

Образование новых зерен с большими углами разориентировки и пониженной плотностью дефектов при рекристаллизации приводит к повышению защитных свойств покрытий. При этом повышение коррозионной стойкости покрытий с субзеренной структурой наблюдается при более высоких температурах отжига, чем у покрытий, имеющих ячеистую структуру. Однако температура рекристаллизации ограничена пределом, выше которого развивается вторичная пористость и ухудшаются как защитные, так и прочностные свойства.

Таким образом, формирование структуры в процессе электроосаждения и последующей термической обработки, позволяет получать покрытия с повышенными значениями твердости, которые в сочетании с высокой коррозионной стойкостью могут быть адаптированы к различным условиям эксплуатации.

Библиографический список

1. Ковенский И. М., Неупокоева А. А. Формирование структуры и свойств металлических покрытий, адаптированных к различным условиям эксплуатации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 5. – С. 103–107.
2. Ковенский И. М. Термическая обработка электроосажденных металлов и сплавов. – М.: Наука и технологии, 2016. – 184 с.
3. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге / И. М. Ковенский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 2. – № 2 – С. 97–100.

Сведения об авторах

Кулемина Алёна Александровна, аспирант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, ведущий специалист по организации научной работы Института промышленных технологий и инжиниринга, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283039, e-mail: kuleminaaa@tyuiu.ru

Афонаскин Александр Васильевич, д. т. н., профессор кафедры энергетики и технологии металлов, Курганский государственный университет, г. Курган, тел. 8(3522)432652

Ковенский Илья Моисеевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

Поветкин Виктор Владимирович, д. х. н., консультант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283611

Information about the authors

Kulemina A. A., Postgraduate at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Leading Specialist, Institute of Industrial Technology and Engineering, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283039, e-mail: kuleminaaa@tyuiu.ru

Afonaskin A. V., Doctor of Engineering, Professor at the Department of Energy and Metal Technology, Kurgan State University, phone: 8(3522)432652

Kovenskiy I. M., Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

Povetkin V. V., Doctor of Chemistry, Consultant at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283611

Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 665.612.2

ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ. ЕГО ИСТОЧНИК, РЕСУРСЫ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

OIL-ASSOCIATED GAS. ITS SOURCE, RESOURCES AND APPLICATION

М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт

M. A. Lur'ye, F. K. Shmidt

Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Ключевые слова: глубинные флюиды; нефть; нефтяной газ; состав; направления утилизации
Key words: deep fluids; oil; oil-associated gas; composition; utilization

Попутный нефтяной газ (ПНГ) — это газ, растворенный в пластовой нефти и выделяющийся в сепараторах из потока водно-нефтяной эмульсии при стандартных условиях (293 К, 101,3 кПа). Количество ПНГ в нефти (газовый фактор) зави-

сит от глубины залегания нефти. Величина его колеблется от 3 м³/т в верхних горизонтах до 250 м³/т и более (до 1 000 м³/т) в глубокозалегающих слоях [1]. Если содержание ПНГ превышает количество, которое может растворить нефть, избыток газа залегают над ее пластом и образует «газовую шапку». Поэтому к ПНГ можно относить смесь растворенного и «газовой шапки» [2].

В состав ПНГ входят в большинстве случаев до 80 % метана, насыщенные C₂–C₅, незначительное количество углекислого газа и азота, содержание последних достигает иногда 20 и 50 % соответственно [1]. Кроме того, в ПНГ в ряде случаев присутствуют пары воды и сероводород [1, 3, 4]. Следует отметить, что часть газа растворена в пластовой воде.

Для того чтобы ответить на вопрос, что является источником ПНГ, необходимо обратиться к теоретическому обоснованию генезиса нефти. Концепция ее органического происхождения предполагает, что на определенной стадии преобразования органического вещества в нефтяное происходит «метанизация». Однако, учитывая температурные условия нахождения органического вещества (пластовые температуры не выше 110–120 °С), длительность процессов нефтегазообразования должна составлять 10¹⁵–10¹⁸ лет, то есть в миллион раз больше, чем возраст жизни на планете, поскольку для разрыва связей С–С (крекинга) требуется гораздо более высокая температура [5]. Кроме того, следствием «метанизации» нефти при погружении в глубокие горизонты (глубже 4 км) должно быть ее отсутствие [6], что не соответствует действительности. Поэтому вопрос об источнике ПНГ следует рассмотреть с позиции развивающихся в последнее время концепций полигенного и абиогенного нефтегенеза, предполагающих, что источником нефтяного вещества являются высокотемпературные глубинные флюиды, содержащие в своем составе CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂S, S⁰, H₂O и др. [7, 8], преобразование которых и приводит к возникновению нефтяных компонентов. Необходимо, прежде всего, ответить на вопрос, какой из углеродсодержащих компонентов является источником нефтяных углеводородов (УВ). В работе [9] показано, что каталитическое преобразование смеси CO – CO₂ – H₂ (процесс Фишера — Тропша) в УВ не может в силу ряда причин происходить в геологической среде. Одной из главных причин является наличие во флюидах серы, отравляющей катализаторы данного процесса. Поэтому источником УВ следует считать CH₄, претерпевающий полимеризационные и поликонденсационные преобразования. Подтверждением правильности подобного заключения являются результаты исследования формирования состава нефти методом математического моделирования [10]. Установлено, что для углеводородных систем, в составе которых имеются признаки незавершенности преобразований с сохранением остатков непревращенного сырья, этим сырьем оказался CH₄, который действительно содержится в нефтегазовых системах. Вывод о том, что образование нефти — это результат преобразований (каталитических) простейшего УВ (CH₄), имеющегося в глубинных флюидах, сделан также на основе фундаментального исследования генезиса нефтей с использованием закономерностей изменения энтропии, законов термодинамики и динамики изменений информации [11]. Таким образом, можно считать, что метан ПНГ — это неконвертированное исходное сырье для образования нефти, а наличие его в ПНГ — признак незавершенности процесса нефтегенеза.

В работах [10, 11] не содержится сведений о возможных реакциях, приводящих к образованию нефтяных УВ. К тому же нет ответа на вопрос, как образуются нефтяные гетерокомпоненты. Это необходимо выяснить, поскольку нефть содержит не только УВ. К гетерокомпонентам относится, прежде всего, находящаяся в виде органических соединений сера, являющаяся по количеству третьим (после С и Н) элементом в нефтях. Необходимо заметить, что отношение S : С в них на 1–2 порядка выше, чем в органическом веществе биоты [10], что еще раз указывает на правомерность рассматривать нефть как продукт абиогенных преобразований.

Выше уже указывалось, что сера в виде H_2S и S^0 входит в состав глубинных флюидов [7, 8], при этом часть их является высокосернистыми [12]. Это дает основания полагать, что источником серы нефтей являются глубинные флюиды. Ранее в работах [10, 13] при исследовании закономерностей формирования химического и фракционного составов огромного числа нефтей было показано, что процессы образования УВ и S-органических соединений должны протекать одновременно в едином комплексе превращений исходного материала, содержащего серу и углерод. Однако каких-либо сведений о возможных реакциях и их механизмах, приводящих к образованию УВ и S-соединений, эти работы не содержат. Поэтому необходимо рассмотреть реакционный потенциал смеси УВ – S^0 – H_2S . Известно [14], что S^0 взаимодействует с различными типами УВ при 500–1 000 °С, в результате чего образуются более высокомолекулярные УВ и различные S-соединения. Элементарная сера инициирует дегидрирование, конденсацию и осернение УВ. В присутствии катализаторов и без них могут образоваться все типы имеющихся в нефтях УВ, S-органических соединений и высокомолекулярные структуры вплоть до асфальто-смолистых компонентов [14]. Сера является, прежде всего, не стехиометрическим, а главным образом каталитического типа инициатором комплекса реакций. В отличие от этого H_2S взаимодействует только с ненасыщенными УВ. Видимо, вследствие того, что H_2S менее реакционно способен, чем S^0 , и не взаимодействует в отличие от нее с насыщенными УВ, только они и образуют состав ПНГ со следами неизрасходованного H_2S . В работах [15–17] на основе данных о реакционном потенциале системы С – Н – S показано, что эволюция флюида, содержащего УВ и серу, может приводить к формированию серосодержащего углеводородного вещества. Чем выше содержание серы в С – Н – S, тем глубже должны протекать полимеризационные и поликонденсационные преобразования, тем сильнее вовлекается легкий УВ в этот процесс, тем больше образуется высокомолекулярных структур, тем выше будут содержание серы в продукте и его количество, а количество неконвертированного (остаточного) легкого УВ, напротив, должно быть меньше. Все это хорошо согласуется с показателями реальных нефтей. С увеличением в них серосодержания увеличиваются количества тяжелых фракций и масштабы нефтяных залежей, а газовый фактор уменьшается [15–17], то есть снижается количество ПНГ. С повышением концентрации серы в нефтях от 0,2 до 3,5 % газовый фактор снижается с 400 до ~ 20 м³/т [16, 17].

При движении газонефтяного потока в направлении к поверхности Земли и усилении окислительной обстановки H_2S может окисляться до более активной формы серы (S^0). Это должно приводить к активизации указанных выше процессов, что также наблюдается в действительности. Почти все основные запасы тяжелых, высокосернистых нефтей залегают на глубинах менее 3 км, а больше всего их запасов (> 74 %) находится на малых глубинах (до 2 км) [18]. Очевидно, вследствие этого и происходит резкое уменьшение газового фактора в верхних горизонтах по сравнению с нижними [1].

Ресурсный потенциал ПНГ в России огромен и составляет 2,3 трлн м³, из них 95 % находится на суше, остальное количество на шельфе [2]. Ежегодно в России сжигается в факелах от 20 до 50 млрд м³, что приводит к потере ~ 1 трлн руб. и выбросу 100–150 млн т CO_2 [3]. При этом в атмосферу выбрасываются такие вредные, оказывающие пагубное воздействие на атмосферу, почву, растительный и животный мир вещества, как бензпирены, бензол, сероуглерод, фосген, толуол, мышьяк, тяжелые металлы [1]. Видимо, такой набор выбрасываемых вредных компонентов обусловлен захватом нефтяного вещества при удалении ПНГ из нефти. Объем добычи ПНГ в Российской Федерации составляет > 70 млрд м³/г [2]. Поэтому большое внимание уделяется переработке ПНГ для получения полезных продуктов. При этом на собственные нужды нефтеизвлечения и окружающих промыслов территорий тратится до 20 % извлекаемого ПНГ [19]. Для прямого ис-

пользования на современных энергоустановках ПНГ непригоден из-за низкого октанового числа тяжелых компонентов, освобождение от которых проводится с использованием селективного оксикрекинга [19]. Широкое распространение получили разработки каталитических способов переработки ПНГ в такие ценные продукты, как альдегиды, метанол, диметиловый эфир [1]. Получение парафинов и моторного топлива проводят, используя процесс Фишера — Тропша. Для этого паровой или паро-кислородной конверсией превращают ПНГ в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$). Ароматический продукт (бензол, толуол, ксилол) получают, применяя цеолитные катализаторы [3], а жирные спирты синтезируют с помощью технологии оксосинтеза [1]. Новым направлением является разработка метода каталитического преобразования ПНГ в нанокристаллические материалы [3].

Таким образом, перед использованием ПНГ зачастую необходимо очистить его, особенно в тех случаях, когда он содержит H_2S , так как последний является ядом для катализаторов. Это прежде всего касается катализаторов процесса Фишера — Тропша. В зависимости от содержания H_2S используют различные приемы. Одним из них является селективное окисление до S^0 и H_2O при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ на специальных оксидных катализаторах [3]. Возможно также применение сорбентов, аминовой очистки, окислительного обессеривания непосредственно в потоке сырого газа, но основным методом очистки от H_2S является процесс Клауса, который проводят в две стадии ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$; $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$) со степенью очистки 98–99 % [4].

Согласованные действия нефтедобывающих, транспортных и газоперерабатывающих предприятий России позволяют расширить объем поставок и переработок на 10–12 % в год [20]. Эта тенденция позволяет сократить факельное сжигание и сделать переработку ПНГ основным направлением полезного использования.

Библиографический список

1. Соловьянов А. А., Тительмин В. В., Язев В. А. Газохимическая переработка попутного нефтяного газа // *Попутный нефтяной газ. Технологии добычи, стратегии использования.* – М.: Интеллект, 2013. – 207 с.
2. Шурупов С. В., Кретьева Т. А. Расчет ресурса попутного нефтяного газа при добыче нефти // *Российский химический журнал.* – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 5–9.
3. Пармон В. Н., Носков А. С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // *Российский химический журнал.* – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 40–44.
4. Тюрина Л. А., Цодиков М. В., Тарханова И. Г. Промысловая технология обессеривания попутного нефтяного газа // *Российский химический журнал.* – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 76–82.
5. Эйгенсон А. С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // *Химия и технология топлив и масел.* – 1998. – № 3. – С. 3–5.
6. Эйгенсон А. С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // *Химия и технология топлив и масел.* – 1991. – № 5. – С. 19–26.
7. Летников Ф. А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // *Геология рудных месторождений.* – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 291–307.
8. Ярмолюк В. В., Коваленко В. И., Наумов В. Б. Потоки летучих компонентов в верхних оболочках Земли как отражение глубинных геодинамических процессов // *Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами. Материалы 4-го Междунар. семинара – Иркутск, 2004.* – С. 5–34.
9. Лурье М. А. Возможен ли процесс Фишера — Тропша в геологической среде? // *Геохимия.* – 2014. – № 12. – С. 1130–1132.
10. Эйгенсон А. С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // *Химия и технология топлив и масел.* – 1990. – № 12. – С. 19–25.
11. Сейфуль-Мулюков Р. Б. Нефть и газ. Глубинная природа и ее прикладное значение. – М.: Торус Пресс, 2012. – 216 с.
12. Летников Ф. А. Автономные флюидные системы континентальной земной коры // *Доклады Академии наук.* – 2009. – Т. 427, № 6. – С. 810–813.
13. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // *Химия и технология топлив и масел.* – 1988. – № 10. – С. 29–34.
14. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М. Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 364 с.
15. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Конденсационные превращения эндогенного метана под воздействием серы — возможный путь генезиса нефти // *Российский химический журнал.* – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 135–147.
16. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Серосодержание и металлоносность нефтей как генетические характеристики // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.* – 2011. – № 3. – С. 89–93.
17. Lur'e M. A., Schmidt F. K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. – Saarbrücken, Deutschland. Germany: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 216 p.
18. Ященко И. Г., Полищук Ю. М. Анализ пространственного распределения тяжелых нефтей и изменение их физико-химических свойств // *Геология нефти и газа.* – 2013. – № 4. – С. 57–64.

19. Арутюнов В. С. Использование попутного нефтяного газа в малой энергетике // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 31–36.

20. Лалаев К. Э, Мастобаев Б. Н., Бородин А. В. Перспективы переработки попутного нефтяного газа предприятиями ОАО «Сибур Холдинг» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 2. – С. 3–7.

Сведения об авторах

Лурье Михаил Абрамович, д. х. н., старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Шмидт Федор Карлович, д. х. н., профессор Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru

Information about the authors

Lur'e M. A., Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Schmidt F. K., Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru

УДК 665.6:66.092-977

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПУТЕМ
ВЛИЯНИЯ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**THE INCREASE IN THE EFFECTIVENESS OF THE PYROLYSIS
BY AFFECTING THE INITIATION STAGE OF HYDROCARBONS
THERMAL DECOMPOSITION**

Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил

E. R. Magaril, R. Z. Magaril

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: радикально-цепные реакции; стадия инициирования цепей; пиролиз; аллен

Key words: radical chain reaction; chain initiation stage; pyrolysis; allene

Промышленность органического синтеза базируется в основном на углеводородном сырье, в процессе пиролиза которого получают различные углеводороды, прежде всего этилен, на основе которого производят значительную часть нефтехимической продукции. В качестве сырья пиролиза, проводимого с целью получения этилена, используются этан, пропан и бутан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи, газовые и низкооктановые бензины, полученные прямой перегонкой нефти. В странах с недостаточным количеством газообразных и легких жидких углеводородов с целью получения этилена в качестве сырья для пиролиза применяют любые нефтяные фракции. Прогнозируется, что к 2020 году мировое производство этилена составит 200 млн т/год [1]. Непрерывный рост мировой потребности в этилене обуславливает необходимость разработки более эффективных методов пиролиза, позволяющих увеличить выходы целевых продуктов [2–4]. С учетом знаний о радикально-цепном механизме термических реакций углеводородов, одной из возможностей влияния на процесс является воздействие на стадию инициирования цепей. Представляет значительный практический интерес ускорение термического распада углеводородов высокоэффективными иницирующими добавками. Согласно работе [5], бимолекулярные реакции инициирования цепей при пиролизе будут значимы только в случае, если они имеют энергию активации по меньшей мере на 170 кДж/моль меньше, чем конкурирующая реакция инициирования первого порядка. Этому условию удовлетворяют реакции углеводородов с алленом. На современном этапе возрастает интерес к процессу пиролиза биомассы [6–8], для которого исследование ускорения инициирования цепей с помощью аллена также может представлять интерес.