиками и потребителями вследствие несогласованного отбора образцов отработанного продукта.

К сожалению, специфика отбора образцов неоднородных по составу продуктов не отражена в нормативных документах. Согласно ГОСТ 21046–86 «Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия», для отбора образцов таких продуктов при поставке предусмотрен тот же метод, что и для отбора образцов однородных по составу нефтепродуктов. При этом допускается применение нестандартных пробоотборников в соответствии с ГОСТ 26378.0–84 «Нефтепродукты отработанные. Общие требования к методам испытания».

Согласно ГОСТ 2517–85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб», схема отбора образца зависит от конструкции

емкости. Из горизонтальных цилиндрических емкостей диаметром более 2500 мм, заполненных более чем на половину, объединенную пробу получают смешением в пропорции 1:6:1 точечных проб, отобранных соответственно на глубине 200 мм от зеркала жидкости, из середины столба жидкости и на высоте 250 мм от нижней внутренней образующей емкости. Считается, что при таком отборе получается усредненная проба для дальнейших лабораторных испытаний и паспортизации емкости.

В соответствии с этим же ГОСТом после налива нефтепродукта в железнодорожные цистерны (автоцистерны) при отгрузке пробы отбирают с высоты 1/3 диаметра каждой цистерны, затем из них составляют арбитражные пробы. При этом паспорт выдают на основании результатов анализа объединенной пробы. Эта практика вполне приемлема для однородных по составу продуктов. Однако в случае неоднородных по составу продуктов она ведет к многочисленным разногласиям между поставщиками и получателями. Рассмотрим это на примере ОСМ.

На практике в емкость поставщика закачивают продукты нескольких поставок, различаю-

щиеся по составу и физическим свойствам, в том числе по плотности и содержанию воды. При этом они образуют неоднородные слои, перемешивание которых происходит только при закачивании в емкость продуктов новых поставок, а также вследствие конвекции. Следовательно, в течение определенного периода времени расположение слоев остается стабильным, но при этом происходит процесс медленного отстаивания части свободной воды и накопления ее внизу емкости.

Таким образом, при описанной схеме отбора продукта в результате его анализа для паспортизации емкости, как правило, получается заниженное содержание воды в нефтепродукте. Кроме того, если провести несколько отгрузок продукта из этой емкости и при каждой отгрузке отбирать арбитражную пробу с высоты 1/3 диаметра емкости, получится ряд различных по составу, в первую очередь по содержанию воды, арбитражных проб. На этом проблема не исчерпывается, так как вполне возможно, что после прибытия цистерны к потребителю содержание воды в находящемся в ней нефтепродукте будет отличаться от содержания воды в арбитражной пробе.

По пути к месту потребления происходит перемешивание

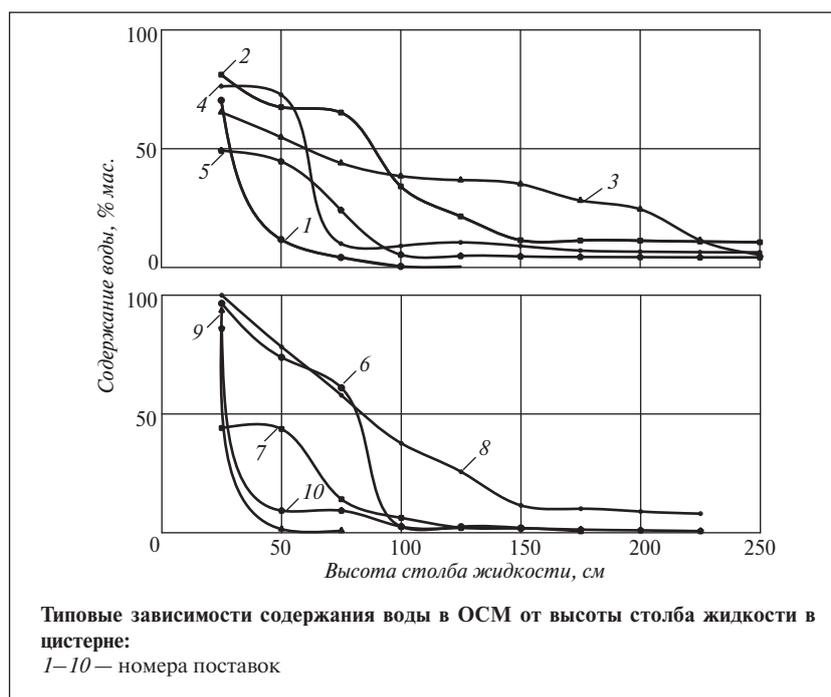
налитого в железнодорожную цистерну (или автоцистерну) отработанного нефтепродукта. Однако однородное состояние достигается далеко не всегда, так как интенсивность перемешивания в пути не всегда достаточна для достижения такого состояния.

После прибытия на место происходит отстаивание сырья с изменением его состава во времени. Поэтому для отбора пробы с высоты 1/3 диаметра цистерны в соответствии с ГОСТ 2517–85 важно, в какой момент отбор проведен, так как со временем внизу цистерны накапливается вода.

ООО «РОСА-1» является обладателем авторских прав [2] на процесс переработки ОСМ и в своем составе имеет завод по переработке до 3000 т в месяц отработанных нефтепродуктов. На практике согласование с поставщиками вопроса реального содержания воды в поставляемом сырье имеет большое значение как с коммерческой точки зрения, так и с точки зрения правильного учета и контроля внутри предприятия. К сожалению, к настоящему времени решена только проблема внутреннего учета и контроля, но опыт ООО «РОСА-1», накопленный при ее решении, представляется уникальным, так как в ряде работ практической направленности [3–7] эта проблема не обсуждается.

Возможно, что в советский период объем собранных ОСМ для повторной переработки нормировали в зависимости от объема продажи свежих смазочных материалов, вследствие чего это сырье могло считаться «бесплатным». По имеющимся сведениям, массовая переработка ОСМ в едином процессе к концу существования СССР не была налажена.

Нами проведен анализ состава ОСМ, поставляемых для переработки на завод ООО «РОСА-1» в железнодорожных цистернах. После прибытия цистерн из них сверху вниз послойно отбирают точечные пробы с интервалом через 25 см в течение не более 1 ч по-



сле момента прибытия цистерны под слив, не дожидаясь отстаивания воды, в отличие от требования ГОСТ 2517–85 проводить отбор проб после отстаивания воды в течение не менее 2 ч.

На основе данных по 54 поставкам (цистернам) ОСМ построены зависимости содержания воды от высоты столба жидкости в цистерне (см. рисунок), определено среднее содержание воды в поставке и осуществлена попытка подобрать метод отбора арбитражной пробы, близкой по содержанию воды к среднему и приемлемому для нужд внутреннего учета.

Среднее содержание воды рассчитывали по массе каждого слоя ОСМ и массе воды в этом слое, а затем суммировали массу слоев и массу воды в слоях.

К методу отбора образцов продукта были выдвинуты следующие требования:

- метод должен быть достаточно простым (основан на простом алгоритме) для внедрения в производственную практику;
- обеспечивать при повторном отборе получение близкого результата, т.е. по возможности не изменяющегося во времени.

Предполагалось, что основная часть воды вследствие осаждения накапливается внизу цистерны, одновременно происходит снижение ее содержания в верхнем слое продукта. Кроме того, при отборе проб снизу и сверху цистерны и последующем их смешивании в определенной пропорции содержание воды в результирующей пробе близко к его среднему значению. Задачу свели к поиску схемы отбора переносным пробоотборником точечных проб с уровней h_1 , h_2 и h_3 для последующего смешивания в пропорции $x : y : z$. Желательно при этом, чтобы значения x , y и z были небольшими целыми числами.

При поиске схемы отбора применяли следующую методику.

1. Непосредственно после прибытия железнодорожной цистерны проводили отбор проб с точек, расположенных с интервалом 25 см, начиная с уровня 25 см от днища.

2. В отобранных точечных пробах определяли содержание воды.

3. На основе зависимости содержания воды от высоты столба жидкости определяли содержание воды при различных схемах отбора (табл. 1).

Таблица 1

Схема отбора проб	Число частей точечной пробы в смешанном образце ОСМ, отобранной из цистерны				
	на глубине 20 см от зеркала поверхности	с 3/4 высоты налива	с 1/2 высоты налива	с высоты 25 см от дна (донная проба)	с 1/4 высоты налива
I	Послойный отбор проб для расчета истинного содержания воды				
II*	Отбор с 1/3 высоты налива				
III*	1	—	6	1	—
IV	1	—	4	1	—
V	1	—	5	1	—
VI	2	—	3	1	—
VII	3	—	—	1	—
VIII	4	—	—	1	—
IX	—	1	—	—	1
X	—	3	—	—	2
XI	—	2	—	—	1

* Аналогичная ГОСТ 25117–85 для железнодорожных и автоцистерн.
 2* Аналогичная ГОСТ 2517–85 для горизонтальных резервуаров диаметром более 250 см, заполненных не менее чем на 1/2 объема.

В табл. 2 сопоставлено истинное содержание воды в поставке с ее содержанием, рассчитанным для различных схем отбора.

4. Для каждой рассмотренной схемы отбора рассчитывали среднеквадратичное отклонение S , а также среднее содержание x_{cp} воды от рассчитанного истинного.

Среднеквадратичное отклонение S (%) рассчитывали по формуле

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(C_{coi} - C_{noi})^2}{C_{noi}} \cdot \frac{1}{n-1}} \cdot 100,$$

где C_{coi} , C_{noi} — содержание воды, определенное по данной схеме отбора и рассчитанное на основе послойного отбора точечных проб из цистерны i -й поставки соответственно; n — число поставок (в рассматриваемом случае 9).

Среднее x_{cp} содержание воды (в % от истинного) определяли по формуле

$$x_{cp} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_{coi} - C_{noi}}{C_{noi}}.$$

Принятая методика характеризуется некоторыми неточностями получаемых результатов, обусловленными неаккуратностью выполнения работы оператором, ограниченным перемешиванием продукта при отборе

точечных проб в зоне люка, изменением характеристики слоев во времени (послойный отбор в среднем проводится в течение 15 мин).

Еще две причины неточности результатов связаны с расчетом содержания воды на основе образцов, полученных при послойном отборе. Точность определения содержания воды по ГОСТ 2477–65 для ОСМ несколько хуже, чем для других нефтепродуктов, так как в отдельных случаях после перемешивания отобранного образца отслоение воды проис-

ходит достаточно быстро и лаборант анализирует некий верхний слой с меньшим содержанием воды вместо усредненной пробы. Кроме того, некоторая неточность обусловлена тем, что при расчетах для упрощения учитывают только цилиндрическую часть цистерны, пренебрегая эллиптическим днищем. Это объясняется использованием цистерн различных типов и невозможностью разработки отдельной методики расчета для каждого типа цистерны.

По имеющимся неполным данным, сходимость результатов расчета содержания воды в ОСМ при поставке в железнодорожной цистерне на основе послойного отбора составляет не более 10% от истинного содержания.

Результаты определения содержания воды в образцах ОСМ девяти поставок, отобранных по различным схемам (см. табл. 1) приведены в табл. 2. Как видно, схема II (ГОСТ 2517–85) отбора проб из цистерн характеризуется высоким среднеквадратичным отклонением содержания воды: 63% от истинного содержания. Несколько лучшие результаты получены при отборе проб по схеме III, предусмотренной для цилиндрических емкостей диаметром

Таблица 2

Схема отбора проб	Содержание (%) воды в образцах ОСМ разных поставок									Среднеквадратичное отклонение от истинного содержания, %	Среднее содержание, % от истинного содержания
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9		
I	27,4	14,6	37,1	20,6	14,3	36,3	11,5	35,2	12,3	—	100
II	14,9	4,01	38,4	9,06	5,38	2,56	6,26	34,4	0,67	65	48
III	24,8	14,4	37,8	18,3	10,3	35,3	8,4	30,3	12,3	16	90
IV	28,2	17,1	38	20,8	12,1	47	10,0	37,4	16,1	18	107
V	26,2	16,1	37,9	19,4	11,1	46,8	9,1	36,2	13,9	16	100
VI	28,1	18,5	34,2	20,1	12	39,7	9,3	34	16,0	17	102
VII	34,6	26,6	26,9	23,9	15,5	25,8	11,1	31,4	23,5	47	117
VIII	30,5	21,9	24,3	20,4	13,2	21,1	8,9	26,8	18,9	35	98
IX	25,9	4,0	39,1	24,1	19,3	42,4	17,9	40,5	8,2	38	104
X	23,4	3,9	36,8	20,7	16,3	34,4	14,5	34,4	6,6	33	89
XI	21,7	3,8	35,2	18,3	14,3	29,1	12,2	30,3	5,6	35	79

Таблица 3

Схема отбора проб	Содержание (%) воды в образцах разных поставок, в которых плотность донной пробы не превышает 995 кг/м ³ , или среднее содержание воды составляет 30%									Среднеквадратичное отклонение от истинного содержания, %	Среднее содержание воды, % от истинного
	№4	№5	№7	№10	№11	№12	№13	№14	№15		
I	20,6	14,3	11,5	11,5	27,8	25,2	10,4	11,2	14,5	—	100
II	9,1	5,4	6,3	20,4	24,6	18,6	4,1	2,6	8	59	66
III	18,3	10,3	8,4	8,6	28,7	27,9	9,9	12,4	17,3	19	94
V	19,4	11,1	9,1	9,1	29,1	28,9	10,8	13,9	18,7	20	101
VI	20,1	12	9,3	9,4	28,8	29,5	11,8	15,7	20,5	24	107

более 250 см, заполненных более чем на половину. В этом случае среднеквадратичное отклонение составило 16% от истинного содержания. Однако среднее содержание воды составляет 90% от истинного. Две из предложенных схем отбора — схемы V и VI оказались более надежными: со среднеквадратичным отклонением, равным соответственно 16 и 17%, и средним содержанием воды соответственно 100 и 102% от истинного. Этот результат далек от совершенства, однако следует признать, что эти схемы являются лучшими из всех рассмотренных.

На наш взгляд, приемлемая схема отбора образцов должна обеспечивать среднеквадратичное отклонение содержания воды не более 20% и среднее содержание воды в пределах 95–110% от истинного содержания.

Для окончательного выбора приемлемой схемы отбора образцов ОСМ были рассмотрены два случая. В случае наличия

донного слоя плотностью более 995 кг/м³, или содержания в нем воды более 30% (для выбранной схемы отбора), было решено принимать содержание воды исключительно по результатам расчета на основе послойного отбора. Таким образом поиск оптимальной схемы отбора образцов был ограничен поставками, в которых донный слой с высоким содержанием воды не образовывался, так как содержание воды в ОСМ было относительно невысоким. В этом случае рассматривали только те схемы, которые показали лучшие результаты в предыдущем случае, т.е. схемы V и VI (табл. 3).

Как видно из табл. 3, тенденции, определенные в предыдущей серии расчетов (см. табл. 2), сохранились. Схема V отбора опять показала небольшое превосходство по сравнению со схемой VI.

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана и внедрена в производственную практику следующая система отбора проб для анализа

ОСМ при приеме в железнодорожных цистернах.

- После подачи железнодорожной цистерны проводится отбор арбитражной пробы по схеме V, отдельно отбирается донная проба. Основой для проведения анализа качества ОСМ является проба, отобранная по схеме V.

- При содержании воды в арбитражной пробе выше 30%, или плотности донной пробы выше 995 кг/м³, проводится послойный отбор точечных проб сверху вниз с интервалом 25 см. В этом случае содержание воды определяют расчетным путем, а остальные показатели качества ОСМ — путем анализа арбитражной пробы.

Эта практика закреплена в СТП.

Сегодня данная методика не имеет альтернативы, так как использование метода отбора по ГОСТ 2517–85 приводит к занижению среднего содержания воды в поставках ОСМ.

Предлагаемая методика, однако, не учитывает в полной мере особенностей приема ОСМ в зимний период, когда часто происходит выделение воды в виде лепешки льда, которая укладывается внизу цистерны вдоль ее стенки и имеет неровную верхнюю поверхность. Следовательно, при наличии льда разработанная методика может найти применение только в том случае, если лед будет предварительно расплавлен, например, путем разогрева продукта в цистерне.

The requirements for the method of sampling the products were postulated based on the results of a systematic study of the composition of used lubricants (UL) in railroad tank cars in deliveries to the ROSA-1 Ltd. used lubricant processing plant. A system for the most objective collection of samples for analysis in reception of UL in railroad tank cars was developed and is used in practice.

Key words: used lubricants, inhomogeneous composition, sampling method.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станьковский Л., Чередниченко Р.О., Дорогощинская В.А. — ХТТМ. — 2010. — №1. — С. 8–11
2. А.с. 2266316 (РФ).
3. Чурищев Е.С., Коваленко В.П., Турчанинов В.Е. Современные способы и средства регенерации отработанных масел. — М.: ЦНИИ-ГЭнефтехим, 1987. — 76 с.
4. Бухтер А.И. и др. Процесс переработки (регенерации) отработанных смазочных масел. — М.: ЦНИИГЭнефтехим, 1988.
5. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. — М.: Химия, 1970. — 304 с.
6. Бутов Н.П. Научные основы проектирования малоотходной технологии переработки и использования отработанных минеральных масел. — Зерноград: ВНИПТИМЭСХ, 2000. — 410 с.
7. Остриков В.В., Зазуля А.Н., Голубев И.Г. Современные технологии и оборудование для восстановления отработанных масел. — М.: ФГНУ «Росинформгазтех», 2001. — 64 с.

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В 2010 ГОДУ

■ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Защита от коррозии

✦ *Спиркин В.Г., Бать Тхи Ми Хьен, Карпов В.А.* Консервационные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами для защиты техники от коррозии в тропических условиях. №2, с. 20.

✦ *Спиркин В.Г., Татур И.Р., Силин М.А., Тонконогов Б.П., Мухин А.А., Ваганов Р.К., Попов Е.Н., Митин И.В.* Ингибированные смазочные материалы для защиты от коррозии газотранспортного и промышленного оборудования. №1, с. 15.

✦ *Угрюмов О.В., Варнавская О.А., Шакиров Ф.Ш., Романов Г.В.* Применение ингибитора коррозии СНПХ-6438 для защиты оборудования установки получения дизельного топлива. №2, с. 17.

Технология альтернативных топлив

✦ *Винокуров В.А., Барков А.В., Краснополянская Л.М., Мортиков Е.С.* Новые методы получения альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья. №2, с. 9.

✦ *Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А.* Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцефановые компоненты дизельного топлива. №1, с. 3.

✦ *Ксиаоху Фан, Рэйчел Бартон, Грег Аустик.* Получение биодизеля из рыбьего жира. №5, с. 3.

✦ *Лью Янь, Ван Лин.* Совместное производство биодизеля и токоферолов из дистиллята дезодорирования соевого масла. №2, с. 12.

✦ *Макейрас Р., Ривьеро Д. Д., Канцела М.А., Урреджоло С., Санчез А.* Разработка и моделирование процесса производства биодизеля из подсолнечного масла. №3, с. 12.

✦ *Мамедова Т.А., Андрищенко Н.К., Аскерова Э.Н., Велиев Х.Р., Аббасов В.М., Рустамов М.И.* Получение дизельных топлив нового поколения гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья. №3, с. 8.

Утилизация отработанных нефтепродуктов

✦ *Бузаева М.В., Письменко В.Т., Климов Е.С.* Разложение смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием модифицированной опоки. №3, с. 16.

✦ *Станьковский Л., Чердиченко Р.О., Дорогощинская В.А.* Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества. №1, с. 8.

✦ *Шарафутдинова Д.В., Татур И.Р., Мусалов Ю.А., Соцевко Т.И.* Регенерация отработанных защитных жидко-

стей с применением избирательных растворителей. №1, с. 12.

■ АППАРАТУРА

✦ *Везиров Р.Р., Гареев Р.Г., Обухова С.А., Везирова Н.Р., Халиков Д.Е.* Проблемы теплообмена остаток—сырье на установках висбрекинга. №1, с. 30.

✦ *Жидков А. Б., Денисов Д. Е., Козлов П. В.* Влияние конструкции футеровки на температуру наружной стенки металлического каркаса печей пиролиза. №3, с. 41.

✦ *Мкртычан В.Р., Зубаха С.Н.* Высокопроизводительные разделительные мембраны и их применение в процессах очистки газов от твердых примесей. №2, с. 31.

■ ИССЛЕДОВАНИЯ

✦ *Абдалла М., Радван М. А., Шахера М. Шохуэб, Абдельхамед С.* Применение некоторых природных масел в качестве ингибиторов коррозии нефтепроводов в растворах гидроксида натрия. №5, с. 49.

✦ *Агаева З.Р., Садыхов К.И., Велиева Ф.М., Меликова И. Г.* Оптимизация синтеза ингибитора сероводородной коррозии сульфонатного типа. №5, с. 54.

✦ *Арапов К.А., Гуцин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А.* Получение наноструктурированных материалов в плазме сверхвысокочастотного разряда. №6, с. 44.

✦ *Бадмаев Ч.М., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Дифференциация юрских и меловых нефтей Калмыкии по диамантанам C₁₄—C₁₆. №3, с. 45.

✦ *Бадрул Мохамед ян Мухаммад, Азиз А. Р.* Получение сверхлегкого раствора для вскрытия пласта на основе саралина. №6, с. 27.

✦ *Власова Г.В., Пивоварова Н.А., Кириллова Л.Б., Рамазанов С.Р., Пахмистеров Л.В.* Интенсификация очистки углеводородного сырья от механических примесей воздействием магнитного поля. №5, с. 37.

✦ *Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Пархоменко К.В., Геращенко М.В., Моисеев И.И.* Окислительная конденсация метана в присутствии лантан-цериевых катализаторов: фундаментальный характер эффекта неаддитивности. №2, с. 43.

✦ *Коваленко В.П., Исмагилова З.Ф., Исмагилов Ф.Р.* Аминовая очистка сероводородсодержащих газов с применением углеродных наноматериалов. №5, с. 32.

✦ *Колесников И.М., Колесников С.И., Кильянов М.Ю., Чеховская О.М., Иванов Е.В., Арапов К.А.* Закономерности синтеза носителя для катализаторов риформинга. №3, с. 47.

★ *Мунавар Халил, Бадрул Мохамед Ян, Абдул Азиз Абдул Раман.* Оптимизация с помощью дробного факторного эксперимента состава нетрадиционного раствора для вскрытия пласта при бурении с депрессией на пласт. №5, с. 40.

★ *Мунавар Халил, Бадрул Мохамед Ян, Абдул Азиз Абдул Раман.* Приготовление нетрадиционного сверхлегкого раствора для повышения нефтеотдачи с использованием природной, измельченной и активированной кислотой глины. №6, с. 21.

★ *Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Закономерности распределения би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов в нефтях Калмыкии. №2, с. 39.

★ *Орхан Кавак.* Геохимические исследования горизонта Карабогаз нефтяного месторождения Адияман на юго-востоке Турции. №6, с. 30.

★ *Поконова Ю. В.* Получение ионитов из крекинговых остатков. №1, с. 49.

★ *Попов Ю.В., Леденев С.М., Нагин А.В., Радченко К.Д.* Высокоосернистая присадка к трансмиссионным маслам. №5, с. 46.

★ *Рустамов М.И., Пириев Н.Н., Бабаева Ф.А.* Дегидратация метанола на цеолитсодержащих катализаторах. №1, с. 45.

★ *Семенов А.П., Гушин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А., Сапожников Д.А.* Гомо- и сополимеры N-акрилоилпирролидина и N-винилпирролидона как кинетические ингибиторы гидратообразования. №6, с. 38.

★ *Цанактсидис Ц. Г., Кристидис С.Г., Гилантонис Г.Т.* Использование биоорганических соединений для снижения влажности дизельного топлива с целью уменьшения обледенительного действия. №3, с. 51.

★ *Цань Фу Шень, Оу Йань Денг, Цань Хуэ Бинь, Фень Шинь Фань, Пу Диа Тэ.* Деэмульгатор для разделения жидкости, получаемой при химическом заводнении нефтяных пластов. №2, с. 34.

■ К ЮБИЛЕЮ КАФЕДРЫ

★ Кафедре химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина — 50 лет. №3, с. 3.

★ Вспоминая Ярослава Михайловича Паушкина — педагога, ученого, человека. №3, с. 5.

■ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

★ *Немсадзе Г.Г., Макаров А.Д., Юнисов И.К., Полякова Е.О., Куцев А. В.* Оперативный подбор минеральных базовых масел по результатам превращений в условиях каталитического окислительного термолиза. №3, с. 53.

★ *Соломин Б.А., Галкин В.Б., Подгорнов А.А.* Комплексное исследование термостимулированных микроструктурных процессов в смазочных маслах. №2, с. 47.

★ *Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А., Станьковский Л.* Методика отбора проб неоднородных по составу отработанных смазочных материалов. №6, с. 48.

■ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ «КЕДР-89»

★ *Лебедев Ю.Н., Зайцев В.Г.* Научно-производственной компании «КЕДР-89» — 20 лет. №3, с. 3.

Актуальные проблемы

★ *Лебедев Ю. Н., Александров И. А., Зайцева Т. М.* Ректификация смесей близкокипящих компонентов с использованием тепловых насосов. №4, с. 10.

★ *Лебедев Ю.Н.* Модернизация установок переработки нефти с использованием энергосберегающих технологий. №4, с. 4.

Аппаратура

★ *Белов С.А., Оразова М.А.* Расчет на циклическую прочность элементов опорного узла коксовой камеры методом конечных элементов. №4, с. 54.

★ *Данилов Ю.Б., Дроздов В.В.* О повышении эффективности пластинчатых перекрестноточных теплообменников. №4, с. 44.

★ *Качанов В.А., Данилов Ю.Б., Гвоздикова Е.К., Шепиль Т.Э.* Выбор конструкционных материалов при разработке нового и модернизации действующего оборудования нефтеперерабатывающих производств. №4, с. 46.

★ *Лебедев Ю.Н., Чекменёв В. Г., Данилов Д.Ю.* Испытание новых центробежных тарелок с рециркулирующей жидкости. №4, с. 40.

Исследования

★ *Чекменёв В.Г., Лебедев Ю.Н., Клочков И.Н.* Анализ работы двухфазных сепараторов вертикального типа. №4, с. 38.

★ *Чекменёв В.Г., Лебедев Ю.Н., Клочков И.Н.* Анализ работы пластинчатых коалесцеров для трехфазных сепараторов. №4, с. 33.

★ *Чекменёв В.Г., Ханин Ю.Д.* К расчету состава и выхода газов разложения в печах нагрева мазута. №4, с. 31.

Технология

★ *Ефремов А.В., Мячин С.И., Зайцев В.Г., Галиев Р.Ф., Лебедев Ю.Н., Левандовский А.С., Николаев А.Б., Лудченко В.А.* Ввод в эксплуатацию новой установки висбрекинга в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». №4, с. 14.

★ *Лебедев Ю.Н., Ратовский Ю.Ю., Карманов Е.В., Зайцева Т.М., Подъяблонская Т.В.* Реконструкция установок изомеризации. №4, с. 29.

★ *Николаенко В. Н., Левандовский А. С., Тур А. К., Рожина Н. А., Бродский А. Ш.* Совершенствование методов проктивирования в современных условиях. №4, с. 19.

Алфавитные указатели

✦ *Ратовский Ю. Ю.* Основные тенденции развития технологии вакуумной перегонки мазута. №4, с. 26.

■ ОБЗОРЫ

✦ *Лапидус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Худяков Д.С., Козлов А.М.* Химическая переработка природного газа и газового конденсата. №2, с. 52.

■ ОХРАНА ТРУДА

✦ *Скорописцева Н.В., Голубков Ю.В., Куцева М.Е.* Влияние температуры при обработке глубоких отверстий резанием на содержание вредных компонентов в смазочно-охлаждающих жидкостях на масляной основе. №1, с. 51.

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

✦ *Владимиров А. И.* Научно-педагогические школы Губкинского университета — фундаментальная основа высшего нефтегазового образования. №2, с. 3.

■ ТЕХНОЛОГИЯ

✦ *Адзамич З., Сертич-Бионда К., Адзамич Т., Бесич С.* Повышение чистоты водородсодержащего газа каталитического риформинга методом физической абсорбции. №3, с. 24.

✦ *Везиров Р. Р.* Висбрекинг — технологии, проверенные практикой и временем. №6, с. 3.

✦ *Везиров Р.Р., Обухова С.А., Везирова Н.Р., Теляшев Э.Г.* Перевод установки замедленного коксования на режим мягкого термического крекинга (висбрекинга). №3, с. 38.

✦ *Везиров Р.Р., Тихонов А.А., Обухова С.А., Везирова Н.Р., Султанов Т.Х.* Реконструкция установки замедленного коксования. №5, с. 8.

✦ *Гончаров Д.А., Гончаров А.С., Шабалина Т.Н.* Перспективы предгидроочистки сырья каталитического крекинга. №3, с. 31.

✦ *Гусакова Ж.Ю., Нупрейчик А.В., Павлов И.В., Тимошенко О.А.* Получение трансформаторного масла ГК в ОАО «АНХК». №1, с. 28.

✦ *Гусейнова Г.А., Самедова Ф.И., Шабалина Т.Н.* Получение основ белых масел гидрированием олигомеров олефинов. №1, с. 21.

✦ *Долинский С.Э., Чижевская Т.А., Никифоров Д.А.* Комбинированная модульная установка гидроочистки дизельного топлива производительностью от 50 до 500 тыс. т/год с блоком получения водорода. №1, с. 18

✦ *Рыжиков В.Г., Алёхин С.В., Соколов Е.Н., Серенко А.Н., Ратовский Ю.Ю., Карманов Е.В., Зайцева Т.М.* Опыт модернизации производства разделения пропанпропиленовых фракций. №6, с. 9.

✦ *Соляр Б.З., Аладьшева Э.З., Мнёв М.В., Попов В.Н., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А., Филькова Н.А.* Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: исследование структуры выхода продуктов. №2, с. 25.

✦ *Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А., Либерзон И.М., Мнёв М.В., Годжаев Н.Г.* Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: технология и аппаратурное оформление. №3, с. 19.

✦ *Сочевко Т.И., Тугушева Т.М.* Обезмасливание гача с применением ультразвука. №1, с. 26.

■ ХИММОТОЛОГИЯ

✦ *Гайдар С. М.* Этаноламиды карбоновых кислот как полифункциональные ингибиторы окисления углеводородов. №6, с. 16.

✦ *Крахмалёв С.И., Школьников В.М., Платонова Р.Г.* Влияние изменения свойств пластичной смазки при хранении в таре и в изделии на надежность работы узлов трения. №5, с. 25.

✦ *Любименко В.А., Данилов А.М., Колесников С.И., Колесников И.М.* Математическая модель для расчета прироста цетанового числа дизельных топлив в присутствии инициатора воспламенения. №5, с. 11.

✦ *Немсадзе Г.Г., Лацхи В.Л., Тонконогов Б.П.* Склонность моторных масел к образованию отложений при высоких температурах. №1, с. 35.

✦ *Федоров Е.П., Яновский Л.С., Варламова Н.И., Попов И.М., Бородако П.В.* Технические требования к топливу для базирующейся на морской платформе газотурбинной установки. №1, с. 38.

✦ *Чен Хань, Куи Зен, Хуалинь Линь, Пен Ван.* Выбор депрессорных присадок для дизельных топлив. №5, с. 18.

✦ *Чень Бошуи, Сунь Юки, Фан Джияньхуа, Ван Джэу, Ву Джэиан.* Низкотемпературные свойства и кристаллическая структура смесей биодизелей. №1, с. 41.

✦ *Шен Хань, Куи Зен, Шаодянь Шень, Фенгжи Тянь.* Взаимодействие депрессорных присадок и растворителей. №6, с. 11.

■ ЭКОЛОГИЯ

✦ *Колесников С.И., Кильянов М.Ю., Чеховская О.М.* Каталитическая сероочистка дизельного топлива с применением кавитационного смесителя. №1, с. 54.

АВТОРЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2010 ГОДУ

А

Аббасов В.М. №3, с. 8.
Абдалла М. №5, с. 49.
Абдельхамед С. №5, с. 49.
Абдул Азиз Абдул Раман. №5, с. 40; №6, с. 21.
Агаева З.Р. №5, с. 54.
Адзамич З. №3, с. 24.
Адзамич Т. №3, с. 24.
Азиз А. Р. №6, с. 27.
Аладышева Э.З. №2, с. 25.
Александров И. А. №4, с. 10.
Алехин С.В. №6, с. 9.
Андрющенко Н.К. №3, с. 8.
Арапов К.А. №3, с. 47; №6, с. 44.
Аскерова Э.Н. №3, с. 8.
Аустик Грег. №5, с. 3.

Б

Бабаева Ф.А. №1, с. 45.
Бадмаев Ч.М. №2, с. 39; №3, с. 45.
Бадрул Мохамед Ян. №5, с. 40; №6, с. 21.
Бадрул Мохамед ян Мухаммад. №6, с. 27.
Барков А.В. №2, с. 9.
Баргон Рэйчел. №5, с. 3.
Бать Тхи Ми Хьен. №2, с. 20.
Белов С.А. №4, с. 54.
Бесич С. №3, с. 24.
Бородако П.В. №1, с. 38.
Бродский А. Ш. №4, с. 19.
Бузаева М.В. №3, с. 16.

В

Вагапов Р.К. №1, с. 15.
Ван Джу. №1, с. 41.
Ван Лин. №2, с. 12.
Варламова Н.И. №1, с. 38.
Варнавская О.А. №2, с. 17.
Везирова Н.Р. №1, с. 30; №3, с. 38; №5, с. 8.
Везиров Р. Р. №1, с. 30; №3, с. 38; №5, с. 8; №6, с. 3.
Велиева Ф.М. №5, с. 54.
Велиев Х.Р. №3, с. 8.
Винокуров В.А. №2, с. 9; №6, с. 38, 44.
Владимиров А. И. №2, с. 3.
Власова Г.В. №5, с. 37.
Ву Джиан. №1, с. 41.

Г

Гайдар С. М. №6, с. 16.

Галиев Р.Ф. №4, с. 14.
Галкин В.Б. №2, с. 47.
Гареев Р.Г. №1, с. 30.
Гвоздикова Е.К. №4, с. 46.
Герашенко М.В. №2, с. 43.
Гилантонис Г.Т. №3, с. 51.
Гируц М.В. №2, с. 39; №3, с. 45.
Глазов Л.Ш. №2, с. 25; №3, с. 19.
Годжаев Н.Г. №3, с. 19.
Голубков Ю.В. №1, с. 51.
Гончаров А.С. №3, с. 31.
Гончаров Д.А. №3, с. 31.
Гордадзе Г.Н. №2, с. 39; №3, с. 45.
Григорьева Н.А. №2, с. 52.
Гусакова Ж.Ю. №1, с. 28.
Гусейнова Г.А. №1, с. 21.
Гущин П.А. №6, с. 38, 44.

Д

Данилов А.М. №5, с. 11.
Данилов Д.Ю. №4, с. 40.
Данилов Ю.Б. №4, с. 44; №4, с. 46.
Дедов А.Г. №2, с. 43.
Денисов Д. Е. №3, с. 41.
Долинский С.Э. №1, с. 18.
Дорогочинская В.А. №1, с. 8; №6, с. 48.
Дроздов В.В. №4, с. 44.

Е

Елисеева О.А. №1, с. 3.
Ефремов А.В. №4, с. 14.

Ж

Жагфаров Ф.Г. №2, с. 52.
Жидков А. Б. №3, с. 41.

З

Заварухин С.Г. №1, с. 3.
Зайцева Т. М. №4, с. 10, 29; №6, с. 9.
Зайцев В.Г. №4, с. 3, 14.
Зубаха С.Н. №2, с. 31.

И

Иванникова Е.М. №1, с. 3.
Иванов Е.В. №3, с. 47; №6, с. 38, 44.
Исмагилова З.Ф. №5, с. 32.
Исмагилов Ф.Р. №5, с. 32.

К

Канцела М.А. №3, с. 12.

Карманов Е.В. №4, с. 29, №6, с. 9.
Карпов В.А. №2, с. 20.
Качанов В.А. №4, с. 46.
Кильянов М.Ю. №1, с. 54; №3, с. 47.
Кириллова Л.Б. №5, с. 37.
Климов Е.С. №3, с. 16.
Климцева Е.А. №2, с. 25; №3, с. 19.
Клочков И.Н. №4, с. 33, 38.
Коваленко В.П. №5, с. 32.
Козлов А.М. №2, с. 52.
Козлов П. В. №3, с. 41.
Колесников И.М. №3, с. 47; №5, с. 11.
Колесников С.И. №1, с. 54; №3, с. 47; №5, с. 11.
Кошелев В.Н. №2, с. 39; №3, с. 45.
Краснопольская Л.М. №2, с. 9.
Крахмалёв С.И. №5, с. 25.
Кристидис С.Г. №3, с. 51.
Ксиаоху Фан. №5, с. 3.
Куи Зен. №5, с. 18; №6, с. 11.
Куцев А. В. №3, с. 53.
Кушева М.Е. №1, с. 51.

Л

Лapidус А.Л. №2, с. 52.
Лашхи В.Л. №1, с. 35.
Лебедев Ю. Н. №4, с. 3, 4, 10, 14, 29, 33, 38, 40.
Левандовский А. С. №4, с. 14, 19.
Леденев С.М. №5, с. 46.
Либерзон И.М. №3, с. 19.
Локтев А.С. №2, с. 43.
Лудченко В.А. №4, с. 14.
Лью Янь. №2, с. 12.
Любименко В.А. №5, с. 11.

М

Макаров А.Д. №3, с. 53.
Макейрас Р. №3, с. 12.
Мамедова Т.А. №3, с. 8.
Меликова И. Г. №5, с. 54.
Митин И.В. №1, с. 15.
Мкртычан В.Р. №2, с. 31.
Мнёв М.В. №2, с. 25; №3, с. 19.
Моисеев И.И. №2, с. 43.
Мортиков Е.С. №2, с. 9.
Мунавар Халил. №5, с. 40; №6, с. 21.
Мусалов Ю.А. №1, с. 12.
Мухин А.А. №1, с. 15.

Алфавитные указатели

Мячин С.И. №4, с. 14.

Н

Нагин А.В. №5, с. 46.
Немсадзе Г.Г. №1, с. 35; №3, с. 53.
Низова С. А. №3, с. 5.
Никифоров Д.А. №1, с. 18.
Николаев А.Б. №4, с. 14.
Николаенко В. Н. №4, с. 19.
Нупрейчик А.В. №1, с. 28.

О

Обухова С.А. №1, с. 30; №3, с. 38; №5, с. 8.
Окунова Т.В. №2, с. 39; №3, с. 45.
Оразова М.А. №4, с. 54.
Орхан Кавак. №6, с. 30.
Оу Йань День. №2, с. 34.

П

Павлов И.В. №1, с. 28.
Пармон В.Н. №1, с. 3.
Пархоменко К.В. №2, с. 43.
Пахместеров Л.В. №5, с. 37.
Пен Ван. №5, с. 18.
Пивоварова Н.А. №5, с. 37.
Пириев Н.Н. №1, с. 45.
Письменко В.Т. №3, с. 16.
Платонова Р.Г. №5, с. 25.
Подгорнов А.А. №2, с. 47.
Подъяблонская Т.В. №4, с. 29.
Поконова Ю. В. №1, с. 49.
Полякова Е.О. №3, с. 53.
Попов В.Н. №2, с. 25.
Попов Е.Н. №1, с. 15.
Попов И.М. №1, с. 38.
Попов Ю.В. №5, с. 46.
Пу Диа Тэ. №2, с. 34.

Р

Радван М. А. №5, с. 49.
Радченко К.Д. №5, с. 46.
Рамазанов С.Р. №5, с. 37.
Ратовский Ю. Ю. №4, с. 26, 29; №6, с. 9.

Ривьеро Д. Д. №3, с. 12.
Рожина Н. А. №4, с. 19.
Романов Г.В. №2, с. 17.
Рустамов М.И. №1, с. 45; №3, с. 8.
Рыжиков В.Г. №6, с. 9.

С

Садыхов К.И. №5, с. 54.
Самедова Ф.И. №1, с. 21.
Санчез А. №3, с. 12.
Сапожников Д.А. №6, с. 38.
Семенов А.П. №6, с. 38.
Серенко А.Н. №6, с. 9.
Сертич-Бионда К. №3, с. 24.
Силин М.А. №1, с. 15.
Систер В.Г. №1, с. 3.
Скорописцева Н.В. №1, с. 51.
Соколов Е.Н. №6, с. 9.
Соломин Б.А. №2, с. 47.
Соляр Б.З. №2, с. 25; №3, с. 19.
Сочевко Т.И. №1, с. 12. с. 26.
Спиркин В.Г. №1, с. 15; №2, с. 20.
Станьковски Л. №1, с. 8; №6, с. 48.
Султанов Т.Х. №5, с. 8.
Сунь Юки. №1, с. 41.

Т

Татур И.Р. №1, с. 12, 15.
Тельпуховская Н.О. №2, с. 43.
Теляшев Э.Г. №3, с. 38.
Тимошенко О.А. №1, с. 28.
Тихонов А.А. №5, с. 8.
Тонконогов Б.П. №1, с. 15, 35.
Тугушева Т.М. №1, с. 26.
Тур А. К. №4, с. 19.

У

Угрюмов О.В. №2, с. 17.
Урреджолла С. №3, с. 12.

Ф

Фан Джианьхуа. №1, с. 41.
Федоров Е.П. №1, с. 38.
Фенгжи Тань. №6, с. 11.

Фень Шинь Фань. №2, с. 34.
Филькова Н.А. №2, с. 25.

Х

Халиков Д.Е. №1, с. 30.
Ханин Ю.Д. №4, с. 31.
Хуалинь Линь. №5, с. 18.
Худяков Д.С. №2, с. 52.

Ц

Цанактсидис Ц. Г. №3, с. 51.
Цань Фу Шень. №2, с. 34.
Цань Хуэ Бинь. №2, с. 34.

Ч

Чекменёв В. Г. №4, с. 31, 33, 38, 40.
Чен Хань. №5, с. 18.
Чень Бошуи. №1, с. 41.
Чередниченко Р.О. №1, с. 8; №6, с. 48.
Чеховская О.М. №1, с. 54; №3, с. 47.
Чижевская Т.А. №1, с. 18.

Ш

Шабалина Т.Н. №1, с. 21; №3, с. 31.
Шакиров Ф.Ш. №2, с. 17.
Шаолиань Шень. №6, с. 11.
Шарафутдинова Д.В. №1, с. 12.
Шахера М. Шохуэб. №5, с. 49.
Шен Хань. №6, с. 11.
Шепиль Т.Э. №4, с. 46.
Школьников В.М. №5, с. 25.

Э, Ю

Эрдниева О.Г. №2, с. 39; №3, с. 45.
Юнисов И.К. №3, с. 53.

Я

Яковлев В.А. №1, с. 3.
Яновский Л.С. №1, с. 38.