

Полученные данные (таблица 3) свидетельствуют о том, что при крекинге ОВГ в присутствии НРП Мо снижение газообразования в полтора раза наблюдается при добавке 0,01 % мас. Мо. Вероятно, небольшие количества добавки НРП Мо в первую очередь ускоряют реакции крекинга компонентов масел, что приводит к значительному изменению фракционного состава жидких продуктов крекинга ОВГ без увеличения глубины деструкции смол. Увеличение количества добавки Мо до 0,15 % мас. ускоряет реакции крекинга всех компонентов ОВГ, что также косвенно подтверждается снижением содержания дизельной и увеличением бензиновой фракции в составе жидких продуктов крекинга. Происходит накопление кокса вероятно, за счет реакций конденсации смол по маршруту смолы→асфальтены→кокс, значительные количества газа образуются вследствие глубокой деструкции масел.

Установлено, что при термокрекинге продуктов окисления вакуумного газойля, полученных при соотношении $S:H_2O_2 = 1:2$, протекают реакции конденсации смол с образованием асфальтенов и кокса, деструкции высокомолекулярных компонентов масел с образованием газа и компонентов дистиллятных фракций. Увеличение количества окислителя и температуры крекинга ОВГ приводит к замедлению реакций конденсации на стадии образования смол, что обуславливает меньшие выходы кокса и асфальтенов и значительно увеличивает газообразование. Показано, что добавка НРП Мо позволяет снизить газообразование за счет изменения соотношения скоростей реакций крекинга компонентов ОВГ.

Литература

1. Behbehani H., Andari M. K. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method //Petroleum science and technology. – 2000. – Т. 18. – №. 1-2. – С. 51-61.
2. Barbara P. et al. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review, Catal //Sci. Technol. – 2011. – Т. 1. – С. 23-42.
3. Safa M. A. et al. Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate //Fuel. – 2017. – Т. 194. – С. 123-128.
4. Bhutto A. W. et al. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Т. 62. – С. 84-97.
5. Yu G. et al. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid //Energy & Fuels. – 2005. – Т. 19. – №. 2. – С. 447-452.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИКОЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА УСТАНОВКАХ АБСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА

Д.В. Казак, В.П. Солوماتин

Научный руководитель – старший преподаватель М.А. Гладких

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Абсорбционный метод осушки газа, основанный на разности парциальных давлений водяных паров в газе и осушителе, имеет широкое распространение в газопереработке. Осушка углеводородных газов растворами гликолей применяется уже около 70 лет в странах зарубежья и около 50 лет в отечественной промышленности. Установки осушки газа строят на газоперерабатывающих заводах перед подачей нефтяного газа на установки низкотемпературной абсорбции или конденсации, работающие при температурах не ниже $-10 \div 30$ °С, для осушки отбензинного товарного газа, а также на головных сооружениях магистральных газопроводов.

Для процесса осушки важное значение имеют следующие показатели растворов гликолей:

1. осушающая способность растворов разной концентрации при различных температурах процесса абсорбции;

2. плотность растворов гликолей разной концентрации при различных температурах;

3. температура кипения водных растворов гликолей;

4. температура замерзания растворов гликолей разных концентраций [1].

В ходе осушки часть осушителя может попасть в окружающую среду, поэтому одним из требований, предъявляемых к гликолям является их нетоксичность и способность к биологическому разрушению.

Сопоставление физико-механических свойств этиленгликоля с диэтиленгликолем и триэтиленгликолем позволяет выделить следующие сравнительные характеристики:

1. температура застывания растворов этиленгликоля ниже, чем у растворов ДЭГа и ТЭГа;

2. этиленгликоль имеет большую степень предотвращения гидратообразования, а также меньшую вязкость при рабочих температурах осушки и более низкую растворимость в углеводородном конденсате;

3. при температуре 20 °С упругость паров раствора ЭГ с концентрацией 99% выше в 2,5 раза, чем упругость паров ТЭГа и в 7 раз выше, чем у ДЭГа. Из-за этого свойства в процессе осушки происходят значительные потери этиленгликоля, вследствие чего он не получил широкого распространения [2].

Смешивание гликолей с водой и аминами приводит к образованию межмолекулярных водородных связей. При смешивании этиленгликоля с водой происходит выделение теплоты и сжатие полученной смеси. Изменение диэлектрической проницаемости и вязкости водогликолевого раствора подтверждает образование гидрата.

На текущий момент в России для осушки наибольшее распространение получило применение ДЭГа. Использование ТЭГа единично. Однако известно, что ТЭГ получил широкое распространение за рубежом, в силу своих низких потерь на установках осушки газа.

Диэтиленгликоль обладает следующими преимуществами в сравнении с триэтиленгликолем:

1. ДЭГ менее склонен к пенообразованию, чем ТЭГ;
2. в связи с тем, что растворимость в ТЭГе на 25-30% выше, чем в ДЭГе, применение диэтиленгликоля при высоких давлениях абсорбции предпочтительнее, чем триэтиленгликоля, т.к. он обеспечивает более высокий коэффициент избирательности в системе вода-углеводороды.

Растворы триэтиленгликоля имеют следующие преимущества перед диэтиленгликолем:

1. применение ТЭГа обеспечивает большее понижение температуры точки росы газа, чем при применении ДЭГа;
2. ТЭГ имеет меньшую летучесть, чем ДЭГ, что обуславливает меньшие технологические потери с газом в процессе осушки;
3. для ТЭГа имеется возможность достижения большей концентрации регенерированных растворов, чем для ДЭГа, из-за того, что у ТЭГа температура начала разложения выше (206 °С), чем у ДЭГа (164 °С). В связи с этим ТЭГ при десорбции можно нагревать до большей температуры, чем ДЭГ.

Одним из важнейших преимуществ ТЭГа является низкое давление его насыщенных паров, обеспечивающее меньшие потери ТЭГа с осушенным газом в паровой фазе. Снижение потерь газа ТЭГа может составить 0,2-1,5г/1000м³ в интервале температур 10-20°С, наиболее характерных для установок осушки газов северных месторождений. Это цифра более существенна при температурах контакта 30°С и выше и может составить 3-4г/1000м³.

Таблица 1

Стоимость ДЭГ и ТЭГ

Стоимость	Цена, руб. за т.
ДЭГ	54000
ТЭГ	89000

Основные потери гликолей заключаются в капельном уносе с осушенным газом. Данные о потерях гликоля определяются только в ходе промышленной эксплуатации установок осушки газа.

Таблица 2

Характеристики ДЭГ И ТЭГ

Показатели	ДЭГ	ТЭГ
Плотность при 20°С, г/см ³	1,118	1,125
Вязкость при 20°С, сП	35,7	47,8
Теплоемкость при 20°С, кДж/(кг·К)	2,1	2
Температура начала разложения, °С	164,434	206,721
Температура воспламенения на воздухе, °С	150,514	206,765
Температура вспышки (в открытом тигле), °С	143,338	173,975
Температура замерзания, °С	-9,0	-7,6
Концентрация раствора, применяемого для осушки, %	95-98	97-99
Понижение точки росы, °С	15-36	40-45
Критическое давление, МПа	5,1	3,72
Критическая температура, °С;	410	440
Давление насыщенных паров при температуре 20°С, Па	1,33	1,33

Одним из основных показателей, характеризующих гликоли как осушитель, является депрессия по точке росы.

Таблица 3

Депрессия по точке росы

Температура контакта, °С	98%		99%		99,5%	
	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ
5	-24,0	-31,5	-31,7	-38,0	-36,0	-44,0
10	-20,6	-27,1	-28,5	-35,3	-34,5	-41,7
20	-14,4	-20,0	-21,7	-28,4	-27,8	-35,0
30	-6,2	-13,3	-15,2	-22,5	-21,7	-27,8
35	-2,4	-8,0	-11,5	-18,5	-18,8	-25,1
40	+0,7	-5,0	-9,2	-15,8	-15,8	-23,0

На основании данных, полученных из таблицы, и требуемой глубины осушки газа для северных газопроводов, можно сделать вывод, что в условиях низкой температуры окружающей среды оба гликоля демонстрируют почти равную технологическую эффективность. Однако при высокой температуре и больших концентрациях раствора преимущество ТЭГа бесспорно. В летние месяцы данное преимущество проявляется особенно сильно.

Возможность нагрева ТЭГа до более высоких температур имеет еще одно преимущество, связанное с выделением растворенных углеводородов из раствора. В газах северных месторождений содержатся конденсаты, имеющие более высокие температуры кипения, чем температура регенерации гликолей. Поскольку раствор ДЭГа нельзя подогреть выше 164°C, часть конденсата останется в насыщенном растворе, что будет ухудшать его поглотительную способность. При применении ТЭГа благодаря высокой температуре регенерации остаточное количество конденсата в регенерированном растворе будет меньше [3].

Литература

1. Колокольцев С. Н., Аджиев А. Ю., Кантор Е. А. Совершенствование технологий подготовки и переработки углеводородных газов. Монография // М.: ЛЕНАНД. – 2015.
2. Ланчаков Г.А., Ставицкий В.А. Проблемы освоения месторождений Уренгойского комплекса. — Москва НЕДРА, 2008г. – 336 с.
3. Казафаров Ф.Я. Анализ отечественного и зарубежного опыта по снижению пенообразования гликолей в системе осушки газа // Нефтепромысловое дело. 2004.-№10 – с.18-23.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

¹Т.В. Калинина, ²Г.И. Волкова

Научный руководитель – с. н. с., Г.И. Волкова

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

² *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия*

В нативных нефтяных системах могут образовываться асфальтосмолопарафиновые отложения, которые существенно, затрудняют процессы добычи, хранения и транспортировки [1]. В тяжелых высокосмолистых нефтях, а также в остаточных, нефтепродуктах, асфальтены находятся в коллоидном состоянии. В этих коллоидных системах асфальтены являются дисперсной фазой, а масла и смолы - дисперсионной средой. Состояние таких коллоидных систем зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация асфальтенов, количественное соотношение углеводородов и смол в системе, химическая природа и молекулярная масса углеводородов и смол, а также молекулярная масса и химическая природа самих асфальтенов [2]. Присутствие в нефтях высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ, склонных к ассоциативным взаимодействиям и структурообразованию, вызывает определенные трудности при их добыче, транспортировке и переработке.

С использованием различных методов удается достичь улучшения структурных характеристик нефти и снизить их вязкость, температуру застывания, количество асфальтосмолопарафиновых отложений. Одним из наиболее экологических методов является ультразвуковое воздействие на системы. [1]. Ранее было установлено, что ультразвуковая обработка (УЗО) приводит как к улучшению, так и ухудшению структурно-реологических свойств дисперсных систем в зависимости от компонентного состава и условий обработки. В работах [1, 4] отмечается, что в нефтяных системах под действием ультразвука уменьшается размер асфальтеновых кластеров. Однако, существует мнение, что в момент УЗО процессы агрегации могут протекать в различных режимах, тогда может отмечаться увеличение размера асфальтеновых ассоциатов в 3-4 раза [3].

Цель данной работы: исследование поведения растворов нефтяных асфальтенов после ультразвуковой обработки.

В качестве объекта исследования использовали 0,7 % и 1,5 % мас. растворы нефтяных асфальтенов в толуоле. Асфальтены выделяли с использованием «холодного» метода Гольде. Акустическую обработку образцов проводили на ультразвуковом дезинтеграторе УЗДН на рабочей частоте 22±1,65 кГц. Для рассмотрения молекулярных изменений в растворах асфальтенов использовали методы криоскопии (бензол) и капиллярной вискозиметрии. Процесс изменения структуры асфальтеновых агрегатов исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете.