

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Таблица 3

Результаты определения структурно-группового состава образцов дизельного топлива

Образец дизельного топлива	Распределение углерода, % мас.			Среднее число колец в молекуле	
	Ароматические кольца	Нафтеновые кольца	Парафиновые цепи	Ароматические кольца	Нафтеновые кольца
1	14,385	35,259	49,644	0,330	0,839
2	16,021	32,639	48,660	0,378	0,798

Из результатов определения структурно-группового состава представленных в таблице 3, видно, что наибольшая доля атомов углерода находится в парафиновых цепях (для образца №1 – 50,356 % мас., а для образца №2 – 51,340 % мас.), а наименьшая в ароматических кольцах (для образца №1–14,385 % мас., а для образца №2 – 16,021 % мас.). В исследуемых образцах среднее число нафтенных колец больше, чем ароматических. У первого образца среднее число ароматических колец составляет 0,330, а нафтенных колец – 0,839.

При сравнении структурно-группового состава образцов №1 и 2 видно, что у второго образца доля углерода в парафиновых цепях и нафтенных кольцах больше, чем у первого образца; у первого образца среднее число нафтенных колец больше, чем у второго образца, а среднее число ароматических колец больше у второго образца.

Литература

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>. – Дата обращения: 15.01.2019 г.
2. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>. – Дата обращения: 15.01.2019 г.
3. Горючие, смазочные материалы: энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В.М. Школьников. – М.: Техинформ, 2007. – 736 с.
4. Определение группового и структурно – группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.
5. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru> – Дата обращения 11.02.2019 г.

СИНТЕЗ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Носкова, А.О. Пивень, Д.Ю. Сладков

Научный руководитель - доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время один из самых эффективных методов интенсификации добычи нефти в различных горно-геологических условиях – это применение инвертных эмульсионных буровых растворов, являющихся многокомпонентной системой, состоящей из воды, глины, утяжелителей, углеводородов. Эмульсия – это коллоидная высокодисперсная система, в которой дисперсная фаза и дисперсионная среда являются несмешивающимися жидкостями.

Очень часто на практике применяются водные эмульсии, которые делятся на два типа: I – масло в воде (м/в) и II – вода в масле (в/м). Эмульсии I типа называются прямыми. В них масло является дисперсионной фазой, а вода – дисперсионной средой. Эмульсии второго типа – обратные, где дисперсионной фазой является вода, раздроблена в виде капель, а дисперсионной средой – масло [1, 6]. Эмульсии неустойчивы из-за наличия в них излишнего запаса свободной поверхности на границе фаз. Это выражается значительным поверхностным натяжением [5]. Процесс получения эмульсии состоит в эмульгировании двух несмешивающихся жидкостей, который заключается в раздроблении жидкостей друг в друге с помощью механического встряхивания, разбивания особыми лопастными мешалками или продавливания через узкие щели [2]. Важны такие факторы, как: скорость перемешивания и введения диспергируемого вещества, его количество, температура и рН среды [3]. Повысить способность компонентов к диспергированию возможно также за счет добавления специальных веществ – эмульгаторов. Эмульгаторы – это поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые необходимы для образования стабильной эмульсии [5]. Молекулы эмульгатора имеют в своем составе гидрофильный и гидрофобный компоненты, предотвращающие расслоение эмульсии. Один из них связывается с водой, а другой – с маслом. На устойчивость и степень дисперсности частиц эмульсии влияют природа и концентрация эмульгатора. Когда эмульгатор адсорбируется на поверхности капель, как бы обволакивая их, то процесс слипания частиц значительно затормаживается, тем самым повышается агрегативная устойчивость эмульсий.

Целью данной работы является синтез и исследование физических и химических свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе олеиновой кислоты и глицерина.

Экспериментальная часть

Синтез эмульгаторов. Эмульгаторы получали реакцией этерификации, путем взаимодействия олеиновой кислотой и глицерина. Мольное соотношение исходных компонентов равнялось 1:1. Выделяющаяся в процессе

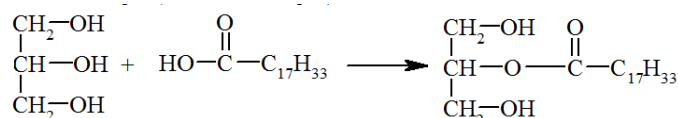
синтеза вода, в первом случае оставалась в реакционной массе (вариант 1), во втором случае – отгонялась в виде азеотропа с органическим растворителем (вариант 2). В обоих случаях в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту в объеме 0,5 мл. Процесс проводили при температуре кипения растворителя в течение 3 часов.

Очистка эмульгаторов. После синтеза, органический растворитель и воду отгоняли на установке прямой перегонки. Далее из реакционной массы удаляли остатки катализатора. Для этого последовательно проводили промывку эмульгатора содой и водой и отделяли водный и органический слой с помощью делительной воронки. Чтобы максимально выделить остатки воды, в эмульгатор добавляли небольшое количество поваренной соли и оставляли расслаиваться на сутки. По истечении 24 ч водный слой сливали, а готовые эмульгаторы использовали для приготовления эмульсии и изучения их свойств.

Приготовление обратных эмульсий. Эмульсия готовилась при температуре окружающей среды. В 28,5 мл углеводородной фазы (индустриальное масло марки И-20А) добавляли 1 мл эмульгатора и гомогенизировали среду в течение 10 мин с помощью диспергирующего устройства ULTRA-TURRAX IKA при 14000 оборотах в минуту. Далее по каплям приливали предварительно подготовленный рассол, состоящий из 4,85 г хлорида кальция и 12,2 мл воды. После добавления всей порции рассола продолжали эмульгирование в течение 30 мин. Эмульсию помещали в пробирку (объемом 50 мл) и визуально определяли момент ее разрушения (эмульсию считали разрушенной, когда из нее выделилось более чем половина водной фазы). Стабильность эмульсии оценивали исходя из времени, прошедшем с момента ее приготовления до разрушения.

Обсуждение результатов.

В результате протекания реакции этерификации, при мольном соотношении исходных реагентов 1:1, образуется 2-моноглицерид (или 2-ацилглицерин) по следующей схеме:



Химическая структура, полученных эмульгаторов подтверждена данными ИК-спектроскопии (рис. 1). В спектрах синтезированных соединений наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 2952, 2928 и 2855 см^{-1} , характеризующие валентными (ν) колебаниями С–Н связи в группе CH_2 (2926 и 2853 $\pm 10 \text{ см}^{-1}$) и деформационными (δ) колебаниями С–Н связей этих групп с максимумами при 1450 см^{-1} ($\delta_{\text{асим. CH}_3}$) и 1465 $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{асим. CH}_2}$) и 1380 см^{-1} ($\delta_{\text{симм. CH}_3}$ и CH_2) в насыщенной или ненасыщенной углеводородной цепи [7]. Колебания углеродного скелета также проявляются в области 1250–1160 см^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$) в виде полос средней интенсивности и с частотой ниже 650 см^{-1} ($\delta_{\text{C-C}}$) в виде нескольких слабых полос.

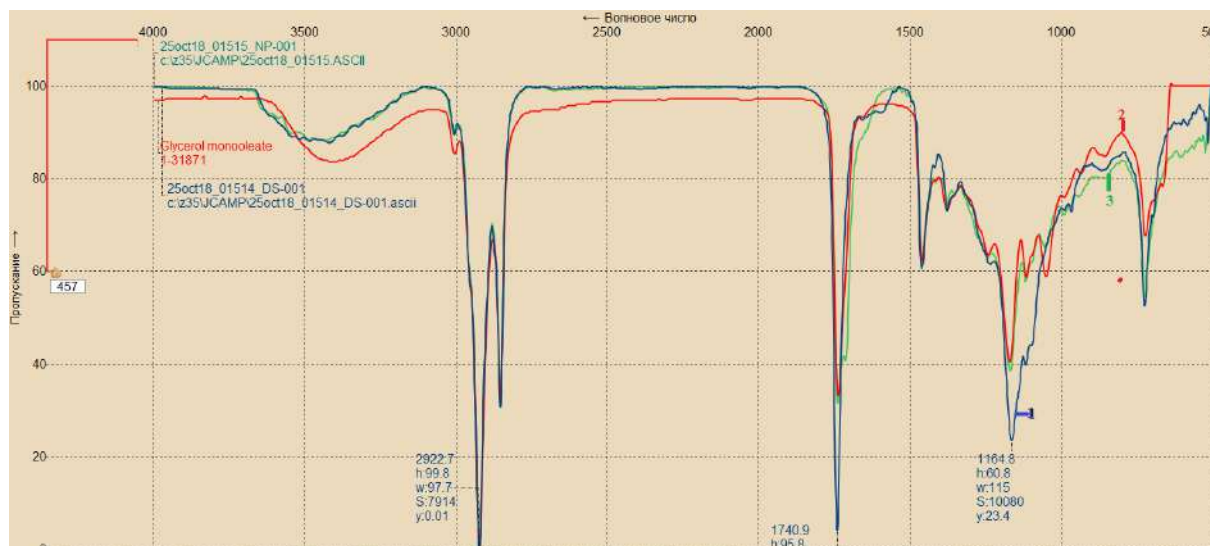


Рис. 1 Инфракрасные спектры эмульгаторов, полученных разным способом: 1 – с азеотропной отгонкой воды, 3 – без отгонки воды, 2 – литературные данные

В инфракрасном спектре жирных кислот и их производных всегда присутствует карбоксильная группа, которая включает колебания карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$), а также связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Валентные колебания OH -группы проявляются в виде очень широкой полосы в области 3500–3000 см^{-1} . В спектре всех одноосновных жирных кислот присутствует сильный пик в области 1750–1705 см^{-1} , обусловленный колебаниями карбонильной группы. Наличие в инфракрасных спектрах серии полос в области от 1350 до 1100 см^{-1} является отличительной особенностью сложных эфиров с длинными цепями.

Диспергационный метод получения эмульсий характеризуется образованием капель обеих жидкостей. Однако с течением времени капли одной жидкости постепенно накапливаются. В это же время капли другой подвергаются практически мгновенной коалесценции. Прямая эмульсия (М/В) образуется при накоплении капель

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

масла. При накоплении капель воды образуется обратная эмульсия (В/М). Существует ряд экспериментальных способов, которые позволяют определить тип полученной эмульсии.

1. Метод разбавления. При добавлении в пробирку с водой небольшого количества эмульсии, которое при незначительном встряхивании не будет равномерно распределяться в объеме воды, дисперсной средой является масло (эмульсия II типа). В дополнение к этому, на предметное стекло поместили каплю воды и каплю эмульсии и наклонили так, чтобы произошло соприкосновение капель между собой. Сделали вывод о том, что полученная нами эмульсия относится к типу В/М, так как капли не слились друг с другом.

2. Метод смачивания гидрофобной и гидрофильной поверхностей. При нанесении капли эмульсии на гидрофобную поверхность (парафин) капля растекается, а значит это эмульсия В/М (дисперсионная сред – масло). На фильтровальную бумагу нанесли каплю эмульсии, которая не всасывается бумагой, а значит, является эмульсией II рода.

3. Определение непрерывной фазы. На предметном стекле рядом с небольшим количеством кристаллов растворимого в воде красителя (Судан I) поместили каплю эмульсии [4]. При их соприкосновении дисперсионная среда (вода) окрашивается в красный цвет, а значит, наша эмульсия является обратной.

Проведенные эксперименты показали, что полученные обратные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью в течение нескольких недель, а значит они обладают рядом преимуществ перед буровыми растворами на водной основе: они не растворяют пластовую соль и в них не размокает глина, при этом сохраняется естественная проницаемость коллекторов и снижается время освоения скважин.

Литература

1. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – Москва: Интерконтакт Наука, 2008. – 268 с.
2. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Эмульсии: получение, свойства, разрушение. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2017. – 18 с.
3. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2005. – 140 с.
4. Письменко В. Т., Калюкова Е. Н. Коллоидная химия. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 76 с.
5. Рошупкина И. Ю., Тупикова Е. Н. Эмульсии. – Самара: Изд-во СамГАУ, 2011. – 16 с.
6. Черных Е. И., Шестаков А. С., Пояркова Т. Н., Илюшина К. В., Фалалеева А. В. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел // Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, 2016. - № 1. – С. 35 – 42.
7. Яруллин Р. С. Кнерельман Е. И., Давыдова Г. И., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Матковский П. Е., Алдошин С. М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C18-карбоновых кислот, их метиловых эфиров и триглицеридов // Вестник Казанского технологического университета, 2008. - № 6. С. 68 – 78.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ВАКУУМНЫХ
ДИСТИЛЛЯТОВ**

А.А. Орешина, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Актуальность исследований в области разработки, модернизации и внедрения цеолитсодержащих катализаторов на нефтеперерабатывающие заводы растет с каждым годом. Такие катализаторы активно применяют в различных технологических процессах переработки нефти и нефтепродуктов [5,8]. Применение цеолитсодержащих катализаторов на установках крекинга обеспечивает высокую эффективность процесса и позволяет добиться увеличения выхода целевых продуктов при повышении октанового числа бензина, получаемого из тяжелого нефтяного сырья. Причем с увеличением плотности, молекулярной массы, содержания ароматических углеводородов и смол и др. в сырье процесса возрастает содержание кокса, образующегося на катализаторе [3], вызывая дезактивирующее действие и снижение выхода целевых продуктов. Для восстановления его активности проводят регенерацию в непрерывном режиме, которая представляет собой окисление кокса при оптимально подобранных условиях кислородсодержащими газами.

Вместе с тем, эффективность процесса регенерации зависит от большого числа параметров работы сопряженной системы «реактор-регенератор», значительное влияние на эффективность регенерации оказывает количество и структура кокса, образующегося на катализаторе в реакторе.

Для оценки структуры и количества кокса, отлагающегося на катализаторе крекинга в реакторе, использована расчетная методика в соответствии [6], основанная на результатах анализа состава дымовых газов регенерации и суммарном расходе подаваемого воздуха на регенерацию. Ниже представлены расчетные формулы:

$$\begin{aligned} N_C &= G_v \cdot C_{CO_2} / 100 / V_m \\ N_H &= (G_v (C_{O_2}^0 - C_{O_2}) / 100 / V_m - G_v \cdot C_{CO_2} / 100 / V_m) \cdot 4 \\ M_k &= N_C \cdot M_C + N_H \cdot M_H \end{aligned}$$

где G_v – расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$, $C_{CO_2}^0$ – концентрация кислорода в подаваемом воздухе, % об, C_{O_2} – концентрация кислорода в отходящих газах регенерации, % об., V_m – молярный объем газа при н.у., $\text{м}^3/\text{кмоль}$, C_{CO_2} – концентрация диоксида углерода в отходящих газах (суммарное содержание CO и CO_2), % об., N_C – количество