

УДК 665.662.2:665.662.24

ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА THE GAS CONDENSATE AS THE SOURCE OF DIESEL FUEL

А. М. Глазунов, А. Г. Мозырев, Ю. П. Гуров, Д. В. Запорожан

A. M. Glazunov, A. G. Mozyrev, Yu. P. Gurov, D. V. Zaporozhan

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: газовый конденсат; адсорбция, десорбция; адсорбент; десорбент

Key words: gas condensate; adsorption, desorption; adsorbent; the desorbent

Увеличение автомобильного парка приводит к возрастанию потребностей в моторных топливах. Дополнительным источником для их производства могут служить газовые конденсаты. К наиболее крупным относятся газоконденсатные месторождения севера Западной Сибири, Оренбургское, Астраханское и месторождения Прикаспийской низменности [1, 2]. Газовые конденсаты после выделения из них бензиновых фракций могут использоваться как дизельное топливо (ДТ), однако в них содержится еще небольшое количество смолистых веществ, которые можно извлечь при адсорбционной очистке. В работе приводятся данные адсорбционной очистки утяжеленного компонента дизельного топлива Уренгойского газоконденсата.

Исходным продуктом для получения товарного дизельного топлива стал остаток газового конденсата (ОГК) после отгонки бензина. Физико-химические свойства ОГК представлены в таблице 1.

Таблица 1

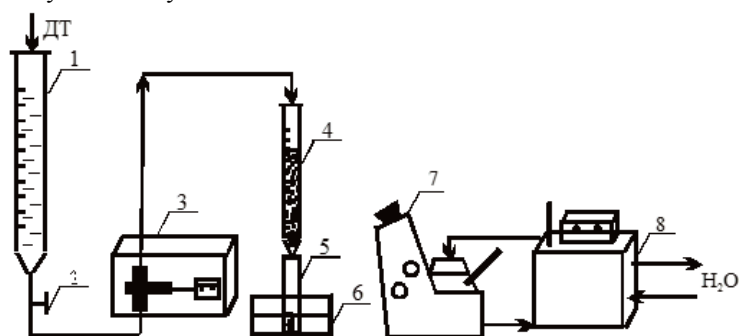
Физико-химические свойства остатка Уренгойского газового конденсата

Показатель	Значение показателя
Пределы выкипания фракции	140–350 °С
Фракционный состав: – 50 % объема – 96 % объема	225 °С 323 °С
Температура застывания	+5 °С
Температура помутнения	+15 °С
Плотность при 20 °С	815,2 кг/см ³
Кинематическая вязкость при 20 °С	2,57 мм ² /с
Показатель преломления n_D^{20}	1,4571
Цетановое число	57

В качестве адсорбентов были использованы силикагель марки АСКГ (SiO₂), адсорбент Б (смесь SiO₂ и Al₂O₃), клиноптилолит и цеолит NaA; их насыпные массы — 0,43, 0,67, 0,83, 0,69 г/мл соответственно.

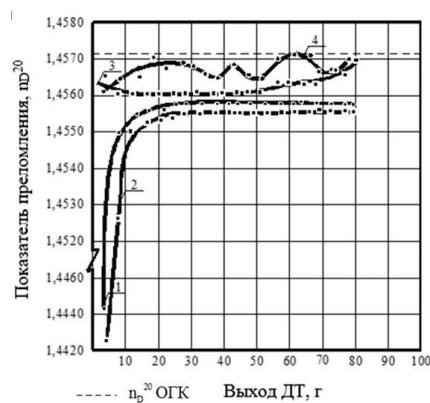
Исследования по адсорбционной очистке утяжеленного компонента дизельного топлива проводили на специально разработанной лабораторной адсорбционной установке (рис. 1).

В адсорбционную колонку 4 насыпали 10 г адсорбента, взвешенного на технических весах. Расходную емкость 1 предварительно заполнили ОГК до нулевой метки. Открыли зажим 2 на соединительном шланге и насосом 3 подали ОГК в адсорбционную колонку 4.



*Рис. 1. Установка адсорбционной очистки остатка газового конденсата:
1 — расходная емкость; 2 — зажим; 3 — поршневой насос; 4 — адсорбционная колонка;
5 — приемник-пробирка; 6 — подставка; 7 — рефрактометр; 8 — термостат*

Замерили объем ОГК, необходимый для заполнения соединительных шлангов и колонки. Затем выключили насос, закрыли зажим шланга 2 и долили ОГК до нулевой метки в расходную емкость 1. Объем прокачиваемого газоконденсата на стадии адсорбции составил 100 мл при расходе 0,27 мл/мин. Увеличение расхода ОГК было невозможным из-за «захлебывания» адсорбционной колонки. Пробы получаемого ДТ отобрали по 5 мл в приемники-пробирки 5. Показатель преломления n_D^{20} для каждой пробы определили на рефрактометре ИРФ-454Б2М. По полученным данным построили зависимости n_D^{20} от количества получаемого ДТ (рис. 2).



*Рис. 2. Адсорбционная очистка остатка газового конденсата на адсорбентах:
1 — силикагель, 2 — адсорбент Б,
3 — клиноптилолит, 4 — цеолит NaA*

Кроме того, качество ДТ оценивали по шестибальной цветовой шкале. Цвет в баллах: 1 — черный, 2 — темно-коричневый, 3 — темно-желтый, 4 — желтый, 5 — светло-желтый, 6 — бесцветный. Результаты по n_D^{20} и по оценке цвета ДТ представлены в таблице 2.

Анализ данных (см. рис. 2 и табл. 2) показывает, что все адсорбенты способны очищать ОГК от асфальто-смолистых веществ (АСВ) и тяжелых ароматических углеводородов, хотя и в разной степени.

Показатели качества дизельного топлива на стадии адсорбции

Стадия адсорбции	Адсорбент	Насыпная масса адсорбента, г/мл	Фракция дизельного топлива		Суммарный выход ДТ, г	Цвет ДТ в баллах*
			Количество, г	n_D^{20}		
Стадия адсорбции	Силикагель	0,43	4,3	1,4444	4,3	6
			4,5	1,4550	8,8	6
			4,0	1,4555	12,8	6
			4,3	1,4556	17,1	5
			4,0	1,4556	21,1	3
	Адсорбент Б	0,67	4,2	1,4425	4,2	6
			3,9	1,4526	8,1	5
			4,3	1,4550	12,4	5
			4,2	1,4552	16,6	4
			4,1	1,4552	20,7	4
	Клиноптилолит	0,83	4,5	1,4565	4,5	3
			4,1	1,4560	8,6	3
			4,2	1,4560	12,8	3
			3,6	1,4560	16,4	3
	Цеолит NaA	0,69	4,7	1,4561	4,7	3
			5,2	1,4564	9,9	3
			4,4	1,4565	14,3	3
			4,4	1,4571	18,7	3

Примечание. *Цвет: 1 — черный; 2 — темно-коричневый; 3 — темно-желтый; 4 — желтый; 5 — светло-желтый; 6 — бесцветный.

Наиболее высокой адсорбционной способностью обладает адсорбент Б. Очень близким к адсорбенту Б по эффективности очистки является силикагель, но его эффективность несколько ниже. Значительно более низкой адсорбционной способностью обладают клиноптилолит и цеолит NaA.

Если судить об эффективности очистки ОГК на клиноптилолите по показателю преломления n_D^{20} , то эффективность последнего незначительно отличается от эффективности силикагеля. В то же время визуально цвет продукта, отбираемого на выходе из колонки, практически не отличался от цвета исходного сырья, что свидетельствует о низкой эффективности этого сорбента (см. табл. 2). Эффективность цеолита NaA близка к нулевой и по показателю преломления n_D^{20} , и по цвету отбираемого продукта (3 балла).

Такое поведение клиноптилолита и цеолита NaA связано с тем, что АСВ и ароматические углеводороды имеют высокие критические диаметры молекул (выше 0,6 нм), вследствие чего не сорбируются цеолитами типа NaA, которые адсорбируют вещества с критическим размером молекул не более 0,4 нм. По полученным результатам для дальнейших исследований были выбраны два наиболее эффективных адсорбента: силикагель АСКГ и адсорбент Б. Первые 18–20 г полученного ДТ на этих сорбентах почти полностью обесцвечивались, чего не наблюдалось на других сорбентах (6 баллов). Окраска адсорбентов при очистке ОГК изменялась в зависимости от их природы: клиноптилолит и цеолит NaA не изменили своей окраски, силикагель равномерно изменил цвет по высоте колонки от темно-коричневого (вверху) до темно-желтого (внизу), адсорбент Б полностью почернел (см. табл. 2).

Регенерацию адсорбентов проводили с целью восстановления их начальных адсорбционных свойств с использованием десорбентов (табл. 3). При выборе десорбентов исходили из того, что основными продуктами, дезактивировавшими адсорбенты, являются АСВ и тяжелые ароматические углеводороды. Известно, что

для десорбции таких продуктов требуется использование относительно высокополярных десорбентов, адсорбционная способность которых значительно выше, чем у адсорбировавшихся веществ. В качестве таких десорбентов применяют кетоны, спирты, их смеси с ароматическими углеводородами, дихлорэтан и др. [3]. Использование дихлорэтана нежелательно, так как присутствие хлорорганики в ДТ недопустимо. Поэтому выбор остановили на ацетоне, этаноле и их 50 %-х смесях с бензолом. При выборе десорбентов также учитывали их температуру кипения. У выбранных десорбентов температура кипения достаточно низкая (от 56,1 до 80,10 °С), что позволяет проводить регенерацию из ДТ путем отгонки. Предполагалось выявить на основании исследований наиболее эффективный десорбент. Для изучения регенерации были выбраны два адсорбента: адсорбент Б и силикагель.

Таблица 3

Стадия десорбции

	Регенерируемый адсорбент	Десорбент	Фракция десорбата		Суммарный выход десорбата, г	Цвет десорбата в баллах*
			Количество, г	n_D^{20}		
Стадия десорбции	Силикагель	Ацетон	4,5	1,4558	4,50	4
			4,6	1,4554	9,10	4
			4,2	1,4540	13,3	2
			4,0	1,4430	17,3	2, 1**
			4,0	1,3614	21,3	3
			4,9	1,3596	26,2	3
			4,4	1,3586	30,6	4
			3,8	1,3585	34,4	5
			4,1	1,3581	38,5	5
			4,0	1,3581	42,5	6
		Ацетон (50 % объема) + бензол (50 % объема)	5,8	1,4571	5,80	5
			4,4	1,4654	10,2	2
			4,2	1,4446	14,4	2
			3,7	1,4286	18,1	3
			3,9	1,4289	22,0	4
			4,0	1,4290	26,0	5
			4,3	1,4291	30,3	6
			4,5	1,4574	4,50	4
		Ацетон	4,6	1,4459	9,10	2, 1**
			4,4	1,3674	13,5	2
			3,9	1,3631	17,4	3
			4,7	1,3604	22,1	4
			4,5	1,3591	26,6	5
			4,0	1,3584	30,6	5
			4,0	1,3579	34,6	6
		Ацетон (50 % объема) + бензол (50 % объема)	6,7	1,4594	6,70	3
			6,3	1,4695	13,0	1
			5,0	1,4366	18,0	4
			4,2	1,4301	22,2	5
			5,1	1,4286	27,3	5
			4,7	1,4294	32,0	5
			4,3	1,4315	36,3	5
			4,9	1,4315	41,2	5
			5,2	1,4315	46,4	6

Примечание.

*Цвет: 1 — черный; 2 — темно-коричневый; 3 — темно-желтый; 4 — желтый;

5 — светло-желтый; 6 — бесцветный.

** — наблюдали два слоя: верхний и нижний.

Последовательность проведения десорбции аналогична процессу адсорбции. Регенерацию адсорбентов проводили на той же установке (см. рис. 1).

При этом расходную емкость I заполняли растворителем-десорбентом. Объем прокачиваемого десорбента составил 100 мл при оптимальном расходе 1,07 мл/мин. Контроль над продуктами десорбции проводили по показателю преломления n_D^{20} и по цвету. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 3 и в таблице 3, показывают, что этанол (см. рис. 3, кривая 1) не может быть использован в качестве десорбента, так как показатель преломления получаемого продукта не достиг значения показателя преломления исходного этилового спирта. Смесь этанола с бензолом (см. рис. 3, кривая 6) в достаточно высокой степени регенерирует адсорбент Б. Однако при визуальном анализе адсорбционной колонки с адсорбентом Б замечено, что АСВ и тяжелая ароматика не вымывались данной смесью, так как колонка оставалась темно-серой. Ацетон и 50 %-я смесь ацетона с бензолом (см. рис. 3, кривые 2 и 5) в достаточно высокой степени регенерировали адсорбент Б. Для сравнения процесса регенерации адсорбентов десорбцию проводили и на силикагеле (см. рис. 3., кривые 3, 4). При десорбции силикагеля ацетоном первая полученная проба (6 г) представляла собой дизельное топливо с примесями ацетона (присутствует характерный запах ацетона). При отборе следующих двух проб наблюдалось расслоение продуктов на два слоя: верхний по внешнему виду представлял темно-коричневый продукт, нижний — черный. Это, очевидно, связано с десорбцией АСВ и тяжелых ароматических углеводородов.

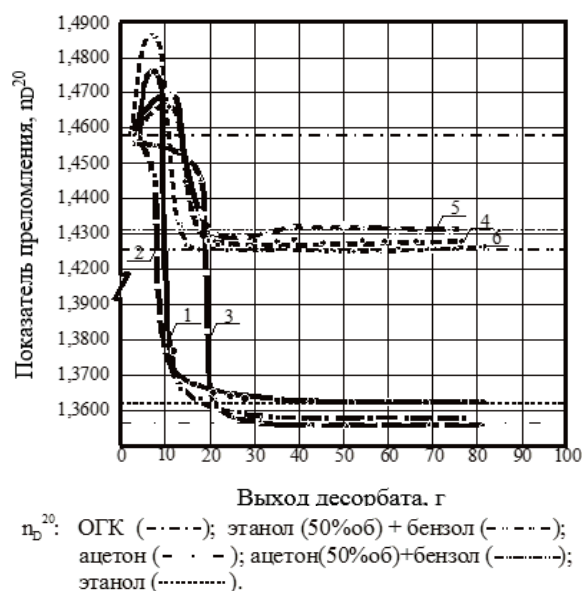


Рис. 3. Десорбция асфальто-смолистых веществ и тяжелых ароматических углеводородов: 1 — адсорбент Б (десорбат — этанол); 2 — адсорбент Б (десорбат — ацетон); 3 — силикагель (десорбат — ацетон); 4 — силикагель (десорбат — ацетон (50 % объема)+бензол); 5 — адсорбент Б (десорбат — ацетон (50 % объема)+бензол); 6 — адсорбент Б — (десорбат — этанол (50 % объема)+бензол)

Известно, что у АСВ и тяжелой ароматики показатель преломления n_D^{20} значительно выше, чем у исходного ОГК. Однако по данным (см. рис. 3, кривая 3) показатель преломления для этих продуктов ниже, чем у исходного ОГК. Возможно, это связано с тем, что десорбируемые АСВ и тяжелая ароматика представляли собой смесь с десорбентом (ацетоном), показатель преломления которого достаточно

низкий ($n_D^{20} = 1,3586$). При отборе 5–6 проб цвет отбираемых продуктов (см. табл. 3) приблизился к цвету чистого ацетона (4 балла). Общее количество ацетона, достаточное для регенерации использованного адсорбента, составляло 30–40 мл/10 г адсорбента. Сравнение данных по регенерации адсорбента Б и силикагеля показало, что для регенерации адсорбента Б требуется несколько меньше ацетона (~ 35 г), чем для силикагеля (~ 43 г).

Закономерности регенерации тех же адсорбентов 50 %-й смесью ацетона и бензола аналогичны регенерации ацетоном (см. рис. 3 кривые 4, 5; и см. табл. 3). Однако здесь наблюдался максимум показателя преломления в зависимости от количества отобранных продуктов. Этот максимум приходится на выделение АСВ и тяжелой ароматики, имеющих темно-коричневый цвет, что соответствует литературным данным. Причем в данном случае фракции с АСВ имели показатель преломления выше, чем показатель преломления исходного ОГК. Это также соответствует известным закономерностям разделения нефтепродуктов. Такой характер зависимости показателя преломления от расхода десорбента связан с более высоким показателем преломления смеси ацетона и бензола по сравнению с чистым ацетоном.

Регенерация силикагеля смесью ацетона и бензола (см. рис. 3, кривая 4) более эффективна, чем регенерация адсорбента Б этой же смесью (см. рис. 3, кривая 5). На это указывает смещение кривой десорбции для силикагеля влево по сравнению с адсорбентом Б на первоначальном участке и с более высоким расположением кривой десорбции на последующем участке для адсорбента Б. Обнаруженные закономерности в регенерации силикагеля и адсорбента Б различными десорбентами, очевидно, могут быть объяснены природой и химическим строением самих адсорбентов. Силикагель представляет собой SiO_2 , а адсорбент Б — смесь SiO_2 и Al_2O_3 , в результате чего адсорбент Б является более полярным, имеющим более высокую поверхностную концентрацию кислотных центров. Естественно, что для регенерации более полярного сорбента требуется использовать более полярный десорбент. Это мы и наблюдали в проведенных исследованиях. Для регенерации адсорбента Б эффективнее оказался ацетон (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 21,5$), чем его смесь с бензолом ($\epsilon = 12$). Оптимальный расход смеси ацетона (50 % объема) и бензола при регенерации адсорбента Б составлял 46 г, силикагеля — 30 г на 10 г адсорбента. Анализ визуальных наблюдений за степенью очистки адсорбентов показал, что силикагель приобретает почти первоначальный цвет, как в присутствии ацетона, так и в присутствии его смеси с бензолом. Адсорбент Б лучше регенерируется в присутствии ацетона, хотя даже при этом его цвет несколько темнее, чем первоначальный. Однократное использование адсорбентов экономически нецелесообразно. Поэтому наиболее эффективные адсорбенты (адсорбент Б и силикагель) использовали вторично после регенерации их ацетоном. При вторичной адсорбции ОГК очищался почти в такой же степени, а на адсорбенте Б даже несколько лучше, чем при первичной адсорбции.

Таким образом, исследованы адсорбенты различной природы и выявлены наиболее эффективные — адсорбент Б и силикагель. Проведена регенерация адсорбентов растворителями и подобраны наиболее подходящие растворители — ацетон и смесь ацетона (50 %) с бензолом. Для регенерации адсорбента Б достаточно 34–36 г ацетона или 45–47 г смеси ацетона (50 %) с бензолом; для регенерации силикагеля — 42–44 г ацетона или 29–31 г смеси ацетона (50 %) с бензолом. Адсорбенты могут использоваться многократно. Для адсорбционной очистки ОГК рекомендуется в качестве адсорбента силикагель марки АСКГ. Для регенерации силикагеля рекомендуется 50 %-я смесь ацетона и бензола.

Библиографический список

1. Нефти и газовые конденсаты России. Справочник. В 2 т. — М.: Техника, 2000. Т. 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России. — 192 с.

2. Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учеб. пособие для студентов вузов / Под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
3. Проскуряков В. А., Драпкина Е. Е. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов. – СПб.: Химия, 1996. – 446 с.

Сведения об авторах

Глазунов Александр Михайлович, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89222691617, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Мозырев Андрей Геннадьевич, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 890144908288, e-mail: mozyrevag@tyuiu.ru

Гуров Юрий Петрович, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89199406860, e-mail: gurovup@gmail.com

Запорожан Дмитрий Васильевич, начальник межрегионального отдела по надзору за взрывоопасными и химически опасными производственными объектами Северо-Уральского управления Ростехнадзора, г. Тюмень

Information about the authors

Glazunov A. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 89222691617, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Mozyrev A. G., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 890144908288, e-mail: mozyrevag@tyuiu.ru

Gurov Yu. P., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 89199406860, e-mail: gurovup@gmail.com

Zaporozhan D. V., Head of the Interregional Department for the Supervision of Explosive and Chemically Hazardous Production Facilities of the North-Ural Administration of Rostekhnadzor, Tyumen

УДК 539.62:553.982

СОСТАВ И СТРУКТУРА ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

COMPOSITION AND STRUCTURE OF HIGH-VISCOSITY OILS FROM VARIOUS DEPOSITS

В. Н. Манжай, С. Г. Кулышкина, Л. В. Чеканцева, И. Г. Ященко

V. N. Manzhai, S. G. Kulyshkina, L. V. Chekantseva, I. G. Yashchenko

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск*

Ключевые слова: нефть; реология; температура; вязкость

Key words: oil; rheology; temperature; viscosity

Согласно современным представлениям, нефть является сложной многокомпонентной смесью, проявляющей свойства молекулярного раствора или нефтяной дисперсной системы (НДС). Степень дисперсности надмолекулярных образований в нефти существенно зависит от состава дисперсионной среды и внешних условий [1, 2]. Под влиянием этих факторов происходит изменение размеров ядра и толщины сольватного слоя фрагментов дисперсной фазы НДС, получивших название сложных структурных единиц (ССЕ). Но детальной информации о дисперсной структуре нефтяных систем к настоящему времени еще мало и явно недостаточно для разработки рациональных технологий добычи и транспорта нефти [3, 4].

Высокое содержание асфальтенов, смол и парафинов в нефти различных месторождений придает им аномальные свойства, и вследствие этого нефти обладают реологическим своеобразием, отличающим их друг от друга. Поэтому в качестве объектов исследования использованы нефти Усинского, Арчинского и Могдинского, а также Ярегского и Ярактинского месторождений, каждая из которых имеет свои особенности компонентного и группового состава (табл. 1). Были изучены реологические свойства трех образцов нефти с высоким содержанием смолистых соединений (С); асфальтенов и смол (АС); асфальтенов, смол и парафинов (АСП).

Содержание асфальтенов, смол и парафинов (табл. 1) в нефти были определены в соответствии с рекомендациями, изложенными в стандартных методиках [5–7].

Исследование реологических свойств образцов нефти проводили методом ротационной вискозиметрии на приборе «RheoStress 600» фирмы HAAKE. Были по-