

# Химия и технология топлив и масел

## 5(573)'2012

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

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

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

Главный редактор  
**А. И. Владимиров**

Зам. главного редактора  
**Б. П. Туманян**

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

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

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

## Содержание

### АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

*А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов.* 3  
Исследование дисперсного состояния полимерных систем  
с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов

*С. И. Колесников, В. Н. Борщ, М. Ю. Кильянов,* 7  
*Е. В. Иванов, В. И. Юхвид, П. А. Гуцин.*  
Повышение активности СВС-нанокатализаторов гидроочистки  
дизельных топлив путем подбора выщелачивающих агентов

### Альтернативное сырье

*Сянлин Чэн, Гонин Ли, Яоли Пэн, Шулэй Сун,*  
*Синьсинь Ши, Цзяньцзунь Ву, Цзинсуань Се,* 11  
*Мин Чжоу, Гуанчжоу Ху.*  
Получение игольчатого кокса из остатка ожигения угля

### ТЕХНОЛОГИЯ

*Б. М. Сайфидинов, В. Р. Нигматуллин,* 15  
*А. Х. Шарипов, И. Р. Нигматуллин.*  
Очистка легких фракций южно-узбекских нефтей  
от соединений серы

### ХИММОТОЛОГИЯ

*А. В. Сандуляк, Д. И. Свистунов,* 18  
*Д. А. Сандуляк, В. А. Ершова.*  
Дискретно-накопительный магнитоконтроль  
железосодержащих примесей в бензинах

### ИССЛЕДОВАНИЯ

*Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Э. Д. Батырова.* 23  
Влияние химических реагентов и поверхностно-активных  
веществ на реологические свойства нефтей  
Родинского и Баклановского месторождений

*А. Д. Гусейнова, Л. М. Мирзоева, И. С. Гусейнова,* 26  
*Р. А. Ашрафов, Ф. А. Бабаева.*  
Снижение содержания бензола в риформате  
путем взаимодействия его узких фракций

*М. Р. Фаткуллин, В. В. Запылкина, А. Н. Морозов,* 29  
*Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов.*  
Исследование механизма термолиза гудрона  
западносибирской нефти

*Ян Лю, Чжихуа Ван, Сианлун Чжуге,* 35  
*Шэнбо Чжао, Жэньшань Пан.*  
Исследование закономерностей накопления отложений  
в трубопроводах сбора обводненной нефти небольшого диаметра

*Хуййин Чжун, Чжуан Тянь, Хунцунь Йинь.* 40  
Исследование течения вязкоупругих растворов полимеров  
в условиях двумерной контракции под влиянием  
краевых эффектов

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*А. И. Мытарева, В. Н. Торховский.* 46  
Об эмпирических зависимостях  
между характеристиками нефти

### ЭКОЛОГИЯ

*Е. Е. Сироткина, А. В. Борило, Е. В. Микубаева, Н. В. Рябова.* 49  
Регенерация отработанного  
гидравлического масла Shell Tellus T 32

### ИНФОРМАЦИЯ

Инновационные технологии и системы  
технической поддержки в каталитическом крекинге.  
По материалам семинара компании BASF 53

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 5<sub>(573)</sub>'2012

Редактор  
**Н. Н. Петрухина**

Ответственный секретарь  
**О. В. Любименко**

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](mailto: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](mailto:String_25@mail.ru)

## Contents

---

### CURRENT PROBLEMS

*A. F. Kemalov and R. A. Kemalov.* 3  
Study of Disperse Polymer Systems for Producing  
High-Quality Polymeric Bituminous Materials

*S. I. Kolesnikov, V. N. Borshch, M. Yu. Kil'yanov,  
E. V. Ivanov, V. I. Yukhvid, and P. A. Gushchin.* 7  
Enhancing Activity of Self-Propagating  
High-Temperature-Synthesized Diesel Oil Hydrofining Nanocatalysts  
by Proper Selection of Leaching Agents

### Alternative Feedstock

*Xianglin Cheng, Guoning Li, Yaoli Peng, Shulei Song,  
Xinxin Shi, Jianjun Wu, Jingxuan Xie, Min Zhou, and Guangzhou Hu.* 11  
Needle Coke Formation from Different Components  
of Coal Liquefaction Residue Pitch

---

### TECHNOLOGY

*B. M. Saifidinov, V. R. Nigmatullin,  
A. Kh. Sharipov, and I. R. Nigmatullin.* 15  
Removal of Sulfur Compounds from Light Fractions  
of South Uzbek Oils

---

### CHEMMOTOLOGY

*A. V. Sandulyak, D. I. Svistunov,  
D. A. Sandulyak, and V. A. Ershova.* 18  
Discrete-Cummulative Magnetic Control  
of Iron-Containing Impurities in Gasolines

---

### RESEARCH

*R. N. Shiryayeva, F. Kh. Kudasheva, and E. D. Batyrova,* 23  
Influence of Chemical Reagents and Surfactants  
on Rheological Properties of Rodino and Baklanovo Crude Oils

*A. D. Guseinova, L. M. Mirzoeva, I. S. Guseinova,  
R. A. Ashrafov, and F. A. Babaeva.* 26  
Reducing Benzol Content in Reformate  
by Reacting its Narrow Fractions

*M. R. Fatkullin, V. V. Zapylkina, A. N. Morozov,  
B. S. Zhirnov, and I. R. Khairudinov.* 29  
Mechanism of Thermolysis of Vacuum Resid of West Siberian Oil

*Yang Liu, Zhi Hua Wang, Xianglong Zhuge,  
Shengbo Zhao, and Renshan Pang.* 35  
Study of Law of Deposit Accumulation in Small-Diameter  
Water-Cut Oil Gathering Pipelines

*Huiying Zhong, Zhuang Tian, and Hongjun Yin.* 40  
Study of Characteristics of Polymer Solutions Flow  
in Planar Contraction with Boundary Layer Effect

---

### METHODS OF ANALYSIS

*A. I. Mytareva and V. N. Torkhovskii.* 46  
Empirical Relationships between Crude Oil Characteristics

---

### ECOLOGY

*E. E. Sirotkina, A. V. Borilo, E. V. Mikubaeva, and N. V. Ryabova.* 49  
Regeneration of Used Shell Tellus T-32 Hydraulic Oil

---

### INFORMATION

Innovative Technologies and Technical Support Systems  
for Catalytic Cracking.  
Based on the Papers at the BASF Seminar. 53

## Исследование дисперсного состояния полимерных систем с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов

*Распределение компонентов полимерной дисперсной системы, используемой для приготовления битумных материалов, по количеству и размерам частиц полимера в растворе *o*-ксилола оценивали кондуктометрическим методом дисперсионного анализа с помощью счетчика распределения частиц Коултер-Каунтер. Выявлены концентрации полимера, при которых дисперсная система характеризуется оптимальными дисперсностью, поверхностным натяжением и динамической вязкостью для совмещения ее с битумом и получения битум-полимерных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.*

**Ключевые слова:** количественный и дисперсионный анализ, кондуктометрический метод, поверхностное натяжение, динамическая вязкость, полимерная дисперсия.

Ранними исследованиями установлено [1], что комплекс физико-механических свойств битумполимерных материалов в существенной степени зависит от дисперсного состояния полимеров в растворителях. Эффективное совмещение полимерного раствора с битумом является залогом получения битум-полимерных материалов с оптимальными свойствами, в частности прочностными.

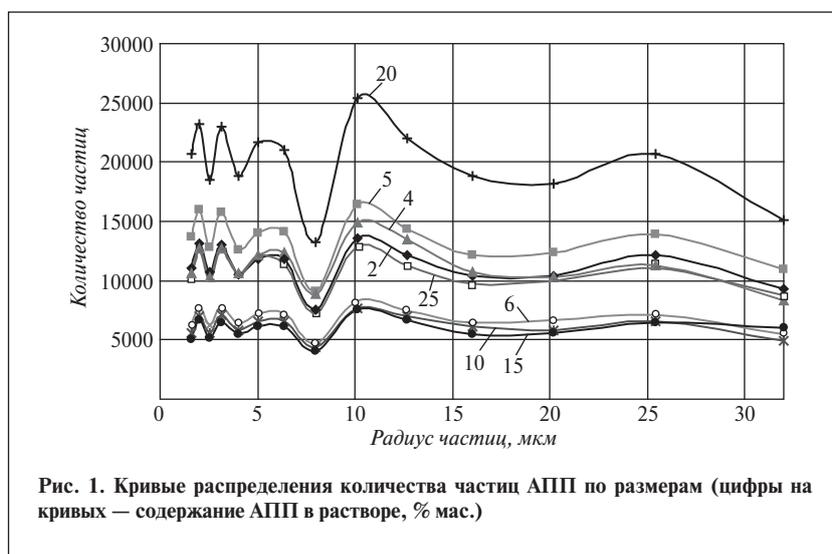
В настоящей работе оценивали распределение компонентов полимерной системы по количеству и размерам частиц полимеров в растворителях кондуктометрическим методом дисперсионного анализа. Для этого использовали счетчик распределения частиц Коултер-Каунтер модели ТА-II фирмы IDF Production (Великобритания). Определение дисперсности кондуктометрическим методом основано на измерении электрического сопротивления в момент прохождения частицами калиброванных микроотверстий [1]. Для определения размеров частиц дисперсной системы использовали рабочую апертуру (трубку) диаметром 140 мкм,

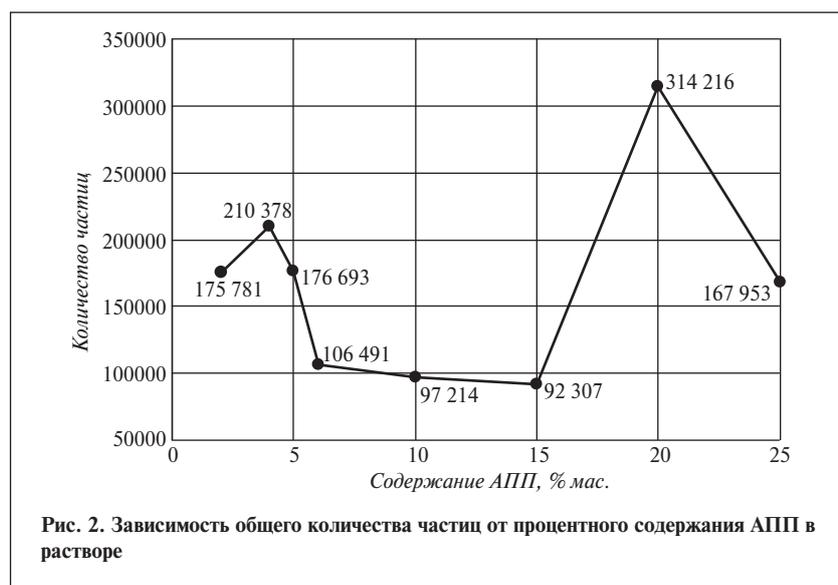
рабочий объем образца составлял 0,5 мл.

Анализ дисперсной системы полимерного раствора был направлен на определение оптимального содержания атактического полипропилена (АПП) в *o*-ксилоле для наилучшего совмещения этого раствора с битумом. Кривые распределения количества частиц дисперсной фазы по размерам для растворов АПП разной концентрации приведены на рис. 1.

В области размеров частиц до 5 мкм проявляется моноди-

сперсный характер полимерной системы, выраженный в большом количестве  $N$  частиц определенного размера. Например, число частиц радиусом  $r = 2$  и 3,17 мкм в 2%-ном полимерном растворе соответственно составляет 13 184 и 12 722. В области больших размеров частиц наблюдается усиление полидисперсности системы, которое начинается с переходного состояния с радиусом частиц от 4 до 12,7 мкм. Полидисперсность системы характеризуется увеличением разницы размеров частиц АПП в пределах их среднего ко-





личества. Так для 2%-ного полимерного раствора при  $N = 11\,123$   $r$  изменяется от 12,7 до 32 мкм.

Различие между кривыми, приведенными на рис. 1, с изменением содержания АПП в полимерном растворе отражает процессы коагуляции и диспергирования. Более наглядно представить эти процессы можно, построив кривую зависимости общего количества частиц от содержания АПП в растворе (рис. 2).

В процессе приготовления полимерных растворов при нагревании происходит диспергирование АПП в дисперсионной среде с образованием коллоидной системы, при установлении равновесия в результате охлаждения протекает процесс агрегирования — образование более крупных частиц (агрегатов), состоящих из мелких (первичных) частиц. Первичные частицы в таких системах соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через тонкую прослойку жидкой дисперсионной среды вследствие действия слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения. Таким образом, отрезок 2–4% мас. на рис. 2 показывает увеличение количества частиц, обусловленное возрастанием содержания полимера в

растворе и не связанное с процессом агрегирования ввиду малого содержания АПП.

Напротив, дальнейшее увеличение концентрации полимера с 4 до 6% приводит к скрытой коагуляции с образованием седиментационно-устойчивой системы. Коагуляция сопровождается прогрессирующим увеличением размера и массы агрегатов и уменьшением их числа в объеме дисперсионной среды.

Для более полного представления о влиянии концентрации АПП на изменение размеров агрегатов в полимерном растворе необходимо дополнить рис. 2. Для этого были выбраны частицы, отвечающие монодисперсности

( $r = 2,52$  мкм) и полидисперсности ( $r = 20,2$  мкм) системы (см. рис. 1). Затем строили график зависимости числа указанных частиц от содержания полимера в растворе (рис. 3).

Отрезок 6–15% мас. (см. рис. 2) соответствует границам полидисперсной системы, содержащей частицы разного размера. На этом отрезке происходит ортокINETическая коагуляция — налипание мелких частиц на более крупные, что вызывает увеличение количества крупных частиц (20,2 мкм) по сравнению с мелкими (2,52 мкм) (см. рис. 3).

На кривой зависимости общего числа частиц от содержания полимера (см. рис. 2) на отрезке 15–20% мас. с повышением концентрации полимера (что тоже ведет к возрастанию числа частиц) происходит самопроизвольный распад агрегатов на коллоиды меньших размеров или отдельные первичные частицы. Участок на рис. 3, соответствующий этому отрезку, характеризуется пересечением двух кривых. Следовательно, при увеличении концентрации АПП число частиц меньшего размера (2,52 мкм) начинает превышать число крупных частиц (20,2 мкм), что свидетельствует о процессе пептизации.

Точку 20% мас. АПП на рис. 2 можно условно принять за порог

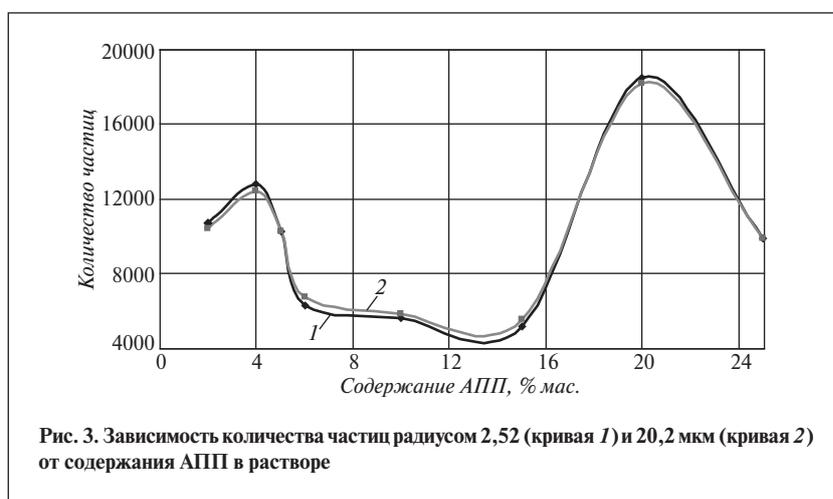


Таблица 1

Содержание АПП, % мас.	Поверхностное натяжение, дин/см <sup>2</sup>
2	87,0
4	91,5
5	91,6
6	98,0
10	100,2
15	82,0
20	92,0
25	96,0

Таблица 2

Скорость сдвига, с <sup>-1</sup>	Динамическая вязкость (МПа·с), при содержании АПП, % мас.		
	4	10	20
437,4	1,289304	2,32086	0,644652
729,0	1,160712	1,547616	0,386904
1312,0	1,289304	1,719072	0,429768

коагуляции, так как добавление в этой точке незначительного количества АПП приводит к агрегированию коллоидной системы. Таким образом, оптимальное содержание АПП в растворителе составляет 2 и 4% мас., при этом радиус частиц АПП равен соответственно 2 и 3,17 мкм.

Свойства поверхностного слоя полимерного раствора во многом обусловлены количеством и размером частиц АПП. Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое полимерного раствора не компенсирована и направлена внутрь фазы с большей силой когезии, определяя поверхностное натяжение. Для эффективного распределения АПП в битуме при введении полимерного раствора необходимо минимальное значение поверхностного натяжения. В настоящей работе поверхностное натяжение определяли по массе капли полимерного раствора, отрывающейся от конца вертикальной трубки стагмометра. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Первоначальное увеличение поверхностного натяжения с концентрацией АПП обусловлено присутствием частиц АПП в поверхностном слое, дальнейшее возрастание поверхностного натяжения связано с увеличением

плотности раствора, вызванным большим диаметром частиц АПП в результате их агрегирования. Снижение поверхностного натяжения в интервале содержаний АПП 10–15% мас. происходит вследствие уменьшения количества частиц в процессе ортокинетической коагуляции (см. рис. 2). Последующее возрастание поверхностного натяжения связано с увеличением числа как малых, так и больших частиц (см. рис. 3). Таким образом, наиболее подходят для введения в битум 2%-ный и 15%-ный полимерные растворы, характеризующиеся минимальным поверхностным натяжением.

Коагуляционная дисперсная структура полимерного раствора образуется в результате столкновения частиц дисперсной фазы АПП при броуновском движении. Иными словами, дисперсная структура — неупорядоченная пространственная сетка, образованная частицами дисперсной фазы в процессе их коагуляции. Структурная сетка может занимать от нескольких сотых долей до нескольких десятков процентов от объема дисперсной системы, в зависимости от содержания полимера. Формирование коагуляционной дисперсной структуры сопровождается возрастанием динамиче-

ской вязкости, т. е. загущением [2–8].

Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига определяли на приборе «Реотест» в критических точках дисперсной системы полимерного раствора, соответствующих содержанию 4; 10 и 20% мас. АПП. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Для данных табл. 2 характерна общая зависимость: при увеличении скорости сдвига структурная сетка полимерного раствора теряет упругость, что приводит к снижению динамической вязкости под воздействием механической нагрузки. При дальнейшем увеличении скорости сдвига в коллоидной системе в результате интенсивного перемешивания происходит уплотнение макромолекул полимера — частиц дисперсной фазы — и, как следствие, повышение динамической вязкости.

Различие динамической вязкости 4%- , 10%- и 20%-ного растворов обусловлено разным состоянием коллоидной системы полимерного раствора. Повышение динамической вязкости при переходе от 4%-ного к 10%-ному раствору объясняется увеличением концентрации АПП и образованием агрегатов крупных размеров. Резкое падение вязкости при концентрации АПП 20% обуславливается большим количеством частиц небольшого размера.

Таким образом, проведенный анализ изменения размеров частиц дисперсной системы, поверхностного натяжения и динамической вязкости растворов АПП в *o*-ксилоле с концентрацией АПП позволил выявить оптимальную концентрацию АПП (4% мас.) для эффективного совмещения раствора с битумом с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

*Distribution of components of disperse polymer systems used for producing bituminous materials was determined in terms of polymer quantity and particle size in o-xylene solution by conductometric dispersion analysis method using a Coulter counter. Polymer concentrations at which the dispersity, surface tension, and dynamic viscosity of the disperse system are optimum for blending the polymer with the bitumen and producing the polymeric bituminous materials with assigned service properties are determined.*

**Key words:** *quantitative and dispersion analysis, conductometric method, surface tension, dynamic viscosity, polymer dispersion.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кемалов А. Ф.** — Дисс. канд. техн. наук. — Казань, 1995. — 146 с.
2. **Кемалов А. Ф., Петрова Л. М., Лифанова Е. В.** — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1991. — № 11. — С. 20–24.
3. **Кемалов А. Ф., Фахрутдинов Р. З., Дияров И. И.** — В кн.: Материалы Международной конференции «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)», Казань, 1994. — С. 65–75.
4. **Kemalov A. F., Kemalov R. A.** — In: Applied Statistical Physics — Molecular Engineering International Conference (Astatphys-Mex-2003), Mexico, 2003. — P. 203–206.
5. **Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А.** — В кн.: Материалы III международного симпозиума «Нефтяные дисперсные системы», Москва, 2004. — С. 101–102.
6. **Кемалов А. Ф., Дияров И. И., Зиятдинов А. Ш. и др.** — В кн.: Материалы VII международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия 2005», Нижнекамск, 2005. — С. 138–140.
7. **Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А.** Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем. — Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2008. — 476 с.
8. **Туманян Б. П.** Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.

**Вниманию специалистов!**

**А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов**

### НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рассмотрены поверхностные явления и поверхностные силы, физикохимия адсорбции и поверхностно-активных веществ, методы определения устойчивости, молекулярно-кинетических, оптических, электрических свойств дисперсных систем. Особое внимание уделено экспериментальным методам исследования различных типов поверхностей раздела фаз, планированию и анализу линейных регрессионных экспериментов. На современном научном уровне изложены основные разделы статистической теории, на основе элементарных понятий описаны углубленные методы анализа данных.

Казань: КГТУ, 2008. — 472 с.



**А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов**

### ПРОИЗВОДСТВО ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ: УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Пособие содержит данные о свойствах и классификации битумов, теоретических основах производства окисленных битумов. Приведены методические указания к выполнению курсового и дипломного проектирования: выбор принципиальной технологической схемы установки и параметров процесса окисления, исходные данные, технологические расчеты, материальный и тепловой балансы установки и окислительной колонны, механический расчет. Представлены методики расчета геометрических параметров колонны, вспомогательного оборудования, обечайки, нагруженной наружным и внутренним избыточным давлением, и др.

Казань: КГТУ, 2010. — 116 с.

С. И. Колесников, В. Н. Борщ, М. Ю. Кильянов, Е. В. Иванов, В. И. Юхвид, П. А. Гуцин

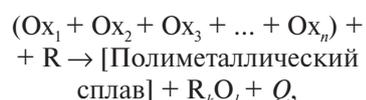
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

# Повышение активности СВС-нанокатализаторов гидроочистки дизельных топлив путем подбора выщелачивающих агентов

*Работа посвящена подбору и оптимизации состава выщелачивающих сред и условий процесса удаления избыточного алюминия из интерметаллидных сплавов с целью получения высокоэффективных нанокатализаторов процесса гидрообессеривания дизельного топлива. Интерметаллидные сплавы синтезировали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

**Ключевые слова:** гидроочистка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллидные сплавы, наноструктура катализатора, удельная поверхность.

**П**роцесс производства новых нанокатализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций включает последовательность нескольких стадий, первая из которых заключается в синтезе интерметаллидных сплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Метод заключается в том, что вначале готовят механическую смесь оксидов металлов заданного состава, которая подвергается взрывному горению при температурах выше температур плавления исходных компонентов. В общем виде можно представить упрощенную схему получения полиметаллических сплавов методом СВС:



где  $Ox_i$  — оксиды Ni, Co, Mn и т. д.; R — металл-восстановитель (Al); [Полиметаллический сплав] — (Ni, Co, Mn)Al<sub>x</sub>; Q — тепловой эффект процесса.

В данной работе получение интерметаллидных сплавов металлов, используемых в катализаторах гидроочистки, осу-

ществляли в режиме теплового взрыва. Основная особенность этого режима синтеза заключается в том, что инициирование процесса СВС производится не с поверхностных слоев оксидных смесей, а при полном прогреве всего объема смеси до температуры зажигания. При этом, в зависимости от определяющих параметров, максимальная температура достигается либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью [2].

Использование перегрузки, создаваемой в центробежных установках СВС, позволяет увеличить полноту фазоразделения и обеспечивает выравнивание состава многокомпонентного металлического сплава по объему. Поэтому сжигание смесей оксидов металлов осуществляли в условиях воздействия на них в процессе сжигания центробежной силы. Задавая в процессе синтеза скорость вращения ротора центробежной установки, можно менять перегрузку от 1g до 1000g. На **рис. 1** приведены микрофотографии интерметаллидных сплавов состава MoNiAl, полученных при различных перегрузках. С

повышением g структура интерметаллида становится более однородной, фазоразделение при синтезе улучшается, исчезают вкрапления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С увеличением перегрузки наблюдается тенденция к уменьшению размера зерна интерметаллида. Это, в свою очередь, приводит к тому, что при выщелачивании сплава обеспечивается более полное удаление алюминия, при этом образуются более мелкие поры, что должно положительно сказаться на активности получаемых нанокатализаторов гидроочистки. Таким образом, проведение СВС при перегрузке позволяет увеличить удельную поверхность катализатора, существенно изменить морфологию поверхности таким образом, что наиболее активные каталитические наночастицы окажутся на поверхности.

Так как алюминий является амфотерным металлом, для его удаления можно использовать как щелочи, так и кислоты. В данной работе приведены результаты обработки интерметаллидных предкаталитических сплавов 10%-ной HF, 5%- и 10%-ной HNO<sub>3</sub>, 10%-ной HCl, 10%- и 20%-ными

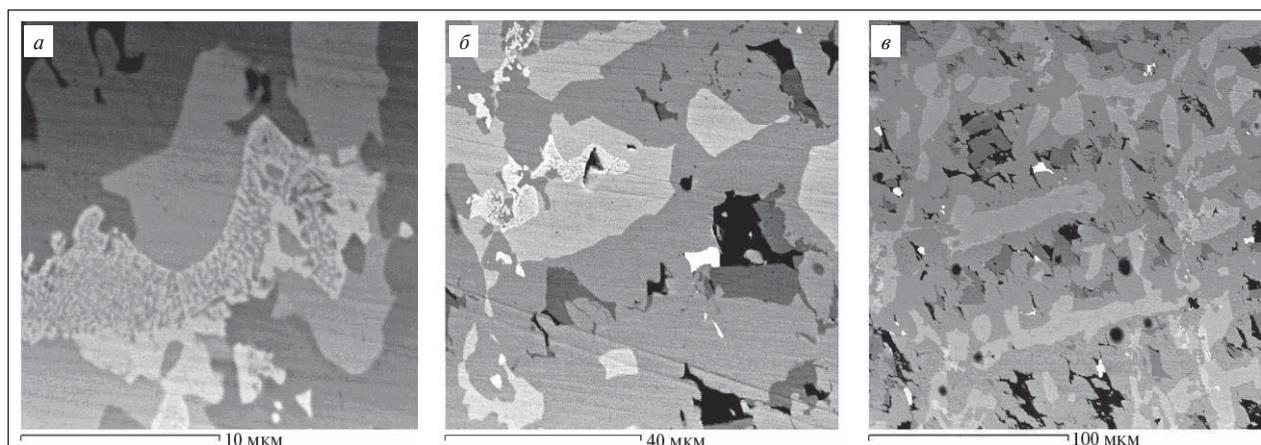


Рис. 1. Микроструктура интерметаллидов состава MoNiAl, полученных без перегрузки (а) и при перегрузках 30g (б) и 1000g (в)

растворами NaOH и KOH, водными растворами аммиака,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (жидкого стекла),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Удельную поверхность образцов определяли с помощью прибора СОРБИ-М, который

измеряет удельную поверхность дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом с известной удельной поверхностью. Измерение удельной поверхности производится 4-точечным методом БЭТ. В качестве газов-адсорбатов используются азот (ГОСТ 9293–74, особой чистоты, объемная доля азота не менее 99,999%) или аргон (ГОСТ 10157–79, высший сорт, объемная доля аргона не менее 99,993%). В качестве газа-носителя используется гелий высокой чистоты (ТУ 0271-001-45905715–02, марка 60, объемная доля гелия не менее 99,9999%).

Удельная поверхность алюминиймолибденового и алюминийвольфрамового нанокатализаторов, полученных обработкой разными выщелачивающими агентами синтезированных при 80g интерметаллидных сплавов приведена в табл. 1.

Исследование каталитической активности полученных образцов нанокатализаторов в процессе обессеривания дизельной фракции осуществляли на микрокаталитической проточной установке, схема которой представлена на рис. 2. Цилиндрический проточный реактор 1 (внутренний диаметр 15 мм) представляет со-

Таблица 1

Номер образца	Раствор для обработки интерметаллида	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
<i>Алюминиймолибденовые катализаторы</i>		
1	10%-ная HF	3,5
2	5%-ная HNO <sub>3</sub>	1,7
3	10%-ная HNO <sub>3</sub>	2,1
4	5%-ная HCl	2,2
5	10%-ная HCl	2,8
6	10%-ный раствор NaOH	5,1
7	20%-ный раствор NaOH	6,9
8	10%-ный раствор KOH	4,5
9	20%-ный раствор KOH	5,3
10	10%-ный раствор NH <sub>3</sub>	1,2
11	10%-ный раствор Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (жидкое стекло)	Не взаимодействует
12	20%-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,3
<i>Алюминийвольфрамовые катализаторы</i>		
13	10%-ная HF	3,8
14	5%-ная HNO <sub>3</sub>	2,2
15	10%-ная HNO <sub>3</sub>	2,6
16	5%-ная HCl	2,9
17	10%-ная HCl	3,5
18	10%-ный раствор NaOH	5,6
19	20%-ный раствор NaOH	7,1*
20	10%-ный раствор KOH	5,2
21	20%-ный раствор KOH	6,1
22	10%-ный раствор NH <sub>3</sub>	1,5
23	10%-ный раствор Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (жидкое стекло)	Не взаимодействует
24	20%-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,7

Примечание. Состав алюминиймолибденового катализатора, полученного выщелачиванием 20%-ным раствором NaOH: алюминий — 67%, никель — 6%, молибден — 27%; состав алюминийвольфрамового катализатора, полученного выщелачиванием 20%-ным раствором NaOH: алюминий — 65%, никель — 8%, вольфрам — 27%.

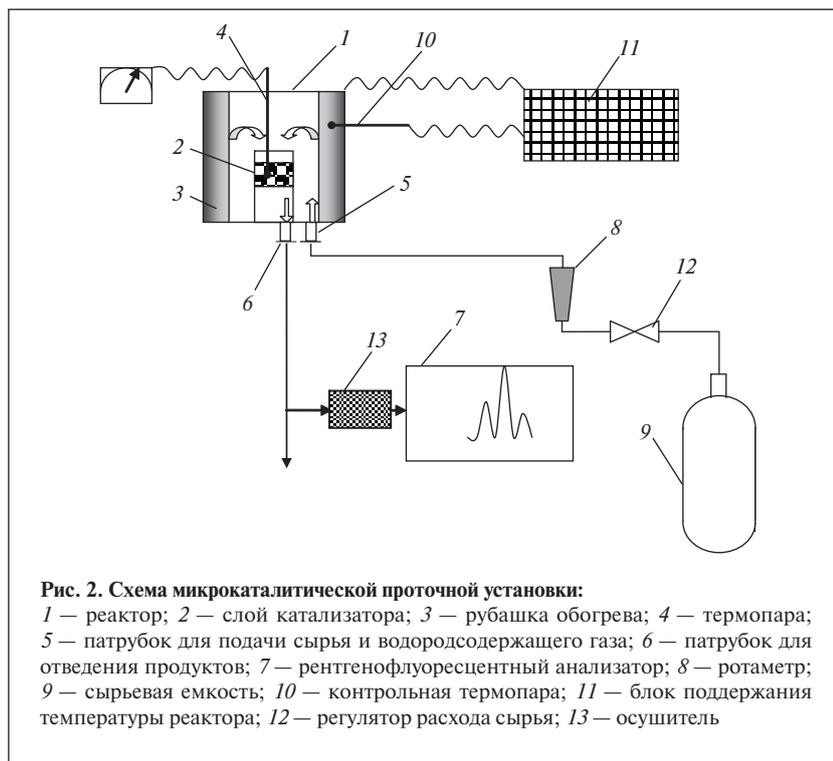


Таблица 2

Номер образца (см. табл. 1)	Остаточное содержание серы (млн <sup>-1</sup> ) в дизельной фракции после 6 ч работы катализатора при температуре, °С		
	250	350	400
<i>Алюмоникельмолибденовые катализаторы</i>			
1	7420	61	543
2	7430	72	582
3	7350	63	557
4	7490	73	611
5	7380	68	602
6	7320	54	387
7	7200	33	288
8	7340	55	416
9	7250	38	315
10	7730	76	677
11	8500	2350	4350
12	7680	82	712
<i>Алюмоникельвольфрамовые катализаторы</i>			
13	7380	57	525
14	7390	66	562
15	7310	59	543
16	7430	67	601
17	7340	61	578
18	7270	51	364
19	7120	27	267
20	7300	51	402
21	7210	37	304
22	7730	76	677
23	8450	2130	4240
24	7610	79	698

бой две вставленные друг в друга кварцевые трубки. Слой катализатора 2 размещен на подложке из волокнистого материала. Для контроля температуры в реакторе предусмотрена термопара 4. Сырье — дизельная фракция 180–360 °С с содержанием серы 9900 млн<sup>-1</sup>. Параметры проведения эксперимента: давление 3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, температура 250; 350 и 400 °С, отношение Н<sub>2</sub> : сырье 300 нсм<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, загрузка катализатора 50 см<sup>3</sup>. Пробы гидрогенизата отбирали через 2 ч после начала опыта и в последние 4 ч опыта. Содержание серы в продуктах определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе. Продукты реакции перед анализатором пропускали через осушитель для удаления образовавшейся в ходе реакции воды.

Время проведения эксперимента составляло 6 ч, что по данным регламента на данный тип микрокаталитической установки соответствует 5000–8000 ч работы реактора промышленной установки гидроочистки. Длительность непрерывной работы катализатора до существенной, ~50%, потери активности должна составлять 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> ч. Результаты исследования эффективности полученных катализаторов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что наиболее каталитическими активными являются катализаторы, полученные выщелачиванием интерметаллидов 20%-ными растворами щелочей. Эти данные согласуются со значениям удельной поверхности полученных образцов. В результате гидрообессеривания содержание серы в дизельной фракции может быть снижено с 9900 до 33,37 млн<sup>-1</sup>, т. е. до требований Евро 4.

Проведенные исследования по оптимизации состава выщелачивающих сред для обработки предкаталитических сплавов, по-

лученных из механических смесей оксидов методом СВС, выявили широкие возможности этого метода для производства новых типов нанокатализаторов.

*Исследование проводится в рамках Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» и «Исследования*

*и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».*

*This work is dedicated to proper selection and optimization of composition of leaching agents and conditions of the process of excess aluminum removal from intermetallic alloys for producing highly efficient diesel oil hydrodesulfurization nanocatalysts. The intermetallic alloys were synthesized by self-propagating high-temperature synthesis.*

**Key words:** *hydrofining, self-propagating high-temperature synthesis, intermetallic alloys, nanostructure of catalyst, specific surface.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И. М., Винокуров Б. В., Кильянов М. Ю. и др. — Нефть, газ и бизнес. — 2011. — № 10. — С. 45–49.
2. Барзыкин В. В. Тепловой взрыв в технологии неорганических материалов. — Черногловка: Территория, 2001. — 432 с.

**Вниманию специалистов!**

### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

**М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.**

**В. Е. Емельянов**

### ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

Сянлинь Чэн, Гонин Ли, Яоли Пэн, Шулэй Сун, Синьсинь Ши,  
Цзяньцзунь Ву, Цзинсуань Се, Мин Чжоу, Гуанчжоу Ху

Key Laboratory of Coal Processing & Efficient Utilization, Ministry of Education,  
China University of Mining and Technology (Xuzhou, Jiangsu),  
High Tech Research Institution of China University of Mining and Technology & the City  
of Lianyungang Xuwei New Area (Xuzhou, Jiangsu, China)

## **Получение игольчатого кокса из остатка ожигения угля**

*Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы фракции растворимых в толуоле и растворимых в пиридине, полученные экстракцией остатка ожигения угля. Выявлено, что растворимые в толуоле, содержащие главным образом полициклические ароматические углеводороды с 2–4 кольцами, являются хорошим сырьем для производства игольчатого кокса. Растворимые в пиридине не могут применяться для этих целей, поскольку содержат больше ароматических углеводородов с числом колец 5 и более. Состав исследованных образцов предопределяет их различное поведение при коксовании.*

**Ключевые слова:** остаток ожигения угля, игольчатый кокс, экстракция, мезофазный пек, коксование.

**П**родукты ожигения угля можно разделить с помощью растворителей на несколько фракций пека, которые могут использоваться для выработки игольчатого кокса, углеродных волокон, связующего в производстве электродов и в качестве пропиточного пека [1–5]. Игольчатый кокс, имеющий низкий коэффициент термического расширения и изотропную структуру, широко применяется в производстве электродов для выплавки руды. Игольчатый кокс получают из нефтяных остатков и продуктов переработки угля [6–8], чаще используются продукты нефтяного происхождения. В связи с повышением цен на нефть, продукты переработки угля считаются альтернативным привлекательным сырьем для получения кокса, поскольку содержат большое количество ароматических углеводородов с числом колец 2–4. В прошедшие десятилетия исследования в области производства игольчатого кокса были направлены на поиск и промышленное применение дешевого сырья [9–12].

Процесс ожигения угля привлекает все большее внимание в связи с возрастающими ценами

на нефть. В процессе прямого ожигения измельченный уголь непосредственно превращается в жидкие продукты под действием водорода, высоких температуры и давления. В настоящее время пек, получаемый при ожигении угля, считается отходом [13, 14], поскольку процессы его облагораживания еще не разработаны. Экологически безопасная и эффективная утилизация остатка ожигения угля представляет собой большую проблему. Остаток имеет большое содержание ароматических углеводородов с 2–4 кольцами в молекуле. Получение игольчатого кокса из некоторых компонентов остатка прямого ожигения угля является экологически безопасным и эффективным способом переработки этого отхода.

Метод хромато-масс-спектрометрии применим для исследования веществ с температурой кипения ниже 350°C [15]. Ароматические углеводороды с 2–4 кольцами в молекуле, которые могут использоваться для выработки игольчатого кокса, имеют температуру кипения ниже 350°C. Таким образом, хромато-масс-спектрометрия является перспективным методом анализа

сырья для получения игольчатого кокса.

В настоящей работе остаток прямого ожигения угля экстрагировали пиридином и толуолом. Для получения игольчатого кокса использовали фракции, растворимые в пиридине (РП) и толуоле (РТ).

*Экстракция.* Остаток ожигения угля был получен с завода компании «Шенхуа». В круглодонную колбу помещали образец остатка массой 100 г и около 400 мл пиридина. Смесь перемешивали в течение 1 ч при скорости вращения 400 мин<sup>-1</sup>. Затем смесь разделяли с помощью центрифуги DT5-1 (Beijing Era Veili Centrifuge Co. LTD, Китай) в течение 30 мин при скорости вращения 1400 мин<sup>-1</sup>. Экстрактный раствор пропускали через фильтр М-50 (Shanghai Xinbu Technology Co. LTD, Китай) под вакуумом. Пиридин отделяли от раствора, полученный экстракт сушили при 120°C и давлении 0,01 МПа в течение суток. Фракцию растворимых в толуоле получали аналогичным образом, но вместо пиридина использовали толуол. Реализованный в настоящей работе процесс экстракции отличается от описанных в работах

Таблица 1

Показатели	Исходный пек	РТ	РП
<b>Содержание, % мас.</b>			
РТ	46,21	100	84,52
РП	61,69	100	100
<b>Элементный состав, % мас.</b>			
С	75,45	91,78	91,21
Н	4,65	5,01	4,95
S	2,95	0,31	0,43
N	1,04	0,71	0,91
Зольность, %	17,55	~0	~0

[1–5] тем, что нерастворимые компоненты отделяли от экстрактивного раствора с помощью центрифуги.

Элементный состав пека и экстрактов определяли с помощью анализатора элементного состава Elementar (Германия). Хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе Agilent 6890/5973. Температуру в колонке повышали со скоростью 5 град./мин от 100 до 350°C и выдерживали при 350°C до завершения регистрации всех пиков. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Chemstation. Соединения идентифицировали, сравнивая их спектры со спектрами в базе данных Nist 05.

Характеристики исходного пека и экстрактов приведены в табл. 1. Видно, что исходный пек имеет очень высокую зольность. Тем не менее, зольность экстрактов практически равна 0. Экстракты также отличаются низким содержанием серы и азота, поэтому экстракцию можно считать эффективным методом очистки пека.

**Коксование.** Образцы РП и РТ массой около 40 г взвешивали в трубке из алюминиевой фольги (диаметр трубки 20 мм, высота 150 мм) и нагревали со скоростью 250 град./мин в автоклаве из нержавеющей стали, описанном в работе [12]. Автоклав находился в песчаной бане. Температура коксования составляла 490°C, начальное давление азота 0,8 МПа. В процессе коксования давление

поддерживали на этом уровне посредством сброса давления через редукционный клапан. Соответственно, выход газа в процессе коксования был равен количеству газа, сброшенного через редукционный клапан. Весь кокс оставался на алюминиевой фольге. Полученный кокс охлаждали холодной водой и прокаливали при 1000°C.

**Исследование коксов.** Куски коксов разрезали вдоль вертикальной оси автоклава. Коксы полировали и анализировали с помощью поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E600 Pol (Китай). Индексы анизотропии — среднюю длину векторов, параллельных оси термического

расширения ( $f_{av}$ ), и среднюю длину анизотропных единичных векторов ( $l_{av}$ ) определяли по методу, описанному в работе [16]. Коэффициент термического расширения определяли с помощью прибора DIL402 PC NETZSCH (Германия) согласно методике, описанной в работе [17].

На рис. 1, а и б представлены хромато-масс-спектрограммы РТ и РП, а в табл. 2 приведено распределение ароматических углеводородов по числу колец в молекуле. Очевидно, РТ и РП принципиально различаются распределением ароматических углеводородов. Высокое содержание в РП ароматических углеводородов с 5, 6 и более кольцами свидетельствует о

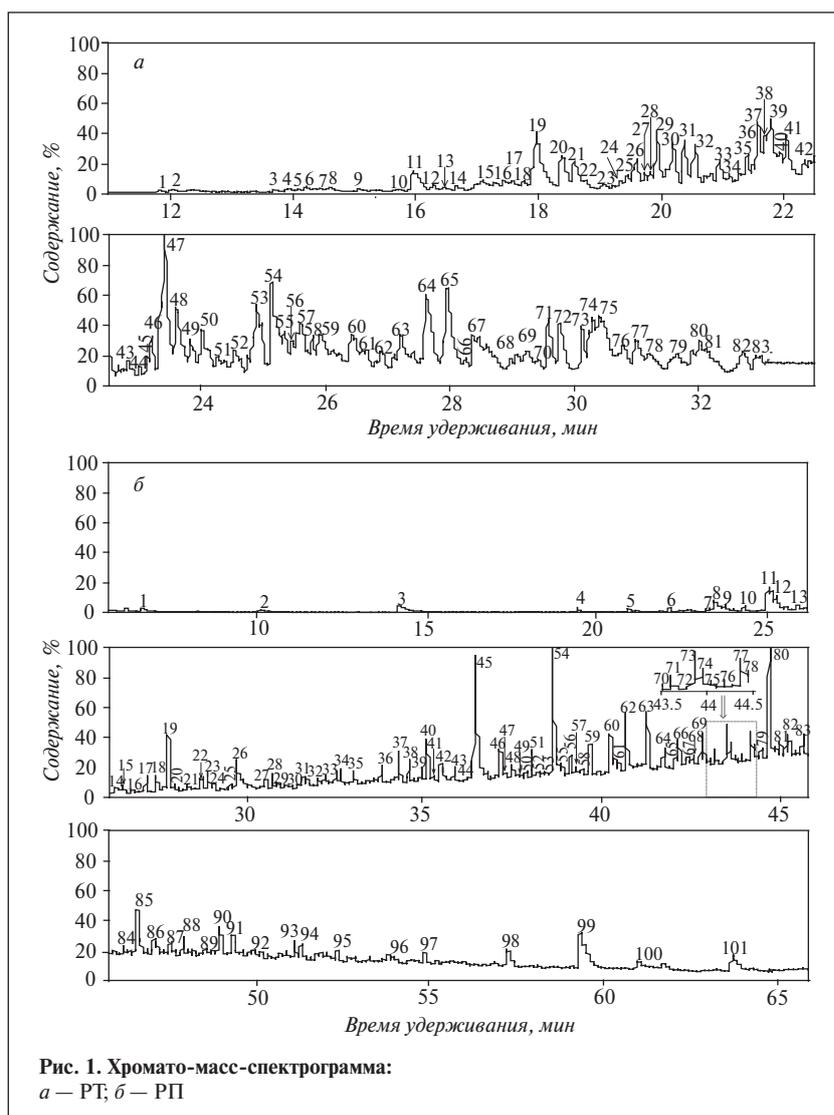


Рис. 1. Хромато-масс-спектрограмма: а — РТ; б — РП

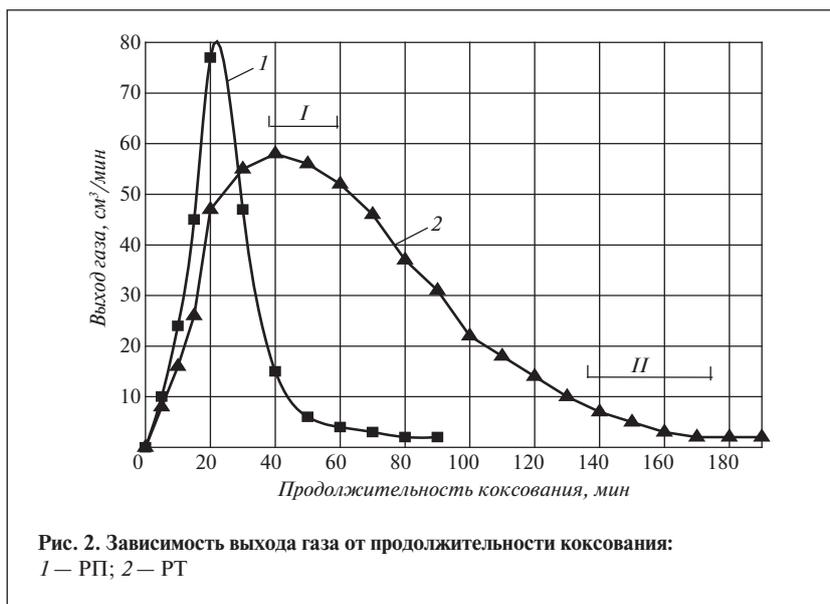
Таблица 2

Углеводороды	Содержание, %, в	
	РТ	РП
Парафины	0,23	0,18
Ароматические с числом колец		
1	0,70	0,71
2–4	97,85	84,52
5	1,42	9,15
6 и более	–	5,72
$n_a^*$	13,21	9,86

\* Углеводороды, молекулы которых содержат нафтеновые кольца.

высокой растворяющей способности пиридина по отношению к этим углеводородам. РТ содержит 97,85% ароматических углеводородов с числом колец 2–4, а РП — 84,52%. И РТ, и РП отличаются относительно высоким содержанием нафтеновых колец.

На рис. 2 приведена зависимость количества сбрасываемого в процессе коксования газа от продолжительности коксования. На этом рисунке I и II — соответственно области образования кокса из РП и РТ. При коксовании РП выход газа быстро возрастает и достигает максимума на 22-й минуте. Затем выход газа резко снижается до 0 см<sup>3</sup>/мин на 90-й минуте. При коксовании же РТ выход газа постепенно снижается в течение длительного времени, что свидетельствует о меньшей скорости коксования. Область образования кокса из РТ почти в 2 раза шире, чем из РП, что также объясняется меньшей скоростью коксования в первом случае.



Микрофотографии исследуемых коксов представлены на рис. 3. Кокс, полученный из РП, имеет нерегулярную структуру с неупорядоченной ориентацией. Выделение большого количества газа во временной области образования кокса нарушает анизотропную структуру частиц мезофазы. Это также подтверждается большим количеством пор в коксе. Продукт коксования РТ имеет более вытянутую структуру. Благодаря меньшей скорости образования кокса степень анизотропии частиц кокса, т. е. их вытянутость вдоль оси, показанной на рис. 3, повышается.

Коэффициенты объемного расширения и индексы анизотропии коксов приведены в

табл. 3. Значения  $f_{av}$  и  $l_{aw}$ , характеризующие вытянутость частиц кокса вдоль одной оси, больше для кокса, полученного из РТ. Коэффициент объемного расширения продукта коксования РТ меньше, чем кокса, полученного из РП. Таким образом, качество кокса, полученного из РТ, выше.

Процесс формирования игольчатого кокса зависит от двух факторов, первый из них — постепенное увеличение вязкости реакционной массы, что способствует формированию анизотропной структуры кокса. Другим фактором является постепенное выделение значительного количества газа, что ускоряет расположение частиц мезофазы вдоль одной оси. Таким образом, молекулярная масса и структурно-

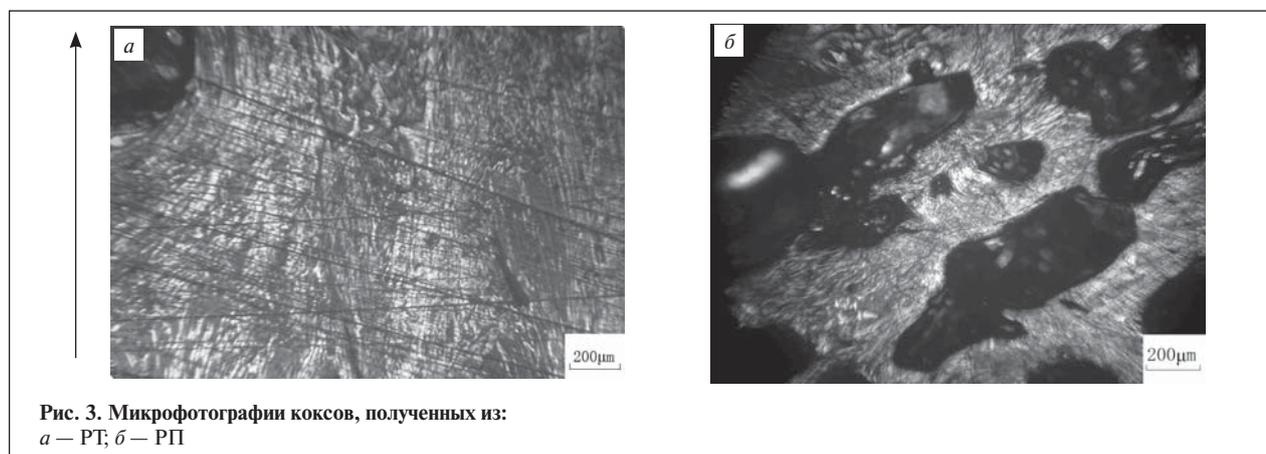


Таблица 3

Продукт коксования	Индексы анизотропии, мкм		Коэффициент объемного расширения $\times 10^{-6}$ , град. <sup>-1</sup>
	$f_{av}$	$l_{av}$	
РТ	27,8	27,4	0,1
РП	20,1	27,2	0,7

групповой состав сырья коксования являются важнейшими параметрами, определяющими протекание процесса формирования мезофазы и анизотропию кокса.

В процессе коксования имеют место радикальные реакции крекинга, включающие стадии инициирования, развития цепи, рекомбинации радикалов и обрыва цепи. Радикалы стабилизируются в результате присоединения водорода или рекомбинации (обрыв цепи). Нафтеновые кольца, содержащиеся в молекулах сырья, подвергаются дегидрированию с переносом водорода к радикалам. Реакционная способность сырья определяется преобладанием инициирования или обрыва цепи. Реакция переноса водорода является основной причиной обрыва цепи без увеличения молекулярной массы реагирующих веществ. Пока протекают реакции переноса водорода, процесс коксования не начинается, а сырье имеет низкую вязкость, что обеспечивает медленное и стабильное слияние частиц мезофазы. Таким образом,

скорость коксования сдерживается при наличии в молекулах сырья нафтеновых колец.

Компоненты сырья, характеризующегося широким молекулярно-массовым распределением, подвергаются коксованию с разной скоростью. Более тяжелые компоненты уже начинают формировать кокс, в то время как легкие компоненты крекируются с выделением газа, который нарушает анизотропную структуру кокса. Это можно видеть на примере кокса, полученного из РП. Большое количество пор разного размера указывает на неодинаковую скорость образования кокса из разных компонентов сырья.

Кокс, полученный из РТ, отличается регулярной структурой с небольшим количеством дефектов. Это можно объяснить тем, что РТ на 97,85% состоит из ароматических углеводородов с числом колец 2–4, тогда как содержание этих углеводородов в РП составляет лишь 84,52%. Относительно высокое содержание ароматических углеводородов

с числом колец 5 и более приводит к тому, что разные компоненты сырья формируют кокс в различные моменты времени. Можно резюмировать, что для производства игольчатого кокса рекомендуется использовать РТ, а РП — нежелательно.

Полученные результаты согласуются с выводами, сделанными в работах [7–9], согласно которым пек, содержащий ароматические углеводороды с числом колец 2–4, является наиболее благоприятным сырьем для производства игольчатого кокса. Медленное повышение вязкости реакционной массы благоприятствует слиянию частиц мезофазы. Большая продолжительность выделения газа обеспечивает параллельное расположение плоскостей ароматических колец друг над другом вдоль оси реактора; затем следует стадия формирования кокса. Именно поэтому кокс, полученный из РТ, отличается изотропной структурой и меньшим коэффициентом термического расширения, чем продукт коксования РП.

*Авторы выражают благодарность за финансовую помощь Фондам поддержки фундаментальных научных исследований в ведущих университетах.*

*Toluene-soluble (TS) and pyridine-soluble (PS) pitch fractions were obtained from coal liquefaction residue pitch by solvent extraction. The TS and PS were analyzed by a gas chromatographic mass spectrometer (GC/MS) and their carbonization behaviors were compared. The results show that the TS, which consists essentially of 2-4 ring aromatic hydrocarbons, is a suitable material for manufacture of needle coke, but the PS is not a promising material for making needle coke as it contains more than four aromatic rings. The difference in molecular distribution in these pitches is responsible for their different carbonization behaviors.*

**Key words:** coal liquefaction residue pitch, needle coke, solvent extraction, mesophase pitch, carbonization.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Garcia R., Arenillas A., Rubiera F. et al. — Fuel Processing Technology. — 2004. — V. 86. — P. 205–222.
- Li J. L., Stansberry P. G., Zondlo J. W. et al. — Ibid. — 2002. — V. 79. — P. 205–222.
- Makgato M. H., Moitsheki L. J., Shoko L. — Ibid. — 2009. — V. 90. — P. 591–598.
- Smook D. — Ibid. — 2007. — V. 88. — P. 795–798.
- Shui H. F., Wang Z. C., Wang G. Q. — Fuel. — 2006. — V. 85. — P. 1798–1802.
- Rodriguez-Reinoso F., Santana P., Romero Palazon E. et al. — Carbon. — 1998. — V. 36. — P. 105–116.
- Zhang H. P. — Tansu Jishu. — 2004. — V. 23. — P. 28–33.
- Mochida I., Fujimoto K., Oyama T. Chemistry and Physics of Carbon. — New York: Dekker, 1994. — P. 145–150.
- Cheng X. L., Zha Q. F., Li X. J. et al. — Fuel Processing Technology. — 2008. — V. 89. — P. 1436–1441.
- Cheng X. L., Zha Q. F., Zhong J. J. et al. — Journal of Fuel Chemistry and Technology. — 2009. — V. 37. — P. 166–169.
- Mochida I., Korai Y., Ku C. H. et al. — Carbon. — 2000. — V. 38. — P. 305–328.
- Cheng X. L., Zha Q. F., Zhong J. T. et al. — Fuel. — 2009. — V. 88. — P. 2188–2192.
- Wang G. L., Xu R., Zhang D. X. et al. — Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2009. — V. 25. — P. 747–751.
- Poot M., Everson R. C. — Fuel. — 1999. — V. 78. — P. 1017–1025.
- Hang Ho S. S., Chow J. C., Watson J. G. et al. — Atmospheric Environment. — 2011. — V. 45. — P. 1491–1496.
- Mochida I., Korai Y. — Carbon. — 1987. — V. 25. — P. 273–278.
- Lefrank P. A., Hoff S. L., Stefanelli J. J. — Ibid. — 1989. — V. 27. — P. 945–949.

Б. М. Сайфидинов, В. Р. Нигматуллин, А. Х. Шарипов, И. Р. Нигматуллин  
 Узбекско-российское СП «Джаркурганнефтепереработка»,  
 ООО «Химмотолог» (г. Уфа)

## Очистка легких фракций южно-узбекских нефтей от соединений серы

*Описан новый метод очистки легких фракций южно-узбекских нефтей от соединений серы. Показано, что при окислении соединений серы изменяется не только их растворимость, но и существенно повышается температура кипения. Разница между температурами кипения окисленных соединений серы и соответствующих углеводородов достигает нескольких десятков градусов. Это позволяет выделять окисленные соединения серы ректификацией. Применение ректификации существенно упрощает схему процесса очистки по сравнению с экстракционным методом и значительно снижает энергозатраты.*

**Ключевые слова:** очистка, окисление, ректификация, сульфоны.

**Х**арактерной особенностью южно-узбекских (джаркурганских) нефтей является высокое содержание серы и небольшое содержание легких фракций [1]. Выделение сераорганических соединений из легких фракций представляет собой сложную задачу, что обусловлено близкой полярностью этих соединений и углеводородов.

Полярность сераорганических соединений и продуктов их селективного окисления — сульфоксидов и сульфонов — сильно различается, поэтому продукты окисления, как более полярные соединения, извлекаются экстракцией избирательными растворителями [2]. В то же время известно, что при окислении соединений серы изменяется не только их растворимость, но и существенно повышается температура кипения. Разница между температурами кипения окисленных соединений серы и соответствующих углеводородов достигает нескольких десятков градусов. Это позволяет выделять окисленные соединения серы методом ректификации. Данные о температурах кипения индивидуальных сульфоксидов и сульфидов и соответствующим

углеводородов приведены в табл. 1.

Видно, что разница между температурами кипения окисленных и соответствующих им неокисленных соединений серы и углеводородов позволяет разделять их методом ректификации. Применение ректификации существенно упрощает схему процесса очистки по сравнению с экстракционным методом и значительно снижает энергозатраты.

Однако при фракционировании продуктов окисления

(оксида) широких нефтяных фракций вместе с наиболее высококипящими углеводородами в дистиллят попадают легкие окисленные соединения серы, что приводит к увеличению содержания в нем серы. Поэтому при отделении сульфонов из оксида методом ректификации необходимо использовать узкие фракции, что может быть проиллюстрировано следующим примером. Известно, что температура кипения окисленных соединений серы, в частности

Таблица 1

Название	Формула	Температура кипения, °С, при 101,3 кПа
Диметилсульфид	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	37,34
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	189
Диметилсульфон	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	235–238
<i>n</i> -Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	36,07
Метилбутилсульфид	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9$	112
Метилбутилсульфоксид	$\text{CH}_3-\text{SO}-\text{C}_4\text{H}_9$	252
<i>n</i> -Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	125,7
Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	110,6
Тиофен		121
Тиофенсульфоксид		205 (106–107)
Тиофенсульфон		287 (150)

Примечание. В скобках указана температура кипения при 2 кПа.

сульфонов, значительно выше, чем исходных соединений серы. Так, тиофен кипит при 121,1°C, а соответствующий ему сульфон — при 287°C. Очевидно, бинарная смесь этих соединений легко разделяется ректификацией, что нельзя сказать о нефтяных фракциях. Если тиофен содержится во фракции 110–220°C, то после ее окисления неокисленные компоненты легко могут быть отделены от сульфона ректификацией, что для фракции 110–300°C уже в принципе невозможно.

Для достаточно четкого отделения сульфонов интервал выкипания  $\Delta t$  фракций должен отвечать формуле [3]:

$$\Delta t = (t_{н.к} - t_{к.к})K,$$

где  $t_{н.к}$ ,  $t_{к.к}$  — температуры соответственно начала и конца кипения фракций, °C;  $K = 0,2-1,4$ .

Оптимальное значение эмпирического коэффициента  $K$  необходимо определять в зависимости от свойств сырьевой смеси, требуемой четкости разделения, возможности и целесообразности обеспечения конкретных числа тарелок в колонне и флегмового числа.

Широкие дизельные фракции перед окислением должны быть разделены ректификацией на две узкие фракции.

Можно предложить следующую принципиальную схему обессеривания бензиновой и дизельной фракций сернистой нефти с одновременным получением концентрата сульфонов. Из нефти ректификацией выделяют бензиновую и две дизельные фракции. Каждую фракцию отдельно окисляют пероксидом водорода, нейтрализуют и оксидаты разделяют ректификацией на дистиллят — обессеренную углеводородную фракцию и остаток — концентрат сульфонов. Дизельные фракции затем можно компаундировать в соответствии с требованиями стандартов.

В экспериментальной части работы в качестве сырья использовали товарную нефть Джаркургана, представляющую собой смесь нефтей южно-узбекских месторождений (Хаудаг, Какайте, Маризади, Лялтикар). Физико-химические характеристики товарной нефти: плотность при 20°C — 935 кг/м<sup>3</sup>; вязкость при 20°C — 345,3 мм<sup>2</sup>/с; содержание, % мас.: общей серы — 3,2, парафина — 2,96, асфальтенов — 1,9, бензиновой фракции — 6, дизельной фракции — 25.

Из образца нефти на периодической лабораторной установке четкой ректификации выделяли фракции: бензиновую н.к.—210°C и две дизельные 210–280°C и 280–320°C. Флегмовое число составляло 3–4, число теоретических тарелок — 18–20. Материальный баланс разгонки и характеристики полученных фракций приведены в табл. 2, а данные разгонки этих фракций согласно ГОСТ 217782 — в табл. 3.

Таблица 2

Фракция, °C	Выход, % мас.	Содержание серы, % мас.		Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$
		общей	сульфидной		
Сырье	100,0	3,26	—	—	—
н.к.—210	5,67	0,88	0,82	814	1,4529
210–280	14,35	2,0	0,92	861	1,4792
280–320	9,76	1,82	0,85	876	1,4894
Остаток >320	66,83	—	—	—	—
Потери	3,4	—	—	—	—

Таблица 3

Выкипает, % об.	Фракционный состав (°C) фракции		
	н.к.—210°C	200–280°C	280–320°C
н.к.	143	242	287
10	173	246,5	302
20	178	249	304
30	182	251	305,5
40	186	253	306,5
50	188,5	255	308
60	191	257	309,5
70	194	262	312
80	198	269	315
90	202	271	320
95	205	276	325
98	207	280	326 (97%)

Полученные фракции окисляли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Для термостатирования колбу помещали в водяную баню. Сырье с катализатором загружали в колбу, смесь начинали нагревать. При достижении требуемой температуры в колбу в один прием вводили пероксид водорода. Момент введения окислителя фиксировали как начало реакции. В качестве окислителя использовали 27,5%-ный раствор пероксида водорода (ГОСТ 172–95), в качестве катализатора — 96%-ную серную кислоту. Окисление осуществляли при температуре 100°C. Количество вводимого пероксида водорода составляло 2 г-моль на 1 г-атом серы сырья, количество катализатора — 2% мас. на сырье. Продолжительность окисления — 60 мин. По окончании опыта углеводородный слой отделяли от водной фазы в делительной воронке. Определяли содержание общей серы в углеводородном

слое с помощью рентгеновского флуоресцентного анализатора Lab-X 3500 согласно ASTM 4292–02.

Оксидат фракции н.к.–210°C содержал 0,5% мас. общей серы. Содержание серы в оксидате уменьшилось по сравнению с содержанием серы в исходной фракции, вероятно, в результате растворения части сульфонов в реакционной воде.

После разгонки оксидата на лабораторной установке четкой ректификации (остаточное давление — 13,3 кПа, флегмовое число — 2–3, число теоретических тарелок — 20) получили 88% бензиновой фракции (содержание общей серы — 0,06% мас.) и 9,5% остатка (содержание общей серы — 2,66% мас.). Температура конца кипения обессеренной бензиновой фракции по ГОСТ 2177–82 составила около 200°C.

После окисления фракции 200–280°C реакционная смесь разделялась на три фазы: верхнюю — легкий оксидат, среднюю — реакционную воду и нижнюю — «тяжелые» сульфоны. Легкий оксидат содержал 1,5% мас. общей серы. После его разгонки на лабораторной установке четкой ректификации (остаточное давление — 0,95–1,15 кПа, флегмовое число — 2–3, число теоретических тарелок — 20, ) получали 89% дистиллята (содержание общей серы — 0,47% мас.) и 10,2% остатка — концентрата сульфонов (содержание общей серы — 9,3%).

Фракцию 280–320°C окисляли в две стадии. На первой стадии окислялись сульфиды, на второй — производные тиофена и бензотиофена. После первой стадии окисления оксидат, содержащий 1,72% мас. общей серы, разгоняли на лабораторной установке чет-

кой ректификации (остаточное давление — 0,95 кПа, флегмовое число — 2–3, 20 теоретических тарелок) с получением 82,21% мас. дистиллята (содержание общей серы — 1,26% мас.) и 15,9% мас. остатка (содержание общей серы — 7,36% мас.). Дистиллят с таким содержанием серы не отвечает требованиям к дизельному топливу.

Дистиллят окисляли повторно. При этом реакционная масса представляла собой трехфазную систему. Выделение нижней фазы — «тяжелых» сульфонов — свидетельствует об окислении производных тиофена и бензотиофена. Содержание общей серы в верхней фазе — легком оксидате — составило 0,84% мас. При его разгонке выход дистиллята (содержание общей серы — 0,12% мас.) составил 75% на исходную фракцию 280–320°C, остатка (содержание общей серы — 6,2% мас.) — 6,5%.

*A new method of ridding light fractions of South Uzbek oils of sulfur compounds is described. It is shown that upon oxidation of the sulfur compounds not only their solubility changes, but also their boiling point rises markedly. The boiling points of the oxidized sulfur compounds and the respective hydrocarbons differ by several scores of degrees. This allows separation of oxidized sulfur compounds by fractional distillation. Fractional distillation makes the purification process much simpler compared to the extraction method and reduces energy consumption substantially.*

**Key words:** purification, oxidation, fractional distillation, sulfones.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нуманов Н. У., Насыров И. М. Гетероатомные компоненты нефтей таджикской депрессии. — Душанбе: Дениш, 1973. — 140 с.
2. Козин В. Г., Дияров И. Н., Козлов Л. М. и др. — В кн.: Химическая технология переработки нефти и газа. Межвузовский сборник. — 1978. — Вып. 6. — С. 26–28.
3. Анашкина Н. П., Загряцкая Л. М. — В кн.: Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. — Вып. 4. — С. 16–18.

**Вниманию специалистов!**

**В. Д. Рябов**

### ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

А. В. Сандуляк, Д. И. Свистунов,  
Д. А. Сандуляк, В. А. Ершова

Московский государственный технический университет «МАМИ»

# Дискретно-накопительный магнитоконтроль железосодержащих примесей в бензинах

*Показана важность контроля железосодержащих примесей в бензинах. Выявлены недостатки существующих методов магнитоконтроля. Описан оригинальный дискретно-накопительный метод магнитоконтроля с использованием цепочки тест-фильтров. Проведены испытания компактного магнитного анализатора при эксплуатации автомобиля ГАЗель, установлены концентрации ферропримесей в бензине и степени их выборки. Приведены гистограммы распределения количества, объема и площади поверхности извлеченных ферропримесей по размерам.*

**Ключевые слова:** ферропримеси, магнитный анализатор, степень выборки.

**З**начительный «вклад» в общее количество фактически всегда присутствующих в топливе твердых примесей вносят продукты изнашивания и коррозии оборудования, как правило, — железосодержащие примеси, относящиеся к абразивам [1, 2]. Они существенно влияют на эксплуатационные характеристики топливных систем и деталей двигателей, прежде всего, топливных насосов, карбюраторов, инжекторов, форсунок, клапанов, цилиндро-поршневых групп и др. Наряду со снижением надежности и долговечности работы деталей (вплоть до отказа и выхода из строя), из-за неполноты сгорания топлива, повышения токсичности выхлопных газов и др. ухудшается состояние окружающей среды [1–7].

О значительной доле железа (железосодержащих примесей) среди других примесей топлива можно судить по простому сопоставлению нормативов (практические данные [8] подтверждают эту информацию). Так, согласно [9] (в измененной редакции) и [10] нормируемая концентрация железа в бензине составляет до 10 мг/дм<sup>3</sup>, при этом такой норматив трактуется как «отсутствие» железа, что

не корректно. Норматив существенно ужесточен по сравнению с предыдущим (50 мг/кг или, с учетом плотности, 37–40 мг/дм<sup>3</sup> [8, 11–13]), но все же 10 мг/дм<sup>3</sup> не является обоснованно малозначимой величиной. Норматив лишь отождествляется с указанным в [9] порогом чувствительности недавно введенного стандартного фотоколориметрического метода определения железа [14]. Из-за некорректности данный норматив даже не может быть истолкован с позиций чисто качественной оценки. Например, в соответствии с визуальным методом [15, 16] определения содержания твердых примесей предписание «отсутствие» (как норматив) вполне уместно. К тому же, количественная оценка не должна допускать даже формального игнорирования факта постоянного присутствия в любом топливе железосодержащих примесей, которое доказано альтернативными (включая колориметрический) методами [12, 13, 17–20].

Нормируемое содержание серы в бензине вида III согласно [9] составляет не более 10 мг/кг или, с учетом плотности, 8 мг/дм<sup>3</sup>, вида II — 50 мг/кг или 42 мг/дм<sup>3</sup>. Нормируемое содержание

свинца составляет 2,5 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, среди взятых для сравнения трех видов примесей в бензине доля железа, точнее железосодержащих соединений, может достигать почти половины общей концентрации примесей, а на практике, как известно, и больше.

Проблемы, вызванные присутствием в бензине железосодержащих примесей, возникают при концентрациях железа гораздо меньше нормируемой [9, 10] и даже меньше концентрации, фиксируемой более тонкими методами (1–3 мг/дм<sup>3</sup>) [12, 13, 17–20]. Нормируемая концентрация железа в бензине не должна быть ориентирована исключительно на порог чувствительности какого-либо метода контроля и, тем более, быть «единой». При этом каждое нормативное значение должно исходить из реально оказываемого, обоснованного соответствующими исследованиями, результатами эксплуатации, экспертными оценками и др. негативного влияния примесей на эксплуатационные показатели работы топливных систем и двигателей тех или иных транспортных средств, а также на связанные с ними показатели состояния окру-

жающей среды. Поэтому актуальна задача совершенствования существующих и разработки новых методов определения содержания железосодержащих примесей в бензине, чувствительных к сравнительно низким концентрациям (на уровне долей мг/дм<sup>3</sup>).

В зарубежной и отечественной практике применяются разные методы магнитоконтроля [21–25] железосодержащих примесей в маслах и топливах, в том числе и востребованная феррография. Методы основаны на том, что эти примеси представлены преимущественно феррофракцией. Здесь имеется в виду фракция магнетитовых или ферромагнитных или ферримагнитных.

Однако эти методы, предусматривающие, кроме выделения феррочастиц, получение на основе микроскопии информации о размерах и форме продуктов изнашивания для диагностики состояния машин, механизмов, их узлов и деталей, характеризуются общим существенным недостатком. Практически всегда открытым остается вопрос — о какой части всех ферропримесей, присутствующих в анализируемой пробе, идет речь. На основании обзора методов магнитоконтроля, в частности феррографии, авторы [22] констатируют низкую информативность этих методов, тем более, если магнитное воздействие, которое должно обеспечить полное осаждение феррочастиц, недостаточно. Так, по данным [25], в феррографе градиент напряженности поля, в значительной мере ответственный за захват феррочастиц, достигает  $1,6 \cdot 10^8$  А/м<sup>2</sup>, в то время как в магнитном фильтре он может быть почти на порядок больше [26, 27]. Тем не менее, даже в этом случае, к тому же усиленном многократным магнитофорезом, определяемая концентрация высокодисперсных ферропримесей в анализируемой среде и (или) масса их осадка лишь

асимптотически приближаются к своим пределам [26–32].

В наших работах [31, 32] предложен оригинальный подход к магнитоконтролю, лишенный недостатков указанных методов магнитоконтроля. В этом методе количественно оценивается величина выборки феррочастиц, остатка этих частиц в анализируемой пробе после выполнения выборки и, следовательно, общее содержание феррочастиц в анализируемой пробе. Разработанный прецизионный метод с использованием магнитного анализатора, состоящего из системы одинаковых магнитных тест-фильтров (секций), предусматривает выполнение следующих действий [31, 32].

1. После пропускания анализируемой среды (бензина) через магнитный анализатор, в каждой секции которого накапливаются присутствующие в анализируемой среде ферропримеси, определяют массы  $m$  осадка феррочастиц в каждой секции. Для этого осуществляют демонтаж секций, отмывку фильтрующей матрицы от задержанных феррочастиц, их сушки и взвешивание.

2. Получаемую графическую зависимость масс  $m$  осадка феррочастиц в каждой секции от порядкового номера  $n$  секции тестируют на функциональный вид. Как правило, по тесту в полулогарифмических координатах это экспонента [31, 32]:

$$m = A \exp(-kn), \quad (1)$$

а параметры  $A$  и  $k$  определяют из экспериментальной зависимости  $m$  от  $n$ . Тогда, пользуясь функцией (1), можно осуществить объективную прогнозную экстраполяцию масс  $m$  до  $n \rightarrow \infty$ , т. е. до гипотетически полной выборки феррочастиц.

3. Члены дискретной зависимости (1) представляют собой количественный ряд в виде убывающей геометрической прогрес-

сии с первым членом  $A \exp(-k)$  и знаменателем  $\exp(-k)$ . Из этого следуют расчетные формулы для определения суммарной массы  $m_{1...n}$  феррочастиц, получаемой при ограниченном числе  $n$  секций, а также общей фактически извлеченной и остаточной массы  $m_{1...∞}$  феррочастиц [31, 32]:

$$m_{1...n} = A[1 - \exp(-k/n)] / (\exp k - 1); \quad (2)$$

$$m_{1...∞} = A / (\exp k - 1). \quad (3)$$

4. По формуле (3) определяют общую массу феррочастиц  $m_{1...∞}$  и их фактическую концентрацию:

$$c = m_{1...∞} / V,$$

где  $V$  — объем пробы бензина.

5. По формуле (2) определяют суммарную массу  $m_{1...n}$  феррочастиц, т. е. массу, получаемую при ограниченном числе  $n$  секций. Значение  $m_{1...n}$  для самопроверки принятой расчетной модели целесообразно сопоставить с опытным:  $m_{1...n} = m_1 + m_2 + \dots + m_n$ . Отношение  $m_{1...n} / m_{1...∞}$  представляет собой степень выборки феррочастиц.

При пропускании бензина через пятисекционный магнитный анализатор в работах [31, 32] опытным путем была получена зависимость дискретных (посекционных) масс  $m$  от порядкового номера секции  $n$ , которая действительно оказалась экспоненциальной (1) с параметрами  $A = 64$  мг и  $k = 0,74$ . Вычисленные по формулам (2) и (3) значения общей массы ферропримесей  $m_{1...∞}$  и их суммарной массы для пяти секций  $m_{1...5}$  составили соответственно 58,4 и 57 мг. Следовательно, при объеме пробы бензина 160 л истинная концентрация в бензине ферропримесей составила  $c = m_{1...∞} / V = 0,37$  мг/дм<sup>3</sup>. При этом фактическая выборка  $m_{1...5} / m_{1...∞}$  феррочастиц из исследуемого бензина достигла 97%.

Отличительная особенность рассматриваемого метода маг-

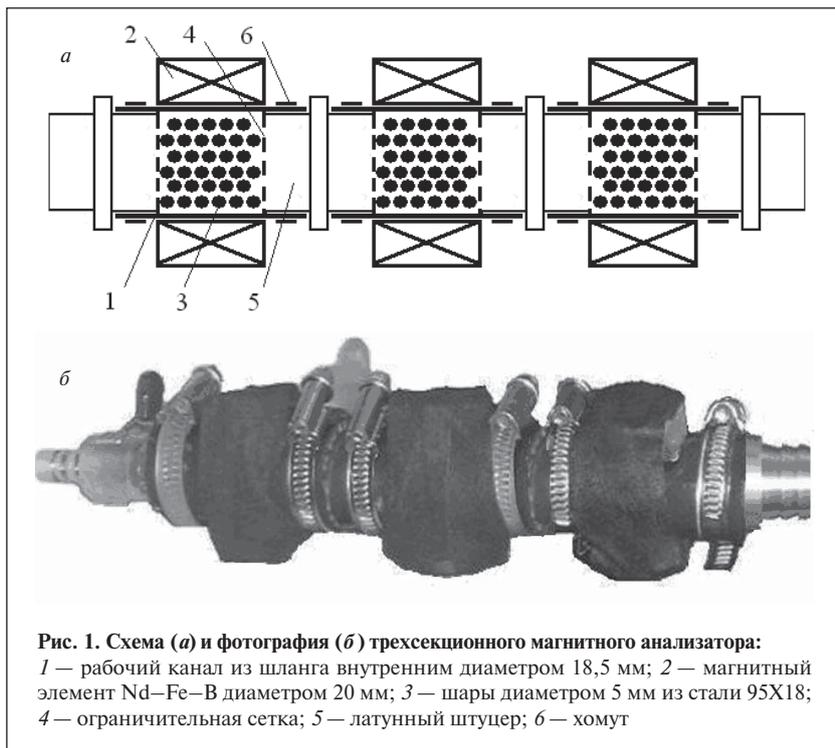


Рис. 1. Схема (а) и фотография (б) трехсекционного магнитного анализатора: 1 — рабочий канал из шланга внутренним диаметром 18,5 мм; 2 — магнитный элемент Nd-Fe-B диаметром 20 мм; 3 — шары диаметром 5 мм из стали 95X18; 4 — ограничительная сетка; 5 — латунный штуцер; 6 — хомут

нитоконтроля заключается в том, что его можно осуществлять и в процессе эксплуатации автомобиля. Это достигается при уменьшении размеров анализатора в результате ограничения размеров намагничивающей системы и количества секций. Для обеспечения компактности анализатора количество его секций можно уменьшить даже до трех, основываясь на том, что при уже известной функциональной зависимости уменьшения дискретных масс осадка феррочастиц от порядкового номера секции, получаемые первые три значения масс феррочастиц будут объек-

тивно отражать дальнейший ход этой зависимости.

Такой «короткий» магнитный анализатор, состоящий из трех секций-фильтров (рис. 1), был установлен для испытаний на автомобиле ГАЗель на линии очищенного бензина, т. е. после топливного фильтра. Средняя индукция  $B$  магнитного поля (рис. 2), в которое помещали канал (наружный диаметр — 24 мм, рабочая длина — 24 мм) секции с расположенной в нем фильтр-матрицей составляла 0,1–0,15 Тл.

Следуя установленному выше факту зависимости масс  $m$  осадка

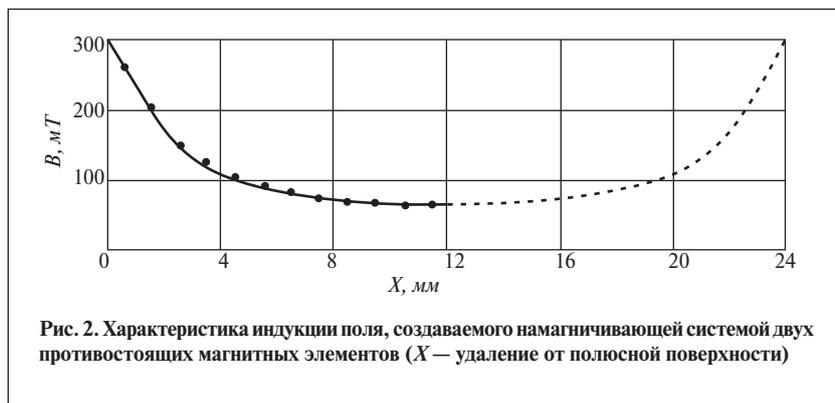


Рис. 2. Характеристика индукции поля, создаваемого намагничивающей системой двух противостоящих магнитных элементов ( $X$  — удаление от полюсной поверхности)

ферропримесей бензина от порядкового номера  $n$  секции магнитного анализатора, получаемые значения  $m$  представляли в зависимости от  $n$  в полулогарифмических координатах (рис. 3). Далее аппроксимирующей линейризацией находили индивидуальные значения параметров  $A = 46$  мг и  $k = 0,23$ , необходимые для дальнейших расчетов по формулам (2) и (3).

Общая масса ферропримесей  $m_{1...3}$  в пропущенном через магнитный анализатор бензине (160 л), рассчитанная по формуле (3), равна 177,6 мг, а концентрация  $c$  ферропримесей — 1,11 мг/дм<sup>3</sup>.

Расчет суммарной (для трех секций) массы ферропримесей  $m_{1...3}$  по формуле (2) дает значение 88,5 мг. Сравнивая это значение с экспериментально установленным, получаемым суммированием дискретных масс  $m_{1...3} = m_1 + m_2 + m_3 = 89$  мг, следует отметить их взаимную близость (различие составляет 0,6%). Это свидетельствует о приемлемости принятой расчетной модели.

Сопоставление полученных значений  $m_{1...3}$  и  $m_{1...∞}$  позволяет заключить, что степень выборки  $m_{1...3}/m_{1...∞}$  ферропримесей из пропущенного через анализатор бензина в данном случае составила 0,5 (50%). Это является, хотя и не полным, но достаточным аргументом для того, чтобы по результатам последующей микрокопии ферропримесей судить о ширине спектра и дисперсном

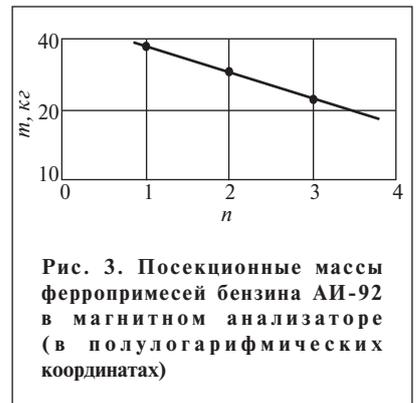


Рис. 3. Посекционные массы ферропримесей бензина АИ-92 в магнитном анализаторе (в полулогарифмических координатах)

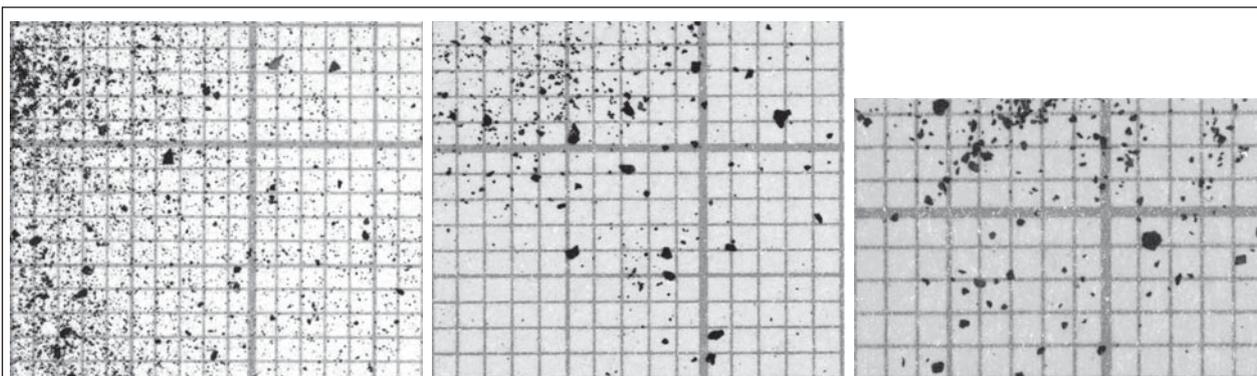


Рис. 4. Микрофотографии ферропримесей бензина, выделенных с помощью магнитного анализатора (ячейка сетки на фотографиях 1×1 мм)

составе всех ферропримесей в анализируемом бензине.

Извлеченные из бензина ферропримеси для получения информации о ширине их спектра, дисперсном составе и для оценки вклада отдельных условных фракций феррочастиц (по интервалам размеров) в общий объем феррочастиц анализировали методом микроскопии.

О содержании феррочастиц тех или иных размеров удобнее всего судить по гистограммам распределения, которые получают, разбивая весь спектр размеров наблюдаемых под микроскопом феррочастиц (рис. 4) на определенные (предпочтительно

равные) интервалы. Каждый из интервалов должен отражать количество  $N_i$  попавших в него частиц.

На рис. 5, а приведена гистограмма распределения количества  $N$  феррочастиц по размерам  $\delta$ . Видно, что именно по количеству, т. е. по факту наличия большая часть присутствующих в бензине феррочастиц — частицы размерами менее 0,2 мм (при ширине спектра выделенных феррочастиц до 0,8 мм).

Гистограмма (рис. 5, а), хотя и дает представление о «фракционном» (по интервалам размеров) составе феррочастиц, нуждается в более детальном анализе.

Необходима оценка вклада феррочастиц тех или иных размеров в общий объем этих частиц, а с точностью до усредненной плотности — в массу и концентрацию.

Гистограмма распределения объема  $V$  феррочастиц по размерам  $\delta$  (рис. 5, б) может быть получена по данным гистограммы на рис. 5, а. Для этого реальные феррочастицы среднего размера  $\delta$  (для каждого  $i$ -го интервала гистограммы —  $\delta_i$ ) в первом приближении можно считать частицами сферической формы, а затем оценить совокупные объемы феррочастиц, попавших в тот или иной интервал:

$$V_i = (\pi/6) \cdot \delta_i^3 N_i$$

Из рис. 5, б видно, что наиболее значимыми по вкладу в объем, а значит, в массу и концентрацию являются феррочастицы размерами более 0,1 мм.

Наряду с данными о распределении количества и объема феррочастиц по размерам, представляют несомненный интерес данные о распределении площади поверхности феррочастиц  $S$  по размерам  $\delta$  (рис. 5, в). Именно такие данные зачастую признаются одними из определяющих при глубоком анализе причин повышенного изнашивания деталей и узлов машин и механизмов, обусловленного наличием абразивных частиц (к которым относятся и феррочастицы [1, 2])

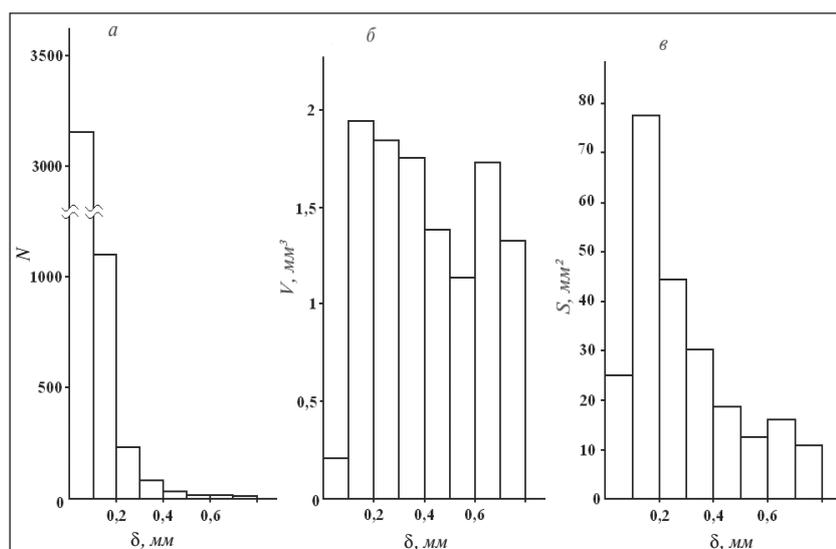


Рис. 5. Гистограммы распределения количества (а), объема (б) и площади поверхности (в) ферропримесей бензина по размерам (при их 50%-ной выборке)

в различных рабочих средах. При составлении гистограммы (рис. 5, в) феррочастицы считали телами сферической формы, для каждого интервала  $S_i = \pi \delta_i^2 N_i$ . Видно, что от 0,1 до 0,4 мм приходится более 3/4 площади поверхности всех феррочастиц.

*The possibility of controlling iron-bearing impurity content in gasolines is shown. The deficiencies of the current magnetic control methods are disclosed. The unique discrete-cumulative method of magnetic control using a chain of test-filters is described. A compact magnetic analyzer for use in GAZel car is tested and the concentration of iron impurities in gasoline and the degree of their extraction are determined. Histograms of distribution of the quantity, volume, and surface area of the extracted iron impurities by size are given.*

**Key words:** iron impurities, magnetic analyzer, degree of extraction.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульчицкий А. Р. — Двигателестроение. — 2000. — № 1. — С. 37–38.
2. Кульчицкий А. Р. — Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2000. — № 8. — С. 10–11.
3. Кузнецов А. Ф., Мироненко И. Г. — Двигателестроение. — 2002. — № 4. — С. 29–30.
4. Коваленко В. П., Макушев Ф. С., Мороз В. В. и др. — Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2000. — № 11. — С. 19–21.
5. Лебедев В. В., Мороз В. В., Коваленко В. П. — Там же. — № 6. — С. 30–32.
6. Тетерин Е. П. — Автомобильная промышленность. — 2004. — № 3. — С. 27–29.
7. Григорьев М. А., Волков В. И. — Там же. — 2003. — № 11. — С. 31–33.
8. Колчин А. В. — Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2004. — № 4. — С. 37–40.
9. ГОСТ Р 51866–2002 (ЕН 228–2004) «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия».
10. Постановление №184 Правительства РФ от 27.02.2008 «Об утверждении Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
11. ГОСТ 6370–83 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей».
12. Пат. 2339942 (РФ).
13. Пат. 2267124 (РФ).
14. ГОСТ Р 52530–2006 «Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа».
15. ГОСТ 2084–77 «Бензины автомобильные».
16. ГОСТ Р 51105–97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин».
17. Пат. 2339943 (РФ).
18. Понадий О. М., Емельянов В. Е., Александрова Е. В. и др. — ХТТМ. — 1996. — № 5. — С. 51.
19. Замилова Л. М., Соколова В. И., Биктимирова Т. Г. и др. — Там же. — 1990. — № 10. — С. 31–32.
20. Пат. 2103678 (РФ).
21. Macian V., Payri R., Tormos B. et al. — Wear. — 2006. — V. 260. — P. 562–566.
22. Пинчук Е. Л., Маркова Л. В. — Трение и износ. — 2000. — Т. 21. — № 2. — С. 197–204.
23. Roynance V. J. — Tribology International. — 2005. — V. 38. — P. 857–862.
24. Мальшев В. С., Коновалова И. Н., Берестова Г. И. и др. — Двигателестроение. — 2002. — № 1. — С. 42–43.
25. Денисов Е. А., Степанов В. А. — Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2006. — № 8. — С. 18–21.
26. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. — М.: Химия, 1988. — 133 с.
27. Сандуляк А. В. Очистка жидкостей в магнитном поле. — Львов: Высшая школа, 1984. — 167 с.
28. Сандуляк А. В., Федоткин И. М. Магнитное обезжелезивание конденсата. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 88 с.
29. Пат. 4492921 (US).
30. Сандуляк А. А., Полисмакова М. Н., Ершов Д. В. и др. — Измерительная техника. — 2010. — № 8. — С. 57–60.
31. Сандуляк А. А., Свистунов Д. И., Полисмакова М. Н. и др. — Законодательная и прикладная метрология. — 2010. — № 3. — С. 26–27, 35–39.
32. Сандуляк А. А., Полисмакова М. Н., Свистунов Д. И. и др. — Известия МГТУ «МАМИ». — 2010. — Т. 9. — № 1. — С. 148–158.

**Вниманию специалистов!**

**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.**

Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Э. Д. Батырова  
Башкирский государственный университет (г. Уфа)

## **Влияние химических реагентов и поверхностно-активных веществ на реологические свойства нефтей Родинского и Баклановского месторождений**

*Исследовано влияние поверхностно-активных веществ на структурно-реологические свойства нефтей с различным содержанием смол, асфальтенов и парафиновых углеводородов. Методом ИК-спектроскопии установлены основные функциональные группы химических реагентов.*

**Ключевые слова:** нефть, реология, поверхностно-активное вещество.

**В** последние годы для расширения сырьевой базы нефтедобывающей промышленности разрабатывают месторождения высоковязких нефтей. Повышенная вязкость таких нефтей затрудняет их извлечение и транспортировку. Для улучшения реологических свойств высоковязких нефтей используют химические реагенты [1], поверхностно-активные вещества (ПАВ) [2, 3], депрессорные присадки [4] и магнитное поле [5, 6].

Реологические свойства нефтей исследовали на ротационном вискозиметре Реотест-2 в интервале температур 20–60°C при скоростях сдвига от 3 до 1312 с<sup>-1</sup>. Исследовали нефти Родинского скважин 1200 (образец I) и 306 (образец II) и Баклановского (образец III) месторождений. Физико-химические характеристики нефтей приведены в табл. 1. Видно, что нефти отличаются высоким содержанием ароматических углеводородов, смол и асфальтенов.

Для улучшения реологических свойств нефтей использовали реагенты неонол АФ 9-12, реопон ИФ, СНПХ 4880 Д2, ЭТН-7р-14, ИПГ-12, лапрол, сонпар,

сополимер этилена с винилацетатом (26–30% винилацетата). ИК-спектры реагентов получали на спектрофотометре фирмы Shimadzu. Основные функциональные группы реагентов охарактеризованы в табл. 2.

В области 3300 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы валентных колебаний водородных связей гидроксильных и азотсодержащих групп. Поглощение в области 1250 см<sup>-1</sup> объясняется наличием валентных связей С–О–С. Полоса поглощения в области 1600 см<sup>-1</sup> относится к валентным

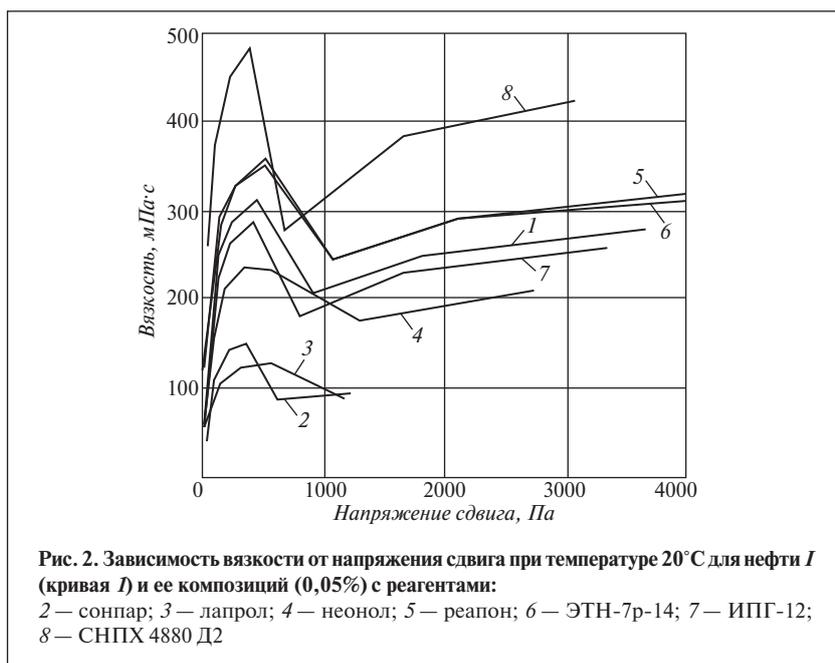
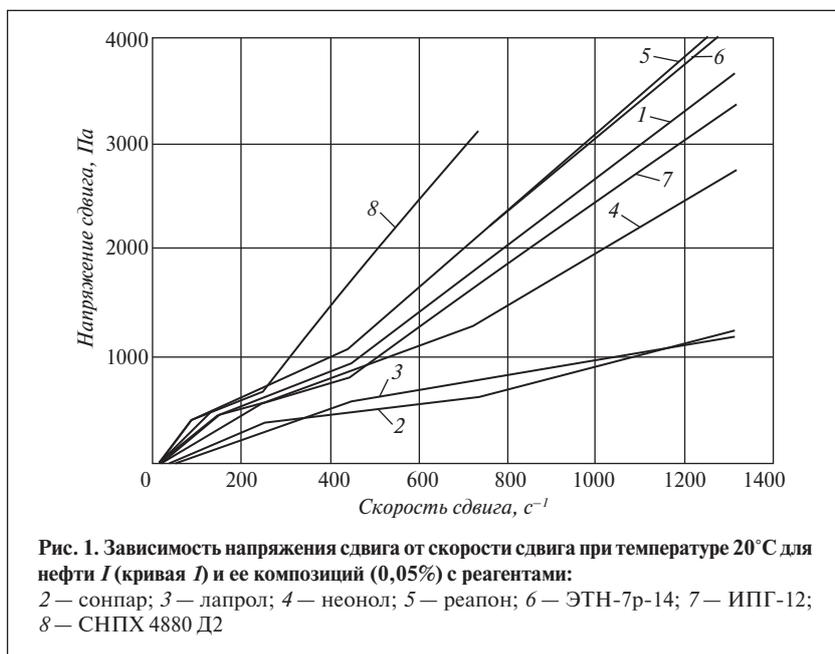
колебаниям связей С–С ароматических колец. Появление полосы поглощения при 1380 см<sup>-1</sup> связано с наличием концевых метильных групп. Полоса поглощения при 1460 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным асимметричным колебаниям групп СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>. Как видно из табл. 2, наибольшее количество концевых метильных групп содержится в лапроле, сонпаре, реопоне. В отличие от других реагентов, сонпар и СНПХ 4880 Д2 содержат больше функциональных групп гетероатомов.

*Таблица 1*

Показатели	Образец нефти		
	I	II	III
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	928,5	—	956,7
Температура застывания, °C	–4	—	0–5
Содержание, % мас.			
воды	5	0	1
твердых парафинов	4,0	4,7	3,0
Групповой состав, % мас.			
парафино-нафтеновые	28,7	27,7	18,7
ароматические, в том числе	56,0	56,4	60,1
моноциклические	15,1	9,0	8,9
бициклические	5,4	6,0	5,6
полициклические	35,5	41,4	45,6
смолы			
бензолные	5,8	4,3	6,7
спиртобензолные	7,7	9,6	11,3
асфальтены	1,8	2,0	3,2

Таблица 2

Реагенты	Полоса поглощения в области, $\text{см}^{-1}$				
	1600	380	1460	1250	3300
	скелетные C=C связи в ароматическом кольце	деформационные колебания связи C-H в группе $\text{CH}_3$	деформационные колебания связи C-H в группах $\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3$	валентные колебания группы C-O-C	валентные колебания связи O-H
Лапрол 6000	0,39	3,27	3,21	2,45	1,30
Сонпар	0,80	2,90	2,63	1,85	2,90
Реапон ИФ	0,62	2,30	2,00	1,82	1,00
СНПХ 4880 Д2	0,54	1,40	1,70	1,10	2,00
Неонол АФ 9-12	0,79	1,22	1,70	1,70	1,22
ЭТН-7р-14	0,72	0,92	1,40	—	0,44
ИПГ-12	0,57	0,57	0,72	—	0,70



На рис. 1 приведены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига при 20°C для нефти I и ее композиций с разными реагентами при содержании последних 0,05%. На кривых течения различимы три характерных участка: первый участок соответствует течению нефти без разрушения структуры, второй — вязкопластичному течению, третий — течению нефти при больших напряжениях сдвига, когда происходит полное разрушение структуры и нефть проявляет ньютоновские свойства. При более высоких температурах течение нефти становится ньютоновским. Аналогичные закономерности характерны и для других композиций нефти.

Зависимости вязкости нефти I и ее композиций с реагентами от напряжения сдвига приведены на рис. 2. При малых напряжениях сдвига вязкость максимальна, что, вероятно, связано с фазовым переходом в асфальтеновых ассоциатах.

Влияние реагентов на реологические характеристики нефтей представлено в табл. 3 и 4. Видно, что наилучшее модифицирующее действие на нефти оказывает лапрол. Реагенты реапон ИФ, ЭТН-7р-14, СНПХ 4880 Д2 повышают вязкость нефти I. По эффективности в отношении снижения вязкости нефти добавки можно расположить в ряду: лапрол > сонпар > неонол > ИПГ.

Для нефти II наилучшей добавкой также является лапрол.

Таблица 3

Композиция	Вязкость (мПа·с) при скорости сдвига, с <sup>-1</sup>			
	27	48,6	81	145,8
Нефть I без добавок	153	243	285	313
<i>Нефть I с 0,05% реагента</i>				
Лапрола	—	37	80	106
Сонпара	—	61	110	142
Неонола	66	146	212	236
Реапона	197	292	329	356
ЭТН-7р-14	186	280	329	354
ИПГ-12	121	219	263	288
СНПХ 4880 Д2	373	451	483	115*
Нефть II без добавок	132	183	235	250
<i>Нефть II с 0,05% реагента</i>				
Лапрола	22	91	128	156
Сонпара	33	122	161	189
Неонола	44	110	143	166
Реапона	175	226	278	293
ЭТН-7р-14	88	159	190	215
ИПГ-12	197	268	314	337
СНПХ 4880 Д2	44	134	183	207
Сополимер этилена с винилацетатом	44	128	150	177

\* Определение проводили в две ступени.

Таблица 4

Композиция	Вязкость (мПа·с) при скорости сдвига, с <sup>-1</sup>			
	5,4	9	16,2	27
Нефть III без добавок	10524	4968*	7418*	8592*
<i>Нефть III с 0,05% реагента</i>				
Лапрола	7125*	1242*	3795*	5175*
Сонпара	9866	4347*	6556*	7763*
Неонола	8770	3416*	5520*	6832*
Реапона	8770	4347*	6038*	7039*
ЭТН-7р-14	4140*	7453*	9489*	10144*
ИПГ-12	2072*	5590*	8281*	9316*
СНПХ 4880 Д2	11904*	14906*	16562*	16252*
Сополимера этилена с винилацетатом	7235	1863	4140*	5486

\* Определение проводили в две ступени.

Эффективность реагентов в этом случае снижается в ряду: лапрол > сополимер этилена с винилацетатом > неонол > реапон > сонпар.

Поверхностная активность модификаторов определяется химической природой боковых групп и частотой расположения их вдоль основной цепи модификатора. Алкильные группы создают стерические препятствия, которые мешают росту кристаллов парафина, их сближению и образованию пространственного каркаса. С увеличением числа метильных и метиленовых групп эффективность ингибирования парафиноотложений возрастает. Видимо поэтому наибольшее модифицирующее действие на исследуемые нефти оказывает лапрол. Следует отметить, что определенной закономерности влияния других функциональных групп в молекулах реагентов на реологические свойства нефтей не обнаружено.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшее снижение динамической вязкости исследуемых нефтей происходит в присутствии лапрола. Адсорбцию модификаторов на поверхности кристаллов парафинов обеспечивают алкильные группы, обращенные к углеводородной среде. Чем больше их количество, тем сильнее проявляется модифицирующее действие.

*The influence of surfactants on the structural and rheological properties of crude oils containing resins, asphaltenes, and paraffin hydrocarbons in various concentrations is studied. The basic functional groups of the chemical reagents are identified by IR spectroscopy.*

**Key words:** crude oil, rheology, surfactants.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ифутина С. А., Хватова Л. К., Езрец В. А. и др. — Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. — 1985. — № 9. — С. 22–24.
- Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. — Нефтяное хозяйство. — 2007. — № 8. — С. 124–125.
- Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. — ХТТМ. — 2008. — № 3. — С. 31–33.
- Ратов А. Н. — Нефтехимия. — 1996. — Т. 36. — № 3. — С. 195–208.
- Лоскутова Ю. В., Юдин И. В., Писарева С. И. — Там же. — 2008. — Т. 48. — № 1. — С. 50–54.
- Лоскутова Ю. В., Сизова Н. В., Юдина Н. В. и др. — Там же. — 2005. — Т. 45. — № 2. — С. 146–150.

А. Д. Гусейнова, Л. М. Мирзоева, И. С. Гусейнова, Р. А. Ашрафов, Ф. А. Бабаева  
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

# Снижение содержания бензола в риформате путем взаимодействия его узких фракций

*Разработан метод снижения содержания бензола в риформате путем взаимодействия его узких фракций в присутствии промышленного катализатора R-164. Найдены оптимальные условия процесса, при которых содержание бензола уменьшается на 77,4% отн., что обеспечивает снижение его содержания в риформате до 1,31% мас.*

**Ключевые слова:** риформат, бензол, бензольная фракция, алкилирование, трансалкилирование, катализатор риформинга.

**П**роблема получения экологически безопасных автомобильных бензинов частично сводится к уменьшению содержания в них бензола до 1% об. [1, 2]. Как известно, основным источником бензола в товарных бензинах является риформат, содержание бензола в котором достигает 5–8% мас. [3].

Разработаны различные способы снижения содержания бензола в риформатах: выделение из сырья риформинга бензолаобразующих углеводородов  $C_6-C_7$ ; выделение бензольной фракции из риформата и ее алкилирование низкомолекулярными олефинами или гидрирование и гидроизомеризация этой фракции с получением нафтенов [4, 5]. Одним из способов снижения содержания бензола является трансалкилирование бензола полиалкилароматическими углеводородами, содержащимися в риформате.

Известна технология получения бензина с низким содержанием бензола с использованием процесса трансалкилирования бензольной фракции риформата полиалкилароматическими углеводородами  $C_{9+}$ , содержащимися во фракции  $150^\circ C$ –к.к. риформата [6]. Процесс осуществляется в присутствии катализатора диспропорционирования TA-4.

Содержание бензола снижается на 44% отн., октановое число увеличивается на 2,9 ед.

Процесс трансалкилирования применяется и в нефтехимической промышленности для получения ценных моноалкилароматических углеводородов (этилбензола, изопропилбензола) из полиалкилароматических углеводородов — диэтилбензолов, диизопропилбензолов [7, 8]. Эти реакции имеют большое практическое значение, так как позволяют превращать малоценные диалкил- и полиалкилароматические углеводороды в ценное сырье для нефтехимии.

Цель данной работы — снижение содержания бензола в риформате путем взаимодействия бензольной фракции  $60-90^\circ C$  с фракцией  $130-150^\circ C$ , содержащей алкилароматические углеводороды  $C_7-C_9$ . Объектом исследования являлся риформат с бакинского НПЗ. Пределы выкипания риформата  $44-198^\circ C$ , плотность  $781 \text{ кг/м}^3$ .

Эксперименты проводили в среде водородсодержащего газа под давлением  $0,3-0,8 \text{ МПа}$  на проточной установке со стационарным слоем катализатора, в качестве которого использовали промышленный катализатор R-164 фирмы UOP. Катализатор

содержит 0,29% платины, нанесенной на поверхность оксида алюминия. Катализаторы данного типа работают при низком давлении и обеспечивают высокую степень ароматизации и выход риформата с октановым числом 108–109 (ИМ) [9].

Хроматографический анализ риформата и выделенных из него узких фракций проводили на хроматографе Perkin Elmer Auto Sistem XL (сорбент — полидиметилсилоксан, газ-носитель — гелий). В составе риформата идентифицировано более 70 углеводородов  $C_3-C_{14+}$ . Групповой состав риформата и выделенных из него узких фракций представлен в табл. 1.

Содержание ароматических углеводородов и бензола в риформате составляет соответственно 59,5 и 5,7% мас. В выделенных фракциях суммарное содержание ароматических углеводородов закономерно повышается с температурой кипения фракции. В бензольной фракции содержание бензола составляет 26,3%. Соотношение *m*-, *n*- и *o*-ксилолов примерно равно 4:1:2, что свидетельствует о затруднении *n*-ориентации метильных групп.

Для исследований были выбраны фракции  $60-90$  и  $130-150^\circ C$ . Последняя содержит 80%

Таблица 1

Показатели	Риформат	Фракция, °С		
		60–90	130–150	150–к.к.
Выход на риформат, % мас.	100,0	13,3	23,3	29,4
<b>Групповой состав, % мас.</b>				
парафины	10,52	15,53	4,2	1,94
изопарафины	24,83	49,7	14,5	13,9
олефины	2,78	2,07	–	–
нафтены	2,36	6,4	1,3	1,4
ароматические, в том числе	59,5	26,3	80,0	82,0
бензол	5,7	26,3	0,8	–
толуол	17,02	–	25,89	–
ксилолы + этилбензол	18,12	–	45,66	19,05
C <sub>9+</sub>	–	–	7,65	62,95
Октановое число (ММ)	86	77	95	97

ароматических углеводородов, представленных углеводородами C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>: в основном ксилолами, этилбензолом, триметилбензолами и др. Фракция 150°С–к.к., несмотря на повышенное содержание ароматических углеводородов (82%), содержит в основном поликонденсированные ароматические углеводороды — нафталин, индан и их производные (до 4 и 2,5% соответственно) и неидентифицированные углеводороды C<sub>14+</sub> в количестве 1,5%.

Исследовали влияние температуры, давления, объемной скорости подачи сырья на процесс взаимодействия фракций 60–90 и 130–150°С, взятых в массовом отношении 3:1. Влияние технологических параметров на результаты экспериментов приведено в табл. 2.

Видно, что при температуре 480°С и объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup> давление практически не влияет на состав продуктов реакции. Происходит лишь незначительное повышение содержания бензола, очевидно, в результате протекания реакций деалкилирования алкилароматических углеводородов.

При увеличении температуры и продолжительности контактирования сырья и катализатора картина меняется. При 500°С, объемной скорости 0,5 ч<sup>-1</sup> и дав-

лении 0,5 МПа содержание в катализате бензола снижается с 19,37 до 11,6% мас., т. е. на 41,2% отн., при одновременном увеличении содержания ароматических углеводородов C<sub>8</sub> и C<sub>9</sub> соответственно до 20,3 и 12% мас. Содержание нафтенов уменьшается незначительно.

При снижении давления до 0,3 МПа содержание в катализате бензола уменьшается до

4,46% мас., т. е. на 77,4% отн., а содержание ароматических углеводородов C<sub>8</sub> и C<sub>9</sub> увеличивается соответственно до 42,21 и 20,43% мас.

Увеличение продолжительности контактирования сырья и катализатора при 500°С повышает степень протекания реакции алкилирования ароматических углеводородов, так как образование σ-комплексов в реакциях электрофильного замещения в ароматическом кольце является медленной стадией. Анализ экспериментальных данных показал, что максимальному превращению подверглась бензольная фракция. Значительно снижается содержание парафинов и нафтенов, что обусловлено протеканием реакций ароматизации и последующего алкилирования ароматических углеводородов. Содержание бензола при указанных давлениях уменьшается соответственно на 41,2 и 77,4% отн.

Таблица 2

Показатели	Сырье	Продукты, полученные при				
		480°С, объемной скорости 1 ч <sup>-1</sup> и давлении, МПа			500°С, объемной скорости 0,5 ч <sup>-1</sup> и давлении, МПа	
		0,3	0,5	0,8	0,5	0,3
<b>Выход, % мас.</b>						
катализат	–	91,8	94,0	98,0	97,4	96,9
газ + потери	–	8,2	6,0	2,0	2,6	3,1
<i>Характеристики катализата</i>						
<b>Групповой состав, % мас.</b>						
парафины	17,6	14,4	14,5	15,1	8,5	1,418
изопарафины	41,7	43,5	43,5	43,6	24,0	9,773
олефины	0,64	0	0	0	0	0
нафтены	2,7	3,3	3,3	3,4	1,6	0,47
ароматические, в том числе	37,2	38,9	38,7	37,9	65,8	86,39
бензол	19,37	20,3	20,4	20,5	11,6	4,46
толуол	11,48	–	–	–	18,6	11,62
этилбензол	2,05	–	–	–	3,7	7,29
ксилолы	9,4	–	–	–	20,3	42,21
C <sub>9</sub>	2,12	–	–	–	12,0	20,43
C <sub>10</sub> –C <sub>11</sub>	–	–	–	–	4,19	3,88
Октановое число (ММ)	83,3	85,1	84,8	84,4	–	–
Примечание. Объемное отношение сырье : водород во всех экспериментах составляло 1:0,3.						

Уменьшение содержания бензола возможно в результате протекания следующих реакций:

- гидрирования бензола до циклогексана, которое приводит к повышению содержания нафтененов;
- трансалкилирования бензола алкилароматическими углеводородами  $C_8-C_9$ , приводящего к снижению содержания этих углеводородов;

• алкилирования бензола нафтенами и парафинами, содержащимися в бензольной фракции.

Состав продуктов реакции показывает, что основной реакцией является алкилирование бензола парафинами и нафтенами. Можно предположить, что значительное количество этих углеводородов вступает в реакцию дегидроциклизации с образованием алкилароматичес-

ких углеводородов, преимущественно ксилолов.

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что возможно снижение содержания бензола в риформате до 1,31% мас. При добавлении риформата к товарному бензину в количестве 35–40% возможно получение бензина с содержанием бензола до 0,5% мас., что соответствует международным требованиям.

*A method has been developed to reduce benzol content in reformat by reacting its narrow fractions in the presence of R-164 industrial catalyst. The optimal conditions of the process in which the benzol content drops by 77.4 rel. % are established. This ensures fall of benzene content in reformat to 1.31 wt. %.*

**Key words:** *reformat, benzene, benzol fraction, alkylation, transalkylation, reforming catalyst.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрикосов А. А.* Экология переработки углеводородных систем. — М.: Химия, 2002. — 362 с.
2. *Витпер А. Б., Ермолаев М. В.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1999. — № 6. — С. 50–55.
3. *Азев В. С., Емельянов В. Е., Туровский Ф. В.* — ХТТМ. — 2004. — № 5. — С. 20–24.
4. *Везирова Н. Р., Везиров Р. Р.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — № 1. — С. 19–22.
5. *Левощенко А. С., Абдульминов К. Г., Ахметов А. Ф. и др.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2009. — № 5. — С. 8–9.
6. *Соловьев А. С.* Автореферат канд. дисс. — Уфа, 2003.
7. *Cavani F., Corazzari M., Vercini E. et al.* — Appl. Catal. A. Gen. — 2002. — V. 226. — P. 31–40.
8. Pat. 6919491 (US).
9. *Усакова Н. А., Емельянов В. Е., Демина Л. В.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1999. — № 1. — С. 14–16.

**Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников**

#### **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируется влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

**М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.**

**Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов**

#### **БИТУМНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ**

Рассмотрены основные принципы проведения испытаний по оценке степени отверждения и декоративных свойств битумных лакокрасочных материалов. Детально рассмотрены механизм отверждения покрытий, методы определения цвета, блеска, меления и грязеудержания.

**Казань: КГТУ, 2008. — 112 с.**

М. Р. Фаткуллин, В. В. Запылкина, А. Н. Морозов,  
Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов

Филиал ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной  
технический университет» в г. Салавате,  
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

## Исследование механизма термолиза гудрона западносибирской нефти

*Представлены результаты исследования термолиза гудрона западносибирской нефти. Составлена математическая модель и представлено описание кинетических зависимостей процесса получения нефтяной спекающей добавки — остатка термолиза.*

*Установлено, что превращение сырья в летучие продукты протекает по квазилинейному механизму реакций первого порядка, а в карбены и карбоиды ( $\alpha$ -фракцию) — по автокаталитическому механизму самоускоряющихся радикальных процессов.*

*Для подтверждения теории автокаталитического механизма исследовано влияние добавления различного количества концентрата карбенов и карбоидов в сырьевые композиции на скорость реакции поликонденсации. Обнаружен неаддитивный характер изменения группового состава остатка термолиза, что является следствием автокаталитического действия добавленных в сырье термолиза карбенов и карбоидов.*

**Ключевые слова:** нефтяная спекающая добавка, гудрон, термолиз, карбены, карбоиды, автокатализ.

**В** термической деструкции тяжелого углеводородного сырья, в частности в процессах получения нефтяного пека, нефтяных спекающих добавок, коксования и т. д. участвуют все компоненты нефтяного остатка, но не в равной степени. Вклад индивидуальных компонентов в этот процесс зависит от их химического состава и строения, молекулярной массы, определяющих их летучесть и реакционную способность в реакциях крекинга и конденсации. При этом различают два типа вклада:

- материальный — молекула или фрагмент после некоторых химических изменений входит в состав пека);

- активирующий или реакционный — фрагменты молекулы в виде реагирующих частиц (свободных радикалов, ионов) участвуют в реакциях распада и конденсации, преимущественно как инициаторы.

Высокомолекулярные компоненты сырья (карбены и карбоиды, асфальтены, смолы и полициклические углеводороды,

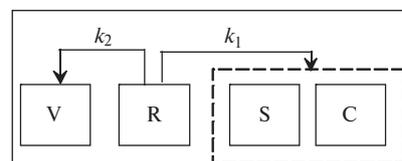
гетероатомные соединения) ответственны за оба типа вклада, а более низкомолекулярные компоненты (моно- и бициклические ароматические и парафинонафтеновые углеводороды) в большей степени играют роль источника реагирующих частиц [1].

Важным моментом в исследовании процесса термодеструкции и поликонденсации тяжелых нефтяных остатков является изучение влияния свойств сырья и параметров процесса (температуры, давления и времени пребывания реакционной массы в зоне реакции) на выход и качество получаемого остатка. Для моделирования процесса термодеструкции и поликонденсации тяжелых нефтяных остатков в промышленных условиях необходимы надежные данные и корреляционные зависимости для прогнозирования выхода и качественных характеристик остатка [2].

Для составления математической модели и описания кинетических зависимостей процесса получения нефтяной спекающей

добавки (НСД) за основу была взята схема процесса коксования, предложенная Х. Моритами [3] в упрощенном виде, использованная в работе [2] для описания процесса получения НСД. Блок-схема этого механизма приведена на **рис. 1**.

Образование кокса С (нерастворимого в хинолине твердого продукта реакции) протекает как стадийный процесс превращения сырья R с образованием в качестве промежуточного продукта S — карбенов (веществ, растворимых в хинолине, но нерастворимых в



**Рис. 1.** Блок-схема механизма процесса термолиза:

$R = R_1 + R_2$ , где  $R_1$  — асфальтеновая часть сырья,  $R_2$  — мальтеновая часть сырья; V — летучие продукты термолиза; S — промежуточный продукт термолиза, растворимый в хинолине, но нерастворимый в толуоле; C — нерастворимый в хинолине твердый продукт

толуоле) и низкомолекулярных относительно сырья летучих продуктов V. Сырье R предложено рассматривать как двухкомпонентное: первый компонент  $R_1$  — основная масса сырья, являющаяся коксогенной, второй  $R_2$  проявляет активность в образовании летучих продуктов.

Нами в лабораторных условиях была разработана и апробирована методика исследования процесса термолитического разложения сырья. Подробное описание методики представлено в работе [4]. В качестве сырья использовали гудрон западно-сибирской нефти с НПЗ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», характеристики которого приведены ниже.

Плотность (ГОСТ 3900), кг/м <sup>3</sup> .....	951
Коксуемость (ГОСТ 19932), % мас. ....	15,4
Содержание серы (ГОСТ 1437), % мас. ....	1,9
Зольность (ГОСТ 22692), % мас. ....	0,14
Групповой углеводородный состав, % мас.:	
парафинонафтеновые .....	14,8
ароматические .....	
легкие .....	14,6
средние .....	8,6
тяжелые .....	35,7
смолы .....	22,3
асфальтены .....	4,0

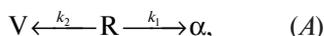
Термолитическое разложение гудрона проводили при давлении 0,1 МПа, температуре 400–450 °С и времени выдерживания до 4 часов. Исследовали физико-химические свойства полученных опытных образцов различной степени карбонизации.

В данной работе изучали влияние содержания  $\alpha$ -фракции (нерастворимых в толуоле) в сырье и карбонизирующемся остатке на скорость реакции поликонденсации. При термических превращениях частицы  $\alpha$ -фракции играют

роль центров коксообразования, являясь инициаторами процесса уплотнения.  $\alpha$ -Фракция вносит основной вклад в коксуемость получаемой НСД. При этом авторы не исключают влияния других компонентов сырья и промежуточных продуктов на скорость процесса уплотнения.

Летучие продукты V косвенно характеризуют содержание легких компонентов (смола, моно- и полициклических ароматических углеводородов и т. д.) в сырье и промежуточных продуктах. Эти компоненты играют основную роль в реакции крекинга.

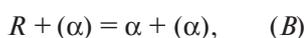
В схеме (см. рис. 1)  $\alpha$ -фракция представляет собой сумму двух компонентов S и C. Сумму компонентов  $R_1$  и  $R_2$  обозначим через R, а суммарное количество летучих продуктов  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  через V. С учетом этого получим упрощенную схему механизма процесса термолитического разложения гудрона, которую можно записать в виде:



где  $k_1$  — кажущаяся константа скорости реакции уплотнения;  $k_2$  — кажущаяся константа скорости реакции образования летучих продуктов.

Нами были рассмотрены различные механизмы превращения R в  $\alpha$ -фракцию и в летучие продукты V. В ходе лабораторных исследований было установлено, что превращение R в V протекает по квазилинейному механизму реакций первого порядка, а R в  $\alpha$ -фракцию — по автокаталитическому механизму самоускоряющихся радикальных процессов.

В общем виде химическая автокаталитическая реакция превращения R в  $\alpha$ -фракцию (см. схему A) имеет вид [5]:



где  $(\alpha)$  — начальное содержание  $\alpha$ -фракции в сырье.

Согласно схеме химического превращения (B), скорость об-

разования  $\alpha$ -фракции запишется в виде:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(R_0 - x_1)(S_0 + x_1), \quad (1)$$

где  $R_0$  — предельная концентрация вещества R в сырье;  $S_0$  — число активных участников реакции уплотнения;  $x_1$  — концентрация образующегося компонента  $\alpha$ ;  $t$  — время.

Решением дифференциального уравнения (1) является равенство:

$$x_1 = \frac{S_0 [e^{ut} - 1]}{1 + r e^{ut}}, \quad (2)$$

где  $u = (R_0 + S_0)k_1$ ;  $r = S_0/R_0$ .

На рис. 2 представлены зависимости содержания  $\alpha$ -фракции от времени для разных температур процесса термолитического разложения.

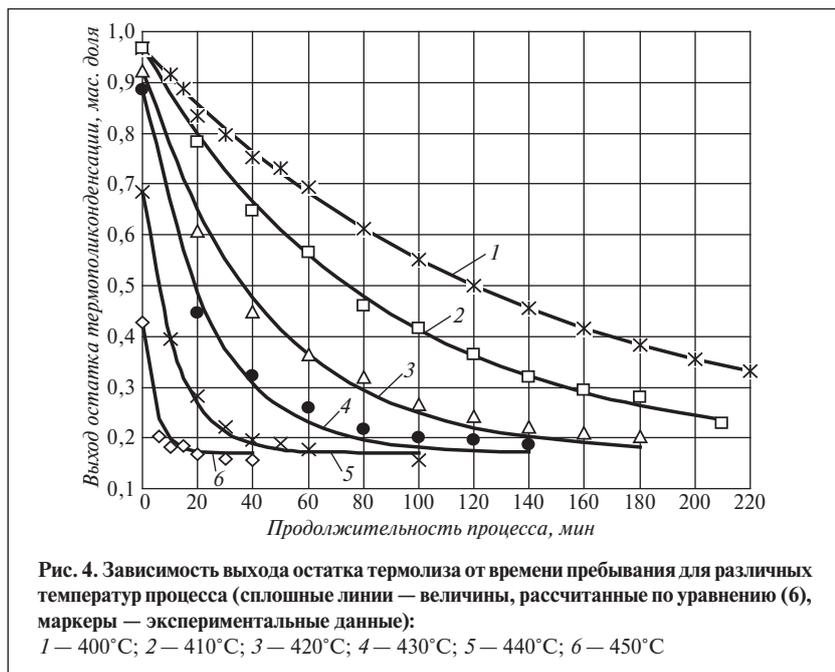
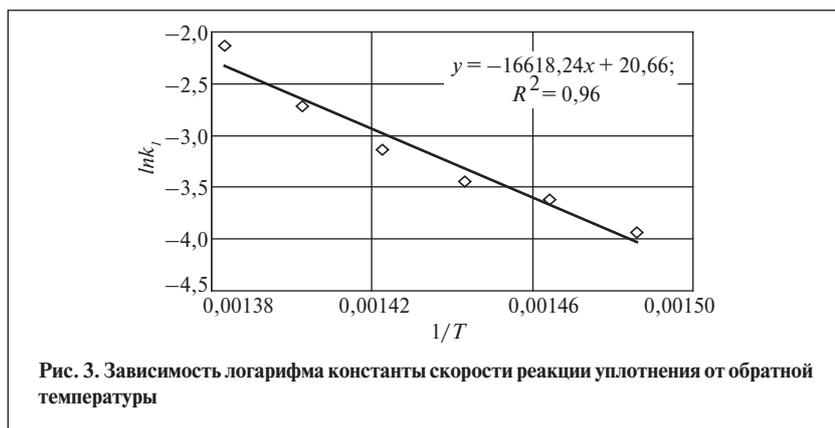
При математической обработке результатов экспериментов были определены коэффициенты уравнения (1)  $k_1$ ,  $R_0$ ,  $S_0$ . Коэффициент  $k_1$  — константа скорости реакции уплотнения — является функцией температуры и описывается уравнением Аррениуса:

$$k_1 = K_{01} \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (3)$$

где  $E_1$  — кажущаяся энергия активации реакции уплотнения, Дж/моль;  $K_{01}$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — абсолютная температура, К.

Значения коэффициентов уравнения Аррениуса (3) для исследованного гудрона составляют  $\ln K_{01} = 20,66$ ;  $E_1 = 138,1$  кДж/моль (рис. 3). Значение коэффициента  $R_0$  постоянно для данного вида сырья и составляет 0,9986.

Коэффициент  $S_0$  — доля активных участников реакции уплотнения. Этот параметр изменяется с повышением температуры по экспоненциальному закону и напрямую зависит от «клеточного» эффекта. Так как



реакция поликонденсации протекает в жидкой фазе, на скорость химической реакции значительно влияет «клеточный эффект». Этот эффект состоит в том, что два активных участника реакции, оказавшиеся вблизи друг от друга, как бы попадают в «клетку» из молекул растворителя и не могут сразу разойтись на значительное расстояние. Пока частицы находятся в «клетке», существует повышенная вероятность их соударения и, следовательно, взаимодействия. Таким образом, в результате «клеточного эффекта» значительно повышается вероятность взаимодействия активных участников реакции уплотнения [6].

Для реакции превращения  $R$  в  $V$  (см. схему А), протекающей по первому порядку, скорость образования летучих продуктов имеет вид:

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(V_0 - x_2), \quad (4)$$

где  $V_0$ ,  $x_2$  — соответственно максимально возможная и текущая доля летучих продуктов в исходной смеси, мас. доля.

Решение дифференциального уравнения (4) может быть представлено в виде:

$$x_2 = V_0(1 - e^{-k_2 t}). \quad (5)$$

С учетом того, что сумма долей летучих продуктов и остатка термолита равна 1, уравнение (5) запишется в виде:

$$1 - x_2 = 1 - V_0(1 - e^{-k_2 t}), \quad (6)$$

где  $(1 - x_2)$  — текущая доля остатка термолита, мас. доля.

На рис. 4 представлены зависимости выхода остатка термолита от времени при различных температурах процесса.

При математической обработке результатов экспериментов были определены коэффициенты  $k_2$  и  $V_0$  уравнения (4). Значение коэффициента  $V_0$  является постоянным для используемого вида сырья, для данного гудрона  $V_0 = 0,83$ . Коэффициент  $k_2$  зависит от



Таблица 1

Номер композиции	Содержание концентрата α-фракции в смеси, % мас.	Содержание α-фракции, % мас.	Коксуемость, % мас.	Выход летучих веществ, % мас.	Спекаемость, индекс Пога
1	0	8,95	46,2	63,7	25,4
2	10,51	32,91	57,0	52,1	39,6
3	20,12	43,28	66,1	45,1	56,9
4	30,05	56,18	69,3	41,3	50,8
5	39,07	65,46	75,5	35,0	43,1
6	59,90	67,56	84,0	29,0	41,5
7	78,00	75,60	86,6	27,1	37,7
8	100	85,00	93,7	18,4	18,0

температуры и описывается уравнением Аррениуса:

$$k_2 = K_{02} \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (7)$$

где  $E_2$  — кажущая энергия активации реакции образования летучих продуктов, Дж/моль;  $K_{02}$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>.

Значения коэффициентов уравнения Аррениуса для исследованного гудрона составляют  $\ln K_{02} = 43,87$ ;  $E_2 = 273,9$  кДж/моль (рис. 5).

Для подтверждения теории автокаталитического механизма самоускоряющихся радикальных процессов образования α-фракции при термоллизе гудрона нами в лабораторных условиях была проведена серия экспериментов. В мягких температурных условиях (температура в зоне реакции — 430°C, время пребывания сырья — 60 мин) был получен концентрат α-фракции. Характеристики

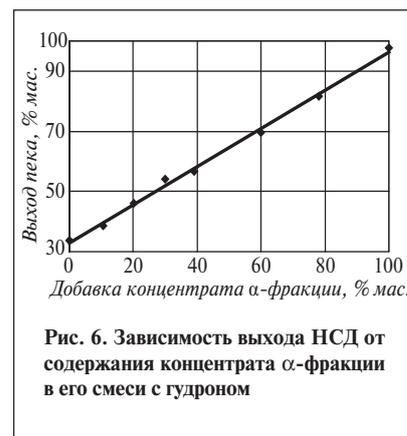
концентрата α-фракции приведены ниже.

Групповой состав (ГОСТ 11858), % мас.

γ-фракция (мальтены).....12,2

β-фракция

(асфальтены) .....14,7



α-фракция (карбены и карбоиды) .....73,2  
 Выход летучих веществ (ГОСТ 22898), % мас. ....31,4  
 Коксуемость по Конрадсону (ГОСТ 19932), % мас. ....78,8  
 Содержание серы (ГОСТ 1437), % мас. ....2,8  
 Зольность (ГОСТ 22898), % мас. ....0,33

Готовили различные смесевые композиции гудрона с концентратом α-фракции. Термоллиз данных композиций проводили при температуре 420°C и времени пребывания 60 мин. Характеристики полученных образцов НСД представлены в табл. 1.

На рис. 6 показан выход НСД в зависимости от содержания добавки концентрата α-фракции

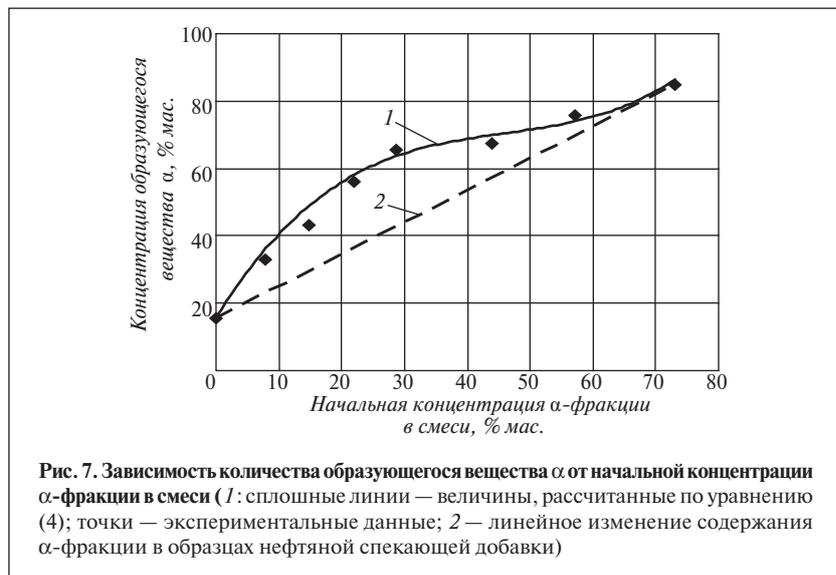


Таблица 2

Номер композиции	$R_0$	$S_0$	Содержание $\alpha$ -фракции в остатке, мас. доля	
			экспериментальное	расчетное
1	0,9986	0,0185	0,1539	0,1455
2	0,9218	0,0906	0,3291	0,3773
3	0,8517	0,1565	0,4328	0,4978
4	0,7792	0,2246	0,5618	0,5747
5	0,7133	0,2865	0,6546	0,6233
6	0,5613	0,4293	0,6756	0,6992
7	0,4291	0,5534	0,7560	0,7488
8	0,2685	0,7320	0,8500	0,8613

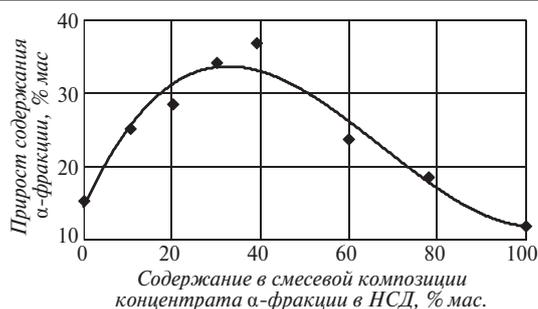


Рис. 8. Прирост содержания  $\alpha$ -фракции в НСД в зависимости от содержания концентрата  $\alpha$ -фракции в композиции с гудроном

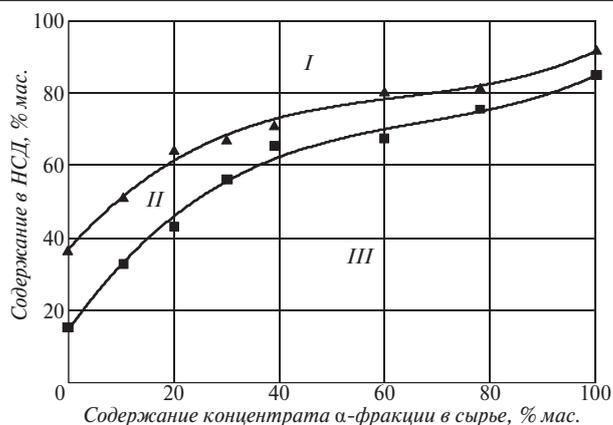


Рис. 9. Зависимость группового состава НСД от содержания концентрата  $\alpha$ -фракции в композиции:  
I — мальтены; II — асфальтены; III — карбены и карбоиды

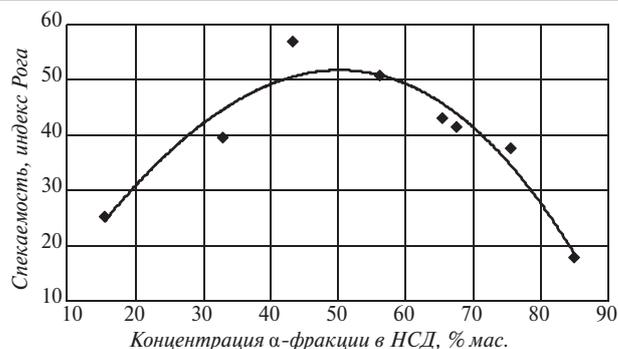


Рис. 10. Зависимость спекаемости по Рога от содержания в НСД  $\alpha$ -фракции

в смеси. Добавление в сырье концентрата линейно повышает выход НСД.

Для подтверждения теории автокаталитического механизма образования  $\alpha$ -фракции провели математическую обработку по уравнению (2) результатов экспериментов с добавками концентрата  $\alpha$ -фракции. Обнаружена достаточная сходимость экспериментальных и расчетных результатов (рис. 7). Отметим, что коэффициенты  $R_0$  и  $S_0$  в уравнении (2) для каждой смеси композиции различны, т. е. зависят от состава композиции (табл. 2).

Зависимость прироста содержания  $\alpha$ -фракции в НСД от содержания концентрата  $\alpha$ -фракции в смеси с гудроном показана на рис. 8. Видно, что максимальный прирост содержания  $\alpha$ -фракции в остаточном продукте термолитиза наблюдается при содержании в композиции с гудроном 30–45% мас. концентрата  $\alpha$ -фракции. Дальнейшее увеличение содержания концентрата  $\alpha$ -фракции приводит к плавному снижению прироста содержания  $\alpha$ -фракции, что, в обусловлено уменьшением общего содержания в композиции веществ — предшественников вещества  $\alpha$  — мальтенов и асфальтенов.

Динамика изменения группового состава НСД при различном содержании концентрата  $\alpha$ -фракции в композиции с гудроном (термолитиз осуществляют в одинаковых условиях) приведена на рис. 9.

В данной работе приведено доказательство теории автокаталитического механизма самоускоряющихся радикальных процессов образования  $\alpha$ -фракции при термолитизе гудрона. При изменении состава сырья введением концентрата  $\alpha$ -фракции был обнаружен неаддитивный характер изменения группового состава остатка термолитиза. Введение концентрата  $\alpha$ -фракции в оптимальном коли-

честве, в свою очередь, положительно отразилось на спекающих свойствах НСД (рис. 10).

В области температур 400–430°C  $\alpha$ -фракция составляет основную долю активных участ-

ников реакций уплотнения. При температуре выше 430°C в состав активных участников реакций уплотнения вовлекаются и более легкие компоненты сырья и промежуточных продуктов.

Полученные результаты доказывают влияние каждой группы компонентов сырья и промежуточных продуктов реакции, а также их совокупности на скорость реакций поликонденсации.

*The results of thermolysis of vacuum resid of West Siberian oil are reported. A mathematical model has been built and kinematic relationships of the process of production of an oil caking additive, namely the thermolysis residue, have been described. It is shown that conversion of the feedstock into volatile products occurs via the quasilinear mechanism of first-order reactions, whereas conversion into carbenes and carboids ( $\alpha$ -fraction) occurs via the autocatalytic mechanism of self-accelerating radical processes. In order to support the theory of autocatalytic mechanism, the effect of addition of various quantities of carbene and carboid concentrate to the feedstock composites on the polycondensation reaction rate was studied. It was observed that the group composition of the thermolysis residue changes nonadditively, which attests to autocatalytic action of carbenes and carboids added to the pyrolysis feedstock.*

**Key words:** oil caking additive, vacuum resid, thermolysis, carbenes and carboids, autocatalysis..

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайбуллин А. А. Закономерности развития сложных систем в процессах карбонизации остаточных продуктов нефтехимпереработки. — Уфа: УГНТУ, 1997. — 187 с.
2. Хайрудинов И. Р., Морозов А. Н., Жирнов Б. С. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 11. — С. 8–11.
3. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — С. 234–238.
4. Морозов А. Н., Хайрудинов И. Р., Жирнов Б. С. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 12. — С. 15–19.
5. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа. — М.: Академия, 2003. — 256 с.
6. Эмануэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974. — 463 с.

**Вниманию специалистов!**

**А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов**

### НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И СПОСОБОВ ЗАЩИТЫ

Монография содержит теоретический материал по основам теории коррозии металлов, особое внимание уделено видам и механизмам коррозионных процессов и разрушений. В соответствии с современной нормативно-технической базой приведены основные правила и требования эксплуатации нефте-, газодобывающего и перерабатывающего оборудования. Подробно рассмотрены научно-практические аспекты применения композиционных материалов для эффективной и долговременной защиты различных поверхностей от агрессивных воздействий окружающей среды при длительной эксплуатации и консервации специализированного нефтехимического оборудования, а также объектов промышленного и гражданского назначения.

Казань: КГТУ, 2008. — 280 с.

**Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян**  
**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

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

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

Ян Лю, Чжихуа Ван, Сианлун Чжуге, Шэнбо Чжао, Жэньшань Пан

Northeast Petroleum University,  
Daqing Oilfield Company Limited,  
Shixi Field Operation District of Xinjiang Oilfield Company (China)

# Исследование закономерностей накопления отложений в трубопроводах сбора обводненной нефти небольшого диаметра

*На примере системы внутрипромыслового сбора нефти на месторождении Сунфантунь исследовано накопление в трубах отложений парафинов. Разработана прогностическая модель для расчета скорости накопления отложений в трубопроводах сбора обводненной нефти небольшого диаметра. Модель учитывает влияние на скорость накопления примесей обводненности нефти, ее температуры и скорости потока. Изучен механизм влияния указанных факторов. Применимость модели и достоверность получаемых результатов оценивали по значениям средней относительной погрешности. Результаты данной работы могут использоваться для совершенствования систем сбора нефти и при проведении внутренней очистки трубопроводов.*

**Ключевые слова:** обводненная нефть, отложения, прогностическая модель, сбор и транспортировка нефти, месторождение Дацинь.

**Н**а промыслах в трубопроводах сбора обводненной нефти н, имеющих небольшой диаметр, накапливаются отложения, основным компонентом которых являются парафиновые углеводороды. Отложения уменьшают проходное сечение трубопровода, увеличивают сопротивление, противодействие на устье скважины, а также влияют на продуктивность скважины и безопасность ее функционирования. Отложение парафинов в подводных трубопроводах еще более опасно ввиду их нахождения в агрессивной среде. Для повышения нефтеотдачи и обеспечения безопасного функционирования системы сбора нефти разработаны методы борьбы с парафиновыми отложениями, в частности, депрессоры и растворители парафинов [1].

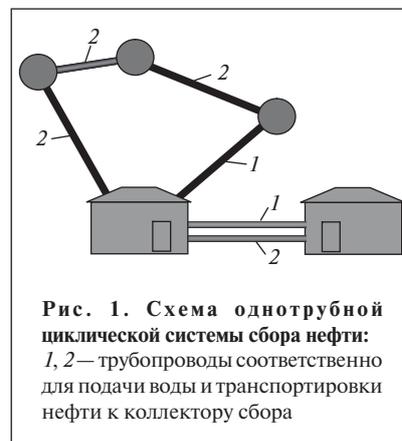
Широко исследуется механизм отложения парафинов в системах сбора парафинистых нефтей. Считается, что отложение парафинов определяется одновременным проявлением молекулярной

диффузии, скорости сдвига на стенке, броуновского движения и оседания под действием силы тяжести [2–7]. Ведущая роль молекулярной диффузии считается общепринятой, однако влияние на скорость отложения парафинов скорости сдвига на стенке до конца не выяснено. Вследствие влияния эмульгирования, выноса песка, температуры, газосодержания нефти, дебита, расстояния, на которое транспортируется нефть, гидродинамические характеристики обводненной нефти очень сложны. В настоящее время исследованию парафиноотложения в трубопроводах сбора обводненной нефти уделяется мало внимания.

На месторождении Дацинь внедряются новые процессы и технологии, направленные на снижение капитальных и эксплуатационных затрат. На рис. 1 приведена схема однострунной циклической системы сбора обводненной нефти. Несколько скважин связаны одним трубопроводом для сбора продукции. В трубо-

провода добавляют воду с целью снижения вязкости нефти и обеспечения ее транспортировки без нагревания. Концы циклической системы сбора связаны с одной группой дозирующих клапанов. Один из трубопроводов на конце системы сбора предназначен для подачи воды, а второй — для транспортировки обводненной нефти к коллектору сбора.

На месторождении Сунфантунь обводненность продукции составляет 50–90%, температура нефти в устье скважины — 16–25°C,





температура начала образования отложений парафина — 52°C, минимальная температура, при которой нефть проявляет свойства ньютоновской жидкости, — 42°C, температура застывания нефти — 37°C. На рис. 2 показано влияние температуры на количество отложений парафина. Пик образования отложений парафина наблюдается при температуре 22°C. Уравнение состояния псевдопластичной жидкости:

$$\tau = K\gamma^n,$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига;  $K$  — показатель консистенции;  $\gamma$  — градиент скорости сдвига;  $n$  — показатель нелинейности.

При температуре, равной температуре застывания нефти,  $K = 0,6841$ ,  $n = 0,6936$ , содержание воды, при котором эмульсия «вода в нефти» превращается в эмульсию «нефть в воде», составляет 50–65%. При сборе нефти по однотрубной системе при низкой температуре наблюдается быстрое образование отложений парафинов и повышение противодавления на устье скважины.

В работе [2] представлена модель для прогнозирования скорости отложения парафинов, основанная на законе Фика. Модель учитывает молекулярную диффузию, скорость сдвига на стенке и броуновское движение. В работе [3] представлена динамическая модель отложения парафинов, учитывающая молекулярную диффузию, но не учитывающая

скорость сдвига на стенке. Авторы работы [4] исследовали тенденцию отложения парафинов, рассматривая совместное действие молекулярной диффузии и скорости сдвига на стенке. Авторы работы [5] усовершенствовали модель образования отложений парафинов и метод расчета количества этих отложений с учетом влияния на процесс их образования сдвига на стенке. В работе [6] представлена универсальная модель, учитывающая молекулярную диффузию и сдвигающее действие потока нефти у стенки. Данная модель использовалась для предсказания количества парафиновых отложений в магистральных трубопроводах большого диаметра.

Для вычисления скорости образования отложений парафинов нами была предложена универсальная модель, разработанная с учетом специфических характеристик течения обводненной нефти в трубопроводах малого диаметра:

$$W = f' \frac{1}{\mu} \left( \frac{dC}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dr} \right) = k\tau_w^m \frac{1}{\mu} \left( \frac{dC}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dr} \right)^{1+n}, \quad (1)$$

где  $W$  — скорость образования парафиновых отложений, г/(м<sup>2</sup>·ч);  $\mu$  — вязкость, Па·с;  $dC/dT$  — коэффициент растворимости кристаллов парафинов около стенки трубы, 10<sup>-3</sup>/град.;  $dT/dr$  — радиальный градиент температур около стенки трубы, град./мм;  $\tau_w$  — пристеночное напряжение сдвига, Па;  $k$ ,  $m$ ,  $n$  — константы, определяемые экспериментально.

В этой модели склонность к выпадению парафина, пристеночное напряжение сдвига и радиальный градиент температур выражаются уравнением:

$$f' = k\tau_w^m \left( \frac{dT}{dr} \right)^n.$$

Для определения коэффициентов растворимости кристаллов парафинов около стенки трубы

вначале вычисляли температуру стенки разных участков трубопровода. Затем интерполяцией по рис. 2 определяли коэффициенты растворимости кристаллов парафинов при данных температурах.

Радиальный градиент температур около стенки трубы определяли следующим образом. Из теплового баланса бесконечно малого трубопровода определяли градиенты температур около стенки трубы в разных участках [8]. Предполагали, что перенос тепла от потока к стенке трубы осуществляется посредством теплопередачи:

$$\pi D dL \lambda \frac{dT}{dr} = Gc \frac{dT}{dL},$$

где  $dT/dL$  — перепад температуры на единицу длины трубопровода, град./м;  $D$  — внутренний диаметр трубопровода, м;  $G$  — массовый расход потока, кг/с;  $c$  — удельная теплоемкость потока, Дж/(кг·град.);  $\lambda$  — теплопроводность потока, Вт/(м·град.).

Вышеприведенное уравнение можно упростить:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{Gc}{\pi D \lambda} \frac{dT}{dL}.$$

Уравнение установившегося потока дифференцировали по числу Рейнольдса и затем вычисляли пристеночное напряжение сдвига из степенного уравнения течения [9].

В уравнение (1) была дополнительно введена обводненность нефти:

$$W = f' \frac{1}{\mu} \left( \frac{dC}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dr} \right) d_w^p = k\tau_w^m \frac{1}{\mu} \left( \frac{dC}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dr} \right)^{1+n} d_w^p, \quad (2)$$

где  $d_w$  — обводненность нефти, %;  $p$  — константа, определяемая экспериментально.

По результатам лабораторных экспериментов определяли значения констант  $k$ ,  $m$ ,  $n$  и  $p$ , с учетом которых модель (2) будет иметь вид:

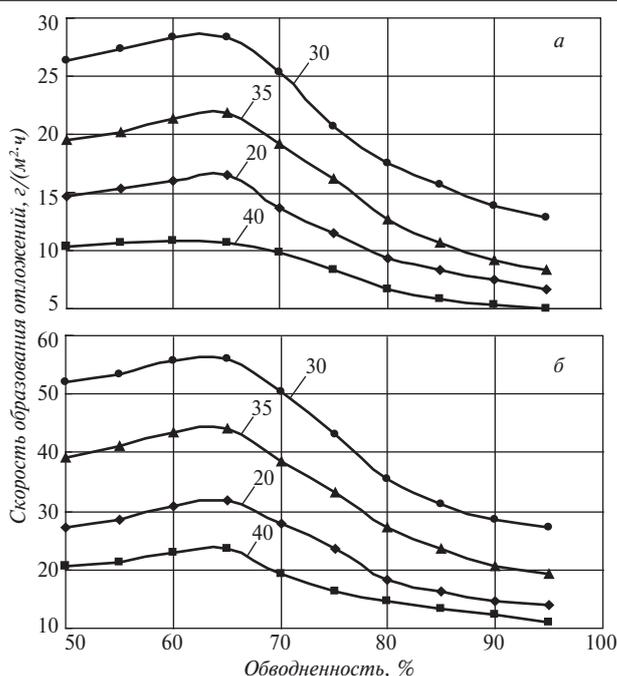


Рис. 3. Зависимость скорости образования отложений парафинов от обводненности при расходе потока:  
 а — 45 м³/сут.; б — 15 м³/сут. (цифры на кривых — температура, °С)

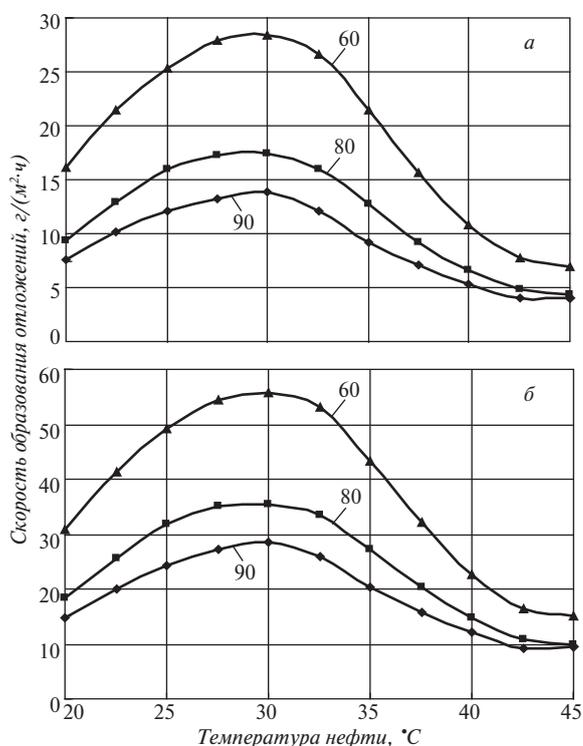


Рис. 4. Зависимость скорости образования отложений парафинов от температуры собираемой нефти при расходе потока:  
 а — 45 м³/сут.; б — 15 м³/сут. (цифры на кривых — обводненность, %)

$$W = 1592,96 \tau_w^{-0,893} \frac{dC}{dT} \left( \frac{dT}{dr} \right)^{1+(-0,0589)} d_w^{-0,7} =$$

$$= 1592,96 \tau_w^{-0,893} \frac{dC}{dT} \left( \frac{dT}{dr} \right)^{0,9411} d_w^{-0,7}.$$

С помощью полученной модели вычисляли скорость отложения парафинов в трубопроводах сбора нефти небольшого диаметра при минимальной годовой температуре почвы в районе месторождения Сунфантунь. На рис. 3 приведена зависимость скорости отложения парафинов от обводненности нефти при разных расходах потока. Видно, что скорость образования отложений максимальна в том случае, когда обводненность соответствует точке перехода эмульсии «вода в нефти» в эмульсию «нефть в воде». Поскольку вблизи этой точки водяной мениск в поперечном сечении трубы формируется с трудом, нефтяная фаза легко достигает стенки трубы. Поэтому возникает радиальный градиент концентрации молекул и кристаллов парафинов в поперечном сечении трубы. При снижении температуры около поверхности раздела стенка–жидкость начинают формироваться зародыши кристаллов парафинов. Последние увеличивают скорость образования отложений. При более высокой обводненности вязкость обводненной нефти значительно ниже, вследствие чего скорость накопления отложений меньше.

На рис. 4 представлена экстремальная часть кривых зависимости скорости образования отложений парафинов от температуры собираемой нефти при разных расходах потока. Максимальная скорость образования отложений характерна для температуры 30°C. При температуре 30°C и ниже разница температур стенки трубы и нефти уменьшается, ослабляется влияние молекулярной диффузии, поэтому скорость образования отложений также снижается. При

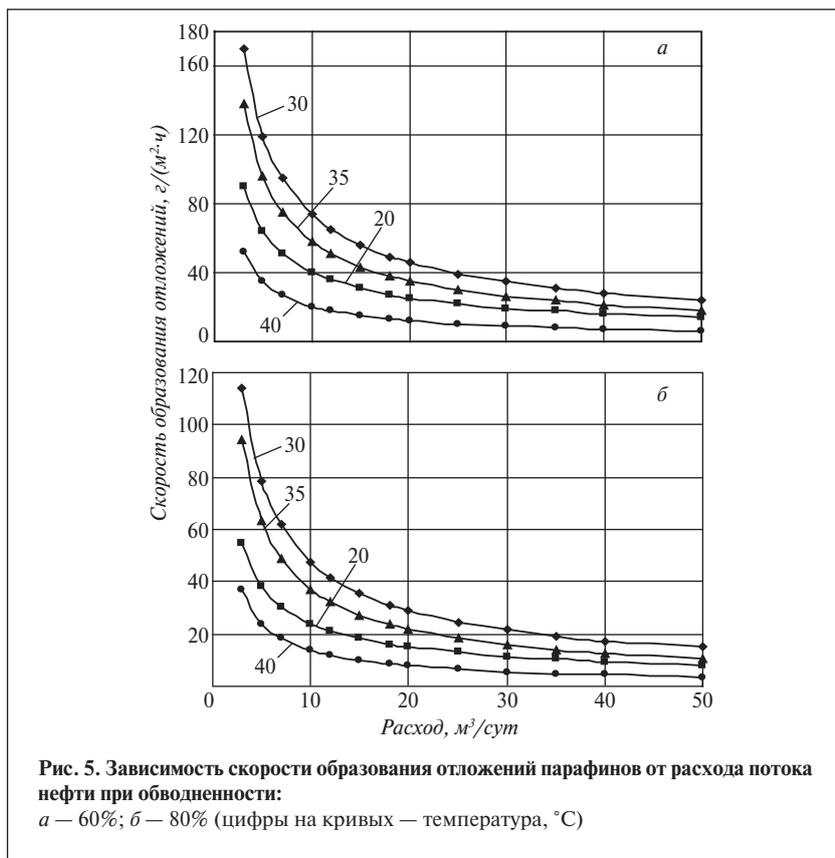


Рис. 5. Зависимость скорости образования отложений парафинов от расхода потока нефти при обводненности: а — 60%; б — 80% (цифры на кривых — температура, °С)

увеличении температуры выше 30°С разница температур стенки трубы и нефти увеличивается, молекулярная диффузия усиливается, вследствие чего растворимость парафинов в обводненной нефти повышается. В результате с увеличением температуры выше 30°С скорость образования отложений снижается.

Очевидно, скорость образования отложений снижается с увеличением расхода обводненной нефти. Это обусловлено тем, что с увеличением расхода усиливаются напряжение сдвига и смывающее действие потока нефти. Это затрудняет отложение парафинов на стенках трубы. На рис. 5 представлена зависимость скорости образования отложений от расхода потока нефти разной обводненности.

Применимость предложенной модели и достоверность полученных результатов оценивали по значениям относительного отклонения (в %) вычисленных значений скорости образования отложений от измеренных (см. таблицу). Видно, что средняя относительная погрешность не превышает 10%. Это свидетельствует о достоверности вычисленных значений, поэтому предложенная модель может использоваться для исследования образования отложений парафинов в трубопроводах небольшого диаметра системы сбора обводненной нефти.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ 51174042).

Температура собираемой нефти, °С	Расход, м³/сут.				Средняя относительная погрешность, %
	5	15	30	45	
Обводненность 60%					
20	7,20	13,18	5,79	5,47	7,91
30	13,54	7,52	0,82	6,02	6,98
35	9,03	3,46	2,65	1,48	4,16
40	11,42	8,13	3,71	10,70	8,49
Обводненность 80%					
20	8,60	6,59	4,28	1,69	5,29
30	7,35	10,45	3,63	4,37	6,45
35	6,8	0,74	10,47	2,94	5,24
40	5,79	12,10	5,02	3,65	6,64
Обводненность 90%					
20	—	1,27	—	2,78	2,03
30	—	3,05	—	0,60	1,83
35	—	3,12	—	5,94	4,53
40	—	2,08	—	11,76	6,92

*Wax deposition in pipelines is studied with reference to the intrafield oil gathering system at Songfangtun Oilfield. A prediction model has been developed to calculate the deposit accumulation rate in small-diameter water-cut oil gathering pipelines. The model examines the influence of the degree of flooding of the oil, temperature, and flow rate on the deposit accumulation rate. The mechanism of the influence of these factors is studied. The applicability of the model and the reliability of the derived results are evaluated from the mean relative deviations between the predicted and measured values. The data from this work can be used to improve oil gathering systems and for cleaning pipeline interior.*

**Key words:** water-cut oil, deposition, prediction model, gathering and transportation, Songfangtun Oilfield, Daqing Oilfield.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Craddock H. A., Mutch K., Sowerby K. et al.* — In: 2007 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, USA, 28 February – 2 March 2007. — SPE 105048.
2. *Burger E. D., Perkins T. K., Striegler J. H.* — Journal of Petroleum Technology. — 1981. — N 6. — P. 1075–1086.
3. *Hamouda A. A., Viken B. K.* — In: Proceedings of the 1993 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, USA, 2–5 March 1989. — P. 385–396.
4. *Hsu J. J. C., Santamaria M. M., Brubaker J. P.* — In: Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, USA, 25–28 September 1994. — P. 179–192.
5. *Hernandez O. C., Hensley H. D., Sarica C. et al.* — SPE Production and Facilities. — 2004. — N 4. — P. 237–244.
6. *Huang Q. Y., Li Y. X., Zhang J. J.* — Acta Petrolei Sinica. — 2008. — N 3. — P. 459–462.
7. *Hsu J. J. C., Lian S. J., Liu M. et al.* — In: Proceedings of the International Oil & Gas Conference and Exhibition in China, Beijing, China, 2–6 November 1989. — P. 371–381.
8. *Hussein H., Reza B., Abbas F.* — Energy & Fuels. — 2008. — N 4. — P. 2693–2706.
9. *Yoo S. S., Suh S. H., Roh H. W.* — Journal of Mechanical Science and Technology. — 1996. — N 2. — P. 223–234.

---

**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 A4, 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 A4. 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.

## Исследование течения вязкоупругих растворов полимеров в условиях двумерной контракции под влиянием краевых эффектов

*Предложены уравнение и граничные условия, характеризующие течение вязкоупругих жидкостей в порах породы. Уравнение приводили к дискретному виду методом конечных разностей. Получен профиль скоростей для различных межфазных слоев. Выявлено, что чем более заметно влияние межфазного слоя, тем меньше скорость потока в поре и площадь, отмытая при заводнении, тогда как площадь, занятая остаточной нефтью, становится больше, а коэффициент охвата пласта заводнением снижается.*

**Ключевые слова:** метод конечных разностей, вязкоупругая жидкость, профиль, двумерная контракция, коэффициент охвата пласта заводнением.

**И**ntenсивная разработка месторождений со средней и высокой проницаемостью и большое количество открываемых месторождений с низкой проницаемостью являются важными проблемами нефтяной промышленности, которые предстоит решить [1]. Полимерное заводнение представляет собой основной метод повышения нефтеотдачи, используемый в коллекторах с низкой проницаемостью. Экспериментально доказано, что вязкоупругие растворы полимеров обеспечивают повышение коэффициента вытеснения [2–5], что также подтверждено теоретическими исследованиями [6, 7]. Наличие пор и устьев пор с низкой проницаемостью может привести к влиянию на течение жидкости межфазного слоя. В предыдущих теоретических исследованиях взаимодействие между вытесняющей жидкостью и породой не учитывалось. Влияние адсорбционного слоя между жидкостью и породой на микропоток пренебрежимо мало, но в масштабе поры межфазный слой влияет на закономерности течения раствора полимера и площадь, отмытую

при заводнении. В настоящей работе предложена математическая модель течения вязкоупругой жидкости в условиях двумерной контракции.

Строение пор реального коллектора очень сложна, поэтому создание для него математической модели затруднено. Схема двумерной контракции, применяемая в данной работе, отображена на рис. 1, где  $A$  — безразмерная длина.

Вязкость раствора полимера в межфазном слое состоит из двух частей. Первая — вязкость собственно жидкости, вторая — дополнительная вязкость, обусловленная взаимодействием твердой поверхности и раствора полимера [8]:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\phi'}{y^n},$$

где  $\mu$  — вязкость раствора полимера в пограничном слое, Па·с;  $\mu_0$  — вязкость собственно раствора полимера, Па·с;  $n$  — безразмерный показатель взаимодействия твердой поверхности и жидкости;  $y$  — расстояние от твердой поверхности, м;  $\phi'$  — коэффициент, отражающий свойства твердой поверхности и жидкости.

Вязкость жидкости непосредственно на твердой поверхности, когда  $y = 0$ , бесконечно большая, жидкость не стекает с твердой поверхности. Когда расстояние от твердой поверхности бесконечно большое, т. е.  $y \rightarrow \infty$ , вязкость жидкости в межфазном слое равна вязкости собственно жидкости.

В данной работе поток вязкоупругой жидкости рассматривали как изотермический двумерный установившийся поток. Основные уравнения потока жидкости включают уравнение неразрывности, уравнение импульса и уравнение состояния. Уравнение неразрывности несжимаемой вязкоупругой жидкости можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (1)$$



Уравнение импульса несжимаемой вязкоупругой жидкости:

$$\operatorname{Re} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(uu) + \frac{\partial}{\partial y}(uv) \right] = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau^{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau^{xy}}{\partial y}; \quad (2)$$

$$\operatorname{Re} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(v\tau^{xx}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\tau^{xy}) \right] = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau^{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau^{xy}}{\partial y}. \quad (3)$$

В этих уравнениях  $\operatorname{Re}$  — число Рейнольдса,  $\operatorname{Re} = \rho UL/\mu_0$ , где  $\rho$  — плотность раствора полимера;  $U$  — характеристическая скорость, т. е. средняя скорость на входе поры, м/с;  $L$  — характеристическая длина, т. е. размер входного отверстия, м;  $p$  — давление, МПа;  $\tau^{xx}$ ,  $\tau^{xy}$ ,  $\tau^{yy}$  — напряжения по соответствующим направлениям осей координат;  $u$ ,  $v$  — скорость в направлении осей соответственно  $x$  и  $y$ .

Для описания реологии растворов полимера была выбрана модель Максвелла с верхней конвективной производной:

$$\operatorname{We} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(u\tau^{xx}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\tau^{xx}) \right] = 2 \left[ 1 - \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right] \frac{\partial u}{\partial x} - \left( 1 - 2\operatorname{We} \frac{\partial u}{\partial x} \right) \tau^{xx} + 2\operatorname{We} \frac{\partial u}{\partial y} \tau^{xy}; \quad (4)$$

$$\operatorname{We} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(u\tau^{xy}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\tau^{xy}) \right] = \left[ 1 - \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right] \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \tau^{xy} + \operatorname{We} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \tau^{xx} + \frac{\partial u}{\partial y} \tau^{yy} \right); \quad (5)$$

$$\operatorname{We} \left[ \frac{\partial}{\partial x}(u\tau^{yy}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\tau^{yy}) \right] = 2 \left[ 1 - \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right] \frac{\partial v}{\partial y} - \left( 1 - 2\operatorname{We} \frac{\partial v}{\partial y} \right) \tau^{yy} + 2\operatorname{We} \frac{\partial v}{\partial x} \tau^{xy}, \quad (6)$$

где  $\operatorname{We}$  — число Вайсенберга,  $\operatorname{We} = \lambda U/L$ , где  $\lambda$  — время релаксации, с. Число Вайсенберга отражает эластичность растворов полимера, чем больше  $\operatorname{We}$ , тем больше эластичность раствора.

Функция потока и турбулентность могут быть выражены уравнениями:

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial x}; \quad (7)$$

$$\Omega = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}, \quad (8)$$

где  $\psi$  — функция потока;  $\Omega$  — турбулентность.

Дополнительные напряжения  $S$ , обусловленные неньютоновским течением жидкости, выражаются уравнениями:

$$S^{xx} = \tau^{xx} - 2 \frac{\partial u}{\partial x}; \quad S^{yy} = \tau^{yy} - 2 \frac{\partial v}{\partial y}; \quad S^{xy} = \tau^{xy} - \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right). \quad (9)$$

Объединяя уравнения (7), (8) и (9), получаем уравнение неразрывности потока и уравнение импульса:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\Omega;$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} + \\ & + \operatorname{Re} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Omega}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right) = \\ & = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (S^{xx} - S^{yy}) + \left( \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) S^{xy}. \end{aligned}$$

Граничные условия на входе поры при двумерной контракции следующие:

$$u = -\frac{1}{2\phi'} \frac{1}{(n+1)(n+2)} (1-y)^{n+1} \times \\ \times [(n+1)y + 1] \frac{dp}{dx};$$

$$\tau^{xx} = 2\operatorname{We}\Omega^2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right];$$

$$\tau^{xy} = -\Omega \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right];$$

$$\tau^{yy} = 0;$$

$$S^{xx} = 2\operatorname{We}\Omega^2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right];$$

$$S^{xy} = 0; \quad S^{yy} = 0.$$

Граница поры, расположенная параллельно оси  $x$ , может быть определена следующим образом:

$$\psi = -\frac{dp}{dx} \frac{1^{n+3}}{\phi'(n+1)(n+2)(n+3)}.$$

Условия на границе стенки поры постоянные:

$$u = v = \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = 0;$$

$$\tau^{xx} = 0; \quad \tau^{xy} = \Omega \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right];$$

$$\tau^{yy} = 2\operatorname{We}\Omega^2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right];$$

$$S^{xx} = 0; \quad S^{xy} = 0;$$

$$S^{yy} = 2\operatorname{We}\Omega^2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right].$$

Выход модели поры можно рассматривать как свободную выходную границу, на которой нормальные градиенты всех ска-

лярных переменных равны нулю и применима нормальная скорость:

$$\Phi_{NI} = \Phi_{NI-1},$$

где  $\Phi_{NP}$ ,  $\Phi_{NI-1}$  — параметры соответственно точки на выходе поры и точки, расположенной за точкой на выходе поры.

Условия на средней линии:

$$\left. \begin{aligned} v = \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \\ \psi = \Omega = \tau^{xy} = 0 \end{aligned} \right\}$$

Можно записать систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \left(1 - 2We \frac{\partial u}{\partial x}\right) \tau^{xx} + Weu \frac{\partial \tau^{xx}}{\partial x} &= \\ &= 2 \left[1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n}\right] \frac{\partial u}{\partial x} \\ \left(1 - 2We \frac{\partial v}{\partial y}\right) \tau^{yy} + Weu \frac{\partial \tau^{yy}}{\partial x} &= \\ &= 2 \left[1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n}\right] \frac{\partial v}{\partial y} \end{aligned} \right\}$$

Уравнения (1)–(6) можно дискретизировать методом конечных разностей. Функция потока (7) и (8) дискретизируется по центрально-разностной схеме. Левую и правую части уравнения (8) разделяют, используя соответственно противопоточную конечно-разностную схему первого порядка и центрально-разностную схему [7].

$$\begin{aligned} &\frac{\Psi_{j+1,k} - 2\Psi_{j,k} + \Psi_{j-1,k}}{H_x^2} + \\ &+ \frac{\Psi_{j+1,k} - 2\Psi_{j,k} + \Psi_{j-1,k}}{H_y^2} = -\omega_{j,k}; \\ &k_0 \Omega_{j,k} + k_1 \Omega_{j+1,k} + k_2 \Omega_{j-1,k} + \\ &= k_3 \Omega_{j,k+1} + k_4 \Omega_{j,k-1} = \\ &= \frac{1}{4H_x H_y} \left[ (S_{j+1,k+1}^{xx} - S_{j-1,k+1}^{xx} - \right. \\ &\quad \left. - S_{j+1,k-1}^{xx} + S_{j-1,k-1}^{xx}) - \right. \\ &\quad \left. - (S_{j+1,k+1}^{yy} - S_{j-1,k+1}^{yy} - S_{j+1,k-1}^{yy} + S_{j-1,k-1}^{yy}) \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{H_y^2} (S_{j,k-1}^{xy} - 2S_{j,k}^{xy} + S_{j,k+1}^{xy}) - \frac{1}{H_x^2} (S_{j+1,k}^{xy} - 2S_{j,k}^{xy} + S_{j-1,k}^{xy});$$

где

$$\left. \begin{aligned} k_0 &= -\frac{2}{H_x^2} - \frac{2}{H_y^2} - 2(|f_1| + |f_2|); \\ k_1 &= \frac{2}{H_x^2} + |f_2| - f_2; \quad k_2 = \frac{2}{H_x^2} + |f_2| - f_2; \\ k_3 &= \frac{2}{H_y^2} + |f_1| - f_1; \quad k_4 = \frac{2}{H_y^2} + |f_1| - f_1; \\ f_1 &= \frac{b_1}{2H_y}; \quad f_2 = \frac{b_2}{2H_x}; \\ b_1 &= \text{Re} \frac{\Psi_{j+1,k} - \Psi_{j-1,k}}{2H_x}; \quad b_2 = -\text{Re} \frac{\Psi_{j,k+1} - \Psi_{j,k-1}}{2H_y} \end{aligned} \right\}$$

где  $H_x$ ,  $H_y$  — расстояние по осям  $x$  и  $y$ .

Уравнения (4)–(6) являются уравнениями гиперболического типа, поэтому прямая дискретизация сложна. С целью упрощения эти уравнения были переписаны:

$$\left. \begin{aligned} A_1 \tau^{xx} + We \left( u \frac{\partial \tau^{xx}}{\partial x} + v \frac{\partial \tau^{xx}}{\partial y} \right) &= 2B \tau^{xy} + F_1 \\ A_2 \tau^{xy} + We \left( u \frac{\partial \tau^{xy}}{\partial x} + v \frac{\partial \tau^{xy}}{\partial y} \right) &= C \tau^{xx} + B \tau^{yy} + F_2 \\ A_3 \tau^{yy} + We \left( u \frac{\partial \tau^{yy}}{\partial x} + v \frac{\partial \tau^{yy}}{\partial y} \right) &= 2C \tau^{xy} + F_3 \end{aligned} \right\}$$

$$A_1 = 1 - 2We \frac{\partial u}{\partial x}; \quad A_2 = 1; \quad A_3 = 1 - 2We \frac{\partial v}{\partial y};$$

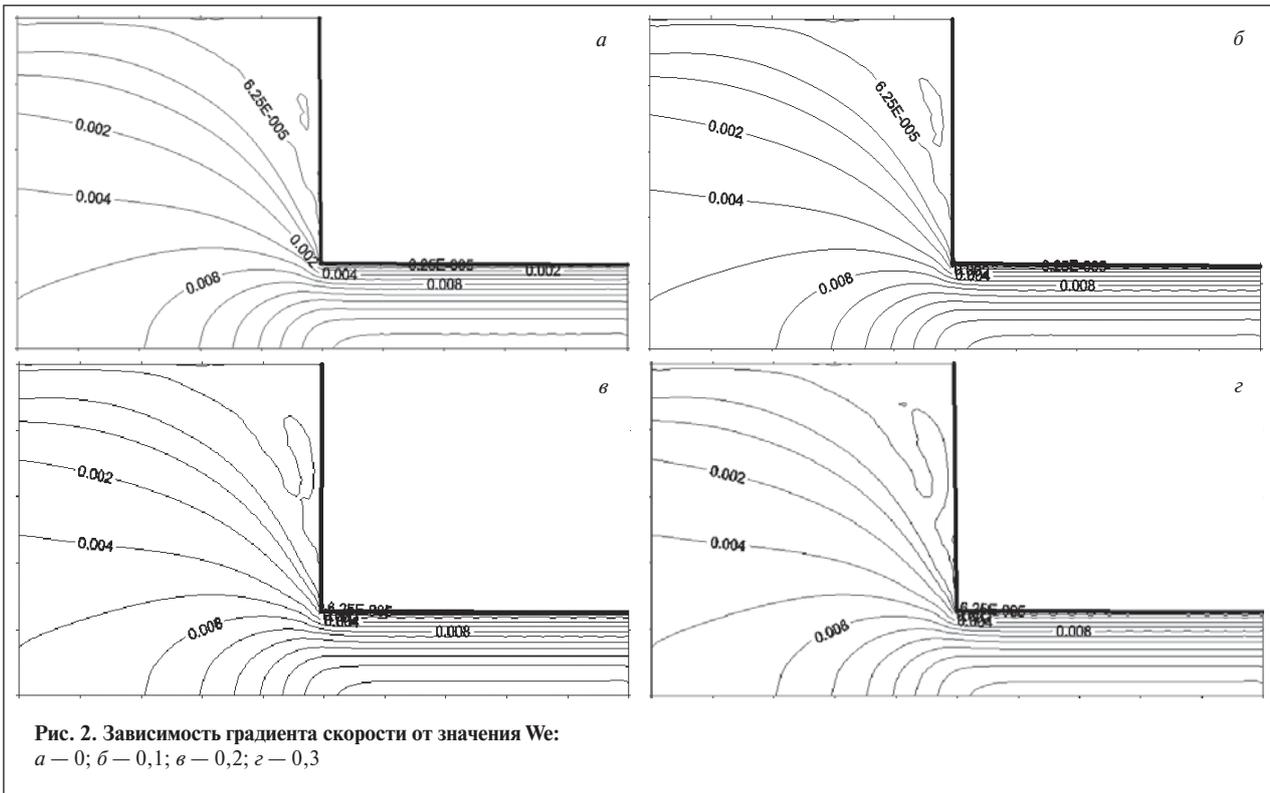
$$B = We \frac{\partial u}{\partial y};$$

$$C = We \frac{\partial v}{\partial x};$$

$$F_1 = 2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right] \frac{\partial u}{\partial x}; \quad F_2 = \left( 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right) \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right); \quad F_3 = 2 \left[ 1 + \frac{\phi'}{(1-y)^n} \right] \frac{\partial v}{\partial y}$$

Для того, чтобы гарантировать устойчивость матрицы, противопоточную конечно-разностную схему первого порядка использовали при  $A_m > 0$  ( $m = 1, 2, 3$ ), а при  $A_m < 0$  применяли прямоточную конечно-разностную схему первого порядка:

$$\left. \begin{aligned} B_1^{A_m} &= We \frac{u}{2H_x} \text{sgn}(A_m); \quad B_2^{A_m} = We \frac{u}{2H_y} \text{sgn}(A_m) \\ k_0^{A_m} &= |A_m| + 2 \left( |B_1^{A_m}| + |B_2^{A_m}| \right) \\ k_1^{A_m} &= |B_1^{A_m}| - B_1^{A_m}; \quad k_2^{A_m} = |B_1^{A_m}| + B_1^{A_m} \\ k_3^{A_m} &= |B_2^{A_m}| - B_2^{A_m}; \quad k_4^{A_m} = |B_2^{A_m}| + B_2^{A_m} \end{aligned} \right\}$$



Дифференциальная схема вышеприведенных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} k_0^{A_1} \tau_{j,k}^{xx} - k_1^{A_1} \tau_{j+1,k}^{xx} - k_2^{A_1} \tau_{j-1,k}^{xx} - k_3^{A_1} \tau_{j,k+1}^{xx} - k_4^{A_1} \tau_{j,k-1}^{xx} &= \\ &= (2B_{j,k} \tau_{j,k}^{xy} + F_{1,j,k}) \operatorname{sgn}(A_1) \\ k_0^{A_2} \tau_{j,k}^{xy} - k_1^{A_2} \tau_{j+1,k}^{xy} - k_2^{A_2} \tau_{j-1,k}^{xy} - k_3^{A_2} \tau_{j,k+1}^{xy} - k_4^{A_2} \tau_{j,k-1}^{xy} &= \\ &= (C_{j,k} \tau_{j,k}^{xx} + B_{j,k} \tau_{j,k}^{xy} + F_{2,j,k}) \operatorname{sgn}(A_2) \\ k_0^{A_3} \tau_{j,k}^{yy} - k_1^{A_3} \tau_{j+1,k}^{yy} - k_2^{A_3} \tau_{j-1,k}^{yy} - k_3^{A_3} \tau_{j,k+1}^{yy} - k_4^{A_3} \tau_{j,k-1}^{yy} &= \\ &= (2C_{j,k} \tau_{j,k}^{xy} + F_{3,j,k}) \operatorname{sgn}(A_3) \end{aligned} \right\}$$

Нелинейные системы уравнений решали итерационным методом последовательной релаксации. Одинарные линейные дифференциальные уравнения могут быть решены итерационным методом Гаусса–Сейдела. Внешняя итерация включает решение системы уравнений и граничных условий на шаге нижней релаксации.

На рис. 2 приведены градиенты скорости течения различных жидкостей в условиях двумерной контракции при значении показателя  $n$  взаимодействия твердой поверхности и жидкости, равном 0,5, и коэффициента  $\phi'$ , отражающего свойства твердой поверхности и флюида, равном 4. Число Рейнольдса было равно  $10^{-5}$ . При скорости  $6,25 \cdot 10^{-5}$  с увеличением числа Вайсенберга уменьшается площадь угла, не отмытого при заводнении. С повышением вязкоупругих свойств потока площадь, отмытая при заводнении, и коэффициент вытеснения растворов полимеров НРАМ могут уменьшить площадь, занятую неизвлекаемой нефтью в углах пор, поскольку эта нефть отмывается при заводнении.

На рис. 3 приведены градиенты скорости при постоянных  $We = 0,2$  и  $n = 0,5$  и разных значения  $\phi'$ . Видно, что площадь, отмытая при за-

воднении, уменьшается с увеличением  $\phi'$ . Это обусловлено усилением влияния межфазного слоя и увеличением вязкости жидкости в межфазном слое в результате влияния твердой поверхности. В этой связи, скорость потока и коэффициент вытеснения нефти уменьшаются.

Далее анализировали влияние показателя  $n$  взаимодействия твердой поверхности и жидкости на градиент скорости потока. На рис. 4 представлены градиенты скорости при постоянных  $We = 0,3$  и  $\phi' = 3$  и разных значениях показателя  $n$ . При скорости 0,005 площадь, отмытая заводнением, уменьшается с увеличением  $n$ . Это связано с усилением влияния межфазного слоя и увеличением вязкости жидкости в межфазном слое под действием твердой поверхности. В результате скорость потока и коэффициент вытеснения нефти уменьшаются.

Результаты работы показывают, что вязкоупругие свойства растворов полимеров являются

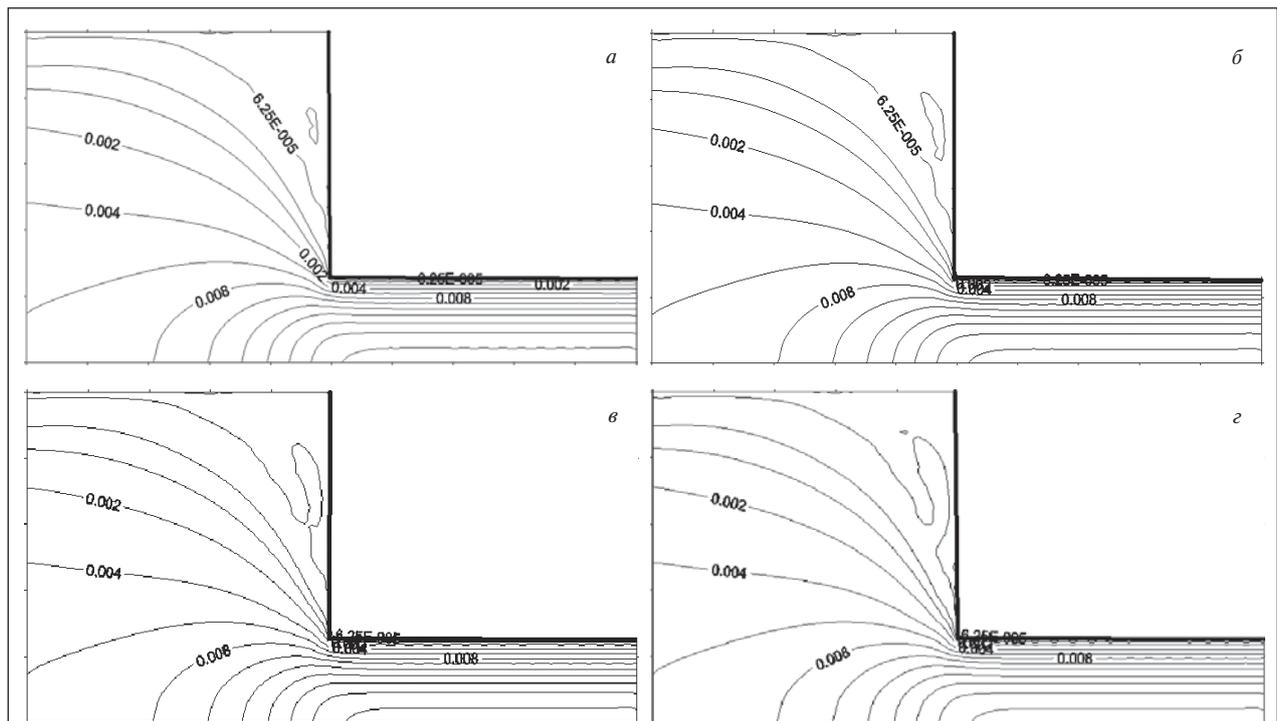


Рис. 3. Зависимость градиента скорости от значения  $\phi'$ :  
 а – 2; б – 3; в – 4; г – 5

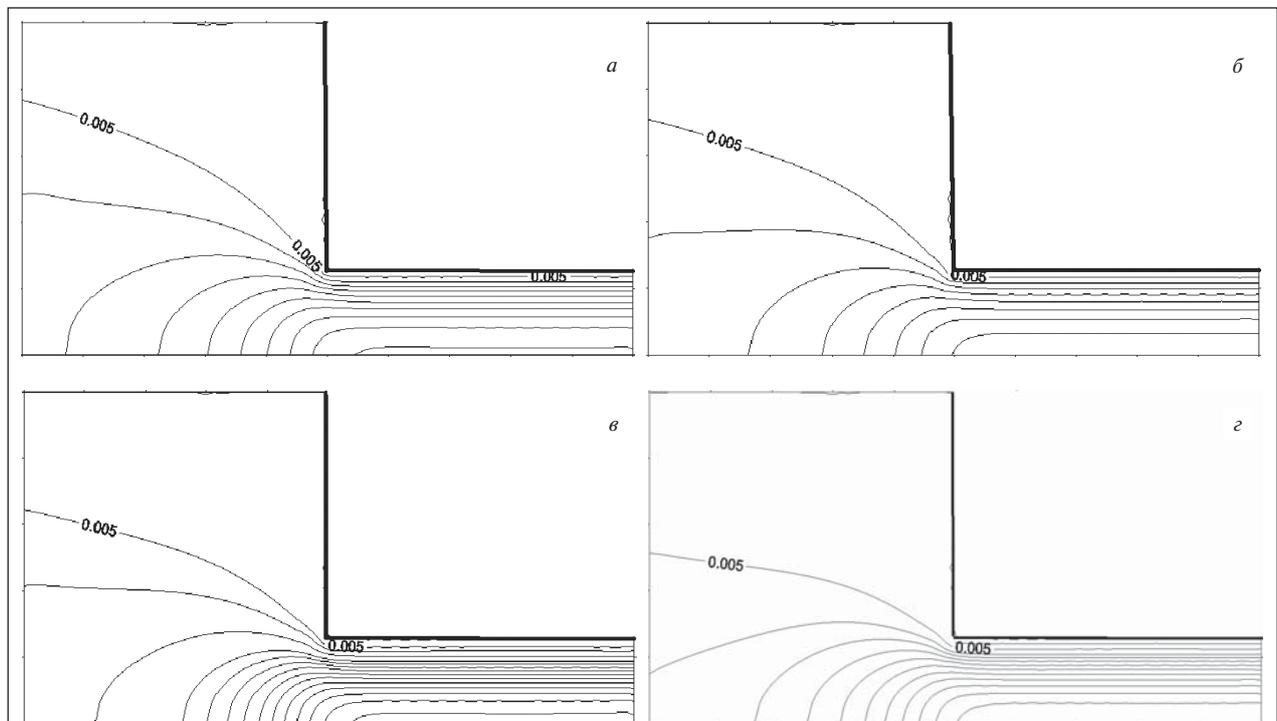


Рис. 4. Зависимость градиента скорости от значения  $\lambda$ :  
 а – 0,1; б – 0,2; в – 0,3; г – 0,5

основным фактором, влияющим на коэффициент вытеснения нефти при полимерном заводнении. С повышением упругих свойств раствора значительно расширяется площадь, занятая раствором полимера, и, следовательно, уменьшается площадь, занятая неподвижным флюидом. С увеличением

коэффициентов  $n$  и  $\phi'$  значительно возрастает площадь, не отмытая при заводнении. Необходима проверка на практике предложенного в работе нового подхода к исследованию эффективности вытеснения нефти с помощью полимерного заводнения. Полученная модель может применяться при выборе

растворов полимеров и разработке новых систем полимерного заводнения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (N 50874023) и Научной инновационной группы провинции Хэйлуцзян.*

*In view of slow increase of proved reserve in medium- and high-permeability oil field, contribution of production of low-permeability reservoir plays an increasingly important role in oil and gas industry. A better understanding of the flow behavior of polymer solutions in low-permeability pores is helpful in developing low-permeability reservoir. However, low-permeability pores and throats could give rise to boundary layer effect, which dominates interaction between the displaced fluid and the rock, without considering chemical reaction and adsorption. It affects velocity distribution and flow characteristics, and can't therefore be ignored. In this paper, the governing equation and boundary conditions are proposed to characterize the flow behavior of viscoelastic fluids in rock pores in planar contractions. Finite difference method is employed to discretize the mathematical equation. The fluid velocity contour for different boundary layers is obtained. It is shown that more prominent the boundary layer effect, the lower the flow velocity in the pore and smaller the micro sweep area washed off by flooding, whereas the area occupied by the residual oil becomes larger and the efficiency of reservoir micro sweep decreases.*

**Key words:** *finite difference method, viscoelastic fluid, velocity contour, planar contraction, micro sweep efficiency.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Y. Z., Yu D. S., Zhang G. F. et al. — Oilfield Chemistry. — 1990. — N 1. — P. 57–60.
2. Xia H. F., Ju Y., Kong F. S. — In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Perth, Australia, 18–20 October 2004. — SPE 90234.
3. Xia H. F., Wang D. M., Guang Q. J. — Journal of Daqing Petroleum Institute. — 2002. — N 2. — P. 105–108.
4. Xia H. F., Wang D. M., Wang G. — Acta Petrolei Sinica. — 2006. — N 2. — P. 72–76.
5. Wang D. M., Cheng J. C., Yang Q. Y. — In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 1–4 October 2000. — SPE 63227.
6. Yin H. J., Jiang H. M. — Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing. — 2008. — N 2. — P. 56–59.
7. Zhang L. J., Yue X. A. — Journal of Hydrodynamics, Series B. — 2000. — N 2. — P. 241–248.
8. Wen S. M. The Theory and Application of Boundary Layer with Micro Flow. — Metallurgical Industry Press, 2000. — P. 69–71.

**Вниманию специалистов!**

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, 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. И. Мытарева, В. Н. Торховский

Московский государственный университет  
тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

# Об эмпирических зависимостях между характеристиками нефти

*Описаны зависимости средней молекулярной массы нефтей от плотности. Показано, что введение в математическую модель других характеристик с группировкой нефтей по вновь введенным параметрам дает более адекватную модель. Приведены показатели точности полученных моделей и их сравнение по величине относительных погрешностей.*

**Ключевые слова:** нефть, плотность, молекулярная масса, относительная погрешность, математическая модель.

Отсутствие экспериментальных данных об отдельных физико-химических характеристиках нефти можно компенсировать расчетными методами их определения, основанными на эмпирических зависимостях. В последних известными величинами являются параметры, содержащиеся в справочной литературе или относительно легко и надежно определяемые экспериментально.

Надежность результатов технологических расчетов, служащих для прогнозных оценок, в значительной мере зависит от вида выбранной математической модели, содержащей известные и подлежащие определению характеристики, а также от объема данных об известных характеристиках (объема выборки). Учитывая сложность состава нефти и достаточно широкий диапазон изменения ее свойств, при выводе уравнений в ряде случаев целесообразно вводить определенные ограничения на пределы изменения известных показателей.

В работе [1] для определения потенциального содержания светлых фракций (ПССФ), выкипающих до 360°C, исследовали характеристики западносибирских, самарских, оренбургских, саратовских и ульяновских нефтей и их смесей, поступавших на Куйбышевский, Сызранский и Новокуйбышевский НПЗ. Ограниченное число место-

рождений нефтей и заводов по их переработке можно в данном случае рассматривать как фактор, сужающий диапазон изменения свойств сырья. В результате анализа более 150 образцов нефтей и их смесей была создана база данных, которая дала возможность, в частности, установить зависимость между плотностью и ПССФ. Статистическая и математическая обработка полученного массива данных позволила вывести следующее уравнение для расчета ПССФ:

$$y = -0,3103x + 317,7, \quad (1)$$

где  $y$  — содержание в нефти светлых фракций (н.к.—360°C), % мас.,  $x$  — плотность нефти при 20°C, кг/м<sup>3</sup>.

Сообщается, что абсолютная погрешность при расчетах по уравнению (1) не превышает 1,6% мас. Диапазон изменения плотности нефтей, наибольшая относительная погрешность и статистическое распределение по величинам относительных ошибок в работе [1] не приведены.

В работе [2] для определения ПССФ (н.к.—350°C) предложен набор уравнений, последовательно используемых по определенному алгоритму. Первое уравнение устанавливает взаимосвязь между относительной плотностью  $\rho_4^{20}$  и молекулярной массой  $M_{cp}$  нефти:

$$M_{cp} = 647535 \exp(-6,707/\rho_4^{20}). \quad (2)$$

Диапазон изменения относительной плотности составляет 0,81–0,9.

В наших исследованиях мы не оцениваем целесообразность выбранного в работе [2] алгоритма расчета и не подвергаем сомнению подробно описанное обоснование использования уравнения (2) для описания зависимости  $M_{cp} = f(\rho_4^{20})$ . Поводом для описанных в настоящей работе исследований послужила некоторая, на наш взгляд, непоследовательность в выборе объема исходных данных  $\rho_4^{20}$  и отсутствие статистического анализа погрешностей уравнения (2). От точности расчета  $M_{cp}$  в конечном итоге зависит надежность прогнозирования ПССФ. Потенциальное содержание светлых фракций будет «тем ближе к истинному значению, чем уже интервал изменения плотности нефти, подаваемой на переработку» [2], что справедливо. Однако в справочниках [3–7], данные одного из которых [3] использовали работы [2], приведены характеристики нефтей различных регионов (месторождений) с одинаковой плотностью, молекулярные массы которых различаются в 1,2–1,5 раза (на 40–87 ед.). Можно также найти нефти с одинаковыми молекулярными массами, относительные плотности которых различаются на 0,056–0,072 (табл. 1).

Таблица 1

Нефть	$\rho_4^{20}$	$M_{cp}$	Нефть	$\rho_4^{20}$	$M_{cp}$
Губкинская (Западная Сибирь)	0,8112	180	Узеньская, горизонт XVI (Казахстан)	0,8583	277
Бобровская (Оренбургская обл.)	0,8112	236	Локосовская, горизонт Б <sub>IX</sub> (Западная Сибирь)	0,8583	190
Коробковская (Волгоградская обл.)	0,8488	236	Усть-балыкская, горизонт Б <sub>I</sub> (Западная Сибирь)	0,8706	308
Охинская смесь (о. Сахалин)	0,9206	236	Комаровская (Татарстан)	0,8706	235
Северо-Варьеганская (Западная Сибирь)	0,8200	190	Олейниковская I стр. (Астраханская обл.)	0,8144	197
Бешкульская (Астраханская обл.)	0,8787	190	Мухтинская (о. Сахалин)	0,8702	197

Включение плотностей таких нефтей в единый массив исходных данных, по нашему мнению, нецелесообразно, так как заведомо приведет к увеличению абсолютных погрешностей и доли грубых относительных ошибок в их статистическом распределении. Зависимости молекулярной массы от плотности для нефтей различных регионов (месторождений) целесообразно рассматривать отдельно. В работе [2] зависимость  $M_{cp} = f(\rho_4^{20})$  построена всего по девяти экспериментальным значениям (точкам). Каких-либо оценок точностных характеристик этой зависимости не приведено.

В настоящей работе для математической модели  $M_{cp} = M_0 \exp(k/\rho_4^{20})$  значения  $M_0$  и  $k$  определяли с учетом объема и характера выборки по относительной плотности. После обработки полученных результатов выявляли статистическое распределение относительных погрешностей.

На первом этапе для оценки точностных характеристик уравнения (2) в него были заложены значения относительной плотности и молекулярной массы всех нефтей из справочника [3] (более 100). На базе увеличенного объема данных о плотности было получено новое уравнение:

$$M_{cp} = 1857 \exp(-3,7359/\rho_4^{20}). \quad (3)$$

Была проведена оценка значений относительных погрешностей. Те же действия, но с использованием в выборке по плотности справочных данных из [3–7] (около 300 нефтей), позволили получить следующее уравнение:

$$M_{cp} = 17648 \exp(-3,6909/\rho_4^{20}). \quad (4)$$

Диапазон изменения относительной плотности в уравнениях (3) и (4) составлял 0,79–0,97. Статистическое распределение ошибок (доля нефтей в общем объеме выборки, %) при расчете по уравнениям (2)–(4) приведено в табл. 2.

Видно, что при расчете по уравнению (2), составленному по девяти произвольно выбранным значениям относительной плотности (в интервале 0,81–0,9), четверть полученных значений молекулярной массы более чем на 30% отличаются от экспериментальных (справочных) значений. Увеличение объема выборки (не только за счет включения нефтей с относительной плотностью >0,9) в уравнении (3) существенно уменьшает долю этих грубых ошибок. Увеличивается доля небольших ошибок, находящихся в пределах 3–5 и, особенно, 11–20%. Дальнейшее увеличение объема выборки в уравнении (3) к заметным изменениям в распределении ошибок не приводит. Это означает, что распределения по плотностям нефтей из справочников [3] и [4–7] практически совпадают. В связи с этим, в дальнейших расчетах мы оперируем с объемом выборки только из справочника [3].

Полагаем, что месторождение нефти — начальная информация, которой должен располагать ис-

следователь. По этой причине параметры математической модели следует определять, в первую очередь, классифицировав нефти по регионам их добычи (ограничение первого уровня). В справочнике [3] приведены значения плотностей и молекулярных масс нефтей Узбекистана и Кыргызстана, Туркмении, Южно-Эмбенского района и п-ова Мангышлак (Казахстан), Западной Сибири и о. Сахалин. В результате обработки справочных данных о нефтях указанных регионов были получены следующие уравнения.

Узбекистан и Кыргызстан:

$$M_{cp} = 2217 \exp(-2,0044/\rho_4^{20}); \quad (5)$$

Туркмения:

$$M_{cp} = 1495 \exp(-1,4724/\rho_4^{20}); \quad (6)$$

Южно-Эмбенский район:

$$M_{cp} = 10307 \exp(-3,1257/\rho_4^{20}); \quad (7)$$

п-ов Мангышлак:

$$M_{cp} = 71937 \exp(-4,8177/\rho_4^{20}); \quad (8)$$

Западная Сибирь:

$$M_{cp} = 128159 \exp(-5,362/\rho_4^{20}); \quad (9)$$

о. Сахалин:

$$M_{cp} = 8443 \exp(-3,2075/\rho_4^{20}). \quad (10)$$

Статистическое распределение ошибок при расчете по уравнениям (5)–(10) представлено в табл. 3. Видно, что для 70–100% нефтей Узбекистана, Кыргызстана

Таблица 2

Расчет по уравнению	Количество нефтей в выборке	Относительная погрешность определения $M_{cp}$ , %						
		менее 3	3–5	6–10	11–20	21–30	31–50	более 50
(2)	9	12,7	10,8	17,6	25,4	8,8	13,8	11,9
(3)	102	10,8	15,5	17,6	36,3	12,8	7,0	0
(4)	297	9,7	16,1	18,0	35,9	14,1	5,2	1,0

## Методы анализа

Таблица 3

Расчет по уравнению	Количество нефтей в выборке	Относительная погрешность определения $M_{cp}$ , %						
		менее 3	3–5	6–10	11–20	21–30	31–50	более 50
(5)	10	50,0	10,0	10,0	30,0	0	0	0
(6)	10	20,0	30,0	50,0	0	0	0	0
(7)	11	36,4	9,0	18,2	18,2	18,2	0	0
(8)	12	16,7	25,0	16,7	33,4	8,2	0	0
(9)	38	39,5	13,2	10,5	34,2	0	2,6 (до 35%)	0
(10)	21	23,8	4,8	33,3	19,0	14,3	4,8 (до 40%)	0
Сумма	102	32,3	13,7	20,6	25,5	5,9	2,0 (до 40%)	0

Таблица 4

Расчет по уравнению	Количество нефтей в выборке	Относительная погрешность определения $M_{cp}$ , %						
		менее 3	3–5	6–10	11–20	21–30	31–50	более 50
(12)	10	50,0	10,0	20,0	10,0	10,0	0	0
(13)	20	10,0	20,0	35,0	25,0	10,0	0	0
(14)	29	3,5	3,5	31,0	37,9	17,2	6,9 (до 45%)	0
(15)	30	3,3	0	6,7	26,6	36,6	26,8 (до 45%)	0
(16)	13	7,7	0	30,1	38,5	15,4	7,7 (до 35%)	0
Сумма	102	9,8	6,0	23,5	29,4	20,5	10,8 (до 40%)	0

и Туркмении молекулярную массу по уравнениям (5) и (6) можно вычислить с относительной погрешностью менее 10%. Такая погрешность характерна только для 58–64% нефтей остальных регионов. Сопоставление результатов статистического распределения ошибок (по 102 нефтям), получаемых по уравнению (3) (см. табл. 2), с аналогичным средневзвешенным показателем, получаемым по уравнениям (5)–(10) (см. табл. 3), показывает, что последний включает в 1,5 раза больше ошибок до 10%, в том числе в 3 раза больше ошибок до 3%, т. е. надежность моделей (5)–(10) выше.

Точность расчета можно увеличить, если из объема выборки

по плотности выделить более мелкие выборки. Например, выделив в отдельный массив 11 нефтей Нижневартовского свода Западной Сибири, получили уравнение:

$$M_{cp} = 10887 \exp(-3,379/\rho_4^{20}). \quad (11)$$

При расчете по этому уравнению относительная погрешность не превышает 20%; для 81,8% нефтей относительная погрешность не превышает 10%.

В качестве еще одного ограничения первого уровня можно ввести разделение нефтей по плотности на пять типов в соответствии с ГОСТ Р 51858–2002. Были получены следующие уравнения:

0 — особо легкая:

$$M_{cp} = 1851 \exp(-1,8704/\rho_4^{20}); \quad (12)$$

1 — легкая:

$$M_{cp} = 7 \cdot 10^6 \exp(-8,6815/\rho_4^{20}); \quad (13)$$

2 — средняя:

$$M_{cp} = 4566 \exp(-4,5225/\rho_4^{20}); \quad (14)$$

3 — тяжелая:

$$M_{cp} = 10^8 \exp(-11,515/\rho_4^{20}); \quad (15)$$

4 — битуминозная:

$$M_{cp} = 40191 \exp(-4,4702/\rho_4^{20}). \quad (16)$$

Статистическое распределение ошибок при расчете по уравнениям (12)–(16) представлено в табл. 4.

Отметим, что только для особо легких и легких нефтей характерна высокая доля (65–80%) погрешностей до 10%. Преобладание в выборке (по 102 нефтям) средних, тяжелых и битуминозных нефтей сказывается на средневзвешенном значении относительных погрешностей до 10%, которое составляет 39,3% и не превышает значений, полученных по уравнениям (2)–(4) (см. табл. 2).

Более точный расчет средней молекулярной массы нефтей потребует, вероятно, разработки других математических моделей, в которые кроме или вместо плотности будут включены другие характеристики, например, содержание серы, силикагелевых смол и асфальтенов. Однако в этом случае будет проще определить молекулярную массу экспериментально.

*The dependence of average molecular mass of crude oils on their density is described. It is shown that introduction into the mathematical model of other characteristics with grouping of crude oils based on freshly introduced parameters provides a more adequate model. The accuracy indices of the derived models are given and they are compared based on the magnitude of their relative errors.*

**Key words:** crude oil, density, molecular mass, relative error, mathematical model.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабалина Т. М., Бадьштова К. М., Елашева О. М. и др. — ХТТМ. — 1999. — № 3. — С. 6–7.
2. Овчаров С. Н., Колесников С. И., Колесников И. М. и др. — Там же. — 2006. — № 4. — С. 53–54.
3. Нефти СССР. Справочник. Т. 4 / Под ред. З. В. Дриацкой и др. — М.: Химия, 1974. — 788 с.
4. Нефти СССР. Справочник. Т. 3 / Под ред. З. В. Дриацкой и др. — М.: Химия, 1971. — 504 с.
5. Нефти СССР. Справочник. Т. 2 / Под ред. З. В. Дриацкой и др. — М.: Химия, 1972. — 392 с.
6. Нефти СССР. Справочник. Т. 1 / Под ред. З. В. Дриацкой и др. — М.: Химия, 1972. — 616 с.
7. Нефти СССР. Справочник. Доп. том / Под ред. З. В. Дриацкой и др. — М.: Химия, 1975. — 88 с.

Е. Е. Сироткина, А. В. Борило, Е. В. Микубаева, Н. В. Рябова  
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (г. Томск)

# Регенерация отработанного гидравлического масла Shell Tellus T 32

*Для выбора адсорбентов и способов очистки исследован процесс регенерации отработанного гидравлического масла Shell Tellus T 32. Предложен комбинированный способ его очистки: контактная очистка при комнатной температуре в течение 10 ч с использованием базальтового волокна, модифицированного карбамидом, с последующей перколяционной очисткой с использованием в качестве адсорбента немодифицированного базальтового волокна. После перколяционной очистки возможна дополнительная очистка на многослойном фильтре, содержащем три слоя: полипропиленовое волокно, сферозолу и оксигидроксид железа в отношении 1,65:1, полипропиленовое волокно.*

**Ключевые слова:** отработанное масло, адсорбция, контактная очистка, перколяционная очистка.

**В** обострении экологического кризиса далеко не последняя роль принадлежит отработанным смазочным материалам. Загрязнение окружающей среды опасными веществами в результате испарения и главным образом сжигания отработанных смазочных материалов приобретает глобальный характер [1]. Актуальность проблемы экологически безопасного использования отработанных масел не вызывает сомнений. Один из способов предотвращения загрязнения окружающей среды — максимальное вовлечение отработанных масел в переработку. В России и за рубежом объем вторичной переработки отработанных масел неуклонно увеличивается. Многие технологические схемы переработки отработанных масел включают стадию адсорбционной очистки в качестве основного процесса или процесса доочистки конечных продуктов.

Основные направления развития технологии адсорбции — подбор и совершенствование адсорбентов и оптимизация технологического оформления процесса. Процесс адсорбции может осуществляться в реакторах смешения (контактная очистка) или в реакторах вытеснения (перколяционная очистка). В качестве

адсорбентов обычно используют пористые твердые вещества в мелкодисперсном или гранулированном виде или волокнистые материалы. Определяющим фактором процесса адсорбции является скорость диффузии частиц адсорбируемого вещества в поры адсорбента. Увеличение скорости диффузии может быть достигнуто снижением скорости потока сырья, повышением температуры, применением растворителей, модифицированием поверхности адсорбента и др. [2]. К преимуществам реактора смешения относятся более легкие условия контактирования, уменьшение диффузионных затруднений, увеличение скорости диффузии адсорбируемого вещества в поры адсорбента. Эффективность реакторов вытеснения определяется возможностью реализации широкого диапазона скоростей потока и температур, обеспечивающих глубокую очистку [3]. Сочетание контактной и перколяционной очистки позволяет использовать преимущества обоих методов.

Цель данной работы — выбор адсорбентов и способов очистки для регенерации гидравлического масла Shell Tellus T 32.

Гидравлическое масло Shell Tellus T 32 (далее — масло T 32) — это высококачественное ми-

неральное масло с вязкостными характеристиками всесезонного масла. Его применяют в гидравлических системах и приводах, работающих в широком интервале температур, либо требующих небольших изменений вязкости при колебаниях температуры. В процессе эксплуатации в масле накапливаются вода, кислоты, смолисто-асфальтеновые вещества, углеродные частицы и другие механические примеси. Отработанное масло T 32 представляет собой непрозрачную жидкость темно-коричневого цвета.

Для исследования процессов адсорбционной очистки отработанного масла использовали следующие адсорбенты:

- полипропиленовое волокно (ППВ) и полипропиленовое волокно, модифицированное карбамидом (ППВК);
- базальтовое волокно (БВ) и базальтовое волокно, модифицированное карбамидом (БВК);
- сферозолу (СЗ);
- сферозолу и оксигидроксид железа (СЗ + ОГЖ).

ППВК готовили следующим образом: полипропиленовое волокно заливали 20%-ным водным раствором карбамида, выдерживали в течение 20–24 ч при комнатной температуре, сливали

раствор, сушили ППВК при комнатной температуре в течение 12–16 ч, затем — 6 ч при температуре 60–80°C.

Использовали базальтовое волокно марки СТ плотностью 25 кг/м<sup>3</sup>. Модифицирование БВ карбамидом проводили также, как описано выше для ППВК, за исключением того, что БВ выдерживали в растворе карбамида в течение 6–10 ч.

Известно, что модифицирование карбамидом позволяет улучшить адсорбционные свойства базальтового волокна, используемого в процессах перколяционной очистки отработанных моторных масел от воды и механических примесей [4, 5].

Зола уноса теплоэлектростанций образуется при высокотемпературном факельном сжигании угля. В данной работе использовали товарную сферозолу Новосибирской теплоэлектростанции (ТУ 5717-001-11843486–2004). Состав золы, % мас.: SiO<sub>2</sub> — 65–66; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 20–21; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3,1–4,6; CaO — 1,8–2,7; MgO — 1,9–2,2; Na<sub>2</sub>O — 0,3–0,6; K<sub>2</sub>O — 1,9–2,9; TiO<sub>2</sub> — 0,2–0,6. Насыпная плотность золы — 400–500 кг/м<sup>3</sup>.

Оксигидроксид железа — это минеральный осадок, образующийся на станциях водоподготовки на стадии обезжелезивания подземных вод. В состав этого осадка входят оксид-гидроксид железа (98–99%) и соединения двухвалентных металлов Ca, Mg, Ba [6]. Адсорбенты СЗ + ОГЖ в отношениях 1:1 и 1,65:1 готовили механическим перемешиванием компонентов. Предварительно ОГЖ подвергали термической обработке при 250°C в течение 3 ч, либо обрабатывали смесь СЗ + ОГЖ при тех же условиях. Известно, что подобные адсорбенты могут использоваться для комплексной очистки отработанных минеральных масел [7, 8].

Для адсорбционной очистки отработанного масла в лабораторных условиях использовали перколяционную очистку или сочетание контактной и перколяционной очистки (комбинированная очистка).

В процессе контактной очистки к 100 мл отработанного масла добавляли 2 г адсорбента и при непрерывном перемешивании масло выдерживали в течение 2 или 10 ч при комнатной температуре. В качестве адсорбентов для контактной очистки использовали БВК, СЗ и одновременно БВК и СЗ.

Перколяционную очистку осуществляли следующим образом: отработанное масло пропускали через колонку диаметром 1,6 см, высотой 10 см, содержащую слой адсорбента 6 см. В качестве адсорбентов использовали БВ, СЗ, СЗ + ОГЖ в отношении 1:1. В другой серии экспериментов масло пропускали через колонку, заполненную послойно ППВ, СЗ + ОГЖ (1,65:1) и ППВ при толщине каждого слоя 2 см. Продолжительность контактирования масла с адсорбентом во всех опытах составляла не менее 1 ч.

ИК-спектры товарного масла Т 32, отработанного и очищенного масла получали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700.

ИК-спектры товарного и отработанного масла Т 32 (рис. 1) различаются главным образом в областях 3437 и 1733 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения в области 3437 см<sup>-1</sup> на спектре отработанного масла связана с накоплением в масле воды. Полоса поглощения в области 1733 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям связи С=О. Данная полоса, вероятно, обусловлена присутствием в масле вязкостной присадки (например, полиметакрилата). Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1733 см<sup>-1</sup> на спектре отработанного масла по сравнению со спектром товарного масла свидетельствует о срабатывании присадки в процессе эксплуатации масла.

Для контактной очистки отработанного масла предполагалось использовать волокна, модифицированные карбамидом. Известен процесс карбамидной депарафинизации нефтяного сырья, основанный на свойстве карбамида образовывать кристаллические комплексы с *n*-парафинами, а так-

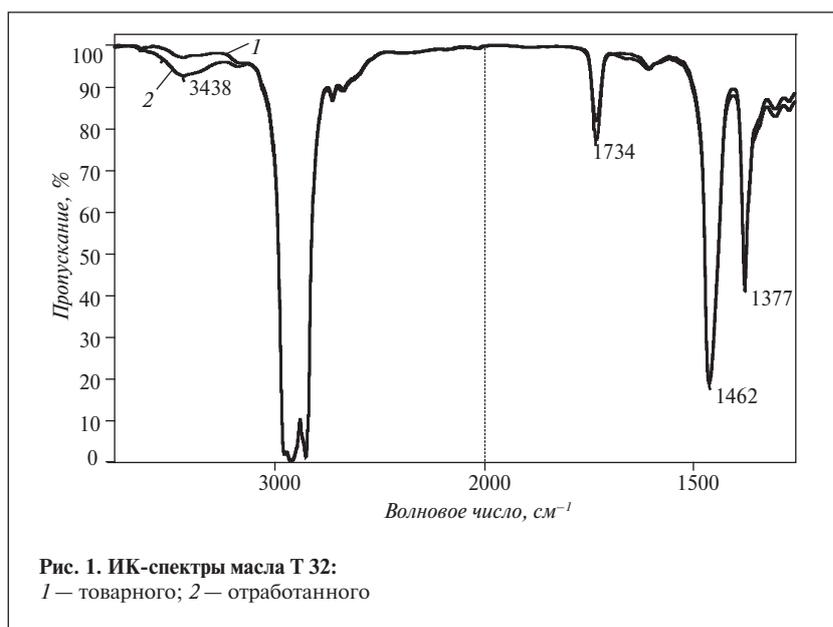


Рис. 1. ИК-спектры масла Т 32:  
1 — товарного; 2 — отработанного

Номер опыта	Применяемые адсорбенты, продолжительность очистки		Результат очистки
	контактной	перколяционной	
1	—	СЗ	Масло прозрачное, светло-желтое; содержит воду (ГОСТ 1547–84)
2	—	СЗ + ОГЖ (1:1)	Масло непрозрачное, светло-коричневое
3	СЗ, 2 ч	БВ	Масло прозрачное, светло-желтое; ИК-спектр очищенного масла идентичен спектру отработанного масла
4	БВК, 2 ч	БВ	То же
5	СЗ и БВК, 2 ч	БВ	То же
6 (масло после опыта 5)	—	ППВ, СЗ + ОГЖ (1,65:1), ППВ	Масло прозрачное, светло-желтое; ИК-спектр очищенного масла идентичен спектру товарного масла; вода отсутствует (ГОСТ 1547–84); кислотное число меньше 0,05 мг КОН/г (ГОСТ 5985–79)
7	БВК, 10 ч	БВ	То же

же со слабоветвленными изо-парафиновыми и циклическими углеводородами при условии содержания в их молекулах длинных неразветвленных парафиновых цепей [9, 10]. Поэтому необходимо было проверить, как повлияет на углеводородную основу масла обработка карбамидом. Для этого к 100 мл товарного масла добавляли 2 г ППВК и выдерживали масло при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем отработанное масло пропускали через колонку, заполненную БВ. ИК-спектр отработанного таким образом товарного масла полностью идентичен спектру необработанного товарного масла. Можно предположить, что обработка карбамидом в данных условиях не влияет на товарное масло.

Была проведена перколяционная очистка отработанного масла с использованием в качестве адсорбентов СЗ и СЗ + ОГЖ (1:1) (см. таблицу, опыты 1 и 2). В опыте 2 масло после очистки было непрозрачным, светло-коричневого цвета. После опыта 1 было получено прозрачное светло-желтое масло, однако проверкой по ГОСТ 1547–84 было установлено наличие в очищенном масле воды. Таким образом, перколяционной очисткой с использованием выбранных адсорбентов полностью

очистить отработанное масло не удалось.

Далее очистку отработанного масла проводили комбинированным способом: на первой стадии — контактная очистка, на второй — перколяционная очистка. В опытах 3, 4, 5 (см. таблицу) для перколяционной очистки использовали БВ, для контактной — СЗ, БВК или СЗ и БВК вместе. Во всех трех случаях после очистки было получено прозрачное светло-желтое масло. Однако ИК-спектры очищенного масла были полностью иден-

тичны спектрам отработанного масла. Таким образом, в опытах 3, 4 и 5 отработанное масло было очищено от механических примесей, но очистить масло от воды не удалось.

Масло, полученное в опыте 5, было дополнительно очищено в колонке, заполненной послойно ППВ, СЗ + ОГЖ (1,65:1) и ППВ (см. таблицу, опыт 6). На рис. 2 приведены ИК-спектры очищенного масла, полученного в опытах 5 и 6. Дополнительная очистка позволила удалить из масла воду. ИК-спектр масла, очищенного в опыте 6, идентичен ИК-спектру товарного масла.

В опыте 7 по сравнению с опытом 4 продолжительность контактной очистки была увеличена с 2 до 10 ч. Это позволило удовлетворительно очистить отработанное масло и от механических примесей, и от воды. ИК-спектр очищенного в опыте 7 масла идентичен спектру товарного масла.

Проверкой на наличие воды согласно ГОСТ 1547–84 установлено отсутствие воды в очищенном масле, полученном в опытах 6 и 7. Кислотное число этих образцов очищенного масла, опреде-

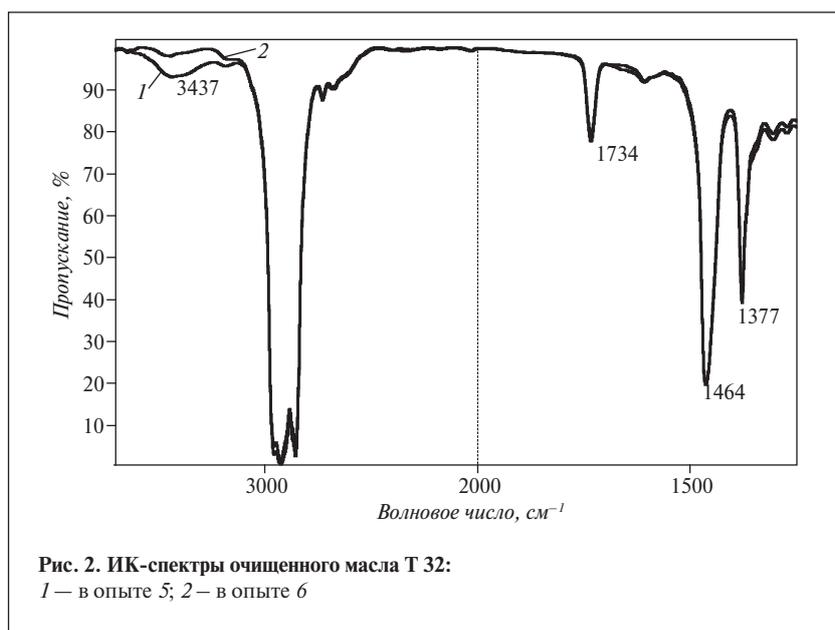


Рис. 2. ИК-спектры очищенного масла Т 32: 1 — в опыте 5; 2 — в опыте 6

ленное согласно ГОСТ 5985–79, было менее 0,05 мг КОН/г.

Таким образом, в лабораторных условиях исследован процесс очистки отработанного гидравлического масла Shell Tellus T 32. Предложен комбинированный способ очистки, заключающийся в проведении контактной очист-

ки при комнатной температуре в течение 10 ч с использованием базальтового волокна, модифицированного карбамидом, с последующей перколяционной очисткой с использованием немодифицированного базальтового волокна. Если продолжительность стадии контактной

очистки составляет менее 2 ч, то после перколяционной очистки требуется дополнительная очистка на многослойном фильтре, состоящем из слоев полипропиленового волокна, сферозолы и оксигидроксида железа в отношении 1,65:1, полипропиленового волокна.

*The process of regeneration of used Shell Tellus T-32 hydraulic oil is studied for selecting adsorbents and purification methods. A combined purification method is proposed: contact purification at room temperature for 10 h using basalt fiber modified by carbamide, followed by percolation purification using unmodified basalt fibre as the adsorbent. After the percolation purification, the oil can be purified further on a filter having three layers: polypropylene fiber, spherical cinder and iron oxyhydroxide in 1.65:1 ratio, and polypropylene fiber.*

**Key words:** *used oil, adsorption, contact purification, percolation purification.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов А. Ю., Джамалов А. А., Лаши В. Л. — ХТТМ. — 1992. — № 11. — С. 26–30.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
3. Архипова О. В., Ларионов С. Л., Нигматуллин И. Р. — В кн.: Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России, Уфа, май 2001 г. — С. 168–171.
4. Пат. 2242498 (РФ).
5. Волкова Г. И. — В кн.: Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, сентябрь 2006 г. — Томск: ИОА СО РАН, 2006. — С. 514–516.
6. Покровский Д. С. — Известия ВУЗов. Строительство. — 2002. — № 3. — С. 13–21.
7. Пат. 2337940 (РФ).
8. Пат. 2343971 (РФ).
9. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
10. Усачев В. В. Карбамидная депарафинизация. — М.: Химия, 1967. — 236 с.

**Вниманию специалистов!**

**И. М. Колесников**

### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

# Инновационные технологии и системы технической поддержки в каталитическом крекинге

По материалам семинара компании BASF  
26–28 июня 2012 года, г. Санкт-Петербург

**К**лючевые темы семинара компании BASF были посвящены процессу каталитического крекинга. В рассмотрение были включены вопросы оптимизации состава катализаторов крекинга, проблемы, возникающие при эксплуатации установок и пути их решения, современные тенденции развития процесса каталитического крекинга и др. Творческая атмосфера семинара способствовала обмену мнениями и производственным опытом, возникновению дискуссий по самым разным проблемам, связанным с новыми техническими решениями и функционированием действующих технологических установок крекинга. В настоящее время доля компании BASF на мировом рынке катализаторов крекинга составляет ~20%, на российском рынке ~15%.

В работе семинара принимали участие специалисты фирмы BASF, представители нефтеперерабатывающих предприятий России и стран СНГ, а также компаний-лицензиаров. Процесс каталитического крекинга представлялся в различных аспектах: от прогнозирования спроса на нефтепродукты, подбора катализаторов для соответствующих режимов работы установок до решения технологических проблем, возникающих, например, в блоках фракционирования продуктов каталитического крекинга. Прозвучали 23 доклада, охватывающие широкий спектр вопросов, в частности, обзор рынка, особенности эксплуатации действующих установок, инновационные технические решения по оптимизации аппаратного оформления, совершенствование и тестирование катализаторов, мониторинг работы

установок и технический сервис, устранение неполадок.

Семинар был открыт докладом В. Вергопулоса (BASF), который представил основные направления работы компании BASF, отметил, что инновации компании в области каталитического крекинга охватывают 6 направлений развития этого процесса:

- поиск альтернативы редкоземельным элементам (РЗЭ) в составе катализаторов;
- разработка катализаторов, обеспечивающих высокую конверсию;
- технические решения для переработки утяжеленного сырья;
- обеспечение растущего потребления пропилена, т. е. повышение выхода пропилена в процессе каталитического крекинга;
- решение проблемы превышения спроса дизельного топлива над спросом на бензин, т. е. создание специальных катализаторов и оптимизация параметров «дизельного» режима работы установок;
- снижение выбросов  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  катализаторной пыли.

К. Кили (BASF) в докладе «Последние сведения BASF о рынке» обратил внимание на нестабильность рынка РЗЭ, отметил возрастание спроса на дизельное топливо в Европе, что, в свою очередь, предоставляет широкие возможности для России и стран СНГ для занятия ведущих позиций этого рынка после соответствующей модернизации НПЗ.

Значительное число докладов было посвящено обзору функционирования установок каталитического крекинга, эксплуатируемых на некоторых НПЗ России и стран СНГ. Особенности функционирования

одной из первых отечественных установок каталитического крекинга 43-102/М с движущимся шариковым катализатором был посвящен доклад С. Н. Кондрашева (ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»). Установка эксплуатируется с 1959 г., в 1998 г. были реконструированы реакторно-регенераторный блок, система пневмотранспорта, смонтирован блок утилизации тепла дымовых газов и т. д. До модернизации использовали катализатор Цеокар-100, а в настоящее время установка работает на катализаторе HZ-Plus (BASF). В результате модернизации установки и замены катализатора выход бензина  $\text{C}_{5+}$  возрос с 27 до 45,4% мас., его ОЧ (ММ) — с 76 до 82,7–83,5, удельный расход катализатора снизился с 1,2 до 0,8 кг/т сырья.

В докладе А. И. Подгорного (ПАО «Укртатнафта») были показаны итоги модернизации установок ГК-3/1 и ГК-3/2, введенных в эксплуатацию соответственно в 1969 и 1976 г. Крекинг осуществляется в псевдооживленном слое катализатора, секционированном горизонтальными провальными решетками. Одна из основных целей модернизации — уменьшение продолжительности контактирования сырья и катализатора (ранее на установке использовали аморфный катализатор, который значительно менее активен, чем современные цеолитные). В процессе модернизации были заменены паровые маточники в реакторе, секционирована центральная зона отпаривания катализатора, реконструированы циклоны реактора, заменены сырьевые форсунки реактора и др. Сейчас на установке используется катализатор BASF

PetroMax-50P. В результате модернизации и оптимизации катализатора выход бензиновой фракции возрос с 30 до 56,3%, его ОЧ (ММ) повысилось с 77 до 82,5, удельный расход катализатора снизился с 1,8 до 0,54 кг/т сырья.

Основные итоги работы установки Г-43-107 на различных катализаторах, в том числе компании BASF, были отражены в докладе И. С. Максимова (ОАО «Газпромнефть-МНПЗ»). В период с 2000 по 2010 г. производительность установки по сырью была увеличена в 1,2 раза. Постепенно осуществлялся переход на катализаторы с большей удельной поверхностью, меньшим содержанием P3Э. В результате достигнуто увеличение выхода пропилена, изобутилена, бутиленов, бензиновой фракции. Бенчмаркинг-анализ работы установки на катализаторе Reduxion DMS-PHO (BASF) и качества равновесного катализатора, выполненный в 2011 г., показал, что выход бензиновой фракции, селективность по легким олефинам (пропилену, бутиленам) превышают средний мировой уровень, а по удельному расходу катализатора данная установка находится среди лучших установок в мире.

Обзору работы установки каталитического крекинга типа RxCat (UOP) был посвящен доклад С. П. Давыдова (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»). Пуск этой новой установки был успешно осуществлен в декабре 2010 г. на катализаторе NaphthaMax II (BASF). Проект установки и применяемый катализатор обеспечивают высокоэффективную работу как в «пропиленовом», так и в «бензиновом» режимах. В настоящее время установка работает в «пропиленовом» режиме с выходом пропилена 8,44% мас. на сырье. Бенчмаркинг-анализ работы установки и качества равновесного катализатора, выполненный по итогам 2011 г., показал, что данная установка демонстрирует лучшие мировые показатели по конверсии сырья (86–89% мас.) и выводу целевых продуктов.

Важным узлом установок каталитического крекинга является

система гашения реакций термического крекинга в сепарационной зоне реактора, приводящих к превращению части углеводородов бензиновой фракции в сухой газ. Одним из вопросов, рассмотренных в докладе ООО «Автотехпроект», стали разработанные специалистами этой компании два типа сепарационных устройств лифт-реактора: центробежно-инерционный сепаратор и циклоны грубого разделения. Также была представлена технология двухстадийной отпарки катализатора перед его подачей в регенератор, включающая парораспределительные кольца предварительной и основной отпарки.

В докладах представителей лицензиаров процесса каталитического крекинга — компаний UOP и Axens — были рассмотрены инновационные технологические решения, направленные на повышение гибкости процесса, снижение содержания водорода в коксе, уменьшение выхода сухого газа и т. д. Отмечены преимущества технологии (Axens) двухстадийной регенерации катализатора, минимизирующей его дезактивацию при совместном действии водяного пара, ванадия и кислорода.

Не вызывает сомнения факт, что эффективная, стабильная эксплуатация установки каталитического крекинга в значительной степени определяется характеристиками применяемого катализатора: активностью, селективностью по коксу и целевым продуктам, стойкостью к истиранию и раскалыванию и др. Нестабильность рынка P3Э обуславливает необходимость оптимизации их содержания в катализаторах или поиска замены. Лантан и церий играют главную роль в сохранении активных кислотных центров в решетке цеолита Y, предотвращая его dealюминирование в регенераторе. Увеличение содержания P3Э в катализаторе ведет к повышению плотности активных центров и ускорению реакций переноса водорода, что, в свою очередь, повышает активность катализатора в реакциях крекинга сырья, селективность по бензину, легкому газойлю, но

снижает селективность по легким олефинам и коксу, а также октановое число бензина.

Как показано в докладе С. Рива (BASF) «Использование имитационных моделей для оптимизации содержания оксидов редкоземельных металлов», уменьшение содержания в катализаторе P3Э на 1% мас. и снижение вследствие этого конверсии может быть скомпенсировано повышением площади поверхности катализатора на 30 м<sup>2</sup>/г. Однако снижение содержания в катализаторе P3Э также приводит к потере термостойкости. Докладчик продемонстрировал, что уменьшение содержания натрия в свежем катализаторе позволяет компенсировать потерю его стабильности при снижении содержания P3Э. Компания BASF предлагает катализаторы с минимальным содержанием натрия в отрасли (менее 0,15% мас.).

Снижение насыпной массы и устойчивости катализатора к истиранию с увеличением содержания в нем основного активного компонента — цеолита — решается, в свою очередь, путем применения технологии синтеза катализатора *in-situ*. Ее особенность заключается в том, что вначале создаются частицы катализатора, после чего цеолит выращивается в самих частицах. Иными словами, исчезает необходимость внедрения кристаллов цеолита в матрицу с помощью связующего. Технология выращивания цеолита непосредственно в частице катализатора обеспечивает увеличение активности катализатора при одновременном повышении его устойчивости к истиранию.

Поиску вариантов замены P3Э и обзору новых серий катализаторов был посвящен и доклад Дж. МакЛин (BASF). Компания предлагает катализатор PHINESSE, содержащий модифицированный фосфором цеолит Y. Содержание в катализаторе P3Э снижено до 1% мас. При обработке такого катализатора паром в регенераторе алюминий остается в решетке благодаря образованию связей Al—O—P, т. е. проблема dealюминирования

катализатора с низким содержанием РЗЭ оказывается решенной. Помимо этого, фосфор действует как дополнительный катион, стабилизирует алюминий в решетке аналогично катионам РЗЭ. Более того, происходит образование новых кислотных центров Р–ОН, снижается число вне решеточных алюминиевых кислотных центров.

Были рассмотрены и другие серии катализаторов крекинга компании BASF, в частности Fortress, разработанный для переработки остаточного сырья с высоким содержанием металлов. Как было показано в докладе, ванадий распределяется по всей частице катализатора, тогда как никель концентрируется во внешнем слое толщиной 5–10 мкм. Особенность катализатора Fortress — повышенное содержание оксида алюминия на внешней поверхности частицы катализатора, а не внутри нее, что обеспечивает высокую устойчивость катализатора к отравлению металлами и минимизацию выхода сухого газа и кокса.

Проблема выбора катализатора крекинга затронута в докладе В. Комвокиса (BASF). Катализатор может быть выбран по результатам его применения на какой-либо промышленной установке, что, очевидно, связано с некоторой погрешностью прогнозирования, а также по результатам испытания на лабораторной и пилотной установках равновесного катализатора на сырье заказчика. Компания BASF осуществляет тестирование катализаторов в условиях, максимально приближенных к промышленным: на лабораторной установке с псевдоожиженным слоем катализатора и пилотной установке с лифтреактором и непрерывной циркуляцией катализатора.

Понятно, что для испытаний не может использоваться свежий катализатор, поскольку он обладает значительно большей активностью, чем равновесный. С целью имитации равновесного состояния производится термопаровая дезактивация свежего катализатора с нанесением металлов методом пропитки или

крекирования сырья, содержащего металлы. Как отметил докладчик, термопаровая дезактивация свежего катализатора с нанесением металлов методом пропитки применима лишь при переработке сырья с невысоким ( $<1000 \text{ млн}^{-1}$ ) содержанием металлов на катализаторе. При пропитке металлами получают катализатор с некорректным распределением никеля, и результаты испытаний такого катализатора ведут к ошибочному прогнозу его работы на реальной установке. На установке BASF циклического нанесения металлов имитируется реальный процесс крекинга сырья, содержащего ванадий и никель (металлы вводятся в сырье в виде нафтенатов или октаноатов). При этом катализатор проходит стадии крекинга сырья, регенерации, обработки паром, что имитирует процесс дезактивации на промышленной установке.

Устойчивость катализаторов к износу является еще одной важной характеристикой и определяется устойчивостью к истиранию и раскальванию. Методы тестирования катализаторов на износостойкость были рассмотрены в другом докладе Дж. МакЛин «Концепция, полезная для понимания процесса износа частиц катализатора ККФ». Как показано, один из путей решения проблемы уноса продуктов разрушения катализатора — применение устойчивых к раскальванию и истиранию катализаторов серии LMF (low microfines).

Отдельный блок докладов был посвящен видам технической поддержки, которую компания BASF предоставляет при обслуживании установок каталитического крекинга. В частности, в докладе Н. Кайзер (BASF) упоминались следующие виды технического сервиса: мониторинг, моделирование и бенчмаркинг работы установок, анализ свежего и равновесного катализатора и др. Мониторинг работы установок (ежедневный и долгосрочный) направлен на оптимизацию их работы и устранение неполадок. Согласно докладу С. Чалиса (Chalcat) «Мониторинг

УКК — ключевые параметры и процедуры», контролируемые показателями при мониторинге являются выход и селективность по основным продуктам, содержание кислорода в дымовых газах регенератора, потери катализатора, содержание водорода в коксе и др. Так, например, мониторинг работы регенератора направлен на поддержание полного выгорания кокса при минимальном избытке кислорода, поскольку при значительном избытке воздуха возрастают выбросы  $\text{NO}_x$ , энергозатраты на подачу лишнего количества воздуха.

Часть проблем, возникающих на установках, может быть выявлена при тестировании равновесного катализатора (доклад В. Комвокиса «Тестирование равновесного катализатора и интерпретация полученных результатов», BASF). Тестирование подразумевает анализ активности на лабораторной установке с псевдоожиженным слоем катализатора, определение активности в конверсии оксида углерода в диоксид, анализ химического состава рентгено-флуоресцентным методом, определение площади поверхности, фракционного состава, содержания на равновесном катализаторе кокса. Очень важные результаты получаются при определении содержания в равновесном катализаторе ядов: V, Ni, Na, Fe. В качестве примера можно указать, что высокое содержание натрия в равновесном катализаторе свидетельствует о неудовлетворительной работе блока ЭЛОУ. Натрий нейтрализует кислотные центры и, следовательно, приводит к снижению выхода олефинов  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  и октанового числа бензиновой фракции. Кроме того, натрий формирует эвтектику с матрицей и цеолитом, разрушая их. Железо переходит в равновесный катализатор из сырья и оборудования и, являясь катализатором дегидрирования, вызывает повышение выхода водорода и кокса. Помимо этого, железо приводит к формированию «железной лапши» на поверхности катализатора.

На работу установок каталитического крекинга, как известно, влия-

ют несколько десятков параметров, что обуславливает сложность создания математических моделей этого процесса. В некоторых случаях бывает необходимо оценить влияние, например на выход сухого газа, каждого параметра индивидуально. При неисправностях анализаторов, в частности дымовых газов, возникают сложности контроля некоторых параметров работы установок (в данном случае выхода кокса и его состава). Для этих случаев в докладе Дж. Майоля (BASF) «Современный мониторинг работы установок ККФ. Использование статистической модели» была предложена эмпирическая регрессионная модель для расчета ряда параметров работы установок при известных других параметрах. Важно отметить, что регрессионные модели составляются по данным о работе конкретной установки на конкретном катализаторе и, соответственно, применимы лишь для данной установки, а при замене катализатора необходима калибровка модели.

Возможность сопоставления результатов функционирования установок, близких по качеству сырья, требованиям к температурным пределам отбора продуктов и работающих в сопоставимых режимах, а также оценку направлений совершенствования конкретной установки предоставляет бенчмаркинг-анализ (доклад В. Бозукова, BASF). Бенчмаркинг позволяет увидеть уровень работы установок в мире и сравнить конкретную установку с мировыми аналогами по конверсии, расходу свежего катализатора, выходам продуктов, другим показателям.

Заключительный день семинара был посвящен проблемам, время от времени возникающим на установках каталитического крекинга, и мероприятиям по их устранению. В докладе С. Рива (BASF) «Тепловой баланс и дожиг CO» показано, что основные причины верхнего горения CO в регенераторе заключаются в недостаточном времени пребывания катализатора в плотном слое в регенераторе, низкой температуре

этого слоя, неравномерном распределении катализатора и воздуха, низком уровне плотного слоя и др. Недопустимость верхнего горения, возможность повреждения циклонов определяет введение в состав катализаторов промотора дожига CO — платины. Как отмечено в докладе, платина также приводит к увеличению выбросов NO<sub>x</sub> в результате горения азота, поэтому целесообразно применять промоторы на основе палладия. Докладчик также обратил внимание на то, что промоторы устраняют кинетическую причину неполного горения, но неэффективны в том случае, когда неполное горение связано с неравномерным распределением катализатора и воздуха.

Проблемам, связанным с нарушением циркуляции и текучести катализатора, признакам их возникновения и методам решения был посвящен второй доклад С. Чаллиса (Chalcat). Причинами этих нарушений являются заедание шибберных задвижек, забивка штуцеров аэрации, закупоривание катализаторопроводов футеровкой, куском кокса, а также плохие текучие свойства катализатора, например, унос мелких частиц из-за проблем с циклонами. По словам докладчика, эффективная аэрация и оптимальные физические свойства катализатора (распределение частиц по размеру, насыпная плотность) — залог его беспроблемной циркуляции.

Многие специалисты нефтеперерабатывающих предприятий сталкиваются с проблемой значительных потерь катализатора крекинга, представленной в еще одном докладе С. Чаллиса (Chalcat) «Устранение неполадок, связанных с потерей катализатора». В докладе, в частности, указаны основные причины истирания катализатора, ведущие к его потерям. Сюда следует отнести избыточную скорость потока катализатора, повреждения распределителей пара или воздуха, приводящие к образованию мощных струй, и др. Другими причинами значительных потерь являются

механические дефекты циклонов и их стояков, обусловленные эрозией. Как показано в докладе, возрастание содержания в шламе и/или дымовых газах мелочи (1–2 мкм) свидетельствует о повышенной скорости истирания катализатора, а частиц размером ~30 мкм — о проблемах с циклонами.

Значительный интерес вызвал второй доклад Дж. Майоля (BASF), посвященный борьбе с отложениями хлорида аммония во фракционирующей колонне. Источником азота и, соответственно, аммиака является азот сырья, источником хлористого водорода — хлориды, присутствующие в сырье из-за недостаточного обессоливания нефти на ЭЛОУ, а также хлор катализатора. При температуре в колонне ниже точки росы пар конденсируется, при взаимодействии аммиака и хлористого водорода образуется хлорид аммония. Отложения NH<sub>4</sub>Cl могут привести к захлебыванию колонны, забивке трубопроводов. В докладе предлагаются следующие способы решения указанной проблемы: повышение температуры верха колонны и потока верхнего орошения, промывка колонны водой, использование специальных добавок. Как было указано докладчиком, первые два способа связаны с технологическими ограничениями, например риском попадания хлоридов в бензиновую фракцию при промывке колонны водой. Докладчик также отметил, что в катализаторах крекинга компании BASF хлор не содержится.

Как видно, семинар, проведенный компанией BASF, затронул многие ключевые проблемы, связанные с совершенствованием процесса каталитического крекинга. Высокий творческий и инновационный потенциал безусловно позволит компании BASF и в дальнейшем занимать ведущее место в решении актуальных проблем нефтеперерабатывающей отрасли.

*Н. Н. Петрухина*  
Научный редактор журнала «Химия и технология топлив и масел»