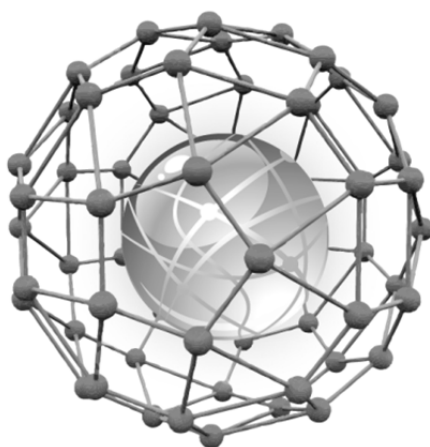


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 3



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

2. Zhdanov N.V., Halif A.L. Osushka uglevodorodnyh gazov. M.: Himiya, 1984. 192s.
3. Murzakov B.G., Akopova G.S., Markina P.A. Vydelenie metilotrofnyh bakterij iz mikrobiotsenoza metanolosoderzhashih vod // Gazovaya promyshlennost'. 2006, No 3. S. 23–27.
4. Medvedev Yu.V. Obluchenie metanol'nyh rastvorov He_2 i KrCl – `eksiliampami bar'ernogo razryada / Yu.V. Medvedev, Yu.I. Erofeev, M.V. Erofeev // Gazovaya promyshlennost'. 2004, No 10. S. 22–24.
5. Brenchugina M.V. Razrabotka tehnologii ochestki proizvodstvennyh vod gazokondensatnyh mestorozhdenij ot metanola / M.V. Brenchugina, A.S. Bujnovskij, Z.R. Ismagilov, V.A. Kuznecov // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2007. T. 311, No 3. S.64–68.

УДК 665.61+543.54/42

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ПАРАФИНИСТОЙ ВЫСОКОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ

Ануфриев Роман Викторович, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: slaymer89@mail.ru

Волкова Галина Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36; ст. науч. сотр, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: galivvol@yandex.ru

В связи с выработкой активных запасов легкой нефти все более востребованными становятся месторождения тяжелых нефтей [1]. Разработка и применение новых технологий, основанных на физических методах воздействия, а именно высокочастотной ультразвуковой обработки (УЗО), позволяет улучшить структурно-механические свойства парафинистых высокосмолистых нефтей [2].

Цель данной работы – исследовать влияние ультразвуковой обработки на структурно-реологические свойства и состав парафинистой высокосмолистой нефти (ПВСН). В качестве объекта исследования взята парафинистая высокосмолистая нефть, с температурой застывания -19°C , содержащая 76,8 % мас. масел (в том числе 4,0 % мас. н-алканов), 16,1 % мас. силикагелевых смол и 7,1 % мас. асфальтенов. Акустическую обработку нефти проводили на ультразвуковом дезинтеграторе типа UD–20, на рабочей частоте 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см². Измерение реологических параметров образцов нефти проводили на вискозиметре Brookfield DV–III ULTRA. Температуру застывания образцов определяли на приборе «ИНПН» (КРИСТАЛЛ). ИК-спектры нефти и ее компонентов регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹. Масляную фракцию нефти анализировали методом хроматомасс-спектрометрии GSMS–DFS «Termo Scientific». Проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных параметров парафинистой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, парафинистая высокосмолистая нефть, компонентный состав, вязкость, температура застывания, масла, смолы, асфальтены.

AN ULTRASONIC TREATMENT OF THE PARAFFINIC HIGHLY RESINOUS CRUDE OIL

Roman V. Anufriev, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: slaymer89@mail.ru

Galina I. Volkova, Ph.D., Associate professor of Department of High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: galivvol@yandex.ru

Due to the exhaustion of active light oil reserves are becoming more popular heavy oils [1]. Development and application of new technologies based on physical methods of influence, namely high-frequency ultrasonic treatment, allows to improve the structural and mechanical properties of paraffinic highly resinous oil [2]. The purpose of this work – to investigate the effect of ultrasonic treatment on the structural and rheological properties and composition of

paraffinic highly resinous oil. The object of investigation was taken paraffinic highly resinous oil with a pour point of -19°C , containing 76,8 wt. % saturates (including 4,0 wt. % n-alkanes), 16,1 wt. % resins and 7,1 wt. % asphaltenes. Sonication was performed on ultrasonic disintegrator UD-20 at an operating frequency of 22 kHz and intensity of 6,2 W/cm². Rheological measurements were carried out on a rotary viscometer Brookfield DV-III ULTRA. IR spectra of oil and its components in solution CHCl₃ recorded on NICOLET FTIR-5700 spectrometer in the region 400–4000 cm⁻¹. Saturate fraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry GSMS-DFS "Termo Scientific". Studies have shown that ultrasonic treatment is very effective to improve the viscosity-temperature parameters paraffinic oil with a high content of resin-asphaltenes components.

Key words: ultrasonic treatment, paraffinic highly resinous crude oil, component composition, viscosity, pour point, oil, resin, asphaltenes

Исследования, проведенные ранее, показали, что изменение структурно-механических свойств нефтяных систем, обработанных в ультразвуковом поле, зависит от их компонентного состава. Максимальная депрессия температуры застывания и вязкости получена на парафинистых смолистых нефтях при соотношении смолисто-асфальтеновые компоненты: н-алканы = 2–8 [3]. В парафинистой высокосмолистой нефти, исследуемой в данной работе, это соотношение составляет 5,8. Даже кратковременная обработка этой нефти (1 мин) приводит к снижению динамической вязкости более чем в 2,5 раза (рис. 1, а). С увеличением времени воздействия депрессорный эффект усиливается, например, после 15 мин УЗО вязкость в области малых скоростей сдвига падает с 1060 мПа·с до 60 мПа·с.

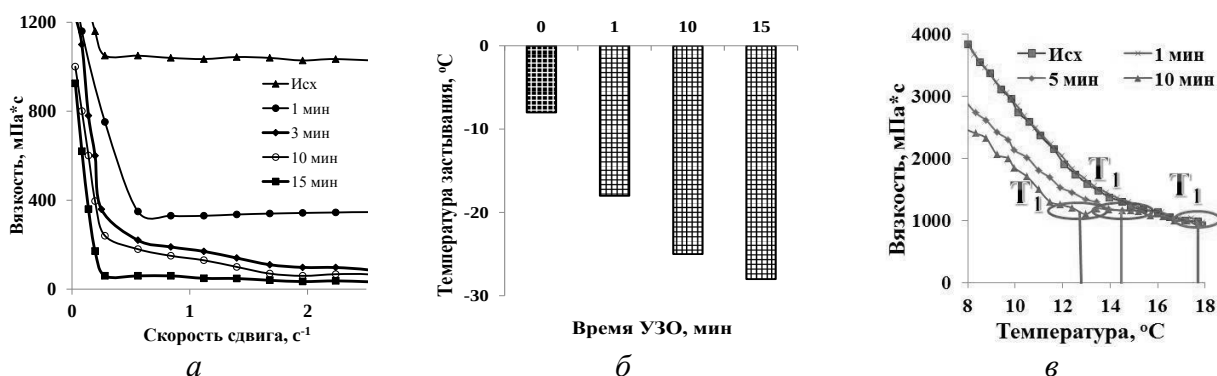


Рис. 1. Влияние времени УЗО на динамическую вязкость при 20°C (а), температуру застывания нефти (б) и температуру начала кристаллизации (в)

Депрессия температуры застывания уже через 5 минут воздействия составляет 20 °C. (рис. 1, б). Вязкостно-температурные кривые показывают, что температура начала кристаллизации для нефти, обработанной в течение 5 минут снижается почти на 4 градуса (рис. 1, в). При увеличении времени акустического воздействия вязкостно-температурные характеристики парафинистой высокосмолистой нефти улучшаются.

Переход возбужденной нефтяной системы в равновесное состояние после снятия ультразвуковой нагрузки осуществляется в течение довольно длительного периода. Вязкость и температура застывания нефти, обработанной 15 мин, остаются неизменными 5 сут. Через 7 сут вязкостно-температурные характеристики релаксирующей нефти возрастают, однако не достигают первоначальных значений (рис. 2). Для объяснения полученных эффектов исследован состав нефти и ее компонентов с использованием различных инструментальных методов. Методом хроматомасс-спектрометрии в масляной фракции нефти обнаружено присутствие н-алканов C₁₄–C₃₃; максимум распределения в гомологическом ряду приходится на н-алкан состава C₁₈H₃₈. После ультразвуковой обработки исследуемой нефти положение максимума распределения н-алканов не изменяется, но снижается доля твердых углеводородов C₁₇–C₃₃ (табл. 1). В масляной фракции образцов нефти идентифицированы следующие ароматические компоненты: алкилбензолы, нафталины, бифенилы, флуорены, фенантроны (табл. 2).

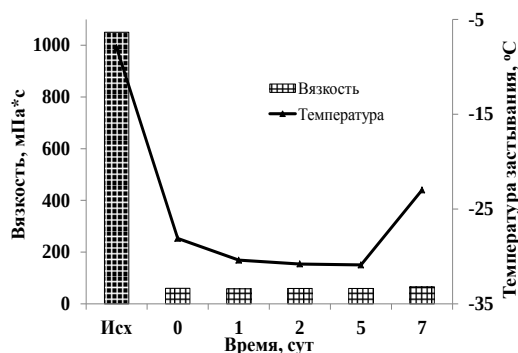


Рис. 2. Релаксация вязкости (скорость сдвига $0,56 \text{ с}^{-1}$) при 20°C и температуры застывания нефти после 15 мин УЗО

Таблица 1

Влияние УЗО на некоторые параметры состава н-алканов нефти

Время УЗО, мин	Содержание, %			К
	$\text{C}_{17}-\text{C}_{33}$	$\text{C}_{14}-\text{C}_{20}$	$\text{C}_{21}-\text{C}_{33}$	
0	88,7	59,5	40,5	1,47
5	72,8	62,6	37,4	2,06
15	75,0	63,6	37,6	1,69
30	79,9	67,3	32,7	1,75

Таблица 2

Влияние УЗО на состав масляной фракции нефти

Углеводороды	Содержание углеводородов, % масс.			
	Исходное	5 мин	15 мин	30 мин
Σ алкилбензолов	6,43	7,47	8,11	7,32
Σ нафталинов	1,45	2,40	1,30	1,22
Σ бифенилов	0,11	0,29	0,15	0,25
Σ флуоренов	–	0,19	0,23	0,22
Σ фенантронов	0,26	0,32	0,42	0,26
Идентифицировано, %	26,8	28,9	34,6	28,3

Общее количество всех идентифицированных компонентов, включая н-алканы, в маслах составило около 26–34 %, поэтому в масляной фракции могут присутствовать другие углеводороды (изо-алканы, нафтеновые и ароматические УВ), мигрировавшие из состава сложных структурных единиц в дисперсионную среду, что в комплексе с низкомолекулярными н-алканами обеспечивает снижение вязкости и температуры застывания нефти.

По результатам ИК-спектроскопии, УЗО не приводит к заметным изменениям в составе как нефти, так и фракции масел, смол, асфальтенов. Но все-таки следует отметить, что в образцах масел нефти наблюдается некоторое увеличение алифатичности, а также условного содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики. В ИК-спектрах смолистой фракции нефти снижается условное содержание ароматических и парафиновых структур. Также снижается условное содержание CH_3 -групп и соотношение CH_3/CH_2 -групп. Алифатичность и разветвленность парафиновых структур возрастает. Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных параметров парафинистой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Положительный эффект возрастает с увеличением времени обработки.

Список литературы

1. Рощин П.В., Петухов А.В., Васкес Карденас Л.К., Назаров А.Д., Хромых Л.Н. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2013. Т. 8. № 1.
2. Suslick K.S., Gawlenowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2299.
3. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.

References

1. Roschin P.V., Petuhov A.V., Vaskes Kardenas L.K., Nazarov A.D., Hromyh L.N. // Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika. 2013. T. 8. No 1.
2. Suslick K.S., Gawlenowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2299.
3. Volkova G.I. Ul'trazvukovaya obrabotka neftej dlya uluchsheniya vyazkostno-temperaturnykh harakteristik / G.I. Volkova, I.V. Prozorova, R.V. Anufriev, N.V. Yudina, M.S. Mullakaev, V.O. Abramov // Neftepererabotka i neftehimiya. 2012. No 2. S. 3–6.

УДК.622; 665.642

THERMOCATALYTIC PROCESSING OF RUBBER CONTAINING WASTES

Ermek A. Aubakirov, D.Sc., Professor and of Head of Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: miral.64@mail.ru

Zheneta Kh. Tashmukhambetova, Ph.D., Associate Professor of Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zheneta@mail.ru

Kairat E. Burkhanbekov, postgraduate student in "Petrochemistry", Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Junior Researcher of Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, E-mail: burhanbekov@mail.ru

Relevance of the work: in the world each year forming a large number of carbon-containing wastes, that part which are recycled and used as a secondary product just a small amount of the total. The other part of the carbon-containing wastes, due to lack of suitable processes and technologies have been accumulating and storing in the territories of landfills, businesses and organizations. Therefore, it is necessary to develop effective ways of recycling waste tire, which will simultaneously solve the problem of secondary use of tires and protection of the environment.

The main aim of the study: studying the hydrogenation process for producing synthetic liquid motor fuels from waste tires by thermocatalytic processing.

The methods used in the study: IR spectroscopy, gas-liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, X-ray and X-ray fluorescence analysis (XRF).

The results: the effect of hydrogenation time showed that prolonged hydrogenation under clarified experimental conditions accompanied by forming large amount of gaseous products and the tar formation, whereby there is a decrease of the total yield of liquid products. Also, using a residue of the heavy oil fraction as a source of hydrogen and paste formation agent (PFA) in the process can reduce economic expenditures and facilitate the process of hydrogenation, which is minimizing the step of producing hydrogen product. The presence of aromatic, paraffinic-naphthenic and unsaturated hydrocarbon derivatives in the obtained liquid products was confirmed by used physico-chemical methods.

Key words: hydrogenation, processing, waste tire, catalysis, liquid fuels.