

ИН 5-50--126



XII

МИНИСТЕРСТВО
ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нефтехимия и нефтепереработка

Химические проблемы газо- и нефтедобычи

Коксохимия и технология искусственного жидкого топлива

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

**XII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии**

*Рефераты докладов
и сообщений
№ 4*

**Нефтехимия
и нефтепереработка**

**Химические проблемы
газо- и нефтедобычи**

**Коксохимия
и технология
искусственного
жидкого топлива**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1981**

УДК 665.6+661.7; 662.243.144.3(088.8); 662.74

РЕДАКЦИОННАЯ КОМИССИЯ

академик Ж а в о р о н к о в Н.М. (председатель),
член-корреспондент АН СССР А б д у л л а е в Г.Б.,
доктор химических наук Л а з а р е в В.Б.,
доктор химических наук Ц и в а д з е А.Ю. (ответственный
секретарь),
Р о з и н с к а я В.Н. (редактор),
кандидат химических наук К и р е е в а И.К. (редактор)

М З1407 - 281
055(02) - 81

Без объявления 2803020300

© Оргкомитет XII Менделеевского
съезда по общей и прикладной
химии, 1981 г.

НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

О р г б ю р о с е к ц и и

Руководители: член-корреспондент АН СССР Намегкин Н.С.,

Лунашов А.И.,

академик АН АзССР Алиев В.С.,

доктор химических наук Платэ А.Ф.

Ученые секретари: кандидат химических наук

Федорова Т.В.,

доктор химических наук

Сулейманова Э.Т.

Члены оргбюро: академик АН АзССР Мехтлев С.Д.,

доктор химических наук Локтев С.М.,

доктор химических наук Санин П.И.,

доктор химических наук Фролов В.М.,

кандидат химических наук Румянцев А.Н.

ДВА АСПЕКТА АНАЛИТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ЧАСТИ НЕФТИ

Г.Д.Гальперн (г.Москва)

Первый аспект отвечает задаче углубления переработки нефти для увеличения ресурсов топлив. До 2000 года будут доминировать процессы термической и гидрогенолитической переработки. Продукты термоллиза и гидрогенолиза (жидкие и газообразные) могут быть исследованы обычными приемами хроматографии и функционального анализа. При этом потребуются доработка методов анализа систем, содержащих одновременно разнообразные функциональные производные и непредельные соединения. Эти методики должны обеспечить контроль процессов по варьируемым технологическим параметрам. Сопоставление получаемых данных представит ценную информацию для суждения о строении компонентов исходного сырья и его фрагментарном составе.

Второй аспект - геохимический и нефтехимический, при котором требуется более детальное изучение тяжелой части нефти. Здесь первоочередной задачей является разработка методов разделения компонентов по функциональному составу. Разделение необходимо проводить мягкими способами, разрушающими селективно надмолекулярные структуры, обусловленные, главным образом, наличием разнообразных водородных связей, и неразрушающими молекулярные структуры, образованные сигма-связями. Функциональный анализ тяжелых нефтепродуктов, в составе которых доминируют разнообразные многофункциональные соединения, осложнен малым значением доли гидрофильных функций относительно гидрофобной углеводородной основы молекул.

Результаты детального анализа должны выявлять не только геохимические корреляции по параметрам, определяющим генезис и метаморфизм нефти. Они должны выявлять те особенности состава нефтей малых месторождений, которые могут представлять особый интерес для промышленности и здравоохранения. Такие месторождения подлежат специальной охране вплоть до консервации, впрямь до подготовки к непосредственной переработке заключающихся в них уникальных нефтей. Они призваны стать основной сырьевой базой новых ветвей нефтехимии, которые дадут богатый спектр оригинальных биологически активных препаратов и полиядерных ароматических и гетероциклических соединений разного назначения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЧЕБНОЙ НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ

А.М.Куляев, А.М.Левшина, С.С.Баладжаява (г.Баку)

Нафталанская нефть является единственной в мире нефтью, обладающей высокой эффективностью лечебного действия. Она используется для лечения различных заболеваний - хирургических, кожных, нервных, гинекологических, заболеваний суставов и тканей опорно-двигательного аппарата и других, а также в ветеринарии.

Актуальность проблемы исследования химического состава этой нефти определяется как ее научными аспектами, так и практическим значением, обусловленным необходимостью решения вопроса о научно обоснованном и рациональном ее использовании.

В связи с ограниченностью и разрозненностью сведений о химическом составе лечебной нафталанской нефти и практически полным отсутствием данных о биологическом действии содержащихся в ней компонентов были проведены исследования по выделению и изучению состава и свойств входящих в нее компонентов с последующим изучением биологического действия их на живой организм в ряде медицинских учреждений республики.

Установлено количественное соотношение в нефти отдельных групп углеводородов и смолистых веществ. Показано, что основным биологически активным компонентом и действующим началом нафталанской нефти при ее лечебном применении являются нафтеновые углеводороды. Они не токсичны и не обладают канцерогенным и тератогенным действием. В то же время смолы и ароматические углеводороды, особенно полициклические, весьма токсичны и отрицательно влияют на различные функции органов и систем организма.

Выявлены особенности строения нафтеновых углеводородов, отличающие их от нафтеновых углеводородов большинства других нефтей: значительное преобладание доли углерода в циклической части молекул, высокая цикличность и большая степень конденсированности молекул, преобладание в низкокипящих фракциях пятичленных структур и углеводородов мостикового строения, а в высококипящих - шести- и семи-членных структур. Показано наличие в них ряда индивидуальных полициклических нафтеновых углеводородов - адмантана, гопапов, ситостанов и др.

Нафтеновые углеводороды оказались весьма эффективным средством для лечения различных заболеваний, в частности, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки.

Разработана технология и осуществлено выделение из нафталанской нефти в оптимальном масштабе нафтеновых углеводородов, которые рекомендуется использовать в лечебной практике взамен матиной нафталанской нефти.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЕЙ СССР

Д.А.Розенталь, И.А.Посадов, О.Г.Попов, С.В.Проскуряков
(г.Ленинград)

Наметившаяся в последние годы тенденция увеличения добычи и переработки тяжелых смолистых нефтей ведет к росту доли остаточных фракций в общем балансе нефтепродуктов. Вместе с тем квалифицированное использование этих фракций для получения традиционных продуктов (битумных материалов), так же как и решение проблемы безостаточной переработки нефти, невозможно без детального изучения химического строения высокомолекулярных соединений нефти (ВМСН).

Исследованы промышленные образцы тяжелых остатков нефтей важнейших нефтедобывающих районов СССР - Поволжья (гудрон арманской и ромашкинской нефтей) и Западной Сибири (гудрон смеси западносибирских нефтей). На основании данных, полученных с помощью инструментальных методов анализа (ИК-, УФ-, ПМР- и масс-спектрометрия, адсорбционная и гель-проникающая хроматография), рассчитаны численные значения более 60 структурных параметров, отражающих различные аспекты химического строения компонентов ВМСН. Установлена фрагментарность химического строения молекул ароматической части масляных фракций, смол и асфальтенов и определены количественные закономерности, характеризующие их генетическое родство.

Фрагменты представляют компактную нефтено-ароматическую (преимущественно пяти- и шестичленную) систему, содержащую до трех ароматических (гетероароматических) колец. Отличия в химическом составе компонентов ВМСН проявляются в числе фрагментов в молекуле, которое возрастает в ряду масла-смола-асфальтены от одного до шести; количестве ароматических колец и содержании гетероциклов во фрагменте; характере алифатического окружения и степени замещения конденсированного ядра. Показано, что эти соединения, составляющие основные компоненты ВМСН, обладают определенным химическим родством. Диапазон молекулярно - массового распределения для этих компонентов в значительной степени перекрываются, что служит дополнительным доказательством их генетического родства. Структурные характеристики односторонних фракций тяжелых остатков различных нефтей отличаются незначительно. Это свидетельствует о подобии структурно-молекулярной организации входящих в них соединений.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЫХ НЕФТЕЙ И ИХ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

**Б.Д.Кабулов, С.В.Заяляева, А.Н.Черепанов, П.И.Чумаков
(г.Самарканд)**

Метод гелевой (эксклюзионной)хроматографии (ГХ) за последние 5-7 лет стал одним из ведущих в анализе сырых нефтей и ее различных фракций.ГХ дает возможность вести контроль за изменением состава нефтей по молекулярным весам в процессе нефтепереработки,идентифицировать сырые нефти,исследовать ресурсы нефтей по ее отдельным фракциям,контролировать загрязнение окружающей среды и т.д.

Нами исследованы сырые нефти, асфальтены,масла, смолы и высококипящие фракции нефтей 15 месторождений различных районов.Гель-хроматография проведена на стеклянных и металлических колонках различной длины (от 50 до 150 см с внутренним диаметром от 5 мм до 12 мм), неподвижной фазой служили различные молселекты Ψ -10, Ψ -15, Ψ -25(трехкратно метилированные) и сефадекс LH-20.Применяли в качестве элюентов толуол, смесь диоксан:нзеооктан,пропильовый спирт:нзеооктан.Регистрация проводилась УФ-детектором(254,290,309 нм),разработанным в СКБ АН ЭССР и УФ детектором(300-400 нм) жидкостного хроматографа Цвет-300, модель 304.

Установлено, что в основном на ибученных сорбентах хроматографирование происходит по эксклюзионному механизму, за исключением разделения на сефадексе LH-20 в потоке пропанол:нзеооктан,где имеет место и адсорбционные эффект.м.Полученные хроматограммы нефтей и их отдельных фракций,показывают,например,что профили пиков более высококипящих фракций сдвинуты в сторону более высоких молекулярных весов и дают симметричные пики при малых объемах элюирования.Профили пиков низкокипящих фракций сдвигаются в направлении зоны низких молекулярных весов и при этом получаютс я более затянутыми хвостами, а объемы элюирования увеличиваются.

Полученные результаты позволяют классифицировать сырые нефти по профилям пиков,давать количественную оценку состава отдельных фракций при наличии соответствующих стандартов веществ с известными молекулярными весами.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

И.С. Старобинец, Л.М. Вишневецкая (г. Москва)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования состава различных типов газоконденсатов (на примере месторождений Западной Сибири и Средней Азии) в связи с вопросами их переработки. По углеводородному составу выделены три типа конденсатов (таблица).

Тип	Выход фракции до, °С			Групповой углеводородный состав, % фр. Н.К. -150°С					Содержание на фракцию Н.К. - 150°С, %					
	150	200	>200	М		Н		А	этил-тол. бенз.	∑ КС.	ЦГ	МЦГ	∑ ЦГ С ₈	
				н	нво	цп	цг							
I	60	80	20	28	29	12	20	11	3,7	0,5	5,4	3	5	8
II	70	90	10	0,3	26,7	27	44	2	1,0	0,2	0,7	3	14	20,0
III	25	40	60	24	26	8	12	30	10	3	15	2	4	5

К наиболее распространенному типу относятся метано-нафтовые конденсаты, состоящие на 70-90% из безыловых фракций, со значительным содержанием ароматических углеводородов (УВ), представленных гомологами бензола (толуол, этилбензол, кумолы). Другой тип - нафто-метановые газоконденсаты, содержащие до 40% циклогексанов (на фракцию Н.К. -150°С). Указанные два типа конденсатов можно использовать на первом этапе для получения автобензина путем простой отгонки фракции Н.К. -200°С. Учитывая повышенное содержание разветвленных и циклических углеводородов, полученные бензины будут характеризоваться вполне приемлемыми октановыми числами. На втором этапе - после решения вопроса о транспортировке конденсатов - их целесообразнее использовать в качестве сырья для нефтехимической промышленности.

Третий тип газоконденсатов, запасы которого значительно меньше, состоит на 60-80% из керосино-масляных фракций. После небольшой переработки из них могут быть получены дизельные топлива с удовлетворительными цетановыми числами.

Для труднодоступных районов конденсат, получаемый при добыче газа, в ряде случаев целесообразно перерабатывать на месте с использованием получаемых продуктов (бензина, керосина, дизельных топлив) для промышленной нужды. С этой целью важным является разработка небольших типовых конденсатоперерабатывающих установок.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРМСКИХ БИТУМОВ ТАТАРИИ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ НЕУТЕПЕРЕРАБОТКИ

Г.П.Курбский, В.А.Абушаева, В.А.Грязнов, Р.Г.Хамитова,
Г.М.Усачева, Р.И.Муталалова, Л.М.Петрова (г.Казань)

Одной из важных сторон топливно-энергетической проблемы является использование альтернативных источников углеводородного сырья. На территории Татарии таковыми являются природные нефтяные битумы из пермских отложений.

Для оценки потенциальных возможностей этого сырья было проведено исследование около двух десятков образцов из основных битуминозных отложений. Показано, что битумы этого района могут быть разделены на две группы, классифицированные нами как тяжелые нефти и маьлты. Для идентификации тяжелых нефтей и маьлты, а также граничащих с ними обычных нефтей и асфальтитов, предложена практическая классификация, основанная на использовании величины коксуемости-показателя, легко определяемого в промышленных условиях. Тяжелые нефти характеризуются плотностями в пределах 0,91-0,98 и средним содержанием серы 3,6%, смол 20-28%, асфальтенов 6-9%, фракций до 200°C 0-5%, фр. 150-350°C 20-30%. Углеводороды средних фракций содержат 67% насыщеннх и 33% ароматических углеводородов. Содержание углеводородов остатка выше 350°C 28-60%, их средний состав 31% насыщеннх и 69% ароматических углеводородов. Для маьлты характерны плотности от 0,99 и выше, среднее содержание серы 4,5%, смол 28-35%, асфальтенов 9-20%, фр. до 200°C 0-1,8%, фр. 150-350°C 7-15%. Состав последней: 58% насыщеннх и 42% ароматических углеводородов. Содержание углеводородов в остатке выше 350°C 40-50%. Их состав: 74% нафтено-ароматических углеводородов и 26% насыщеннх. Обе группы характеризуются весьма низким содержанием n-алканов, вплоть до их полного отсутствия.

На основании полученных данных сделаны выводы о потенциальных возможностях пермских битумов Татарии в качестве сырья для углепереработки. Рассматривается возможность получения технологических битумов нефтяного кокса, топлива для карбюраторных тракторов, высококачественных смазочных масел.

РЕЛИКТОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

А.А.Петров, С.Д.Пустыльникова, О.А.Арафьев, С.Б.Остроухов
(г.Москва)

Реликтовыми или биологическими маркерными углеводородами нефти принято называть такие соединения, химическое строение которых сохраняет особенности строения исходных биологических молекул. Хорошо известны также реликтовые углеводороды, как цикланы с изопреноидными цепями, стераны, гопаны и прочие. Значительно меньше внимания уделялось до сих пор их ароматическим аналогам. Вместе с тем преобразование органических молекул в земной коре протекает таким образом, что наряду с насыщенными углеводородами образуются и соответствующие ароматические углеводороды.

В докладе рассматриваются найденные в нефтях триметилалкилбензолы (с изопреноидной цепью) состава $C_{10}-C_{30}$, метилалкилбензолы состава $C_{10}-C_{30}$, а также стераны и гопаны, имеющие в своем составе ароматическое кольцо.

Приводятся данные о строении и некоторых свойствах ароматических реликтовых углеводородов, а также обсуждаются возможные источники и пути образования этих углеводородов в природе.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

Д.Н.Лавченко, Е.О.Караулова, А.А.Полякова (г.Москва)

Хлороорганические соединения нефти являются одним из источников хлористоводородной коррозии оборудования при перегонке нефти.

Разработаны методы определения хлороорганических соединений в нефти и нефтепродуктах сожжением в бомбе с кислородом, сожжением в лампе, масс-спектрометрически и по выделению хлористого водорода при перегонке нефти.

Исследования состав и определены эмпирические формулы хлороорганических соединений нефти, установлено, что хлор на 60% содержится в виде металлокомплексных соединений. Установлено, что хлороорганические соединения частично разлагаются при перегонке нефти с выделением хлористого водорода.

В процессе подготовки нефти путем обработки целочью можно удалить значительную часть хлороорганических соединений.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕФТЯХ И ФРАКЦИЯХ ПРИКАСПИЯ

А.В.Котова, Н.С.Буянова, Н.К.Надиров (г.Турьев)

В процессах переработки нефти, таких, как крекинг, гидрокрекинг и другие, азотистые соединения отравляют катализатор, снижают выход целевых продуктов.

В связи с открытием новых нефтяных месторождений Прикаспия исследования по изучению распределения азотистых соединений в нефтях и нефтепродуктах являются важными.

Изучен фуражковый (льный) групповой состав азотистых соединений в нефтях соседствующих регионов Прикаспия: Междуречье, Урал-Волга, Эмбинская зона, Бузачинский свод.

Показано, что по содержанию азота и другим физико-химическим свойствам нефтей наблюдается определенное сходство отдельных нефтяных месторождений.

В малосернистых, малосмолистых нефтях Междуречья, Урал-Волги и Эмбы содержание общего азота колеблется от 0,07 до 0,41% вес., а основного от 0,003 до 0,054% вес. Наибольшее содержание азота свойственно высокосернистым нефтям Бузачинского свода — от 0,48 до 0,98% вес.

Содержание общего азота для большинства исследуемых нефтей значительно меньше, чем серы; исключением являются нефти Эмбы и Восточно-Приобьтово-й зоны Прикаспия, в которых наблюдается параллелизм в их содержании, это характерно для нефтей нефтеносного типа.

Для всех нефтей между содержанием общего и основного азота наблюдается прямая зависимость.

На долю нейтральных азотистых соединений нефтей Прикаспия приходится от 10 до 70% отн.

В основном азотистые основания нефтей представлены соединениями с третичным атомом азота, и лишь в некоторых исключениях отдельных нефтяных месторождений — азотистыми соединениями с первичным и вторичным атомом азота, содержание которых незначительно: от тысячных до сотых долей процента.

Изучено распределение основного азота во фракциях нефтей Прикаспия. С ростом температуры кипения 50⁰-ной фракции количество основного азота возрастает, и в основном он концентрируется в высококипящих фракциях (свыше 350⁰).

Первичные и вторичные амины во фракциях не обнаружены.

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ СЕРО- И АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ВО ФРАКЦИЯХ НЕФТЕЙ ТАДЖИКСКОЙ ДЕПРЕССИИ

И.У. Нуманов, Н.А. Юсупова, Г.Л. Толмачева, Т.А. Уварова (г. Душанбе)

Настоящая работа посвящена изучению качественного группового состава серо- и азоторганических соединений, содержащихся в средней и остаточной фракциях нефтей Таджикской депрессии, и установлению их химической природы.

Предложена схема исследования, которая включает окислительно-хроматографический метод выделения сероорганических соединений насыщенного характера, с последующим хроматографированием неокислившихся в данных условиях сероорганических соединений, элированных с адсорбента бензолом, так называемый "бензольный элюат". С целью рассмотрения изменения группового состава с повышением температуры кипения бензольный элюат перегоняли на 50°-ные фракции.

Методом масс-спектрометрии в сочетании с ИК-спектроскопией дан качественный групповой состав фракций. Фракции бензольного элюата представлены восемью типами ароматических углеводородов общей эмпирической формулы от $C_{11}H_{2n-6}$ до $C_{17}H_{2n-18}$ и хризенами с общей формулой $C_{17}H_{2n-24}$. Сернистые соединения ароматического характера представлены также восемью типами структур общей формулы от $C_{11}H_{2n-8}S$ до $C_{17}H_{2n-16}S$ и от $C_{11}H_{2n-20}S$, $C_{17}H_{2n-24}S$ до $C_{17}H_{2n-28}S$.

С повышением температуры кипения от 200 до 350°С сумма ароматических углеводородов уменьшается от 99,7 до 56,0%; содержание сернистых соединений ароматического характера возрастает от 0,3 до 42%. Особый интерес представляет фракция с т. кип. 300-350°С, содержащая 22,2% мол. тианиданов. Алкильные заместители в структуре тианиданов представлены максимально тремя углеродными атомами. Проведена корреляция ИК-спектров этой фракции со спектрами индивидуальных синтетических тианиданов.

Методами масс-спектрометрии, ИК- и ПМР-спектроскопии изучены азоторганические соединения средней фракции, представленные на 32% азотистыми основаниями. Масс-спектрометрически установлено, что континенты азотистых оснований на 50-70% представлены хинолинами и их нафтеновыми гомологами, на 25-40% бензохинолинами и их нафтеновыми гомологами, на 7-15% - бензотиазолами и их гомологами. Показано, что ядра хинолинов имеют заместители от 3 до 6 атомов углерода. Основная доля хинолинов приходится на α -замещенные. Заместители - как алкильные радикалы, так и нафтеновые кольца.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИАККИСУЛЬФИДОВ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

А.Н.Садиков, Н.А.Дярова, Н.Н.Иванова, В.В.Сентемов(г.Казань)

Переработка висосернистых нефтей (из карбоновых и пермских отложений) и газоконденсатов (Оренбургское и Совхозненское месторождения) требует разработки методов, позволяющих осуществлять не только очистку углеводородного сырья от сероорганических соединений, но и извлекать их, не подвергая химическим преобразованиям.

В работе исследована возможность извлечения диаккисульфидов в системе жидкость-жидкость экстракцией селективными растворителями и комплексобразованием с соединениями переходных металлов в водных и неводных растворах.

Показано, что по сравнению с жидкостной экстракцией эффективным методом извлечения диаккисульфидов из легкого углеводородного сырья является комплексобразование в органических растворителях. При жидкостной экстракции наибольшая степень извлечения диаккисульфидов достигается новым экстрагентом I, I, I-трихлор-3-нитропропаном-2 [1]. Новыми эффективными комплексообразующими экстрагентами диаккисульфидов являются растворы хлорида меди (II) в алифатических нитроспиртах и в некоторых других органических растворителях [2]. Установлено, что состав, структура и устойчивость комплексных соединений меди (II) с диаккисульфидами существенно зависят от природы органического растворителя. Регенерация комплексообразующего экстрагента осуществляется при температуре 60-70°C. При этом получается концентрированный раствор диаккисульфидов. Проведены опытные испытания по очистке пентангексановой фракции Оренбургского конденсата от диаккисульфидов комплексообразующим экстрагентом на Салаватском НХЗ.

Л и т е р а т у р а

1. Г.В. Туков, Л.М. Козлов, Р.З. Фахрутдинов, А.Н. Садиков, Н.И.Иванова, Н.А.Дярова. Способ очистки углеводородов от сероорганических соединений. Авт. свид. № 584029. Бюл. изобр., 1977, №46.
2. Г.В.Туков, Л.М.Козлов, Н.Н.Иванова, А.Н.Садиков, А.В.Неглов. Способ очистки углеводородов от диаккисульфидов, Авт.свид. № 542396. Бюл. изобр., 1978, № 10.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СВОЙСТВА СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Р.Б.Алиева, Н.В.Мурадия(г.Баку), А.С.Сатаев, В.С.Славичский,
Л.М.Музалевская, В.В.Иванки (г.Ставрополь), Н.К.Ляпина,
М.А.Парфенова, А.А.Вольцов, Т.С.Викитина (г.Уфа)

В отличие от нефтяных дистиллятов состав и структура сероорганических соединений газоконденсатов сравнительно мало изучены. Особенности химического состава газоконденсатов (практическое отсутствие высокомолекулярных компонентов, смол и асфальтенов) обуславливает возможность изучения химии сероорганических соединений, неподвергнутых термическому воздействию, с целью получения ценной информации, необходимой для раскрытия генезиса органических соединений серы природного происхождения, а также для характеристики газоконденсатов и рационального их использования.

В работе изучен состав соединений серы конденсатов нового Астраханского, а также Уртабулакского, Совхозненского и Оренбургского месторождений, различающихся по физико-химическим свойствам, групповому составу углеводородов и сероорганических соединений. Впервые исследован состав астраханского газоконденсата, содержащего в сопоставимых количествах меркаптаны, сульфиды и тиофены, а также сероводород и элементарную серу. Отличительной особенностью его является большое содержание сероводорода в газовой и конденсатной части. Сероорганические соединения уртабулакского конденсата представлены тиофенами (78,6%), оренбургского — меркаптанами (86,2%), совхозненского — сульфидами (93,6%). Структурно-групповой состав сероорганических соединений определялся методами масс-спектрометрии, молекулярной спектроскопии, а также химическими методами (гидрирование, тиоактирование, комплексобразование).

Установлено, что тиофены уртабулакского конденсата представлены примерно в равных количествах (20–25%) производными тиофена, бензотиофена и дибензотиофена. Соединения, содержащие фрагменты бензольных, циклогексановых колец, присутствуют в конденсатах в небольших количествах.

Основными представителями сульфидов совхозненского и оренбургского конденсатов являются алифатические сульфиды (64,5–70,0%) и тиамонциклоалканы (15,5–25,8%). Сульфиды астраханского конденсата преимущественно содержат тиамонциклоалканы, диалкилсульфиды и тиобциклоалканы. Среди меркаптанов оренбургского конденсата преимущественно содержатся первичные и вторичные меркаптаны.

**АДСОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ**

Е.М.Беншвили (г.Тбилиси)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования процесса адсорбционного выделения гетероорганических соединений, содержащихся в нефтяных фракциях - промышленных дистиллятах реактивных топлив ТС-I и РТ, трансформаторного масла и керосиновой фракции высокосернистой арланской нефти - при помощи высококремнистых природных и модифицированных клинфтилозитов, морденитсодержащего туфа, а также амальгамовых песчаников месторождения Грузинской ССР.

Разработаны способы выделения гетероорганических соединений из вышеуказанных нефтяных фракций, установлены оптимальные параметры адсорбционного процесса разделения в стационарном и движущемся слое адсорбентов и исследованы продукты разделения физико-химическими методами исследования.

Впервые показано, что высококремнистый модифицированный соляной кислотой природный клинфтилозит является наиболее эффективным и селективным адсорбентом сероорганических соединений, нефтяных кислот и смолистых веществ. При этом ароматические углеводороды адсорбируются в незначительной степени, в то время как на катионных формах синтетических цеолитов типа X и Y происходит одновременная адсорбция ароматических углеводородов и гетероорганических соединений.

Природный клинфтилозит характеризуется высокой термической стабильностью и значительной кислотостойкостью. В результате обработки природного клинфтилозита соляной кислотой происходит декатионирование по основному катиону натрия на 74% с возможным образованием водородной формы и его частичное dealминирование ($SiO_2/Al_2O_3=II,4$).

На декатионированных и частично dealминированных клинфтилозитах, в зависимости от фракционного состава и начального содержания вышеуказанных гетероорганических соединений, обессеривание происходит на 92-96%, обессмоливание на 85-99%, а удаление нефтяных кислот на 68-86%. Таким образом достигается высокая степень очистки с одновременной осушкой исходных нефтяных фракций. Получены высокие выходы рафинадов (88-93%), удовлетворяющие всем требованиям ГОСТа на соответствующие нефтепродукты-реактивные топлива и трансформаторное масло.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

А. П. Гринин, Э. А. Александрова, В. Ю. Лобачёв, Т. П. Фадеева (г. Грозный)

Авторами разработан и создан ряд методов и оригинальных лабораторных установок принципиально новой конструкции для комплексного исследования температур фазовых превращений, прочностных и диэлектрических свойств нефтяных парафинов и парафинсодержащих систем, кристаллизующихся в области температур от 20°C до 200°C , с пределами прочности от 1,0 до 200 кг/см^2 . Одной из конструктивных особенностей установок является бездефектное структурирование изучаемых образцов.

Установлены закономерности основных эксплуатационных свойств нефтяных и синтетических парафинов — прочности (F_m), контракции (ΔV), пластичности (Π) при различных условиях формирования их структуры.

С использованием газожидкостной и тонкослойной хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии показано, что основную массу парафина П-1 составляет n-алканы (~90%), примеси других углеводородов представлены в основном 2- и 3-метилзамещенными н-алканами, а также неканцерогенными ароматическими компонентами, главным образом, бензолными, дифенилами (0,06%) и незначительным количеством нафталиновых (0,05%) со следами полициклических углеводородов.

Фракционирование твердого парафина П-1 под глубоким вакуумом позволило установить, что во фракциях с $T_{\text{кип}} > 450^{\circ}\text{C}$ содержание примесей достигает 40-50%. Кривые распределения моно- и бициклических ароматических углеводородов по фракциям имеют явно выраженные минимумы, относящиеся к температурным пределам кипения $415-435^{\circ}\text{C}$.

Исследование структурно-механических свойств отдельных фракций парафина, а также модельных смесей нормальных алканов со специально выделенными группами углеводородов (ароматическими и изопарафино-нафтеновыми) показало, что присутствие ароматических углеводородов до $C_a = 2:5 \text{ мас. \%}$ в парафинах способствует наибольшему снижению прочности формирующихся структур. При этом установлено, что максимум зависимости $P = f(T_{\text{кип}})$ для фракций парафина соответствует минимуму $C_a = f(T_{\text{кип}})$. Изменение концентрации изоциклоалканов в парафиновых смесях от 0 до 50% вызывает уменьшение F_m на 30,7%.

РЕКТИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИСТИЛЛЯТА ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВ

Н. А. Кудрямова, Г. Б. Лехова, Г. Д. Харламович (г. Свердловск)

Дистиллят тяжелой смолы пиролиза (ТСП) нефтяного сырья является многокомпонентной, подиваеотропной смесью, содержащей в своем составе ряд ценных для народного хозяйства веществ (нафталин, аценафт:н, флуорен, фенантр:н, антрацен и др.). Одним из методов, позволяющих оценить возможность выделения в процессе ректификации тех или иных компонентов или высококонцентрированных фракций из систем высокой степени неидеальности и изучить физико-химические закономерности распределения веществ, входящих в состав смеси, является ректификационный анализ.

Распределение основных компонентов фракции 190-330°C ТСП бензинов на ректификационной колонке периодического действия эффективностью 40 т.т. таково, что пробы, отобранные в процессе разгонки, содержат по 10-15 компонентов, разница в температурах кипения которых составляет 10-20°C. Это явление связано как с наличием подиваеотропии в системе, так и с весьма близкими температурами кипения отдельных компонентов (изомерные моно- и диметилнафталины, фенантр:н, антрацен и др.). Величины модных чисел узких фракций (20-60) свидетельствуют о весьма высоком содержании ненасыщенных соединений в пробах на протяжении всей разгонки (20-40%). Эти соединения (гомологи надена, стирола, аценафт:лена и др.) являются весьма активными азеотропообразующими компонентами, их присутствие усложняет структуру фазовой диаграммы смеси и затрудняет выделение высококонцентрированных фракций. Поэтому технологическая схема выделения индивидуальных компонентов и технических продуктов из ТСП должна предусматривать узел отделения (или очистки от) ненасыщенных соединений.

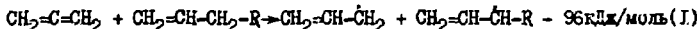
На высокие эффективности 30 т.т. на более узких фракциях ТСП (270-285°C, 280-290°C) были получены технические продукты, пригодные для выделения аценафт:на и флуорена методом кристаллизации. Содержание аценафт:на в конечном продукте 93% мас., а флуорена - 97% мас.

ВЛИЯНИЕ АЛЛЕНА НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н.В.Корзун, Р.З.Магарил, Л.В.Трушкова (г.Тюмень)

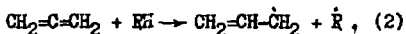
Термическое разложение углеводородов ускоряется добавками многих веществ, играющих роль инициаторов цепных реакций распада углеводородов или катализирующих процесс на стадии продолжения цепи. Такими веществами являются галогиды, галогидводороды, органические перекиси, кислород, водород, двуокись азота и др. Внесение такими добавками неуглеводородных примесей в продукты процесса, а в случае водорода - необходимость использования высоких соотношений водород:углеводород осложняет промышленное использование иницирующих и катализирующих добавок в процессах термического крекинга и пиролиза нефтяного сырья.

Уникально низкая эндотермичность реакции (1)



позволила предположить [1], что она может быть значительно более быстрой стадией иницирования цепей распада углеводородов, чем обычный мономолекулярный распад углеводородных молекул. Это предположение было проверено на и-гексене-1, циклогексане, гексане, тетралине, декалине и гексадекане. Во всех случаях аллен резко ускоряет распад углеводородов.

Полученные кинетические данные показывают, что иницирование цепей при существенной глубине реакции в присутствии аллена во всех случаях идет по реакции (1); а в случае, когда исходный углеводород не является олефиновым - на олефинах, образующихся из исходных углеводородов. В начальный период иницирование проходит, по-видимому, по реакции диспропорционирования аллена с исходным углеводородом (2)



эндотермичность которой выше, чем реакции (1), но являющейся все-таки значительно более быстрой, чем другие возможные реакции иницирования цепей.

Так как аллен образуется при пиролизе нефтяного сырья в значительном количестве, полученные данные могут быть основой для разработки процессов термической переработки нефтяного сырья, интенсифицированных добавками аллена.

Л и т е р а т у р а

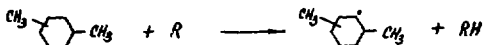
1. Р.З.Магарил, Н.В.Корзун, Л.В.Трушкова. Тезисы докладов I нефтехимического симпозиума социалистических стран. М., Наука, 1978.

О МЕХАНИЗМЕ ПИРОЛИЗА АЛКИЛЦИКЛОГЕКСАНОВ

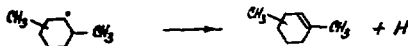
Н.С.Наметкин, Р.А.Калининко, Р.Б.Сатанова (г.Москва, г.Гурьев)

При изучении пиролиза циклогексана, метил-, этилциклогексанов, 1,2-, 1,3-, 1,4-диметилциклогексанов (700-800°C) было обнаружено, что характерной особенностью состава жидких продуктов является наличие неопределенных циклических соединений определенного строения. Так, в продуктах распада метилциклогексана обнаружены циклогексен и метилциклогексен-1, в продуктах разложения этилциклогексана-циклогексен, метилциклогексен и в меньших количествах этилден- и винилциклогексаны, из 1,2-диметилциклогексана получается 1-метилциклогексен, из 1,3-диметилциклогексана 1,3-диметилциклогексен-3 и метилциклогексен-2, из 1,4-диметилциклогексана-1,4-диметилциклогексен-1 и метилциклогексен-1. Выход цикленов максимален при малых конверсиях и составляет 10-40 моль/100 моль превращенного алкилнафта. Тот факт, что в продуктах превращения алкил- и диалкилнафтеносодержащих соединений только определенного строения, свидетельствует о радикальном, а не молекулярном механизме их образования. Образование 1,3-диметилциклогексенов из 1,3-диметилциклогексанов указывает на то, что реакция разрыва C-H-связей кольца конкурирует с реакцией разрыва C-C-связей.

Образование цикленов определенного строения объясняется наличием в молекулах подвижных третичных атомов водорода. Определение относительных реакционных способностей третичных атомов водорода в бимолекулярных реакциях типа



методом пиролиза бинарных смесей алкилнафтеносодержащих гексанов [1] показало, что при температурах пиролиза они мало отличаются от реакционных способностей вторичных атомов водорода. Таким образом, образование цикленов связано с подвижностью третичных атомов водорода в мономолекулярных реакциях отщепления



Показано, что образование *n*- и изобутилена при пиролизе диметилциклогексанов включает стадию окислительной изомеризации с образованием радикалов циклопентанового ряда.

Л и т е р а т у р а

1. Р.А.Калининко, Е.Н.Андреева, Н.С.Наметкин, Нефтехимия, 1978, т.18, с.217.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНА В СМЕСЯХ
С ЭТАНОМ И ВОДОРОДОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ПИРОЛИЗА

Л. В. Шевелькова, Н. С. Наметкин (г. Москва)

В ранних наших работах показано, что n-парафиновые и олефиновые углеводороды, n-парафиновые и нафтеновые оказывают взаимное влияние на скорость и направление распада при пиролизе в смесях. В сырье, производимое в промышленных условиях на этилен, наряду с n-парафиновыми и нафтеновыми углеводородами входят насыщенные углеводороды изостроения. В то же время в литературе крайне ограничены и противоречивы данные по пиролизу смесей n- и изопарафиновых углеводородов. Так, в работе [1] установлено, что скорость разложения в смесях углеводородов C_2-C_8 изо- и нормального строения практически не отличается от скорости распада в чистом виде, а в работе [2] показано, что скорость распада n- и i- C_4H_{10} при пиролизе в эквимольной смеси отличается от скорости распада в чистом виде.

С целью выявления закономерностей распада насыщенных углеводородов n- и изостроения при пиролизе в смесях исследованы кинетические закономерности термического разложения модельных бинарных смесей изобутана с этаном различного состава и эквимольной смеси изобутана с водородом в интервале температур 750-850°C.

Установлено, что при пиролизе в смесях i- C_4H_{10} ускоряет распад C_2H_6 . При этом тормозится распад самого i- C_4H_{10} . Наиболее отчетливо взаимное влияние углеводородов на скорость распада проявляется в области низких температур. При 750°C суммарные константы скорости распада i- C_4H_{10} в чистом виде и в смеси, содержащей 86 об. % C_2H_6 , различаются в ~2 раза; суммарные константы скорости распада этана в чистом виде и в эквимольной смеси с i- C_4H_{10} различаются в ~3 раза. Водород оказывает некоторое ингибирующее действие на распад i- C_4H_{10} , проявляющееся в большей степени при высоких температурах. Установлен механизм взаимного влияния C_2H_6 и i- C_4H_{10} при пиролизе в смесях и механизм ингибирующего действия H_2 на распад изобутана. Проведена оценка относительной реакционной способности первичной и третичной связи C-H в реакциях замещения при температурах пиролиза и рассчитана константа скорости реакции взаимодействия атомов H с i- C_4H_{10} , составляющая $(8,0 \pm 0,9) \cdot 10^{12}$ см³/моль·сек в интервале температур 750-850°C.

Л и т е р а т у р а

1. H. G. Davis, T. J. Farrell. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 12, 84, 1973.
2. V. Illes. Acta Chim. Academie Sci. Hung., 72, 117, 1972.

МЕХАНИЗМ КРЕКИНГА АЛКЕНОВ

Б. А. Григорович (г. Нижнекамск)

Радикальный механизм крекинга алкенов недостаточно полно объясняет получение всех продуктов реакции. Удовлетворительное объяснение механизма образования основных продуктов крекинга алкенов от C_6 и выше дается рядом авторов при допущении образования циклических переходных комплексов с синхронным разрывом и образованием связей. Но рассчитанная аддитивным методом энергия активации для предложенных переходных комплексов не согласуется с экспериментальными данными. Значительно лучшее соответствие для рассчитанных и экспериментальных значений энергий активации наблюдается для бициклических восьмицентровых переходных комплексов, превращение которых с синхронным разрывом и образованием связей как бы одновременно включает несколько радикальных стадий реакции, приводящих к тем же продуктам. Одностадийный путь протекания реакции крекинга представляется вероятнее многостадийного. Удаётся объяснить образование большинства продуктов крекинга алкенов, если допустить возможность превращения наряду с восьмиэлектронными шестиэлектронными бициклическими переходными комплексами, в образовании которых π -связь не обязательно принимает участие. Рассчитанные аддитивным методом и найденные экспериментальные значения энергий активации находятся в удовлетворительном соответствии.

Допуская образование подобных комплексов, легко объяснить получение основных продуктов крекинга таких различны по структуре алкенов, как 4-метил-2-пентен, 2,3-диметил-1-бутен и 3,3-диметил-1-бутен.

Высказано предположение, что положение переходных комплексов на координате реакции определяется стерическим контролем образования продуктов крекинга.

Аналогичные представления могут быть распространены и на термическое превращение 1,3-пентадиена и метил-1,3-пентадиенов. С позиций образования предложенных переходных комплексов объяснено каталитическое влияние галогеноводородов и сероводорода на состав продуктов крекинга некоторых алкенов и 1,3-пентадиена.

Большое количество экспериментальных данных, объясненных с одной точки зрения, при допущении возможности образования предложенных переходных комплексов и при превращении которых как бы одновременно реализуются несколько радикальных стадий крекинга, может свидетельствовать о значительной вероятности образования указанных комплексов.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА ГОМОГЕННЫМ ПИРОЛИЗОМ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.П.Крив, Б.И.Но, А.А.Ефремов, В.И.Абрамов (г.Волгоград)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования некоторых закономерностей процесса гомогенного пиролиза с целью оптимизации совместного получения C_2H_2 и C_2H_4 из углеводородного сырья.

Процесс гомогенного пиролиза [1,2] во многом определяется работой камеры сгорания реактора, служащей генератором высокотемпературного газа-теплоносителя, в поток которого вводится углеводородное сырье. Температура газа-теплоносителя находится в пределах 2300 - 2400°C. Единичная мощность реактора пиролиза в основном обуславливается теплопроизводительностью его камеры сгорания.

Одним из действенных путей повышения теплопроизводительности камеры сгорания является увеличение теплоемкости газа-теплоносителя. В данной работе это делается по двум направлениям:

- а) изменением отношения топливо/кислород в горючей смеси;
- б) обогащением топлива водородом.

Работа проводилась на лабораторной и опытно-промышленной установках гомогенного пиролиза. Найденные оптимальные режимы эксплуатации процесса испытывались на крупномасштабных промышленных реакторах. Пиролизу подвергалась бензиновая фракция 40-125°C. В качестве топлива использовались смеси возвратного газа (пиролизного газа после извлечения из него C_2H_2 и C_2H_4), природного газа и водородсодержащего газа, получаемого как побочный продукт при каталитическом риформинге углеводородов. Работе предшествовал расчет температуры и энтальпии газа-теплоносителя на ЭВМ "Минск-32".

Полученные экспериментальные данные позволили установить зависимость между составом горючих смесей и производительностью реактора гомогенного пиролиза по C_2H_2 и C_2H_4 . Применение горючих смесей оптимального состава дало приращение единичной мощности реактора на 5-7%. При обогащении топлива водородом в газе-теплоносителе возрастает содержание водяного пара, что увеличивает его теплоемкость. Использование водородсодержащего газа риформинга как компонента топливной смеси позволило наряду с его утилизацией повысить концентрации C_2H_2 и C_2H_4 в пирогазе на 1-2 об.% каждого и увеличить производительность процесса на ~10%.

Результаты данной работы внедрены в производственную практику.

Л и т е р а т у р а

1. В.Н.Антонов, А.С.Ладдус. Производство ацетилена. М., Химия, 1970.
2. С.П.Гориславец, Д.Н.Тменов, В.И.Майоров. Пиролиз углеводородного сырья. Киев, Наукова думка, 1977.

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Д.Т.Егларов, Н.П.Крутько, Б.Х.Черчес, А.И.Трохимец, Я.М.Паушкин
(г.Минск)

В ИЗОХ АН БССР разработан ряд катализаторов для пиролиза углеводородного сырья, позволяющих значительно повысить выход целевых продуктов. Одним из наиболее перспективных является оксидноникелевый катализатор (10-25 мас.% $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{пемза}$), в присутствии которого выход этилена повышается на 40-50 отн.% по сравнению с термическим процессом.

Проведен комплекс исследований, направленных на установление оптимальных параметров каталитического пиролиза при использовании в качестве сырья различных нефтяных фракций и углеводородов.

Для бензиновой фракции н.к.-180°C, например, оптимальными параметрами процесса являются: температура 780°C, массовая скорость подачи сырья 3 час⁻¹, массовое отношение водяной пар:сырье 1:1. В этих условиях выход этилена и сумми неопределенных $\text{C}_2\text{-C}_4$ составляет соответственно 41,7 и 60,7 мас.%.

Изучена зависимость скорости коксообразования на поверхности катализатора от химического строения углеводородов, подвергаемых пиролизу. С целью снижения зауглероживания катализатора исследовано ингибирующее действие различных модификаторов на процесс коксообразования. Показано, что введение в состав оксидноникелевого катализатора небольших количеств (3-5 мас.%) K_2O промотирует реакцию газификации продуктов уплотнения водяным паром.

Изучено распределение индивидуальных ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_8$ в жидких продуктах термического и каталитического пиролиза бензиновой фракции.

Выдвинута гипотеза о природе действия оксидноникелевого катализатора в реакциях пиролиза углеводородов, предполагающая участие катиона никеля в реакциях окислительно-восстановительного типа. Справедливость выдвинутой гипотезы подтверждена кинетическими исследованиями по пиролизу низших алканов в безградиентном реакторе с виброзамкнутым слоем оксидноникелевого катализатора, пиролизу этила в присутствии ингибитора (пропилена), а также кинетическими константами фазовых переходов оксидноникелевого катализатора. Данные, непосредственно свидетельствующие об участии катиона никеля в окислительно-восстановительных реакциях, получены при исследовании изотопного обмена кислорода между $\text{Ni}_2^{18}\text{O}_3$ и H_2O в условиях пиролиза.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГОМОГЕННЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

С. В. Адамсоя, В. И. Никонов, Т. А. Воронцова, Ф. Т. Лагфаров, Г. П. Крайнина
О. В. Куккина, Е. М. Рудик, В. Ф. Уварова (г. Москва)

Промышленный процесс пиролиза в течение последнего времени развивается в сторону ужесточения условий его ведения. В условиях "жесткого режима" удается получить на 25% отн. больше выход этилена, чем при обычном пиролизе (температура 770-820°C).

Большого эффекта удается достичь, применяя гетерогенные катализаторы или различные гомогенно-лицилирующие добавки при температурах на 50-70°C ниже, чем при чисто термическом пиролизе в "жестком" режиме. Применение гетерогенных катализаторов (KVO_3 , KNO_3 , K_2Sno_3) и гомогенных добавок (HCl , H_2O_2) в процессе пиролиза позволяет снизить расход сырья на одну тонну этилена по сравнению с "жесткими" режимами пиролиза для бензина с 3,5 до 2,7 т, для атмосферного газойля с 4,4 до 3,5 т и для вакуумного газойля с 5,8 до 4 т при температурах на 40-60°C ниже.

В докладе приведены закономерности каталитического пиролиза углеводородных газов, бензина, атмосферного газойля, необработанного и гидродеароматизированного вакуумного газойля. Рассмотрены вопросы подбора носителей, синтеза катализаторов и путей снижения выхода кокса.

Рассмотрены закономерности гомогенно-лицированного пиролиза тех же видов сырья. Показана необходимость гидросбессернивания газойлей для гомогенно-лицированного пиролиза как при использовании газогенераторов, так и пережиси водорода. Рассмотрен механизм процесса.

Показана целесообразность сочетания катализаторов с гомогенными добавками.

**ИССЛЕДОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ НОВЫХ
РЕАКТОРНЫХ УСТРОЙСТВ С ВОСХОДЯЩИМИ И СКВОЗНЫМ И ПОЛУСКВОЗНЫМ
ПОТОКАМИ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА (НА ПРИМЕРЕ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕУСЯНОГО СЫРЬЯ)**

В.С. Ахмед, М.И. Рустамов, Е.И. Пряников (г. Баку)

В НИИХ АН Азерб ССР впервые выявлена возможность эффективного проведения гетерогенных каталитических процессов в условиях совместного движения мелкодисперсных частиц катализатора с газами или парами.

Установлено, что скорость химического превращения увеличивается на один-два порядка по сравнению с реакторами со стационарным слоем гранулированного и псевдоожиженным слоем мелкодисперсного катализатора. Это обусловлено устранением межфазовой диффузии, усреднения концентрации реагирующих веществ и активности катализатора, характерных для аппаратов с псевдоожиженным слоем катализатора, а также снижения внутридиффузионного барьера в порках при процессе перемещения для аппаратов со стационарным слоем катализатора.

Разработаны научные основы проведения контактно-каталитических гетерогенных процессов в реакторах со сквозным или полусквозным потоками катализатора.

Показано, что производительность единицы реакционного объема в процессах каталитического крекинга и окислительной регенерации увеличивается в 8-10 раз при увеличении выхода бензина и уменьшении коксообразования.

Разработаны новые системы крекинга с различным сочетанием реакторных устройств. Изучены гидродинамические и тепловые свойства реакторов при их самостоятельной и сопряженной работе, разработан метод расчета реакторов на базе математической модели.

Реакторы с восходящим потоком катализатора успешно внедрены на промышленных установках каталитического крекинга.

Совместно с научно-исследовательскими (ВНИИ НП, ГрозНИИ) и проектными (Грозгазпрофтедхим) институтами выданы необходимые данные для создания новой отечественной установки каталитического крекинга, строительство которой предусмотрено на ряде заводов страны.

Разработан и принят к внедрению процесс каталитического крекинга вакуумного отхода с получением непосредственно на самой установке неатгированного бензина АМ-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ
НЕЭТИЛИРОВАННЫХ БЕНЗИНОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

М.И.Рустамов, В.С.Алиев, А.Д.Гусейнова, А.М.Сеид-Раева,
Н.С.Майорова, С.М.Аскер-заде, А.А.Саддова (г.Баку)

В результате исследований, проведенных в ИХП АН Азерб ССР в направлении получения высокооктановых бензинов, впервые разработана новая модификация процесса каталитического крекинга, обеспечивающая получение высокооктанового неэтилированного бензина АИ-93, путем комбинирования крекинга тяжелого сырья с каталитическим обогащением получаемого при этом бензина [1].

Процессы крекинга и каталитического обогащения проводятся в самостоятельных реакторах с параллельным питанием свежерегенерированным катализатором из общего регенератора, что позволяет регулировать режим работы реакторов независимо друг от друга.

Процесс каталитического обогащения бензинов каталитического крекинга позволяет увеличить октановое число бензина как по моторному методу (от 78п. до 85п.), так и по исследовательскому методу (от 87п. до 93п. и выше) и снизить содержание серы в бензине (от 0,31% до 0,1%).

Изучено распределение октановой характеристики в узких фракциях неэтилированного бензина АИ-93, полученного процессом каталитического обогащения. Показано, что при переходе от низкокипящих фракций (ДК-100°C) к высококипящим (100-195°C) резкого повышения октановых чисел не наблюдается и коэффициент распределения детонационной стойкости полученных бензинов, определяемый отношением октановой характеристики низкокипящих фракций к высококипящим фракциям, достигает 0,92-0,94, что устраняет микродетонацию.

Полученный бензин допущен Госстандартом СССР к применению.

Составлен техно-рабочий проект перевода одной из промышленных установок каталитического крекинга на получение бензина АИ-93, производство которого будет осуществлено в 1982г.

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Рустамов, В.С.Алиев, А.Д.Гусейнова, С.М.Аскер-заде, Х.И. Абд-заде. Азерб.нефтяное хозяйство, № 5, 1974, стр. 36-38.

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА НЕУПЯТЫХ ФРАКЦИЙ

Я. В. Микрокин, А. П. Косолапова, С. И. Рабинович, В. Е. Варшавер,
В. Ф. Клапцов, Т. С. Несмеянова, М. В. Мачинская (г. Грозный)

В докладе рассматриваются принципы технологии и свойства производимых в СССР в крупных промышленных масштабах по разработкам авторов шарнивого (Цеокар-2) и микросферического (КМП) катализаторов крекинга, свойства новых катализаторов крекинга, подготовленных к внедрению в текущем пятилетии, основные тенденции в синтезе катализаторов, сложившиеся в последние годы, принципы производства и модифицирования цеолитов, используемых в качестве активных компонентов катализаторов крекинга. Современные катализаторы крекинга представляют собой многофазные системы, в которых функции отдельных компонентов разграничены. Носителем активных свойств является цеолитный компонент, в то время как аморфная матрица должна обеспечить необходимые физико-химические свойства и термостабильность катализатора. Синтезированы биеоцитные катализаторы, содержащие два активных компонента: фоксайт и пентасил. Разработаны и реализованы в промышленных масштабах методы приготовления глубокозамещенной редкоземельной формы цеолита, обладающей высокой термостабильностью.

Изучены способы приготовления аморфных алюмосиликатных матриц с различной структурой и свойствами. Исследование матрицы можно разделить на две группы. В первой группе атомы алюминия входят в состав алюмосиликатного каркаса, образуя связи Si-O-Al, во второй группе мелкодисперсный оксид алюминия в виде отдельной фазы вводится в состав силикатного каркаса. Показано, что оба типа матриц обладают высокой термостабильностью. Полученные результаты дают основания полагать, что роль матрицы в механизме стабилизации цеолита не связана с её катионообменными свойствами. Приводятся данные по каталитической активности цеолитосодержащих катализаторов как производимых в промышленности, так и предлагаемых к внедрению в ближайшее время. Приведены данные по составу продуктов крекинга на биеоцитных катализаторах, в том числе по выходу низших олефинов.

Рассматриваются основные направления дальнейшего развития катализаторов крекинга в связи с проблемой углубления переработки нефти.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА

В.Б.Мельников, И.М.Колесников, Г.М.Ланченко (г.Москва)

Каталитический крекинг нефтяных фракций является самым многотонажным каталитическим процессом как по использованию сырья, так и по потреблению катализатора. Замена на установках крекинга аморфных алюмосиликатных катализаторов цеолитсодержащими позволила значительно увеличить выход бензина, но вместе с тем привела к снижению выхода газовых олефинов. В настоящее время в процесс каталитического крекинга вовлекаются все более тяжелые нефтяные фракции, что предъявляет повышенные требования к качеству катализаторов.

Нами проведены исследования по влиянию природы и химического состава аморфной алюмосиликатной основы на физико-химические и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в крекинге изоктана и нефтяных фракций. Показано, что каталитическая активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов в крекинге зависит от химического состава и природы аморфной алюмосиликатной основы. В качестве металосиликатов были использованы магниевый-, кальциевый-, стронциевый-, барий-, алюминий- и цирконийсилькаты.

Было изучено влияние условий синтеза металосиликатов и цеолитсодержащих катализаторов на стадии синтеза и активации гидрогелей на каталитическую активность и селективность катализаторов в крекинге изоктана и нефтяных фракций. Найдено, что выход продуктов крекинга зависит от условий синтеза катализаторов на стадиях синтеза и активации гидрогелей.

Предполагается, что различие в каталитической активации и селективности металосиликатных катализаторов в крекинге связано с участием в катализе структуры "металосиликат-цеолит", которая образуется на стадиях приготовления катализаторов.

Изменение каталитических свойств катализаторов в зависимости от приготовления связано с различной кристаллохимической структурой катализаторов, образующейся на стадиях синтеза катализаторов под воздействием условий.

Результаты проведенных исследований позволяют отметить, что выход продуктов крекинга, как бензина, газа и кокса, так и компонентов крекинг-газа, можно изменить путем использования цеолитсодержащих катализаторов различной природы и химического состава алюмосиликатной основы и варьированием условиями синтеза катализаторов.

ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА АЛЮМИНИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В. Д. Радченко, Т. Х. Мелья-Ахназаров, Б. К. Нефедов, В. Я. Кругляков,
М. В. Ландау, Н. В. Гончаров, Л. Н. Алексеев, Е. А. Булекова, В. М. Курганов,
В. А. Хавкин, Н. Г. Лавьян, Л. А. Гуляева (г. Москва)

Изучены свойства алюмоникельмолибденового катализатора (АНМК), разработанного во ВНИИШ, в сульфидной и окисной форме в процессе гидродеароматизации легкого газойля каталитического крекинга 220–348°C, содержащего 50% об. ароматических углеводородов и 2,11% вес. серы и прямогонного дистиллята 143–232°C, содержащего 21% об. ароматических углеводородов и от 0,06 до 0,0045 % вес. серы. Результаты испытаний сульфидной формы АНМК в процессе гидродеароматизации легкого газойля каталитического крекинга при $t=340^{\circ}\text{C}$, $P=250$ атм, циркуляции $\text{H}_2=1500$ мл/л сырья приведены в таблице в сравнении с промышленными никель-вольфрам-сульфидными катализаторами.

Объемная скорость сырья, час ⁻¹	1,0	1,5	2,0	3,0
Содержание ароматических углеводородов в продуктах (% об.) на катализаторе:				
АНМК	отс.	отс.	1,0	2,0
3076А	9,0	-	11,0	18,0
8376	34,0	-	42,0	-

Катализатор АНМК в сульфидной форме превосходит по гидрирующей активности промышленные сульфидные катализаторы и может быть использован в процессах глубокой гидродеароматизации нефтяного сырья при объемных скоростях по сырью от 1 до 3 час⁻¹.

Показано, что стабильная работа окисной формы катализатора АНМК достигается при содержании серы в сырье 0,0045% вес., которое обеспечивается предварительной гидроочисткой прямогонного дистиллята. В этом случае остаточное содержание ароматических углеводородов в гидрогенате при $P=40$ атм, $t=350^{\circ}\text{C}$, объемной скорости по сырью 2 час⁻¹ и циркуляции H_2 1500 мл/л сырья составляет 4% об. и сохраняется на этом уровне в течение 1000 часов испытания. Катализатор АНМК в окисной форме может быть использован в процессах глубокой гидродеароматизации гидроочищенного нефтяного сырья при низком давлении.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

В.Г.Камбаров, Р.М.Алиев, Х.Г.Исаев, В.Н.Писаренко, П.К.Татаров,
Ф.А.Кулиев, Я.Р.Велиев, Э.П.Салаев (г.Баку)

За последнее десятилетие во ВНИИОПЕЛИНЕ проводились систематические исследования с целью создания многофункционального катализатора и разработки наиболее эффективной технологии гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза в бензол и другие ароматические углеводороды.

На базе окиси алюминия и доступных активных компонентов разработан катализатор, эффективно сочетающий гидродеалкилирование алкилбензолов с исчерпывающим гидрокрекингом неароматических и гидрогенолизом сероорганических компонентов серы.

Проведено непрерывное длительное (в течение 3050 часов) испытание катализатора и показано, что за этот период катализатор полностью сохраняет активность и селективность. После окислительной регенерации (с целью выжигания продуктов коксообразования) отработанный катализатор сохранил свою начальную активность. Технология приготовления катализатора проста, и он пригоден для замены импортного катализатора гидродеалкилирования на закупленных производствах бензола из пирококденсата и толуола, а также для применения в новых отечественных процессах получения бензола.

На основании обстоятельных экспериментальных исследований выявлены закономерности взаимовлияния ароматических и неароматических углеводородов при их совместных превращениях в условиях процессов получения бензола термической и каталитической гидрогенизационной переработкой ароматических концентратов жидких продуктов пиролиза.

Разработан новый технологический вариант гидрогенизационной переработки БИК фракции жидких продуктов пиролиза в бензол. Этот вариант сочетает основные преимущества известных в промышленности термического и каталитического процессов получения бензола из пирококденсата и в значительной степени устраняет их недостатки.

Исследована кинетика процесса, построены конкурирующие стадийные механизмы его, получена адекватная кинетическая модель. Проверены исследования на единичном зерне применяемого катализатора, оценены макрокINETические параметры процесса. Проведен расчет реакторного узла, определены оптимальные конструкторские параметры реакторов и оптимальные параметры процесса.

Технология процесса отработана в масштабе опытной установки. Процесс пригоден для промышленной реализации в составе крупных этиленовых комплексов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО УСОВЕРШЕСТВОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И
НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.И.Каржев, А.В.Волынский, Н.А.Кирюченко, А.А.Целевич (г.Москва)

Наиболее экономичным методом производства водорода, используемого в нефтепереработке и нефтехимии, является процесс паровой каталитической конверсии углеводородов в трубчатых печах под давлением 2,0-2,5 МПа. В качестве сырья для этого процесса, помимо природного газа, на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности используются также нефтезаводские и сжиженные газы и легкие углеводороды. В этом случае в начальном участке трубчатого реактора при температуре 750-950 К возникает опасность закоксовывания катализатора вследствие протекания побочных реакций крекинга углеводорода.

В настоящей работе рассматривается усовершенствованная схема процесса паровой конверсии, сущность которой состоит в том, что исходное сырье подвергается предварительной паровой конверсии в отдельном аппарате при более низкой температуре. Термодинамические расчеты, учитывающие тепловой эффект реакций, показали, что при давлении 2,0 МПа в интервале температур 630-800 К обеспечивается достаточное полное превращение высших углеводородов в метан и углекислоту.

В результате исследований, проведенных на проточных установках с загрузкой катализатора до 30 литров с использованием в качестве сырья нефтезаводских и сжиженных газов и н-гексана, выбрав катализатор и рекомендовано следующее значение основных параметров процесса низкотемпературной конверсии в адиабатическом реакторе: давление 2,3-2,5 МПа; температура на входе в реакционную зону 650-700 К, на выходе из реакционной зоны 730-780 К; молярное соотношение пар:водород:углевод сырьем 2,0-2,5:0,3-0,5:1; объемная скорость по смеси паров сырья и водорода 2000 час⁻¹. В указанных условиях катализатор работает стабильно с полным превращением гомологов метана. Исследовано распределение температуры и превращения активных компонентов по высоте слоя катализатора и показано, что реакция конверсии гомологов метана имеет нулевой порядок по водяному пару и водороду; порядок реакции по бутану 0,4, энергия активации 55 кДж/моль. Выполнена технико-экономическая оценка процесса, показывающая эффективность усовершенствованной схемы.

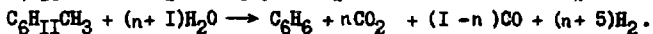
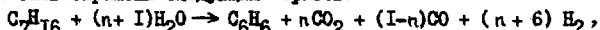
ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОЛА И ВОДОРОДА СЕЛЕКТИВНОЙ КОНВЕРСИЕЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г.Л.Рабинovich, В.Н.Можайко (г.Ленинград)

Конверсия бензиновых фракций с водяным паром на никелевых катализаторах широко применяется для получения водорода и синтез-газов. На аллюродиевом катализаторе, помимо необратимой конверсии насыщенных углеводородов до водорода и окислов углерода, протекает реакция их ароматизации [1,2].

На новом многокомпонентном катализаторе удалось провести с высокой селективностью реакции ароматизации: дегидроциклизации парафиновых, дегидрирования шестичленных и дегидроизомеризации пятичленных нефтяных углеводородов. Указанные реакции сопровождаются деалкилированием с водяным паром образующихся алкилбензолов с преимущественным получением бензола из исходных углеводородов различного строения и молекулярного веса.

На примере гептана и метилциклогексана суммарные превращения могут быть выражены следующим образом:



Селективность ароматизации парафиновых и пятичленных нефтяных углеводородов составляет 50-60% мол.%, шестичленных нефтяных 95-100 мол.%. Это позволило осуществить селективную конверсию бензиновых фракций с водяным паром.

При конверсии фракции 62-106°, содержащей 73,9 парафиновых, 23,0 нефтяных и 3,1% мас. ароматических углеводородов, выход ароматических составил 38,3%, в том числе выход бензола 32,5% мас. Побочный продукт - водородсодержащий газ, состав в % об.: H₂ 72,0; CO 3,7; CO₂ 15,5; CH₄ 7,8; C₂H₆ 1,0. Выход водорода на сырье 15% мас. Селективная конверсия углеводородного сырья с водяным паром открывает возможность получения двух ценных продуктов - бензола и водорода.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Л.Рабинovich, Л.М.Трейгер, Г.Н.Маслянский, Нефтехимия, 13, 659, 1973.
2. В.Н.Можайко, Г.Л.Рабинovich, Нефтехимия, 17, 241, 1977.

ВЫДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО И ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНО-ВОДОРОДНОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

З. Д. Гусейнова, Д. Г. Камбаров, Я. Р. Велиев, В. В. Костик, Э. М. Махмудов
(г. Баку)

В последние десятилетия систематически растут объемы производства и потребления водорода. В частности, быстрыми темпами развиваются водородостребляющие производства в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Поэтому были проведены исследования по концентрированию водорода из метано-водородной фракции и очистке концентрированного водорода от примесей кислорода, окиси углерода и метана.

Изучение абсорбции метана жидким этаном и пропиленом из метано-водородной фракции пирогаза показало, что концентрирование водорода из метано-водородной фракции пирогаза выгоднее вести пропиленом при следующих оптимальных условиях: температуре минус 85°C , давлении 30 ат, расходе абсорбента 2,0 кг-моль/кг-моль. При этих условиях концентрация водорода повышается с 24-25% об. до 96-98% об. Так, 98%-ный водород, получаемый при концентрировании, содержит окиси углерода 0,35% об., кислорода 0,01% об., а ацетилена 0,003% об. В ряде случаев требуется водород более высокой концентрации с ограниченным содержанием таких примесей, как кислород, окись углерода, олефин и т. д. Изучение условий каталитической очистки водорода от примесей кислорода и окиси углерода на никель-алюминиевом катализаторе показало, что при объемной скорости 6000 час^{-1} , давлении 29 ат и температуре 165°C содержание окиси углерода снижается до 0,001% об., а кислорода и ацетилена 0,0001% об. Доконцентрирование 96-98%-ного водорода достигается адсорбцией содержащихся в нем углеводородных примесей активированным углем БАУ. При температуре адсорбции минус 30°C концентрация водорода превышает 99,99% об. Емкость угля при этих условиях составляет 2,5 - 2,8 % от веса угля.

В результате исследований по концентрированию водорода из метано-водородной фракции, каталитической очистке его от примесей окиси углерода, кислорода, ацетилена и адсорбции углеводородных примесей создана крупная непрерывнодействующая опытная установка, на которой получается высокоочищенный водород с содержанием основного вещества не менее 99,99% об. и примесей метана не более 100 ppm, этилена 15 ppm, этана 5 ppm, пропилена 10 ppm, пропана 5 ppm, окиси углерода 2 ppm, двуокиси углерода 2 ppm, кислорода 1 ppm и влаги 1 ppm. Результаты исследований рекомендованы для промышленного внедрения.

АРОМАТИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_2-C_8 И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АЛЮМИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

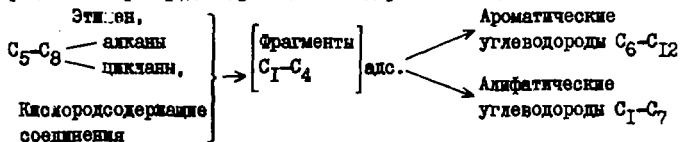
Т. В. Васина, О. В. Брагин, Б. К. Нефедов, В. Н. Лутовникова, Т. В. Алексеева, А. В. Преображенский, Х. М. Миничев (г. Москва)

Ароматизация низших олефинов и кислородсодержащих соединений в присутствии новых каталитических систем на основе высококремнистых цеолитов—новый перспективный источник ароматических углеводородов (АУ) и высокооктанового топлива (ВТ). В настоящей работе изучены возможности и пути образования АУ и ВТ из углеводородов различного строения, а также из кислородсодержащих соединений (метанол и простые эфиры) в присутствии отечественных сверхвысококремнистых (СКВ) цеолитов (I) и нанесенных на Al_2O_3 металлических катализаторах (II) (Me—Pt, Rh, Ru и др.). Выявлено принципиальное различие в каталитическом действии I и II.

Наиболее активными в указанных выше процессах показавли себя катализаторы I. Они с высокой конверсией (до 95%) превращают исходное сырье в смесь углеводородов различного состава в зависимости от условий реакции. Катализаторы II в сходных условиях существенно менее активны, однако преимуществом их является большая селективность в отношении образования АУ из низших олефинов.

Отличительной особенностью I является способность превращать кислородсодержащие соединения в смесь углеводородов, отвечающую по составу высококачественному бензину. На II подобные процессы не наблюдаются. Важно, что в присутствии I этилен, цикланы и алканы состава C_5-C_8 с высокой конверсией (до 84%) превращаются в смесь алифатических и АУ. При этом независимо от состава и строения исходного соединения образуются идентичные по составу продукты реакции; некоторые различия наблюдаются лишь в количественном отношении.

Все это свидетельствует о том, что превращение алифатических углеводородов, цикланов, а также кислородсодержащих соединений протекает по одной схеме с некоторыми различиями на самых первых этапах процесса (например, дегидратация O-содержащих соединений).



ОБЩАЯ СХЕМА МЕХАНИЗМА АРОМАТИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
Г. В. Исагулянд, А. А. Грейш, Ю. Г. Дубинский, М. И. Розенгарт (г. Москва)

Ароматические углеводороды являются важным сырьем нефтехимических и химических процессов. Механизм их образования из парафинов практически на всех типах ароматизирующих катализаторов удалось установить, применив кинетические и изотопные методы, математическое моделирование процесса с расчетом на ЭСМ-6. Выяснена роль важнейших добавок, используемых в алюмогаллиевых катализаторах (АПК) рифоринга к дегидрированию высших парафинов. Полученные данные позволили создать полную схему ароматизации парафина. Выяснено, что на таких катализаторах, как окисные, теллур на цеолите, неизомеризующие платиновые катализаторы, ароматизация парафина протекает через промежуточные олефины, диены, триены и циклогексадиены. Образующиеся на таких платиновых катализаторах циклопентаны в ароматику не превращаются. На катализаторах с выраженной кислотной функцией (АПК) значительная часть ароматики получается в результате дегидроизомеризации алкилциклопентанов, протекающей в значительной мере через изомеризацию промежуточных циклопентадиенов в циклогексадиены. Из н. парафинов циклогексано-вые углеводороды как промежуточные продукты ароматизации не образуются ни на одной из изученных каталитических систем.

Известные компоненты полиметаллических катализаторов рифоринга, например, рений и кадмий, мало влияют на механизм ароматизации в качественном и количественном аспектах. Добавки щелочи не только тормозят реакции кислотно-основного типа, но также влияют на окислительно-восстановительные реакции, в частности, изменяют соотношение скоростей дегидрирования парафинов и олефинов.

Олефины участвуют в C_5 -дегидроциклизации парафинов. На основании сопоставления собственного эксперимента и литературных сведений развиты представления о механизме C_5 -дегидроциклизации по гомолитическому механизму через промежуточные гексоильные радикалы. Установление путей превращения углеводородов разных классов в условиях ароматизации позволило сформулировать определенную точку зрения на действие катализатора. Основная роль катализатора заключается в активировании C-H-связей, что приводит к перестройке углеродного скелета алифатической цепи в карбоциклы.

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_4-C_6

Н.Р. Бурсман, С.Б. Коган, Г.А. Ластовкин, Д.С. Орлов (г. Ленинград)

Разрабатываемые во ВНИИнефтехимии перспективные процессы дегидрирования, диспропорционирования и жидкофазной изомеризации парафиновых углеводородов C_4-C_6 удовлетворяют основному требованию современности - высокой селективности.

Дегидрирование парафиновых углеводородов C_4-C_6 в слейфаны осуществляется на промотированных платиновых катализаторах при $530-570^{\circ}C$ и давлении водорода $0,2-0,25$ МПа, объемной скорости $700-1000$ ч⁻¹ по газу, молярном отношении водород:углеводород $0,75-2:1$. Конверсия за проход, % мас. : н-бутана, изопентана $30-31$, изобутана 40 при селективности $91-92,5$ мас. Процесс осуществляется с периодической окислительной регенерацией катализатора; соотношение между длительностью сырьевого цикла и цикла регенерации $10:1$.

Диспропорционирование парафинов C_6-C_7 проводится в жидкой фазе на хлористом алюминии, промотированном добавками солей различных элементов при $75-100^{\circ}C$ и давлении азота $0,1$ МПа или в паровой фазе на металлеоцитных катализаторах при $320-350^{\circ}C$ и 4 МПа водорода. При переработке н-гексана по жидкофазному варианту было получено, % мас. : бутанов 22 ; пентанов $22,2$; изогексанов $34,3$; изогептанов $15,6$. Продукты переработки по парофазному варианту: бутаны 10 ; пентаны $17,5$; изогексаны $34,5$; изогептаны $2,2$; н-гексаны - остальное. Углеводороды C_4-C_5 имеют преимущественно разветвленное строение. Выход пропана не более 1% мас.

Изомеризация гексанов на сверхкислотном катализаторе отличается высокой селективностью (до 98%) и глубиной превращения - 94% , позволяет получить без применения ректификации и адсорбции изокомпонент автотоплива с октановым числом 86 по ИМ. Процесс осуществляется в жидкой фазе с непрерывной регенерацией катализатора при $20-50^{\circ}C$, давлении водорода $0,5$ МПа, объемной скорости подачи сырья $1-2$ ч⁻¹, молярном отношении $H_2:S_6F_5=10:1$. При переработке гексановой фракции, содержащей, % мас. : метилгексанов $42,7$; н-гексана $42,7$; циклпанов $12,8$; гептанов $1,8$, получен изомеризат состава, мас. %: $2,2$ -диметилбутан $46,3$; $2,3$ -диметилбутан $13,5$; 2 -метилпентан $17,6$; 3 -метилпентан $12,0$; н-гексан $2,3$; циклпаны $6,2$; легкие углеводороды C_1-C_5 $1,7$; гептаны $0,4$.

**ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛАМИ РЗЗ
НА ПРЕВРАЩЕНИЯ Н.ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В.В.Балашова, А.З.Дорогощичский, С.Н.Крупина, В.Б.Локшина(г.Троицкий)

Редкоземельные элементы являются активными промоторами многих окисных катализаторов, в том числе и алюмохромовых катализаторов дегадропарфина.

Алюмохромовые катализаторы активируют превращения н.парафинов в вакине для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности ароматические углеводороды и примоченочные олефины.

Исследование превращения парафиновых углеводородов на алюмохромовых катализаторах показало ряд особенностей поведения окислов редкоземельных элементов как промоторов алюмохромовых катализаторов: уменьшение времени разработки катализатора, увеличение активности катализатора, понижение доли реакций деструкции, снижение выхода олефинов при неизменном выходе ароматика.

Некоторые из этих особенностей демонстрируются результатами, приведенными в таблице.

Активность алюмохромовых катализаторов с различными промотирующими добавками при глущине превращения н.гексана 35% мас в 2 - часовых опытах при температуре 525°C.

Промотор и его количество, % мас.	Объемная скорость, час ⁻¹	Выходы от стехиометрического по пропущенному сырью, % мас.			
		Гексены	Бензол	C ₁ -C ₅	Продукты уксотнения
-	1,0	29,4	23,1	40,6	6,9
K ₂ O - 2,5	2,0	34,3	40,5	18,9	6,3
K ₂ O - 1,5	3,0	22,0	40,8	32,9	4,3
Nd ₂ O ₃ - 0,9	3,0				

Совместные кинетические исследования в проточной и импульсной микрокаталитической установках дали возможность составить представление о характере влияния редкоземельных элементов на поведение алюмохромовых катализаторов при превращении парафинов. Редкоземельный промотор, входя в координационную сферу иона хрома, являющегося основной активной центра, изменяет электродонорные свойства хрома, влияя тем самым не только на каталитическую, но и на сорбционную силу центра.

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И СОЗДАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИЗОПАРАФИНОВЫХ И ИЗОЛЕЙФИНОВЫХ УГЛЕВОДОДОВ
М.И.Рустамов, Г.Т.Фаррадова, Х.Т.Мамедов, Р.Р.Агаева (г.Баку)**

В настоящее время диктуется острая необходимость создания технологически гибкого процесса, направленного на организацию многотоннажного производства низкомолекулярных углеводородов изостроения на базе доступного сырья.

Существующие методы получения низкомолекулярных углеводородов изостроения из газочных фракций бензинов, процессов пиролиза не обеспечивают потребность в них. Получение же изопентанов гидрокрекингом обходится дорого, поскольку процесс осуществляется под давлением и в присутствии водорода. Кроме того, в процесс вовлекается фракция 85-180°C прямогонных бензинов, что увеличивает напряжение в топливном балансе страны.

В результате исследований в этом направлении в ИХП АН Азерб ССР разработан принципиально новый высокоэффективный способ получения углеводородов C_4-C_7 изостроения деструктивной изомеризацией средних нефтяных фракций первичного и вторичного происхождения.

Исследованиями показано, что в качестве сырья вторичного происхождения в процесс можно вовлечь легкую флегму от замедленного коксования гудронов.

Деструктивная изомеризация исходного сырья осуществляется в движущемся слое цеолитсодержащего катализатора при температуре 500-600°C, при атмосферном давлении, не требует присутствия водорода.

Процесс весьма гибок и в зависимости от конфигурации конкретного нефтеперерабатывающего завода может быть осуществлен в двух вариантах: нефтехимическом и топливном.

Топливный вариант направлен либо на выработку самостоятельно высокооктанового изоконцентрата автомобильного бензина, фракции C_5-C_7 , содержащей в своем составе более 70% изопарафиновых углеводородов, либо на выработку высокооктанового бензина, содержащего в своем составе изоконцентрат. При реализации его получается 30% вес. на сырье изоконцентрата с октановым числом выше 93 пунктов по исследовательскому методу в чистом виде, или 60% вес. на сырье высокооктанового бензина марки АИ-93 без тетраэтилсвинца.

Нефтехимический вариант направлен на получение низкомолекулярных углеводородов изостроения-важного сырья основного органического синтеза.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ДЕНОРМАЛИЗАЦИИ ФРАКЦИИ
 C_5-C_6 С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА И АДОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

В. А. Дорогощанская, М. Н. Фрид, К. В. Топчиева, С. Н. Хаджиев,
Н. М. Мусиханова (г. Грозный)

В ГрозНИИ разработан комбинированный процесс среднетемпературной изомеризации фракции C_5-C_6 на платиноцеолитном катализаторе с выделением *n*-парафинов путем адсорбции на молекулярных ситах. Процесс протекает в паровой фазе при постоянном давлении и средних температурах с применением водородсодержащего газа изомеризации в качестве десорбента.

Изомеризация осуществляется в присутствии катализатора "платина, нанесенная ионным обменом на цеолит типа У, гранулированный без связующих веществ", а денормализация — на цеолите СаА; применение катализатора изомеризации на основе цеолита не требует промоторов, а также глубокой очистки сырья.

Особенностями разработанного процесса являются: проведение изомеризации и адсорбции в стационарном слое в изотермическом режиме (температуре 330–350°C и давлении 3 МПа); проведение совместной изомеризации C_5-C_6 в одном реакторе и выделение *n*-парафинов C_5-C_6 из продуктов изомеризации в одну стадию; возвращение горячего продукта десорбции в паровой фазе вместе с водородом в виде рисайкла на изомеризацию. В процессе получается концентрат изопарафиновых углеводородов с содержанием *n*-парафинов C_5-C_6 не более 1–1,5%.

Товарный продукт имеет октановое число 87–88 п. по ИМ в чистом виде и 102 п. с добавкой 0,82 к/кг ТЭС, более чем на 20 п. превышающее октановое число исходных бензиновых фракций.

Благоприятные экономические показатели процесса обеспечиваются жесткими связями между процессами при комбинировании, вследствие чего уменьшается объем аппаратуры, мощность насосов и компрессоров, улучшается утилизация тепла, снижаются энергетические затраты и расходные показатели, площадь застройки и штат уставки.

Процесс соответствует современным требованиям охраны окружающей среды, так как в нем не применяются вредные промоторные средства, отсутствуют выбросы в атмосферу и сточные воды.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ БЕЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.М. Жоров, Ю.Н. Карташев, Г.М. Павченко, Л. Гиргуля (г. Москва)

В работе показано, что катион-декатионированные и деكاتионированные формы цеолитов У и морденита без благородных металлов активируются при 200-350°C и давлениях 0,1 МПа и выше изомеризацию углеводородов как в присутствии, так и без введения H₂.

Обсуждаются пути модификации твердых катализаторов, обеспечивающие проявление их активности при низких температурах. На основе разработанных концепций показано, что в случае цеолитов каталитическая активность проявляется при степени обмена Na выше 97%. Из приведенных ниже данных ясно, что катион-декатионированные (СаНУ, LaНУ) формы цеолита У и морденит (НМ) проявляют более низкую активность, чем Н-форма цеолита У (НУ) с содержанием Na₂O не более 0,4% мас.

Катализатор	Химический состав катализатора		Выход изомера, % мас.
	Na ₂ O, % мас.	Me ^{IV} , % мас.	
	Сырье	циклогексан	
СаНУ	0,5	1,8	29,0
LaНУ	0,5	2,0	27,5
НУ	0,4	-	36,0
НМ	0,2	-	25,0
	Сырье	n-гексан	
НУ	0,4	-	26,0
НМ	0,2	-	8,0

Условия опытов: 260°C, объемная скорость 1,5 ч⁻¹, без введения H₂. Увеличение мольного отношения SiO₂:Al₂O₃ в определенном интервале приводит к существенному росту изомеризующей активности. Методами ЭСЭА/АМ и термосорбции аммиака исследована природа активных центров деكاتионированных цеолитов У, получены данные по кинетике низкотемпературной изомеризации. Полученные катализаторы можно применять для повышения октанового числа бензиновых фракций. Так, за счет низкотемпературной изомеризации октановое число рафината каталитического реформинга повышается на 6-8 пунктов (по моторному методу).

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛБЕНЗОЛА НА МАКРОКОМПЛЕКСАХ Pd (II)

В.Г.Лука, Г.П.Поталов, С.Н.Пестовский (г.Сиктыкар)

Комплекс хлорида палладия с полимерным карбоксильным лигандом является активным в реакции цис-транс-изомеризации и миграции двойной связи, причем его активность в значительной степени определяется набухаемостью самой каталитической системы. Представлялось интересным изучить более подробно влияние условий реакции и природы макролиганда на изомеризационную активность гель-иммобилизованных каталитических систем.

На основе синтетического каучука этилен-пропилен-диен тройного (СЭПТ) были синтезированы полимерные фосфорорганические лиганды путем введения в сформированную смесью полимерную композицию групп $-PR_2$ или $-P(OR)_2$. Далее проводили комплексование полученных макролигандов хлоридом палладия. Превращение аллилбензола в присутствии синтезированных гель-иммобилизованных каталитических систем (ГКС) приводит к образованию цис- и транс-пропенилбензолов, причем активности ГКС с разными макролигандами значительно различаются. Например, палладий, координированный с макролигандом, содержащим группы $-P(OPh)_2$, почти на порядок более активен, чем палладий, связанный с макролигандом с группами $-P(Ph)_2$.

В качестве активаторов, синтезированных ГКС, были использованы различные спирты. Влияние активаторов на производительность ГКС изучено в двух направлениях:

- влияние соотношения активатор/катализатор;
- влияние природы самого активатора.

Все зависимости производительность ГКС-соотношение активатор/катализатор проходят через максимум: при небольших концентрациях спирт восстанавливает Pd(II) до Pd(I), который и является каталитически активным компонентом, при значительных концентрациях спирта процесс восстановления палладия осуществляется до Pd(0), который неактивен в изучаемой реакции. Наилучшим активатором для хлорида палладия, иммобилизованного в геле, оказался этанол. При переходе от одного растворителя к другому производительность ГКС значительно изменяется, по-видимому, вследствие влияния двух факторов-изменения набухаемости и влияния природы самого растворителя, причем влияние первого из этих факторов часто перекрывает влияние второго.

Установлено, что из ряда факторов, влияющих на активность ГКС, а именно: полимерного лиганда, растворителя, набухаемости, активатора определяющее значение имеет набухаемость ГКС в используемом растворителе.

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ В УГЛЕНИ АДАМАНТАНА

Е. И. Багрий, В. Н. Соловьев, А. Т. Сагитбаев, П. И. Санин (г. Москва)

Углеводороды ряда адмантана характеризуются повышенной термической стабильностью и высокой для насыщенных углеводородов реакционной способностью. В присутствии сильных электрофильных катализаторов адмантан и алкиладмантаны образуют устойчивые и высокореакционноспособные третичные адмантилкатионы, активно взаимодействующие с нуклеофильными частицами. Изучена реакция деструктивного алкилирования адмантанов в присутствии галогенидов алюминия. Основными продуктами взаимодействия адмантана, 1,3-диметиладмантана и 1,3,5-триметиладмантана изоктаном при 40–50°C являются соответствующие моно- и полибутиладмантаны. Состав и строение изомерных бутиладмантанов установлены с помощью ИК-, масс-, ПМР и ЯМР ^{13}C -спектров. Характерно, что образующиеся в начале реакции изобутиладмантаны затем изомеризуются в термодинамически устойчивые изомеры с алкильной группой нормального строения. Причиной повышенной термодинамической устойчивости *n*-бутиладмантанов по сравнению с изобутиладмантанами является 1,5-пространственное взаимодействие, величина которого ориентировочно оценена в 2,5 ккал/моль. Высокая скорость протекания реакции и высокие выходы конечных продуктов позволяют полагать, что адмантилкатионы взаимодействуют с бутиланонами в момент их образования при гетеролитическом расщеплении изоктана. Особенности реакции деструктивного алкилирования адмантанов изоктаном в присутствии твердых аллюмоксидных катализаторов, проводимой при повышенной температуре, является получение наряду с бутиладмантанами также октисадмантанов.

В качестве алкилирующих агентов могут быть использованы *n*-олефины. При этом проведение реакции в жидкой фазе над аллюмоксидными катализаторами приводит к получению как алкил-, так и алкиладмантанов. Образование алкениладмантанов объясняется возникновением π -комплекса адмантилкатиона и олефина.

Исследование природы активных центров и механизма действия аллюмоксидных катализаторов в реакциях превращения алкиладмантанов показало, что активность катализаторов обусловлена наличием сильной протонной кислотности. Активация адмантанов происходит, вероятно, в результате электрофильной атаки протонами кислотных центров катализатора третичных C–H-связей углеводорода через стадию образования пентакоординированного иона карбония.

АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

В.Д.Рябов, Л.В.Эшновьева, В.К.Коробков (г.Москва)

Реакция алкенилирования ароматических соединений (АС) известна уже более 100 лет. Алкенилирование АС дннами исследовано в значительно меньшей степени. Что же касается алкенилирования АС ацетиленовыми углеводородами, то эта область нефтехимического синтеза крайне мало изучена.

В работе проведено систематическое исследование реакций алкенилирования АС ацетиленовыми углеводородами в присутствии кислотных катализаторов, главным образом соединений фтористого бора.

В зависимости от активности и селективности катализаторов и строения ацетиленовых углеводород в при алкенилировании углеводородов ряда бензола образуются производные стирола (выход 10-90%), димарилланы, а в случае арилацетиленов - также полмарилланы, триарилэтилены, производные индана и индена. Открыта новая реакция циклодимеризации α -арилстиролов с фенилацетиленом с образованием производных индена.

При взаимодействии алкил-изомеров с толаном стереоселективно образуется транс- α -арилстильбены и региоспецифично симметричные тетрарилланы (смесь мезо- и d,l -изомеров).

Реакции алкенилирования алкилбензолов сопровождаются реакциями конного гидрирования кратных связей, причем в роли доноров гидридных ионов выступают алкилбензолы.

При алкенилировании фенолов, алкилфенолов и их эфиров различными алкил- и арилацетиленами наблюдалось в основном образование производных оксистирила и бис(оксарила)алканов. Соотношение между выходом последних определяется селективностью катализаторов, строением ацетиленовых углеводородов и АС (выход оксистирилов до 30%) и выход бисфенолов до 95%.

В отличие от одноатомных фенолов реакции моно- и диэфиров двуатомных фенолов протекали по другой схеме (за исключением 2-метокси-фенола): образование бисарилных соединений не наблюдалось. Наряду с α -арилстиролами (выход до 30%) из продуктов реакции были выделены в случае моноэфиров производные β -дромена, а в случае диэфиров - производные индана и индена.

Ряд синтезированных продуктов и полученных на их основе соединений является эффективными антиоксидантами, антистатиками для пластмасс и мономерами для получения термостойких полимеров.

ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛНАФТАЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Б. В. Ивах, Л. Д. Родик, Б. С. Гриненко (г. Львов)

В настоящей работе сообщаются результаты деалкилирования алкилнафталинов в присутствии этана и пропана. Такой метод [1] деалкилирования выгодно отличается от существующих простотой технологического оформления, возможностью сочетать экзотермический процесс деалкилирования алкилнафталинов и эндотермический процесс дегидрирования низкомолекулярных парафинов; основные продукты процесса — нафталин и олефины. Деалкилированию подвергались индивидуальные углеводороды и ароматические концентраты нефтяных фракций. При выполнении экспериментальной части работы был использован метод статистического планирования эксперимента. Изучена зависимость выхода целевых и побочных продуктов реакции от температуры, молярного соотношения, времени контакта, а также от количества добавляемого водяного пара. Во всех случаях определены оптимальные условия проведения процесса, выход указанных продуктов описан соответствующими регрессионными уравнениями. Процесс исследован в области температур 700–1000°C, молярном соотношении алкилнафталин:парафиновый углеводород от 1:1 до 1:10, время контакта 0,05–2,5 с.

В оптимальных условиях выход нафталина достигает 55–60 мас. % на входящий алкилнафталин за один проход, степень превращения этана составляет 80–85 мас. %, пропана 85–90 мас. %. Этан в основном дегидрируется до этилена, при деалкилировании в присутствии пропана в газе барду с промышленом содержится этилен. Деалкилированию подвергались ароматические концентраты промышленных фракций первичной и вторичной переработки, лучшие результаты получены при деалкилировании высококонцентрированных экстрактов легкого газойля каталитического крекинга.

Процесс легкоуправляем, варьируя параметры, можно добиться максимального сочетания выходов нафталина и олефиновых углеводородов. В процессе образуется кокс и высокомолекулярные продукты конденсации, которые находят квалифицированное применение [2].

Л и т е р а т у р а

1. Т. А. Плавинская, Б. С. Гриненко, М. К. Веремчук. Способ получения бензола или нафталина. Авт. свид. № 367076; Бюлл. изобр., 1973, № 8.
2. Б. В. Ивах, Л. Д. Родик, А. И. Давилова, Б. С. Гриненко. Смазка для стекловых форм. Авт. свид. № 688452; Бюлл. изобр., 1979, № 12.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ
ОКСИДЛЯТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКИСНЫХ СИСТЕМАХ

Д.Н.Тменов, Л.П.Шаповалова, В.И.Возник, В.А.Дорошенко,
В.П.Лукьяненко (г.Киев)

В Секторе нефтехимии ИнФХУ АН УССР ведутся исследования процес-
сов окислительного дегидрирования углеводородов с целью получения
мономеров синтетического каучука: бутадиена, изопрена, стирола. На ос-
нове молибдатов металлов разработаны эффективные катализаторы дегид-
рирования C_4-C_5 -углеводородов, позволяющие получать выход бутадиена
из н-бутана 25-28% мол. при селективности 65-70% мол.

Показано влияние природы катиона в молибдате, фазового состава и
адсорбционных свойств поверхности катализаторов на их активность и
селективность в реакции дегидрирования.

Исследовано влияние природы носителя на характеристики процесса
и стабильность работы катализаторов во времени.

Изучена зависимость показателей от параметров: температуры, време-
ни контакта, разбавления. Показано, что природа разбавителя (водяной
пар, инертный газ) влияет на селективность реакции по целевому продук-
ту.

Импульсным методом в реакторе с виброоживлением, обеспечивающим
безградиентность реакционной системы, изучена кинетика дегидрирова-
ния н-бутана на магний-молибденовом катализаторе. Использование импу-
льного метода позволило изучить реакцию дегидрирования н-бутана в
условиях восстановительной среды при непрерывно изменяющейся актив-
ности катализатора.

Найдены уравнения, описывающие скорости превращения н-бутана и
образования бутадиена, кокса, а также продуктов крекинга и окисления.

Показано, что скорость образования бутадиена тормозится коксом,
образующимся на поверхности катализатора. Предложена схема механизма.

На основе кинетических моделей реакции, протекающих в процессе де-
гидрирования, разработана математическая модель установки с движущим-
ся слоем катализатора с замкнутым циклом по нему. Расчеты модели
показали перспективность разработки процесса дегидрирования в воско-
дящем потоке катализатора. При этом производительность установки на
порядок превышает производительность установок с кипящим олоем ка-
тализатора.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

И. П. Беломестных, Р. Н. Волков, Г. В. Шахнович, В. П. Пянова (г. Москва,
г. Воронеж)

В настоящей работе сообщаются результаты изучения процесса окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов различного строения на оксидном ванадиймагнетитовом катализаторе. Получены сравнительные данные о скоростях дегидрирования алкилбензолов (этилбензола, диметилбензола, дифенилэтана, изопропилбензола, этилтолуола) при широком варьировании параметров процесса: температуры 400–550°C, объемной скорости углеводородов 45–1000 ч⁻¹, разбавления кислородом воздуха I:I–2,5 моль, парами воды I:I–20 моль. При окислительном дегидрировании алкилароматических углеводородов основная реакция получения алкенилбензолов сопровождается в незначительной степени глубоким окислением углеводородов и образованием ряда кислородсодержащих соединений неполного окисления. По своей реакционной способности в реакции дегидрирования в алкенилбензолы углеводороды располагаются в ряд: этилбензол > I, I–дифенилэтан > диметилбензол > изопропилбензол > этилтолуол. В реакции глубокого окисления до углекислого газа наблюдается обратная последовательность установленного ряда: этилтолуол > изопропилбензол > диметилбензол > дифенилэтан > этилбензол. Эти закономерности соблюдаются во всем исследованном интервале конверсии углеводородов. Оксидный ванадиймагнетитовый катализатор является высокоэффективной каталитической системой процесса окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов. Оптимальные условия процесса, обеспечивающие высокие конверсии углеводородов (60–80% при селективности 86–92%), сравнительно низкие температуры 480–500°C, небольшое разбавление низкотемпературным (400°C) водяным паром в соотношении I:7–12 моль, кислородом воздуха I:I–2,5 моль. Катализатор работает длительными циклами без регенерации [1,2].

Л и т е р а т у р а

1. И. П. Беломестных, О. К. Богданова, Г. В. Шахнович. Катализатор для окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Авт. свид. № 522851; Бюлл. изобр., 1976, № 28.
2. И. П. Беломестных, О. К. Богданова, Г. В. Шахнович, Н. Н. Андреева, Р. Н. Волков, В. П. Пянова. Катализатор для окислительного дегидрирования этилбензола и его заместителей. Авт. свид. № 628942; Бюлл. изобр., 1978, № 39.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ПЯТИЧЛЕННЫХ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С.Д.Мехтiev, X.M.Алимарданов, M.M.Дамиров (г.Баку)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования реакции окислительного дегидрирования пятичленных нафтенных углеводородов-метил- и этилциклопентанов и соответствующих им циклических моноолефинов в присутствии аллюмомедного катализатора, приготовленного по методике [1], при температуре 300-630°C.

Установлено, что дегидрирование метилциклопентана преимущественно протекает в положении 1,3 с последующей изомеризацией первичного продукта реакции в 1-метилциклопентен-1.

В исследуемой области дегидрирование 3-метилциклопентена-1 до метилциклопентадиенов, в отличие от 1-метилциклопентена-1, конкурирует с реакцией его дегидродеметилрования до циклопентадиена.

Известно, что дегидрирование 1-этилциклопентена-1 на аллюмохромовом катализаторе [2] протекает с образованием этилциклопентадиена. Однако окислительное дегидрирование этилциклопентана на аллюмомедном катализаторе не приводит к соответствующим по структуре циклоолефинам.

Образующиеся этилциклопентены превращаются в 1-, 3- и 4-метилциклогексен-1, изомеры диметилциклопентена и тодуол. Изомеризация 1-этилциклопентена-1 в изомеры диметилциклопентена протекает путем расширения цикла с вовлечением в него углеродного атома боковой цепи, находящегося при кратной связи, с возможным перемещением кратной связи в молекуле промежуточных метилциклогексенов, с последующим сужением цикла и образованием изомерных диметилциклопентенов [3].

Найдено, что дегидрирование этилциклопентана по боковой цепи не протекает. Образование некоторого количества винилциклопентана наблюдается лишь при изомеризации первичного продукта реакции - 1-этилциклопентена-1.

Таким образом, установлена зависимость направления протекания реакции окислительного дегидрирования пятичленных нафтенных углеводородов от их структуры.

Л и т е р а т у р а

1. С.Д.Мехтiev, X.M.Алимарданов и др. ДАН Азерб ССР, т.36, II, с.46 (1980).
2. Н.И.Мушкян, Т.И.Нагичкина. Сб. 5-й Международный нефтяной конгресс, М., Госнефтеиздат, т.III, с.261 (1961).
3. А.А.Кубасов, И.В.Смирнова, К.В.Топчиева. Кинетика и катализ, т.8, вып.2, с.351 (1967).

МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК ОСНОВА БЕЗОТХОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЦИКЛООЛЕФИНОВ

В.М.Грязнов, М.М.Ермилова,¹ В.Орехова, С.И.Заводченко,
Л.С.Морозова (г.Москва)

Для получения цикломоноолефинов полимеризационной чистоты из полиненасыщенных циклических углеводородов необходимы высокая активность и селективность катализаторов. Ранее было показано, что на мембранном катализаторе из сплава палладий-рутений циклопентадиен гидрируется [1] в циклопентен с селективностью 0,92, а 1,3-циклооктадиен-в циклооктен [2] с селективностью 0,94. Важным фактором для снижения энергозатрат и охраны окружающей среды явится использование в этом процессе водородсодержащих газов нефтеперерабатывающих заводов вместо чистого водорода.

В данной работе изучено гидрирование циклопентадиена и циклооктадиена на мембранном катализаторе из сплава на основе палладия с использованием как чистого водорода, так и смесей водорода с метаном.

Установлено, что реакция гидрирования циклодиеновых углеводородов усиливает перенос водорода через мембранный катализатор по сравнению с переносом при тех же условиях в поток инертного газа. При переносе водорода через мембранный катализатор скорость реакции и селективность гидрирования выше, чем при подаче водорода в смеси с парами углеводорода.

Изучена возможность использования для гидрирования углеводородов на мембранном катализаторе водородсодержащих газов нефтеперерабатывающих заводов вместо чистого водорода. Осуществлено сопряжение гидрирования ЦД и ЦО с дегидрогенизацией борнеола в камфару на мембранном катализаторе.

Показано, что сопряженные диеновые углеводороды гидрируются быстрее, чем несопряженные, а с увеличением размера циклов скорость гидрирования падает.

Л и т е р а т у р а

1. В.С.Смирнов,¹ Ч.Ермилова, Н.В.Кокорева, В.М.Грязнов. Докл. АН СССР, 1975, т.220, с.647.
2. В.С.Смирнов, В.М.Грязнов, М.М.Ермилова, Н.В.Орехова. Патент США № 3949017.

ГИДРИРОВАНИЕ И Н-D-ОБМЕН С D₂O ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛАХ УШ ГРУППЫ

Э.А.Караханов, А.Г.Дедов, А.С.Локтев (г.Москва)

Исследованы реакции гидрирования и Н-D-обмена с D₂O 0-,N- и S-содержащих гетероциклических соединений в присутствии металлических Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, Ni, Co и некоторых окислов этих металлов. Для использованных металлов методом ЭПР определялась активная поверхность и число активных центров.

Природа заместителя в гетерокольце существенно сказывается на Н-D-обмене. Алкильные заместители препятствуют Н-D-обмену, приводя к эффектам орто-дезактивации при π -комплексной адсорбции. В то же время электроноакцепторные заместители, как в случае 2-ацетилбензофурана, способствуют дейтерированию, причем, в отличие от бензофурана, дейтерно-водородный обмен происходит и в бензольном кольце. Это объясняется различной ориентацией молекул на поверхности металла при π -комплексной адсорбции.

При гидрировании кислородсодержащих соединений наиболее активным катализатором оказался Pd, который количественно гидрирует бензофуран в 2,3-дигидробензофуран. Результаты изотопного обмена позволяют объяснить закономерности гидрирования исследованных гетероциклов. Так, наклонная ориентация бензофурана, при которой ближе к поверхности находятся атомы O, C₂ и C₃/за счет взаимодействия с поверхностью металла электронов гетероатома и π -электронов связи C₂-C₃/приводит к тому, что гидрируется только гетерокольцо с образованием 2,3-дигидропроизводного. 2-Алкилзамещенные бензофураны вследствие эффекта орто-дезактивации практически не гидрируются. Интересно отметить, что при гидрировании силвана на Pd образуется только дигидропроизводное. В случае 2-ацетилбензофурана наличие в положении "2" электроноакцепторной ацетильной группы уменьшает способность π -электронов связи C₂-C₃ участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с металлом и приводит к тому, что молекула 2-ацетилбензофурана взаимодействует с поверхностью катализатора аналогично 2,3-дигидробензофурану, который в выбранных условиях не гидрируется. Гидрирование 2-ацетилбензофурана протекает незначительно и в продуктах присутствует практически лишь 2-этилбензофуран.

ГИДРОДИМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л.С.Марченко, Д.З.Левин, А.Н.Кузьмичева, Е.С.Мортиков (г.Москва)

На катализаторах, обладающих гидрирующей и алкилирующей активностью, представляющих собой цеолиты типа У с катионами кальция, лантаноидов и переходного металла (палладия, родия, никеля), приготовленных методом последовательного ионного обмена в растворах соответствующих солей [1], исследовано превращение бензола, толуола и галоидпроизводных бензола в присутствии водорода в проточном изотермическом реакторе при температуре 150-200°C и давлении 2-3МПа. При использовании в качестве исходного продукта бензола селективно протекает его гидродимеризация [1,2]. Промежуточной стадией этой реакции является неполное гидрирование бензола до циклогексена, который алкилирует бензол с образованием фенилциклогексана. С толуолом происходит аналогичное превращение с образованием смеси изомеров толиметилциклогексана. Доминирующим в смеси является 4-метилфенил-4'-метилциклогексан (80-85%). Из галоидпроизводных бензола гидродимеризация подвергается только фторбензол. В случае использования хлор- и бромбензола происходит отщепление галоида с образованием HCl (HBr).

Изучена активность ряда металлцеолитных катализаторов. Обсуждено состояние металла УШ группы в цеолите и его роль в исследуемых реакциях. Наибольшей активностью обладает палладий- и никельсодержащие цеолитные катализаторы. В частности, на палладий-цеолитном катализаторе выход фенилциклогексана достигает 47% при конверсии бензола 65%. Исследована стабильность работы катализаторов и установлена корреляция из активности и кислотных свойств, определенных термодесорпцией аммиака. Специальными опытами подтвержден механизм исследованных превращений, основанный на бифункциональном действии катализаторов.

Новый процесс получения фенилциклогексана и его производных выгодно отличается от существующих. Получаемые соединения могут быть использованы для синтеза лекарственных препаратов, фенола, циклогексана и других полупродуктов органического синтеза.

Л и т е р а т у р а

1. Д.З.Левин, Л.С.Марченко, Е.А.Плахотник, Е.С.Мортиков. Способ получения фенилциклогексана. Авт. свид. №724490; Бюлл. изобр., 1980, № 12.
2. L.N. Slaugh. *Tetrahedron*, 24, 4523 (1968).

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

О.П.Паренаго, В.М.Фролов, Л.П.Шуйкина, Г.М.Черкашин (г.Москва)

Взаимодействием хлористого палладия с азот- и серусодержащими соединениями в среде ароматических растворителей при температуре 60–80°C в атмосфере аргона получены растворимые комплексы палладия (II). В качестве азотсодержащих соединений использовали амины жирного ряда, пиридин, серусодержащими соединениями служили циклические сульфиды. Обработка палладиевых комплексов алкенилорганическими соединениями приводит к получению высокоактивных катализаторов селективного гидрирования сопряженных диенов и ацетиленов в олефины [1,2].

Было установлено, что каталитическая активность палладиевых комплексов в гидрировании обеспечивается промотированием этого процесса водой или молекулярным кислородом.

Показано, что палладийкомплексные катализаторы характеризуются высокой активностью (>5000 молей превращенного субстрата/г-ат. Pd. час·атм H₂) и селективностью по выходу олефина 98–99% при конверсии ~95%.

На примере циклопентадиена и изопрена изучены кинетические закономерности процесса гидрирования в присутствии комплексов палладия, содержащих в качестве лиганда амин. Показано, что скорость реакции пропорциональна концентрации палладия и водорода в первой степени и не зависит от содержания субстрата в системе.

Энергия активации, определенная в пределах температур 13–44°C, имеет величину $0,5 \pm 0,1$ ккал/моль.

Исследована каталитическая активность палладийкомплексных катализаторов в ходе гидрирования диенов различной природы, показано, что активность субстратов уменьшается в ряду: Циклопентадиен > Бутадиен > Изопрен > Циклогексадиен-1,3 > Циклооктадиен-1,3 > 1,4-Дифенилбутадиев-1,3 > 1,1,4,4-Тетрафенилбутадиев.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Фролов, О.П.Паренаго, Л.П.Шуйкина, В.Ш.Фельдблюм, Т.В.Коновалова, А.И.Лещева. Способ получения олефинов. Авт. свид. № 725375.
2. В.М.Фролов, О.П.Паренаго, Л.П.Шуйкина. Кинетика и катализ, 21, № 4, 1085, 1980.

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ АКТИВИРОВАННЫМИ
ОКИСНОМОЛИБДЕНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ПОСИТЕЛИ

Г. П. Сапрцева, С. В. Кирьякова, П. Е. Матковский, Н. П. Герасина,
Х. М. А. Брайкштейн (г. Черноголовка)

С целью определения оптимальных условий и получения информации о механизме процесса нами изучено влияние различных факторов на кинетику выделения и состав газообразных продуктов при диспропорционировании альфа-олефинов C_6-C_{10} на системах $MoO_3/SiO_2 + R_nAlCl_{3-n}$ (АОС). Установлено, что активность окисномолибденовых катализаторов, нанесенных на силикагели ПСК, КСМ, С-3 (Мо 1,08 мас.%) и активированных $Al(CH_3)_3$ изменяется в соотношении 1:6:30 и возрастает с повышением дисперсности SiO_2 . При увеличении содержания молибдена на поверхности носителя активность катализатора асимптотически стремится к пределу (Мо 4 мас.%), что обусловлено полимолекулярным насаживанием MoO_3 на поверхности носителя. Зависимость скорости реакции от концентрации АОС имеет экстремальный характер, т.к. АОС участвует в процессе образования активных центров и в реакциях их дезактивации. Скорость реакции диспропорционирования с повышением концентрации α -олефинов возрастает по кривой с насыщением. Формальный порядок реакции по альфа-олефинам изменяется в пределах от 0,35 (293К) до 0,87 (333°К). Эти результаты объяснены в рамках координационно-карбенового механизма.

Наблюдаемая энергия активации диспропорционирования равна 33,0 (система $MoO_3/SiO_2 + AlR_3$) и 22,7 кДж/моль (система $MoO_3/Al_2O_3 + AlR_3$). Показано, что диспропорционирование сопровождается изомеризацией альфа-олефинов. В результате модельных исследований установлено, что депен-5, тетрадецен-7, октадецен-9 под действием систем $MoO_3/SiO_2 + AlR_3$, $WCl_6 + SnR_4$ также изомеризуются. Образующиеся несимметричные внутренние олефины содиспропорционируют с альфа-олефинами и между собой, что приводит к снижению селективности процесса. При изучении реакции C_2D_4 с катализаторами $MoO_3/SiO_2 + AlR_3$ обнаружен дейтеродородный обмен C_2D_4 с C_2H_4 и SiO_2 . Сделан вывод о том, что активные центры диспропорционирования активируют не только C-C, но и C-H-связи олефинов.

Активные центры в этих катализаторах образуются с высокой скоростью и гибнут в реакциях с АОС или спонтанно. Обоснована возможность многократной реактивации их кислородом или серой.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ И ЦИКЛООЛЕФИНОВ

Л.М.Земцов, Г.П.Карпачева, Б.Э.Давидов (г.Москва)

Фотокаталитические процессы с участием гомогенных каталитических систем могут быть двух типов. Одни из них заключаются в целенаправленных фотохимических превращениях катализатора, другие — в превращениях под действием облучения продуктов взаимодействия катализатора с субстратом.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию фотокаталитической гомогенной реакции метатезиса олефинов и циклоолефинов, в частности, пентена-2 и циклопентена. При этом рассмотрены как процессы, в которых фотовоздействие осуществляется только на стадии формирования каталитически активного комплекса, так и процессы, при которых каталитическая реакция осуществляется при непрерывном облучении.

Каталитически активную систему получали путем фотохимических превращений WCl_6 . Показано, что необходимым условием образования катализатора, активного в реакции метатезиса, является наличие на стадии фотолиза WCl_6 -соединения, способного к координации с переходным металлом. В качестве таких соединений исследованы олефины, циклоолефины, полидиены и ароматические углеводороды.

Природой координирующихся с вольфрамом соединений в значительной степени определяется структура полученных продуктов реакции.

Изучено влияние соединений, содержащих гетероатомы (C, N), на характер протекания процесса метатезиса и на структуру полученных продуктов реакции. Показано, в частности, что проведение фотолиза WCl_6 в бензоле с добавлением этилхлорида позволяет резко увеличить содержание в продуктах реакции цис-структуры. Повышение при этом температуры до $-10^\circ C$ обеспечивает получение практически 100% цис-структуры.

При осуществлении реакции метатезиса олефинов и циклоолефинов в условиях непрерывного облучения эффективность процесса значительно увеличивается. Исследование реакции метатезиса в этих условиях позволило выявить существенную роль процессов фотоизомеризации.

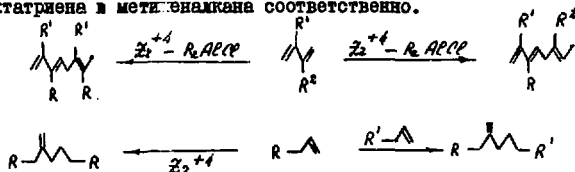
Методами хроматографии, УФ-, ИК-, ПМР- и ЭПР-спектроскопии изучена структура каталитического комплекса, полученного при фотолизе WCl_6 в бензоле. Установлено наличие состояний с переносом заряда типа лиганд-металл. Предложена схема образования каталитически активного комплекса. Определены оптимальные условия его получения.

НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ, ДИЕНОВ И АЛЮМИНИОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ Ti, Zr и Hf

У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Г.А.Толстикова, А.Г.Ибрагимов (г.Уфа)

В работе приводятся новые данные о возможности применения комплексов Ti, Zr и Hf для целенаправленного превращения 1,3-диенов и α -олефинов, а также гидро- и карбоаллиминирования последних с помощью простейших алкилгалоксид- и триалкилаланов.

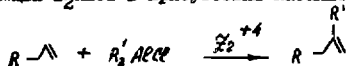
Установлено, что двухкомпонентные системы типа $Me^{+4}-R_2AlX$ ($Me = Zr, Hf$) являются универсальными катализаторами селективной димеризации и содимеризации сопряженных диенов и олефинов в производные 1,3,6-октатриена и метиленаалкана соответственно.



Исследована олигомеризация высших α -олефинов с бутадиемом под действием цирконий-содержащих катализаторов, приводящая к получению производных 1,4-гексадиена. Несопряженные α, ω -диены превращаются в бициклические углеводороды.



Предложен новый оригинальный метод β -алкилирования α -олефинов с помощью R_2AlCl в присутствии каталитических количеств солей Zr^{+4}



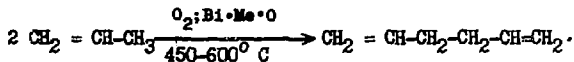
Впервые разработан каталитический вариант реакции гидроаллиминирования олефинов с помощью $iso-Bu_2AlH$. Осуществлен синтез труднодоступных высших диалкилгалоксидаланов реакцией R_2AlCl с α -олефинами.

Проведено сравнение каталитической активности различных соединений Ti, Zr и Hf в вышеописанных реакциях. Обсуждается вероятный механизм указанных процессов.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ α,ω -ДИЕНОВ C_6-C_8 ИЗ ОЛЕФИНОВ НА
ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Л.М.Калибердо, А.С.Васильев, В.М.Кутузов, Р.И.Суриун, М.И.Петунина
(г.Ангарск)

В работе сообщаются исследования по разработке нового способа получения гексадиена-1,5 из пропилена методом окислительной дегидродимеризации на окисных катализаторах [1,2].



Аналогично осуществляется процесс получения метил- и диметилпропеновых гексадиена из n - и изобутиленов [3,4].

Способ основан на окислительном дегидрировании α -олефинов и их последующей димеризации в присутствии кислорода. В качестве катализаторов процесса изучали большую группу индивидуальных оксидов и бинарных окисных систем. Наиболее эффективны в данной реакции системы, содержащие оксид висмута.

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав образцов определяется наличием, как правило, четырех фаз: двух индивидуальных оксидов, двойного оксида и фазы металлического висмута. Нарушение оптимального соотношения фазы Bi^0 , приводит к дезактивации катализатора.

Изучены кинетические закономерности окислительной дегидродимеризации пропилена на висмут-железном катализаторе. На основании предложенной гипотезы введены эмпирические кинетические уравнения реакции образования гексадиена-1,5 и CO_2 и расходования кислорода и пропилена.

Л и т е р а т у р а

1. H.E. Swift, J.E. Vohik, J.O. Ondrey. J. of Catalysis, 21, 212, 1971.
2. Васильев А.С., Калибердо Л.М., Дубенкова Л.Б., Гайворонский Л.А. Нефтехимия, 15, 825, 1975.
3. Патент Великобритании № 1213715 (1970).
4. Калибердо Л.М., Полковникова Н.В., Лебедева Г.Г. Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 11, с.24.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСШИХ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

М. А. Далин, Т. К. Плаксунов, Г. И. Трущелев, В. И. Голикова, С. Ф. Бланк
(г. Баку)

Во ВНИИОЛЕФИН разработан процесс высокотемпературной олигомеризации этилена в присутствии триэтилалюминия (ТЭА) или его производных. В результате проведения комплекса исследований сооружена опытная установка непрерывного действия, предназначенная для отработки и усовершенствования технологии процесса, а также для наработки представительных партий различных олефиновых фракций с целью испытания их у потребителей.

Изучено влияние технологических параметров на показатели процесса и качество получаемых олефинов. Показано, что в рекомендованных условиях организации процесса ($T=190-210^{\circ}\text{C}$, $P=180-200$ атм) эффективность катализатора составляет 200-250 г олефинов/г кат., а съем олигомеров с единицы реакционного объема - 100-120 кг/м³.

В результате проведения всесторонних испытаний в специализированных организациях определены основные области применения получаемых олефинов, отличающихся высокой линейностью и отсутствием примесей, характерных для олефинов, получаемых термообработкой парафинов. К наиболее квалифицированным областям применения следует отнести производство синтетических смазочных масел и присадок к ним, спиртов для пластификаторов и моющих средств, альфа-олефинсульфонатов и др. Показана высокая эффективность от использования альфа-олефинов в указанных отраслях народного хозяйства страны.

Дальнейшие работы по усовершенствованию процесса привели к увеличению эффективности катализатора до 350-400 г/г и съема олигомеров до 180-200 кг/м³ реакционного объема. Разработана бессточная схема дезактивации ТЭА. Кроме указанных работ, выполнен комплекс поисковых исследований, направленных на увеличение содержания в продуктах реакции детергентных олефинов $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ путем изомеризации и диспропорционирования олефинов C_4-C_6 и C_{20} .

Результаты проведенных работ, направленных на усовершенствование каталитической системы, "модификацию" схемы реакторного блока, сузкие ИМР получаемых олефинов и разработку бессточной схемы дезактивации ТЭА, позволяют ожидать существенного повышения эффективности разрабатываемого во ВНИИОЛЕФИН процесса, конкурентноспособного с современными зарубежными процессами получения высших линейных α -олефинов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
БИС- η^2 -АЛКИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ

Б. А. Крейцель, Е. А. Мухина, Н. А. Боржова, Г. П. Карпачева,
Н. В. Петрушанская, В. Ш. Фельдман (г. Москва, г. Ярославль)

Процессы димеризации и содимеризации этилена и пропилена представляют принципиальный интерес как способы получения бутиленов, изоамиленов для производства бутадиена, изопреена, высокооктанового моторного топлива и др. ценных продуктов.

Нашим были осуществлены цикл исследований, позволяющий выяснить ряд особенностей димеризации олефинов C_2, C_3 под влиянием бис- η^2 -алкилникельгалогенидов и предложить новые активные каталитические системы.

Для выяснения активации η^2 -алкильных комплексов никеля кислотами Льюиса и фосфинами были использованы методы ИК- и ЭПР-спектроскопии. Анализ полученных данных даёт основание полагать, что при комплексобразовании бис- η^2 -алкилникельгалогенида с акцептором электронов и трифенилфосфином возникает Ni-C σ -связь.

В результате взаимодействия компонентов каталитической системы формируется комплекс Ni^I . При введении в систему этилена или пропилена сигнал ЭПР трансформируется в одиночную широкую линию с $g=2,2$, характерную для Ni^0 коллоидного. Возможно образование Ni^0 коллоидного связано с диспропорционированием Ni^I .

Определены кинетические параметры реакций димеризации и содимеризации этилена и пропилена на каталитической системе бис- η^2 -алкилникельбромид + $TiCl_4$ и тройной каталитической системе: бис- η^2 -алкилникельбромид + $AlCl_3$ + трифенилфосфин. Изучен состав продуктов димеризации и содимеризации этилена и пропилена.

Установлено, что в процессе олигомеризации олефинов под влиянием бис- η^2 -алкилникельгалогенида имеет место изотопный обмен водорода. Реакции D-H-обмена и димеризации протекают одновременно.

Высказаны соображения о природе активных центров в процессе олигомеризации олефинов под влиянием бис- η^2 -алкилникельгалогенидов.

Предложенный катализатор бис- η^2 -алкилникельгалогенид + комплекс $AlCl_3$ с алкилфосфином имеет производительность ~ 100 тыс. молей прореагировавшего олефина в расчете на 1 моль комплекса никеля в час.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ, АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ, ИХ ОКСИ-, СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ПОБОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ЭТИЛЕНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. М. Алиев, В. С. Алиев, А. И. Гасанов, Т. А. Гаджиев, Ф. Д. Раева,
Н. И. Гусейнов (г. Баку)

При пиролизе нефтепродуктов, наряду с целевыми продуктами—этиленом, пропиленом, образуются 20–45% мас, на пиролизуемое сырье жидкие продукты, ресурсы которых неуклонно растут. Жидкие продукты пиролиза, наряду с ароматическими углеводородами, содержат ценные полимеризационные олефины, циклоолефины, ариалкены, диены и циклодиены.

В ИНИИ АН Азерб ССР разработаны процессы получения бензола, толуола, ксилолов и этилбензола, нефтяного сольвента—растворителя, нафталина и алкилнафталинов исчерпывающей олигомеризацией непредельных углеводородов фракций C_4 – C_{13} жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья. Полученные олигомеры являются эффективными заменителями полимеризационных растительных масел в производстве лаков и красок.

Полученные водорастворимые олигомеры являются эффективными реагентами, применяемыми в глубоком суренки и нефтьветеснении.

На основе выделенных чистых ароматических углеводородов получены параалкилфенолы, в частности, паракрезол 99,3% чистоты, α -нафтол 99,6% чистоты, его алкилпроизводные, пестициды для сельского хозяйства и суперпластификаторы для бетонных смесей.

Процессы олигомеризации непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза осуществляются в жидкой фазе в присутствии 0,5–1,0% гомогенных инициаторов и катализаторов при температуре не более 180°C. Отходы и сточные воды отсутствуют. Эти процессы прошли опытное, опытно-промышленное испытание и рекомендованы к промышленному внедрению.

Процесс получения пленкообразующего стирол-бутадиенового соолигомера внедрен в опытно-промышленном масштабе на ОПЗ ИНИИ АН Азерб ССР.

Процесс получения ариалкендиеновых соолигомеров из фракций C_5 – C_9 жидких продуктов пиролиза внедрен в укрупненно-опытном масштабе.

Процесс получения α -нафтола, суперпластификатора для бетонных смесей также прошли укрупненно-опытное испытание.

На основе выполненных работ предложена новая комплексная схема переработки жидких продуктов пиролиза, отличающаяся от существующих схем простотой технологии, малой металло- и энергоемкостью, отсутствием отходов и сточных вод.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С. Д. Мехтиеv, М. Р. Мусаев, Э. Т. Сулейманова (г. Баку)

В ИХП АН Азерб ССР проведены систематические исследования в области химии алициклических углеводородов, в результате которых разработан целый ряд оригинальных направленных методов синтеза и процессов получения алициклических углеводородов и их различных функциональных производных с практически ценными свойствами на основе нефтехимического сырья.

В числе их процессы получения цикленов и циклодиенов каталитическим превращением как индивидуальных алициклических спиртов, так и продуктов жидкофазного окисления цикленов, в частности, одностадийный процесс получения метилциклопентадиена каталитическим превращением циклогексанола; совмещенный процесс получения циклопентена и норборнена на основе жидких продуктов пиролиза, получения циклоолефинов одностадийным каталитическим дегидрированием соответствующих циклановых углеводородов на специально разработанных гетерогенных катализаторах, жидкофазное окисление циклоолефиновых углеводородов молекулярным кислородом с получением соответствующих оксидов, непредельных спиртов и кетонов алициклического ряда, процессы получения алициклических кетонов конденсацией карбонильных соединений, а также свободнорадикальным присоединением алкенов к цикланонам и альдегидов к цикленам [1, 2]. Изучены закономерности протекания, кинетика и механизмы исследованных реакций.

Эти работы заложили научные основы и предпосылки для организации промышленного производства целого ряда практически ценных продуктов нефтехимии-мономеров, добавок к полимерным материалам, физиологически активных и душистых веществ, лакокрасочных и электроизоляционных материалов, синтетических каучуков и отвердителей полимерных смол на основе нефтехимического сырья.

Разработанные оригинальные способы и процессы получения алициклических углеводородов и их различных функциональных производных представляют не только самостоятельный интерес, но и могут быть заложены в основу целого ряда схем комплексной переработки цикланов, включающих несколько процессов, целесообразность которых определялась не только рациональным использованием сырьевых ресурсов, но и конъюнктурой на продукты нефтехимического синтеза.

Л и т е р а т у р а

1. С. Д. Мехтиеv, Р. М. Мусаев, Э. Т. Сулейманова. Азерб. хим. ж., 4, 68 (1979).
2. Э. Т. Сулейманова, С. Д. Мехтиеv, М. Р. Мусаев и др., Нефтехимия, XIX, 6, 815 (1979); XIX, 3, 452 (1979).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В ПРОЦЕССАХ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОТЕХНИЧЕСКОГО СИНТЕЗОВ

Р.Б.Валитов, Б.Е.Прусенко, Г.М.Павленков (г.Москва, г.Уфа)

В последнее десятилетие межфазный катализ как метод интенсификации реакций получил широкое распространение в препаративной органической химии. Однако имеющиеся в литературе данные ограничены описанием главным образом нуклеофильных реакций. Нам на основании систематических исследований удалось расширить область применения межфазного катализа благодаря новому типу катализаторов—полярным высокомолекулярным кислородсодержащим соединениям. Их использование существенно увеличивает скорость многих реакций как нуклеофильного, так и электрофильного характера. В частности, это относится к синтезу таких промышленно важных продуктов, как металилсульфонат натрия, аллилацетат, глицерин, этилендиамин, неопределенные хлоруглеводороды, спирты, изоарафиновые углеводороды и другие.

Эффективность применения катализатора в каждом конкретном случае определяется его составом и строением, а также его концентрацией и условиями проведения реакции. Например, скорость реакции между металилхлоридом и сульфидом натрия при введении 0,0015 мас. метилцеллюлозы увеличивается на порядок. Селективность образования металилсульфоната натрия при этом повышается с 91,4 до 99,8%. При получении этилендиамина взаимодействием 1,2-дихлорэтана с водным раствором аммиака добавление другого катализатора в количестве 0,03% от водной фазы повышает скорость реакции в 3 раза, а селективность—с 83,5 до 97,7%. При сернокислотном алкилировании изобутана бутиленами введение в реакционную смесь 0,05–0,08% органического сокатализатора увеличивает выход алкилата на 10–15%, существенно улучшает его качество и показатели процесса в целом.

Результаты кинетических и спектральных исследований позволили предположить, что наблюдаемый эффект связан со снижением энергетического барьера химических реакций. Высказан вероятный механизм нуклеофильных и электрофильных реакций, протекающих на границе раздела фаз двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей в присутствии данного типа катализатора.

В докладе также подробно рассматриваются технические аспекты перечисленных выше синтезов.

НОВЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА, СТИРОЛА И ФЕНОЛОВ ИЗ ТОЛУОЛА

Х.Е.Ичеян, О.М.Ревенко, А.В.Бор соглебская, М.П.Тихонова,
Д.З.Фрадков (г.Москва)

В работе сообщаются результаты исследований по разработке нового метода синтеза бензола, стирола и фенолов путем окислительного метилирования толуола. Метод не имеет близких аналогий и базируется на новой реакции окислительного метилирования. Способ открывает перспективу создания промышленного комплексного процесса получения бензола, стирола и фенолов в одну стадию непосредственно из толуола, что отвечает важной тенденции современного нефтехимического синтеза — замене бензола как сырья в ряде процессов на толуол.

Способ заключается в высокотемпературном взаимодействии толуола с алканами C_1-C_4 , в частности с метаном. Реакция протекает при температуре $700-750^{\circ}C$ под инициирующим воздействием кислорода или воздуха. В качестве метилирующего компонента предпочтительным является использование природного газа.

На основании исследований кинетических закономерностей и механизма показано, что процесс окислительного метилирования толуола является радикально-цепным, протекает по схеме вырожденно-разветвленного с гетерогенным зарождением и разветвлением в объеме. Выведены основные кинетические уравнения, предложена схема механизма. Используя методы математико-статистического моделирования, найдена область оптимального протекания реакции, в которой при конверсии толуола 40-50% суммарный выход целевых продуктов 90% мол.

Способ с положительными результатами отработан на опытной установке. Показано, что процесс технологически прост, при проведении в реакторе адiabатического типа легко поддается управлению. При масштабном переходе селективность процесса возрастает. При конверсии толуола 45% из 1 т толуола получается 0,25 т бензола, 0,52 т стирола, 0,17 т фенолов.

Технико-экономический расчет показывает высокую эффективность нового метода как по себестоимости, так и по капитальным затратам по сравнению с лучшими применяемыми в промышленности технологиями.

Способ окислительного метилирования толуола защищен авторскими свидетельствами СССР и патентами в ряде зарубежных стран.

СИНТЕЗ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.И.Кржков, В.А.Смирнов, А.В.Иродов (г.Ярославль)

Синтез диеновых углеводородов на основе карбонильных соединений, по сравнению с такими классическими методами, как дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов, дегидратация ненасыщенных спиртов, диолов и оксидов олефинов, является в настоящее время мало изученным. Известные в литературе работы в основном посвящены исследованию реакции дегидратации изовалерианового альдегида в изопрен и пинаколина в метилпентадиены. Сведения по превращению других алифатических карбонильных соединений в диены практически отсутствуют.

Реакция дегидратации карбонильных соединений в диены может представить собой не только теоретический, но и практический интерес, в особенности получение изопрена из изовалерианового альдегида, являющегося продуктом гидроформилирования изобутилена.

В настоящей работе исследована реакция дегидратации C_4-C_6 алифатических альдегидов и кетонов-метилэтилкетона, 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь, 2,2-диметилпропаналь, метилизопропилкетона, этилизопропилкетона, 2-метилпентаналь, метилізобутылкетона-в соответствующие диеновые углеводороды.

Показано, что дегидратация исследованных карбонильных соединений протекает в интервале температур 350-450°C в присутствии твердых катализаторов кислотного типа.

Установлено, что наиболее легко превращаются в диены карбонильные соединения, имеющие третичный атом водорода в α -положении к карбонильной группе. Альдегиды более реакционноспособны, чем соответствующие им кетоны.

Кетоны, не имеющие третичного углеродного атома во α -положении к карбонильной группе, не превращаются в диены даже при высоких температурах. С увеличением молекулярного веса карбонильного соединения растет склонность к дегидратации.

Обсуждается механизм дегидратации карбонильных соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЦИКЛОАЛКАНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

В.Е. Агабеков, Н.И. Мишкевич, Ю.И. Гудименко, В.И. Бандурко,
В.И. Пономаренко, Б.Л. Ирган (г. Минск)

Исследование механизма и особенностей циклоалканного свободно-радикального окисления производных циклоолефинов (1-ацетоксициклогексена и 3-ацетоксициклогексена) позволило разработать новые эффективные способы получения циклических диолов, diketонов, кетоспиртов с последующим превращением их в соответствующие двухатомные фенолы [1].

Окисление производных циклоолефинов протекает по двум направлениям: присоединение пероксидного радикала по двойной связи и отрыв атома водорода от α -С-Н-связи. Конкуренция этих реакций, определяющая в основном состав продуктов окисления, обусловлена взаимным расположением заместителя и двойной связи, температурой и природой катализатора.

Выявлены преимущественные направления окислительных превращений исследованных соединений в различных условиях. При температурах 40-80°C основными продуктами окисления 1-ацетоксициклогексена являются параллельно образующиеся гидропероксиды, 1-ацетоксициклогексенон-3, 1-ацетоксициклогексанон-2, уксусная кислота и циклогексен-1-он-3.

В этих же условиях 3-ацетоксициклогексен окисляется с накоплением практически только 3-ацетоксициклогексен-1-ил-6-гидропероксида, термическое разложение которого приводит к образованию 3-ацетоксициклогексен-1-она-6 и -ола-6. Выявлены условия разложения гидропероксида с преимущественным образованием спирта или кетона.

Гидролиз образующихся ацетоксикетонов и ацетоксиспиртов приводит к получению соответствующих diketонов, диолов и кетоспиртов с выходом 90-95%.

При ароматизации циклогексаниона-1,3, получается резорцин, 2-оксидициклогексанона-пирокатехин, а циклогексен-1-ол-4-она-6 и циклогексен-1-диола-4,6 - гидрохинон с выходами 95-97%.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е. Агабеков, Н.И. Мишкевич, В.К. Пельтцер, В.И. Бандурко. Способ получения 1-оксициклогексен-2-она-4. Авт. свид. №576298; Булл. изобр., 1978, № 40.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Б.К. Зейналов, А.А. Ахундов, Л.Г. Нуржев, Э.Н. Шагиданов, И.И. Исмаилов (г. Баку)

В сообщении приводятся результаты научно-исследовательских и опытных работ, направленных на разработку метода и технологии процесса получения синтетических нафтенных кислот (СНК) прямым окислением нафтенного концентрата, выделенного из средних фракций нефтей, и синтетических нафтенных кислот (СНКЦ) методом частичного окисления дистиллята дизельного топлива.

Разработана технологическая схема выделения нафтенного концентрата из нефтей, обоснованы ресурсы сырья для обоих процессов и изучена его химическая природа.

Найдены оптимальные условия селективного жидкофазного окисления нафтенного концентрата и дистиллята в нафтенные кислоты с участием гомогенной каталитической системы. Разработана эффективная технологическая схема выделения нафтенных кислот их оксида. Процесс получения СНК и СНКЦ осуществлен на опытной установке периодического и непрерывного действия.

Изучен механизм действия катализаторов и показано, что иницирование цепи окисляемых углеводородов происходит через образование промежуточного трехядерного комплекса с дальнейшим расщеплением его за счет активации кислорода. Изучены кинетика и химизм образования и превращения перачных, промежуточных и целевых продуктов реакции.

Установлено, что в оптимальных условиях с рециркуляцией несмешиваемых соединений выход СНК составляет 52%. Показано, что методом частичного окисления дистиллята дизельного топлива удается повысить концентрацию кислот в топливе в 3С-40 раз.

Исследованием химической природы СНК и СНКЦ показано, что они в основном представляют собой смесь моно- и бициклических одноосновных кислот циклогексанового и циклопентанового рядов.

Широкими промышленными испытаниями СНК и СНКЦ установлено, что они могут быть применены в традиционных областях использования природных нафтенных кислот, в частности для получения смектитов и алкидных смол. Выявлены новые, ранее не известные области применения нафтенных кислот, а именно: для получения антистатической присадки к топливам, ингибитора коррозии, поверхностно-активной воздуховодекающей добавки к строительным материалам и как заменитель канфола в производстве синтетического каучука.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Т. А. Обухова, М. М. Кузнецов, Н. Н. Басаева, Г. С. Миронов, Б. К. Зейналов
(г. Ярославль)

Нафтенновые кислоты играют значительную роль в экономике народного хозяйства нашей страны, они применяются более чем в тридцати областях промышленности. Ввиду резкого снижения ресурсов природных нафтенновых кислот создание новых методов получения синтетических нафтенновых кислот является одним из перспективных направлений нефтехимии.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования синтеза алкилциклогексанкарбоновых кислот, которые могут служить заменителями природных нафтенновых кислот, жидкофазным каталитическим окислением алкилароматических углеводородов C_9 фракции каталитического риформинга с последующим гидрированием полученных алкилбензойных кислот. Основными компонентами C_9 фракции являются триметилбензолы—псевдокумол, мезитилен, гемимеллитол (80–90%), изомеры этилтолуола (5–15%), и изомерные ксилолы (до 5%). Исследована реакция окисления указанных углеводородов кислородом воздуха в присутствии ацетата кобальта в уксусной кислоте. Представлена математическая модель процесса окисления метильной группы триметилбензолов и п-этилтолуола.

Оптимизация процесса окисления индивидуальных углеводородов и фракции C_9 каталитического риформинга показала возможность получения изомерных диметилбензойных кислот с выходом 80% и смеси алкилбензойных кислот с выходом более 70%.

Синтезированные алкилбензойные кислоты подвергались гидрированию до циклогексанкарбоновых кислот под давлением водорода 5060 кПа (50 атм) на катализаторе Ku/C в водно-щелочной среде. Выход алкилциклогексанкарбоновых кислот составил свыше 80%. В результате испытаний полученных продуктов было установлено, что они могут применяться в традиционных областях использования природных нафтенновых кислот, в частности в производстве пластификаторов и сиккативов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ α -АЛКИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

И. И. Ятчишин, М. Д. Федевич, Э. Г. Пих, Г. А. Маршалок, Д. К. Толопко (г. Львов)

Исследован процесс жидкофазного окисления непредельных альдегидов гомологического ряда акролеина молекулярным кислородом, перекислотами и пероксидом водорода с целью разработки высокоизбирательного метода превращения их в соответствующие кислоты.

Состав продуктов окисления при глубоких степенях превращения и кинетика их накопления по ходу процесса свидетельствует о том, что реакция продолжения цепи при окислении α -алкилакролеинов может осуществляться по механизму замещения с образованием перекислоты, которая в дальнейшем при взаимодействии с альдегидом дает две молекулы кислоты, и по механизму присоединения с образованием α -оксильдегидов, полипероксида и продуктов их превращения.

Установлено, что стабильные пероксидные соединения, образованные при термическом и катализированном окислении α -алкилакролеинов молекулярным кислородом, не являются перекислотами, как считалось ранее, так как их распад не приводит к образованию непредельных кислот.

Сопоставление скоростей накопления кислот при окислении альдегидов кислородом и перекислотами позволило установить, что образование кислот через перекислоту в процессе окисления альдегидов молекулярным кислородом является не основным, а побочным процессом, а кислота образуется по реакции $\text{RCOO}^{\cdot} + \text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{RCO}^{\cdot}$, т. е., по новой для альдегидов реакции продолжения цепи.

Обнаружено, что непродуктивное разложение перекислот в процессе некаталитического окисления ненасыщенных альдегидов перекислотами обусловлено влиянием на этот процесс двойной связи альдегида и образованной кислоты.

Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления α -алкилакролеинов пероксидом водорода в присутствии катализатора-соединений селена. Соединения селена являются единственными катализаторами, обеспечивающими высокую избирательность (90%) процесса.

Предложен метод получения непредельных кислот окислением соответствующих альдегидов перекислотами и пероксидом водорода. Высокая избирательность процесса при практически полной конверсии альдегидов, простота выделения целевых кислот делают этот метод весьма перспективным, особенно в случае получения высших α -алкилакриловых кислот.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА
ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Т. М. Нагиев, Г. М. Мамедъяров, З. М. Нагиева, С. И. Агаева (г. Баку)

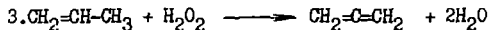
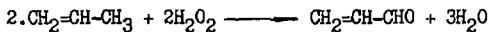
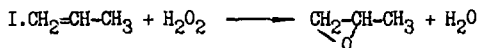
В последние годы с целью осуществления селективного окисления пропилена в качестве окислителя (из соображений стоимости и доступности) все чаще используется перекись водорода [1,2].

Одним из интересных путей синтеза ценных продуктов нефтехимии на основе пропилена является прямое окисление его перекисью водорода с использованием принципа сопряжения химических реакций [3].

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования реакции сопряженного окисления пропилена перекисью водорода и установлено влияние кинетических параметров на направление реакции, в которой образуются окись пропилена, акролеин или аллен.

Эксперименты проводились на проточной микроустановке в кварцевом реакторе интегрального типа при различных объемных скоростях в соотношениях исходных компонентов в температурном интервале 500–750°C.

Сопряженная реакция окисления пропилена перекисью водорода в газовой фазе выражается следующими химическими уравнениями:



Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что данный процесс управляем и в зависимости от конкретных кинетических условий может протекать в трех преимущественных направлениях.

Л и т е р а т у р а

1. K. Griesbaum, W. Swodenk, "Erdol und Kohle Erdgas- Petrochem.", 1980, 33, № 1 p. 33-4.
2. Т. М. Нагиев. Азерб. хим. ж., № 1, 1979.
3. Т. М. Нагиев, С. И. Агаева, З. М. Нагиева, В. П. Касимова, Ф. А. Искандеров, И. Н. Рабекова. Способ получения аллена. Авт. свид. № 722890; Бюлл. изобр., 1980, № II.

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКЦИИ
ГИДРОПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В α -ОКИСИ

Б.Н.Бобылев, Х.Е.Хучаян, Г.А.Стойкова, Л.В.Мельник, Д.И.Эпштейн,
В.И.Леонов, С.А.Кесарев (г.Друскляль)

Гидроперекисное эпоксицирование олефинов используется в промышленности только для получения окиси пропилена совместно с трет-бутыловым спиртом или стиролом. Дальнейшим развитием этого метода может быть кооперирование производства фенола и ацетона с окисью пропилена, получаемой эпоксицированием пропилена гидроперекисью изопропилбензола. Весовое соотношение продуктов: окиси пропилена/ацетон/фенол составляет 1/1,5/2,4. При создании процесса решены задачи проведения реакции эпоксицирования пропилена гидроперекисью изопропилбензола с селективностью до 80% мол., вопросы устойчивости гидроперекиси в условиях эпоксицирования и разделения продуктовых смесей.

Представляет промышленный интерес процесс получения эпихлоргидрина эпоксицированием хлористого аллила гидроперекисью третичного бутила, в котором на 1 тонну эпихлоргидрина образуется до 2,5 тонн трет-бутылового спирта. трет-Бутыловый спирт является эффективным высокооктановым компонентом к моторным топливам. Селективность процесса не ниже 85-90% мас. по гидроперекиси и олефину.

Гидроперекисное эпоксицирование можно рекомендовать для технического синтеза высших α -окисей. При создании процесса решены задачи, связанные с эпоксицированием как индивидуальных олефинов, так и их смесей. Разработаны условия селективной гидратации высших α -окисей в 1,2-диола, гидрирования α -окисей в первичные спирты с селективностью до 94% мол.

Однако изучение реакции эпоксицирования по отмеченным выше направлениям показало, что в присутствии известных катализаторов на основе молибдена наблюдается низкая селективность по гидроперекиси, а в ряде случаев и по олефину. Это потребовало разработки новых каталитических систем. Эффективным оказалось введение активирующих добавок в количестве 1-10 молей на моль соединения молибдена. Изучена большая группа азотсодержащих соединений, которые образуют сравнительно устойчивые ЭДА комплексы с молибденом и гидроперекисью. В результате избирательность эпоксицирования для некоторых пар субстратов, например, пропилен-гидроперекись изопропилбензола, увеличивается на 30-40% мол.; хлористый аллил-гидроперекись третичного бутила на 15-20% мол.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ — ГЛИКОЛЯТОВ МОЛИБДЕНИЛА

А. А. Петухов, Р. А. Аллухова, Н. Н. Ржевская, В. В. Абузярова, В. В. Бойко,
О. П. Яблонский (г. Нижнекамск, г. Ярославль)

В патентной и специальной литературе имеются сообщения о приготовлении катализаторов эпокси́дирования на основе выпускаемых в достаточном количестве промышленностью кислородсодержащих соединений молибдена, таких, как молибденовый ангидрид. При этом катализатор обычно готовят путем растворения молибденового ангидрида в карбоновых кислотах, эфирах, одноатомных спиртах, перекиси водорода, органической гидроперекиси или их смесях. Получающиеся таким образом катализаторы в достаточной мере активны в реакции эпокси́дирования олефинов. Низкое содержание молибдена, плохая растворимость их в реакционной массе эпокси́дирования и чувствительность к влаге создают трудности для внедрения данных катализаторов в промышленность.

Вышеперечисленных трудностей можно избежать при использовании в качестве катализатора эпокси́дирования гликолятов молибденила. Синтез гликолятов молибденила может быть осуществлен на основе гликолей, побочных продуктов реакции гидроперекисного эпокси́дирования неорганических кислородсодержащих соединений молибдена, таких, как молибденовый ангидрид, молибденовая кислота, перомолибдат аммония, путем растворения при температурах 100–130°C с последующим выделением из реакционной массы обработкой органического растворителя.

В настоящей работе выбраны оптимальные условия приготовления гликолятов молибденила. Полученные гликоляты и их комплексы изучены с использованием методов ИК- и ИФ-спектроскопии и термического анализа.

Методом электронной спектроскопии показано, что в концентрированных водных растворах гликоляты молибденила присутствуют в виде олигомеров с валентным состоянием центрального атома в интервале от 6 до 5. В спиртовых растворах этиленгликоля молибденила находится в виде димеров.

ТЕРМИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ

Р.Г. Мамедов, А.А. Башир-заде, А.К. Каневский, А.К. Алiev, X.M. Ягубов,
(г. Баку)

При алкилировании фенола с алкилирующими катализаторами полученный алкилфенол содержит не более 30% орто-изомера, являющегося основным продуктом для производства неионогенных поверхностно-активных веществ (н-ПАВ).

При сопоставлении свойств оксигетилированных пара- и орто-алкилфенолов, синтезированных в идентичных условиях, найдено, что орто-изомеры более поверхностно-активны, лучше смачивают и смазывают загрязнения, отличаются пенообразующей способностью, но обладают резко сниженной (на 25-30°C) температурой помутнения.

Важным аспектом при выборе алкилфенольного сырья для синтеза н-ПАВ является их способность к биохимическому распаду в сточных водах.

Влияние орто- и пара-замещенных фенола на биоразлагаемость неразветвленных остается невыясненным ввиду наличия противоречия данных. Однако степень и скорость их биохимического распада в соответствии с известными теоретическими представлениями выше, чем у аналогичных продуктов с разветвленной алкильной группой.

Было найдено, что при повышении концентрации микроорганизмов и их адаптации к ПАВ, полученным на базе алкилфенолов подобного рода, можно достигнуть 90% разрушаемости за 6 часов, что является допустимым.

Имеется также важное соответствие между "крайнезамещенными" изомерами и биоразложением ПАВ. У этоксисульфонатов, полученных на основе продуктов каталитического алкилирования с содержанием "крайнезамещенных" ~70%, биоразложение составляет 70-75%. При содержании "крайнезамещенных" алкилфенолов 95% биоразложение ПАВ составляет ~95%.

Учитывая вышесказанное, нами была поставлена задача получения преимущественно "крайнезамещенных" орто-алкилфенолов.

Одним из способов получения вышеуказанного изомера является термическое алкилирование фенола. С 1976г. во ВНИИОЛЕВИН проводится исследование в этой области. Разработана технология реакционного узла данного процесса. Исследовано влияние различных факторов на процесс термического алкилирования фенола и составление ТЭД на данный процесс.

Годовой экономический эффект от внедрения разрабатываемого метода получения алкилфенолов при мощности установки 100 тыс. т/год составляет 2,4 млн. руб.

ПОЛУЧЕНИЕ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА
ТРИМЕРАМИ ИЗОБУТИЛЕНА

В.С.Алиев, Б.И.Павлюк, В.Т.Аскеров (г.Баку)

В работе приводятся результаты исследования процесса получения пара-трет-бутилфенола алкилированием фенола фракцией 125-240°C олигомеров изобутилена, содержащей 38% тримеров изобутилена, являющейся побочным продуктом процесса получения диизобутилена (2,4,4-триметилпентена-I и 2), разработанного Институтом нефтехимических процессов АН Азерб ССР.

Эксперименты проводились в проточном реакторе в присутствии целитсодержащего аллюмосиликатного катализатора в интервале температур 150-190°C, весовом отношении фенола к олигомерам в исходном сырье, равном 0,5-2,0:1, объемной скорости 0,5 час⁻¹ при атмосферном давлении.

Анализ алкилата осуществляется хроматографически на хроматографе ЛХМ-72 с блоком программирования температуры колонки. В качестве носителя использовался "Хроматон-N-AW" размером 0,15-0,20 мм, на который наносилось 15% силиконового эластомера Е-301. Температура разделения 50-270°C, скорость программирования 5°C/мин.

Изучены влияние температуры, отношение фенола к олигомерам изобутилена на выход и состав алкилфенолов.

Полученные данные показывают, что с повышением температуры реакции в интервале 150-180°C увеличивается выход как суммы алкилфенолов, так и целевого пара-трет-бутилфенола на пропущенное сырье, при этом в алкилфенолах возрастает концентрация пара-трет-бутилфенола за счет уменьшения концентрации п-трет-октилфенола и диоктилфенолов.

Увеличение весового отношения фенола к олигомерам с 0,5 до 0,9 также способствует увеличению суммарного выхода алкилфенолов, в том числе и пара-трет-бутилфенола.

В оптимальных условиях проведения процесса достигается выход пара-трет-бутилфенола на пропущенное сырье 35-40% вес. при селективности 70-75%.

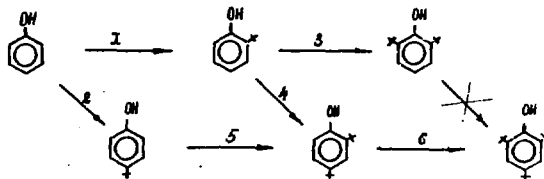
Путем перекристаллизации целевой фракции 200-230°C, выделенной из алкилата ректификацией, получен пара-трет-бутилфенол чистотой 98-98,5% с температурой плавления 96-97°C.

пара-трет-Бутилфенол рекомендуется использовать в качестве исходного сырья для синтеза эффективного вулканизирующего агента термостойких резин на основе бутадиенкаучука типа фенотор Е, разработанного НИИХИМПОЛИМЕР (г.Тамбов).

СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА-СЫРЬЯ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗАТОРОВ

Я.А.Гурвич, И.Ю.Логутов (г.Москва)

Эффективными неокрашивающими стабилизаторами полимеров являются пространственно-загруженные фенолы.Соединением,позволяющим получить широкий ассортимент фенольных стабилизаторов,является 2,6-ди-трет-бутилфенол (2,6-ТБФ) [1],получаемый алкилированием фенола изобутиленом:



Изучены условия образования и превращения промежуточных продуктов.Наряду с ортозамещением (реакции 1 и 3)протекают реакции паразамещения (2,4,5 и 6),приводящие к образованию побочных продуктов и считающие выход основного.Повышение температуры реакции приводит к увеличению выхода побочных продуктов:отношение констант скорости реакций 1 и 2 при 363К-27,1,а при 403К-10,2.2,6-ТБФ в условиях ортоалкилирования не претерпевает превращения в 2,4-6-три-трет-бутилфенол.

Разработаны параметры процесса ортоалкилирования,позволившие осуществить этот процесс по непрерывной схеме с высоким выходом целевого продукта.

Промышленная доступность 2,6-ТБФ позволила создать на его основе процесс производства эффективных фенольных стабилизаторов,в том числе таких,которые получали ранее только из *p*-ксилола,и стимулировала дальнейшее развитие исследований в области пространственно-загруженных фенолов.

Л и т е р а т у р а

1. Я.А.Гурвич, Л.К.Золотаревская,С.Т.Кумок.Фенольные стабилизаторы. М., ЦНИТЭНефтехим, 1978.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

Т.Н.Нестерова, А.М.Рожнов, Р.Д.Ремпель, В.А.Пильщиков, Е.А.Малов
(г.Куйбышев)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования термодинамики превращений, протекающих в системе фенол-третбутилфенол (ТБФ). Определены термодинамические характеристики всех протекающих в системе реакций. На основании экспериментально найденных констант равновесия рассчитаны составы равновесных смесей фенола и третбутилфенолов в зависимости от мольного отношения изобутилена к фенолу и от температуры. Превалирующими компонентами смесей являются метапроизводные ТБФ. Содержание целевого компонента, параТБФ, незначительно, при 373 К и оптимальном соотношении реагентов оно составляет 12,33% моль, температура практически не оказывает влияния на выход изомера.

При исследовании, проводимом на катализаторах H_2SO_4 и катионите КУ-2-8 α С (промышленный катализатор процесса получения параТБФ), равновесие протекающих реакций достигается в системе только орто-парапревращений ТБФ. Расчет равновесных составов этих смесей показал, что в условиях равновесия основными продуктами будут параТБФ и 2,4-диТБФ. Снижение температуры способствует выходу целевого компонента. Результаты расчета для 403 К приведены в таблице.

Состав равновесной смеси в системе орто-парапревращений ТБФ при 403 К.

Соотношение $i-C_4H_8$:фенол, моль/моль	Состав равновесной смеси, % моль.					
	фенол	ортоТБФ	параТБФ	2,6-диТБФ	2,4-диТБФ	2,4,6-триТБФ
0,2	80,10	0,60	19,20	-	0,10	-
0,4	60,15	1,18	37,80	-	0,51	-
0,6	41,58	1,72	55,12	-	1,58	-
0,8	24,28	2,16	69,28	-	4,28	-
1,0	11,10	2,35	75,43	0,01	11,08	0,03
1,2	4,28	2,15	69,12	0,02	24,26	0,17

Экспериментально установлена возможность реализации процесса получения параТБФ в условиях контролируемой термодинамикой, в присутствии катализаторов, селективно ускоряющих орто-парапревращения. Рекомендован режим процесса, который внедрен в промышленность. Выполнен анализ результатов работы промышленной установки, показана хорошая согласованность концентраций компонентов реакционных смесей с соответствующими равновесными концентрациями.

РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ - НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ

Р.А. Рыбаков, Г.Н. Гвоздовский, В.М. Гаврилова (г. Ленинград)

В настоящее время монокарбоновые кислоты в широком промышленном масштабе производят окислением парафинов. Наличие ряда существенных недостатков у этого процесса (многостадийность, низкое качество кислот и др.) и ограниченность природных ресурсов для производства натуральных кислот остро ставят вопрос о поиске и разработке новых эффективных методов их производства. Наиболее перспективным представляется синтез кислот на основе реакции гидрокарбоксилирования. По гидрокарбоксилированию олефинов в литературе содержится мало сведений. Теоретические представления об этой реакции складывались преимущественно на базе обширного экспериментального материала, накопленного по реакции гидроформилирования.

Нами предпринята попытка исследования реакции стехиометрического гидрокарбоксилирования олефинов на примере гексена-1. В ходе исследования реакции впервые удалось осуществить в присутствии карбонил-кобальта в мягких условиях ($T=120^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ МПа), что обусловило благоприятную возможность для ее детального изучения. Идентифицированы основные промежуточные продукты реакции - алкил- и ацилкарбонилкарбонил, изучена кинетика их накопления и расходования. Установлен механизм реакции. До стадии образования ацилкарбонил-кобальта механизм реакции гидроформилирования. Превращение ацилкарбонил-кобальта в кислоты осуществляется по другим маршрутам.

Изучены кинетические закономерности каталитического гидрокарбоксилирования олефинов различного происхождения в присутствии карбонил-кобальта, модифицированных некоторыми лигандами. Показано, что основные закономерности и принципы переноса окиси углерода, установленные для реакции стехиометрического гидрокарбоксилирования олефинов, сохраняются и для условий каталитического процесса.

На базе реакции гидрокарбоксилирования разработаны новые для мировой практики экономически эффективные процессы получения пропионовой кислоты и высших монокарбоновых кислот преимущественно н-строения (80-85%) (фр. C_{13} - C_{15} , C_{17} - C_{19} , C_9 - C_{19}) - полноценных заменителей натуральных аналогов.

СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ
ТИХОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА ОСНОВЕ МЕТАНА И ОКСИДОВ
УГЛЕРОДА

А.П.Еремеев (г.Красноярск)

Поиск путей химического использования природного газа, содержащего преимущественно метан, является актуальным, так же как использование для химических синтезов окислов углерода, количество которых в атмосфере планеты становится угрожающим.

Нами проведены исследования по синтезу кислородсодержащих органических соединений из метана и окислов углерода в плазме тихого электрического разряда [1-4].

На основании этих данных осуществлены синтезы в оптимальных условиях, в которых получена совокупность кислородсодержащих продуктов (альдегиды, кислоты, полимерные продукты) с выходом до 40% (остальное водород, газообразные углеводороды и вода). Конверсия газа в жидкие и твердые продукты синтеза составляет 70%.

Среди карбонильных производных преимущественно образуется формальдегид (45%), а также пропионовый альдегид (11%), уксусный и масляный (6-6,5%), пентаналь и гептаналь (1,3-3%), поликарбонилы (25%).

Среди карбоксильных производных преимущественно образуется пропаноновая кислота (40%), гептановая кислота (30%), гексановая кислота (10%), а также другие кислоты: C_1 и C_2 до 9%, C_3 до 5,5%, C_5 до 3,2%, C_9 до 2,5%, C_4 до 1,5%.

Полимерная смесь имеет цепочки до 30 атомов углерода, содержащие на концах разветвления или кислородсодержащие функции, количество которых относительно невелико.

Указанный синтез может быть положен в основу переработки не только природных газов, но и продуктов газификации твердых нефтяных остатков, а также других твердых горючих ископаемых, если отходящие газы состоят из окислов углерода (раздельно или в смеси) и различных доноров водорода (водород, метан, углеводороды и т.п.).

Л и т е р а т у р а

1. А.П.Еремеев, В.Б.Лукьянов, Ан.Н.Несмеянов. ХФХ, 49, 912-914, 1974.
2. А.П.Еремеев, В.В.Лукажанов, Ан.Несмеянов. J.RadicalAnalyt.chem., 20, 411-417, 1974.
3. В.Б.Лукьянов, А.П.Еремеев, Ан.Н.Несмеянов. Вестн. МГУ, химия, №4, 437-442, 1973.
4. В.Б.Лукьянов, А.П.Еремеев, Ан.Н.Несмеянов. Вестн. МГУ, химия, № 4, 429-432, 1971.

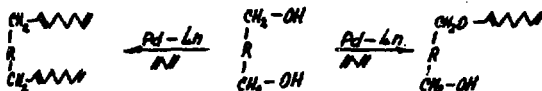
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИЕНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА, ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Р. В. Кунакова, Н. З. Байбулатова, В. В. Сидорова, У. М. Джамилев (г. Уфа)

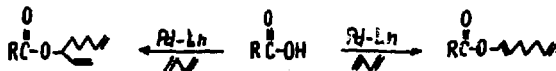
В докладе будут рассмотрены реакции 1,3-диенов с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, катализированные низковалентными фосфиновыми комплексами палладия.

Показана возможность получения труднодоступных практически важных полиненасыщенных простых и сложных эфиров, а также C_8 -спиртов теломеризацией бутадиена с простейшими ди- и многотомными спиртами, алифатическими и ароматическими моно- и дикарбоновыми кислотами и H_2O с использованием трехкомпонентных катализаторов типа $Pd^{+2}-Ln-APR_3$.

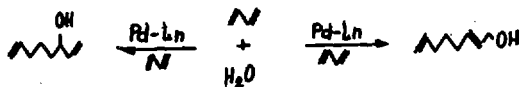
Установлено, что теломеризация бутадиена с многотомными спиртами в зависимости от природы и структуры компонентов катализатора и условий реакции протекает с образованием моно- или био-2,7-октадиеновых эфиров с высокими выходами (98%). Циклические цис- или транс-1,2-гликоли реагируют с бутадиеном, давая исключительно моно-2,7-октадиеновые эфиры.



Исследована теломеризация алифатических, ароматических, α,β -ненасыщенных и циклогексенкарбоновых кислот с бутадиеном, что позволило разработать простые методы получения высших непредельных сложных эфиров.



Найдены эффективные методы синтеза непредельных C_8 -спиртов теломеризацией бутадиена с комплексосвязанной H_2O под действием мощных многокомпонентных металлокомплексных катализаторов.

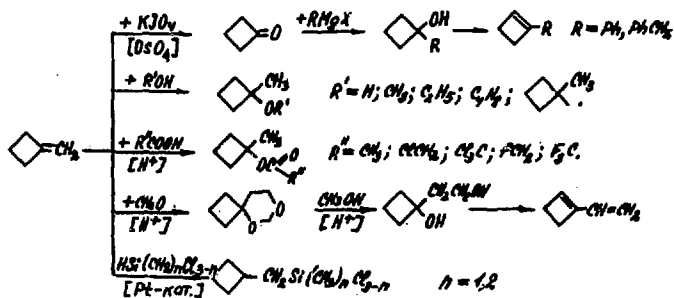


СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОБУТАНА НА ОСНОВЕ МЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНА

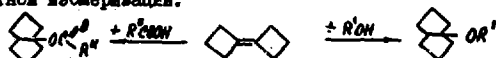
Е.Ш. Физельштейн, В.М. Вдовин (г.Москва)

Функциональные производные карбоциклов являются ценными полупродуктами в органическом синтезе. Производные этого типа, включающие напряженные кольца, интересны как промежуточные и целевые соединения при синтезах веществ, обладающих биологической активностью (анестетики, противогрибковые и другие препараты, перспективные для химизации сельского хозяйства).

В работе изучены возможности метиленициклобутана (МЦБ) как источника спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, фенолов, галогенидов, кремнийгалогенидов, диенов, содержащих четырехчленное кольцо.

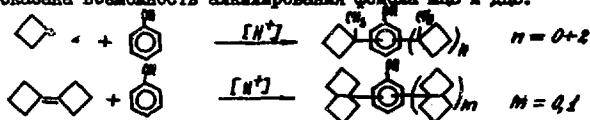


Электрофильное присоединение к дициклобутанидену (ДЦБ) в подобных условиях приводит к образованию производных пенталина в результате скелетной изомеризации.



Обсуждаются причины различного поведения МЦБ и ДЦБ в условиях контакта с каталитическими катализаторами, зависимость активности электрофильных реагентов от характера заместителей R¹ и R².

Показана возможность алкилирования фенола МЦБ и ДЦБ.



МЦБ и некоторые его производные исследованы как возможные исходные соединения для получения π -комплексов и σ -алкильных комплексов металлов подгруппы платины.

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,1-ДИАЛКОКСИАЛКАНОВ И
1,3-ДИТЕТЕРОЦИКЛОАЛКАНОВ К ОЛЕФИНЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

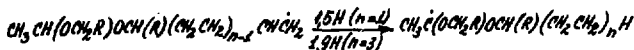
О.Г. Сафиев, В.В. Зорин, А.В. Герман, С.С. Злотский, А.Б. Терентьев,
Д.А. Рахманкулов (г.Уфа)

1,1-Диалкоксилканы и 1,3-дигетероциклоалканы могут быть легко получены из дешевых и доступных олефинов, альдегидов, α-оксидов, спиртов, гликолей и т.п., что определяет перспективность их применения в нефтехимическом синтезе.

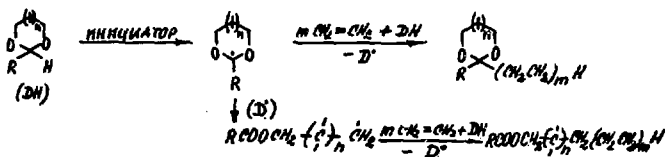
В результате гомолитического присоединения 1,1-диалкоксилканов к 1-алкенам образуются несимметричные ацетали, сложные эфиры, кетоны и другие соединения.



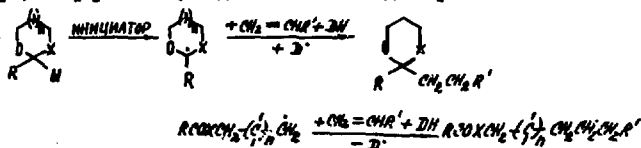
Радикальная теломеризация этилена 1,1-диалкоксилэтанами сопровождается перегруппировкой растущих радикалов, содержащих одно и три мономерных звена (n=1,3), с 1,5- и 1,9-миграцией атома водорода.



Радикальная теломеризация этилена циклическими ацетальными приводит к образованию теломеромологов ряда 2-н. алкил-1,3-диоксациклов и сложных эфиров



Циклические ацетали и их азот- и серусодержащие аналоги в присутствии радикальных инициаторов присоединяются к α-олефинам, в результате чего образуются 2-н. алкил-1,3-оксагетероциклоалканы, сложные эфиры, гликофиры или N, N'-двезамещенные амиды карбоновых кислот.



О СОВМЕСТНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ И ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В АНИЛИН

Н.С.Козлов, Е.А.Скриган, Г.В.Милорава (г.Минск)

Стирол и анилин являются промышленно важными продуктами многих
нажных производств и в настоящее время получаютс разделяльно. Поэтому
изучение одностадийного процесса совместного получения стирола и
анилина, сочетающего реакции дегидрирования этилбензола и гидрирова-
ния нитробензола и происходящего по общей схеме



представляет большой научный и практический интерес.

Преимущества этого способа: относительно низкая температура (370-
420°C); выделяющийся при дегидрировании водород идет на восстано-
вение нитробензола, что приводит к сдвигу термодинамического равнове-
сия и повышению выходов стирола; теплота экзотермического гидриро-
вания нитробензола расходуется для эндотермического дегидрирования
этилбензола; анилин является ингибитором полимеризации стирола.

Нами были изучены две каталитические системы: модифицированные
алюмохромовая (АХК) и ванадиевая (МВК).

(О.С. = 0,25 час⁻¹, мольн. соотно. этилбензол:нитробензо 3:1,
Т = 370°C (АХК) и 420°C (МВК), выход катализата 100 мас.%)

Катализатор	Объемн. соотно. реакц. смеси к Н ₂ О	Выход стирола, мас. %		Выход анилина, мас. %	
		на про- пущен. этил- бензол	на про- реагир. этил- бензол	на про- пущен. нитро- бензол	на про- реагир. нитро- бензол
Cr ₂ O ₃ +KCl+2N ₂ O ₃ /V-Al ₂ O ₃	1:1	35,2	100,0	95,6	95,6
V ₂ O ₅ +K ₂ SO ₄ +CdO/MgO	1:2	55,1	100,0	77,2	84,8

На основании полученных результатов по активности и селективно-
сти модифицированных и немодифицированных АХК и МВК в совместном про-
цессе физико-химического изучения образцов предположено участие в
активных центрах катализатора пар монов хром: Cr²⁺ и Cr³⁺ и ванадия:
V⁴⁺ и V⁵⁺ в разных степенях окисления: нижешей для хрома и вышешей для
ванадия.

О ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
МОНО- И ДИНИТРИЛОВ НА БАЗЕ ИЗОБУТИЛЕНА

С.И.Мехтнев, Р.А.Полчаев, Ф.Г.Гумбатова, Ю.Д.Сафаров, Х.Ш.Тенбов,
Э.Х.Эфендиев, Т.Р.Расулбекова (г.Баку)

Основные разработки некоторых полимерных материалов, а также различных полуминиональных присадок к маслам и топливам базируются на нитрильных мономерах, в частности на акрилонитриле, метакрилонитриле, кротононитриде и др.

Производство акрилонитрила налаженный процесс. Для получения метакрилонитрила разработана промышленная технология окислительного аммонолиза изобутилена.

Кротононитрил тоже можно получить окислительным аммонолизом бета-бутилена, но сырьевые ресурсы недостаточны для данного процесса. Наиболее доступным и простым способом получения кротононитрила является изомеризация метакрилонитрила, разработанная во ВНИИХИМЭНИИ. Процесс получения индивидуальных цис- и транс-изомеров кротононитрила полностью изучен, и в настоящее время разрабатывается промышленная технология его производства.

Решен вопрос целенаправленного использования одного из побочных продуктов производства вышеуказанных нитрилов-олигильной кислоты. Взаимодействием последнего с метакрилонитрилом были получены динитрил метилантарной кислоты и продукты его превращений по нитрильной группе: амид, имид, кислота, эфиры.

Дегидрирование динитрила метилантарной кислоты может решить вопрос доступного производства итаконовой, мезаконовой, цитраконовой кислот и их производных, что создает новое направление в развитии нефтехимии и органического синтеза.

С практической точки зрения большой интерес вызывает реакция взаимодействия вышеуказанных нитрилов с диеновыми углеводородами, в результате которых были получены различные тенаасыщенные циклические нитрилы. Этот способ позволяет расширить возможности получения циклических карбоновых кислот, что, с одной стороны, способствует идентификации неузученных нефтяных кислот, а с другой стороны-может решить проблемный в настоящее время вопрос производства синтетических нефтяных кислот.

В настоящее время разработана промышленная технология процессов синтеза метакрилонитрила окислительным аммонолизом изобутилена, метилметакрилата и высших эфиров метакриловой кислоты на основе метакрилонитрила как сырья для получения полуметакрилатного органического стекла, полуметакрилатных присадок и полимеров с новыми техническими свойствами.

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНИЛИЗА
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. Г. Ризаев, В. Е. Шейнин, З. Ю. Магеррамова, М. М. Миратаев,
Аллахкуду Ахмед оглы, Н. И. Гейдарлы, Т. Ч. Алиева (г. Баку)

Нитрилы ароматических кислот являются новыми продуктами, используемыми в производстве ряда ценных материалов. Исследования в области получения ароматических нитрилов окислительным аммонолизом углеводородов, начатые в СССР и за рубежом в 50-е годы, создали перспективу их промышленного производства. Уже с середины 60-е годов в США, Японии и ФРГ был построен ряд установок по получению ароматических нитрилов. В СССР же до сих пор нет промышленных установок для их получения. Это связано, главным образом, с отсутствием высокоэффективных катализаторов. Многолетними исследованиями, проводимыми в ИНХИ АН Азерб ССР, разработаны новые каталитические системы на основе окислов металлов переменной валентности. Указанные контакты дали возможность получить бензонитрил, фталонитрил, тетрафталонитрил, изофталонитрил, о-хлорбензонитрил, 2,4-дихлорбензонитрил с высокой селективностью. Достигнутые показатели значительно превосходят лучшие зарубежные аналоги. Для каждой реакции проведен подбор эффективного катализатора, детально исследованы кинетические закономерности, совместно с ИИХИ им. Л. Я. Карпова, проведено математическое моделирование и теоретическая оптимизация процессов, созданы укрупненные опытные установки по получению ароматических нитрилов для отработки технологии процессов, продукция которых использована рядом институтов и предприятий страны. Фундаментальное изучение теоретических основ этих процессов позволило впервые предложить экспериментально обоснованный механизм процесса окислительного аммонолиза ароматических углеводородов.

Проведенные исследования легли в основу создаваемых в настоящее время опытно-промышленных установок ароматических нитрилов.

Л и т е р а т у р а

1. Р. Г. Ризаев, В. Е. Шейнин, С. Д. Мехтиева. Кинетика и катализ, № 6, 1972.
2. Р. Г. Ризаев, З. Ю. Магеррамова, В. Е. Шейнин. Способ получения бензонитрила. Патент США № 4065483.
3. Р. Г. Ризаев, В. Е. Шейнин, З. Ю. Магеррамова. Способ получения фталонитрила. Патент Англии № 1504659.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОЛИЗА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Г.И.Щик, В.В.Черников, М.Э.Гувинский, А.М.Гасанова, Р.Ю.Магеррамова
(г.Баку)

Процессы окислительного аммолиза являются новыми перспективными методами получения таких азотсодержащих соединений, как нитриды.

Ними показана возможность осуществления реакции окислительного аммолиза метилбензолов и хлортолуолов в жидкой фазе при атмосферном давлении и умеренных температурах. Реакция проводится в присутствии кобальт-бромидной каталитической системы и гомогенизирующих веществ-ароматических нитрилов или кислот. В качестве исходного сырья были взяты орто-, мета-, пара-ксилолы, мезитилен, псевдокумол, дурол, орто-, мета-, пара-хлортолуолы. Целевыми продуктами реакции с большими выходами и высокой селективностью вне зависимости от количества метильных групп в бензольном кольце являются метилбензонитрилы.

Исследовалось влияние на реакцию исходной концентрации обеих компонентов кобальт-бромидной каталитической системы. Наиболее высокие выходы целевого продукта были получены при эквимолярном соотношении кобальта к брому при концентрации каждого 0,15 м/л вне зависимости от величин других параметров реакции.

В качестве гомогенизаторов были использованы обладающие значительной полярностью и инертные к воздействию кислорода и аммиака конечные продукты реакции метилбензонитрилы и метилбензойные кислоты, а также диметилформамид. Их оптимальные количества были найдены экспериментально.

Изучение влияния концентрации кислорода и аммиака показало, что с увеличением парциального давления аммиака выход конечных продуктов реакции окисления резко падает. Наибольший выход нитрилов достигается при соотношении кислорода к аммиаку 10:1 - 20:1 в зависимости от условий реакции и исходного углеводорода.

Для уточнения условий, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов, исследуемые реакции оптимизировались с помощью многофакторного эксперимента. Были достигнуты следующие выходы нитрилов на взятый исходный углеводород: п-толуонитрил 78,3%, м-толуонитрил 65%, п-хлорбензонитрил 75%, диметилбензонитрил 80,5%, о-хлорбензонитрил в реакторе с мешалкой - 54,6%, в барботажном реакторе - 47,2%, в проточном реакторе смешения - 57%.

Изучен комплекс вопросов, связанных с промышленным осуществлением процесса.

ОКСИДЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ОЛЕФИНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Х.М. Арешидзе, Г.О. Чывадзе, Г.И. Шецирули, Ц.И. Наскидашвили (г. Тбилиси)

Окислительный аммолиз пропилена, бутилена и изобутилена проводили в различных условиях, обеспечивающих широкий диапазон глубины превращений и состава целевых продуктов.

Установлено, что с переходом от пропилена к бутилену заметно снижается выход соответствующего нитрила (от 82,7 до 16,1%), хотя общая конверсия возрастает. Разветвленность структуры приводит к повышению выхода метакрилонитрила до 65% мас.

С целью получения нитрилов разработаны эффективные низкопроцентные катализаторы на основе гумбрина и окислов серебра и смешанные железс-молибден-висмут-фосфорные и железо-хром-магниево-окисные катализаторы.

Добавление водяного пара в зону реакции благоприятно влияет на процесс: увеличивается степень конверсии, повышается выход нитрила и продолжительность действия катализаторов.

В этой реакции были исследованы также различные катионные формы синтетических цеолитов X, Y и эрионита. Результаты исследования показали, что на исходных формах степень превращения низкая, в основном протекает реакция полного окисления олефинов до CO , CO_2 и H_2O , а выход нитрилов не превышает 1,3%.

Максимальное количество акрилонитрила (56,1% мас. при степени конверсии 33,6%) образуется в присутствии цеолита $MnNaX$. По степени конверсии олефина более активен $MnNaX$.

Катализаторы Ag_2O на гумбрине и $MnNaX$, показавшие лучшие результаты в реакции окислительного аммолиза пропилена, были исследованы на продолжительность действия и стабильность. Было установлено, что катализатор Ag_2O на гумбрине значительно превосходит $MnNaX$ по продолжительности действия.

В результате окислительного аммолиза крекинг-газа в продуктах реакции присутствовали: акрилонитрил в количестве 33% и ацетонитрил 20% мас.

Установлены закономерности подбора катализаторов для вышеуказанной реакции и выявлен характер зависимости протекания реакции от природы и состава катализатора, а также от строения превращаемого углеводорода.

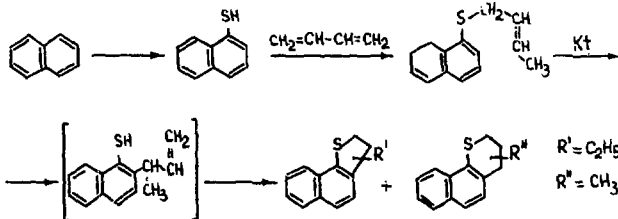
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦЕНТРНЫХ СЕРНИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Р. Г. Аухариева, Т. А. Данилова, Е. А. Викторова (г. Москва)

Нами показано, что алкенил-1-нафтилсульфиды (I) в условиях гомогенного и гетерогенно-кислотного катализа претерпевают превращения в полуароматические конденсированные тиагрицикланы с выходом 70-95%. Этим открывается простой путь синтеза модельных соединений для исследования с целью утилизации сернистых компонентов высококипящих нефтяных дистиллятов. Полученные соединения перспективны также в качестве биологически активных веществ и специальных присадок.

Кинетические исследования показали, что превращения сульфидов I протекают по тому же механизму, что и аналогичные реакции алкенилфенилсульфидов [1-3].

В целом синтез тиагрицикланов с двумя ароматическими ядрами иллюстрируется схемой



Продукты синтеза разделяются фракционной перегонкой.

В качестве исходного сырья могут быть использованы многотоннажные продукты нефтепереработки.

Л и т е р а т у р а

1. Т. А. Данилова, Т. Абдин, Е. А. Викторова. Нефтехимия, II, 444 (1971).
2. С. Хушвактова, Т. А. Данилова, Е. А. Викторова. Вест. Моск. ун-та. Химия, 14, 97 (1973).
3. Г. Джамалова, Т. А. Данилова, Е. А. Викторова. ЖОрХ. 10, 76 (1974).

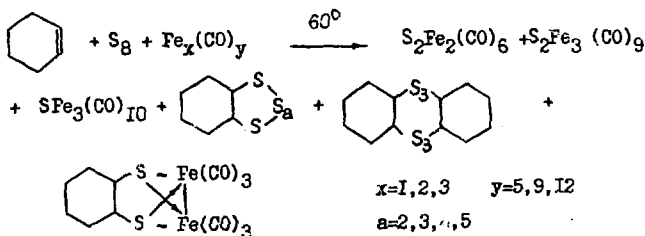
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КАРБЕНИЛОВ ЖЕЛЕЗА

Н.С.Наметкин, В.Д.Тюрин, И.В.Петросян, Б.И.Колобов, С.Д.Алексеева,
А.М.Крапивин(г.Москва)

Изучены реакции элементарной серы в присутствии карбенилов железа с непредельными соединениями: циклогексен, α -олефины, циклогексадиен, циклооктадиен-1,5, норборнадиен. Реакция протекает в мягких условиях без выделения сероводорода.

На примере циклогексена установлено, что элементарная сера вводится по двойной связи с образованием циклических полисульфидов. Для диенов присоединение происходит по одной двойной связи; для циклогексадиена-1,3 в положение 1,2; изомеризация циклооктадиена-1,5 наблюдается.

В результате реакции циклических полисульфидов с карбенилами железа во всех случаях происходит образование соответствующих дитиолановых дихелогексакарбонильных комплексов и малоатомных молекул серы.



Система элементарная сера-карбенилы железа взаимодействует с ферроценом и дифенилом, генерируя соответственно диферроценисульфид и дидифенилсульфид, что подтверждает электрофильный характер рассматриваемой реакции.

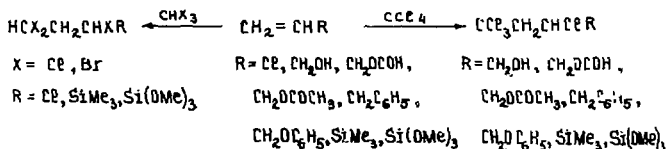
Изучены некоторые свойства синтезированных дихелогексакарбонильных комплексов.

ОЛЕФИНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОИДИМЕТАНАМИ
Г. А. Гайдишнас, Ф. Г. Юсупова, Г. В. Нуртдинова, И. Н. Бруй, В. П. Дрьев (Г. Уфа)

Известно, что олефины с функциональными группами теломеризуются четыреххлористым углеродом и хлороформом под влиянием γ -лучей [1] и при перекисном иницировании [2].

Нами показано, что олефины с различными функциональными группами взаимодействуют с галоидметанами с образованием аддуктов присоединения I:I на металлокомплексных системах с участием соединений Fe, Ni, W, Mo. Карбонилы металлов катализируют эти реакции лишь в присутствии спиртовых, аминных или фосфорорганических активаторов.

Наиболее эффективными каталитическими системами в реакции галоидметанов с винилсиланами являются η^5 -железотетракарбонильные комплексы последних, а для аллильных соединений — Fe(CO) $_5$ -трет. фосфины.



Тип каталитической системы практически не влияет на состав продуктов присоединения галоидметанов к олефинам с функциональными группами, но замечено, что в реакции четыреххлористого углерода с винилтриметилсиланом, наряду с аддуктом I:I, образуются диастереомерные димерные теломеры.

На основании установления структуры промежуточных комплексов и исследований, проведенных с помощью ЭИР-спектроскопии, предложена схема реакции.

Л и т е р а т у р а

- И. М. Ожильо, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 97, 1191 (1966).
- Б. А. Энглин, Т. А. Онищенко, В. А. Валовой, Т. А. Бабушкина, Г. К. Семин, Л. Г. Зеленская, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 332.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО ГИТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДОВ

А.Д. Эфендиев, С.А. Ахиева, А.Г. Агазаде, Т.Н. Шахтахтинский (г. Баку)

В связи с развитием производств полимерных материалов, полиэфирных и алкидных смол, термореактивных композиций, трудновоггораемых и вспомогательных веществ, лаков, красителей, пластификаторов, химических средств защиты растений, фармацевтических продуктов и т.д., особый интерес представляет прямое получение практически ценных галоидосодержащих компонентов этих соединений гетерогенно-каталитическим окислением галоидуглеводородов.

Основной задачей при этом является селективное окисление этих галоидуглеводородов с сохранением атомов галоида в целевых продуктах наряду с другими функциональными группами. Одним из возможных путей решения этой задачи является подбор активной каталитической системы и основных технологических параметров.

Имеющиеся в литературе сообщения в основном посвящены проведению реакции окисления галоидуглеводородов в жидкой фазе, что обуславливает невысокие показатели процесса.

В течение ряда лет нами проводятся исследования прямого гетерогенно-каталитического окисления галоидуглеводородов на окисных катализаторах. В результате были разработаны новые методы окисления хлористого пропила, хлористого аллила, хлорпрена и гексахлорбутадиена в соответствующие хлор- и кислородсодержащие соединения. Нами были синтезированы Co-Mo, Bi-Mo, V-P и др. каталитические системы, которые исследовались в реакции окисления хлоруглеводородов (ХУ). Было установлено, что V-P-катализатор отличается наибольшей активностью и производительностью. Окисление хлоруглеводородов осуществляли кислородом воздуха на установке проточного типа в реакторе с кипящим слоем катализатора. Исследования проводились в широком интервале температур от 370 до 520°C, времени контакта от 0,15 до 1,1 сек, соотношений ХУ:O₂=1+3, 0-50 мольн.%, линейной скорости исходной смеси от 300 до 700 л/час.

Основными продуктами реакции окисления хлористого пропила, хлористого аллила, хлорпрена и гексахлорбутадиена являлись хлорпропионовая, хлоракриловая, хлормалеиновая кислоты и дихлормалеиновый ангидрид соответственно.

Было установлено, что закономерности влияния основных технологических параметров на окисление различных хлоруглеводородов близки, но с увеличением количества атомов галоида в окисляемом веществе увеличивается селективность по целевому продукту.

ГАЛОИДИРОВАНИЕ бис-СУЛЬФИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕРКАПТАНОВ
ИШМБАЙСКИХ НЕФТЕЙ И МЕРКАПТАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Г.М.Прохоров (г.Минск)

Изучено бромирование и хлорирование бис- и трис-сульфидов и их оксидов, полученных из меркаптанов, содержащихся в дистиллятах 200-300° ишмбайских нефтей и их индивидуальных меркаптанов различного строения. Концентраты нефтяных меркаптанов выделены из дистиллятов спирто-щелочной экстракцией. Из узких фракций концентратов меркаптанов и ω, ω' -дигалогеналканов синтезированы бис-сульфиды $RS-(CH_2)_n-SR$, (где R и R' - алкильные радикалы, n = 2-5). Бис-сульфиды из нефтяных меркаптанов сравнивались с бис-сульфидами, синтезированными из индивидуальных первичных, вторичных и третичных меркаптанов. Сопоставлением физико-химических свойств бис-сульфидов и их ПМР-, масс- и ИК-спектров установлено строение радикалов у бис-сульфидов, синтезированных из нефтяных меркаптанов. Концевые радикалы у бис-сульфидов нефтяных меркаптанов оказались разветвленными первичными и вторичными алкилами. По-видимому, при выделении концентратов меркаптанов из нефтяных дистиллятов спирто-щелочной экстракцией сохраняются более устойчивые первичные и вторичные меркаптаны. Спектры ПМР индивидуальных и полученных из фракций меркаптанов бис-сульфидов содержат сигналы протонов в области (δ , м.д.): 0,85-1,10 ($-CH_3$), 1,25 ($=CH_2, =CH$) и 2,35-2,75 ($-CH_2S, =CHS$). Протоны α -метиленовых групп алкильных мостиков дают узкий сигнал в области 2,52-2,56 м.д. Сигналы протонов радикалов соответствуют их строению.

Проведено окисление бис- и трис-сульфидов перекисью водорода, азотной кислотой и озонированием. Бромирование и хлорирование бис-сульфидов осуществлено при температурах ниже 20°C в атмосфере инертного газа в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и бензоле с пиридином. В подобранных условиях синтеза удастся получить определенного строения продукты галоидирования. Галоидирование бис-сульфидов протекает по принятому механизму, но без расщепления C-S-связей. Хлорирование диоксидов и тетра-оксидов бис-сульфидов удастся осуществить только при УФ-освещении. Спектры ПМР продуктов хлорирования содержат следующие сигналы протонов (δ , м.д.): 0,83 ($-CH_3$), 1,25 ($=CH_2$), 2,40-2,90 ($-CH_2-S$), 2,90-3,00 ($=CHS$), 5,37 ($-S-CHCl-$) и 6,35 ($-S-CH=CCl-$). Отдельные продукты галоидирования выделены и охарактеризованы.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА
ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ В АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

Р.Ш.Кулиев, Ф.И.Самедова, Т.М.Абасова, Р.З.Гасанова, Ф.Р.Ширинов
(г.Баку)

Все возрастающее развитие техники и технических средств требует систематического развития производства смазочных масел, улучшения качеств вырабатываемых масел и создания новых сортов.

Бакинские нефтяные масла являются широко известными по своим уникальным природным свойствам. Масла, полученные из отборных бакинских малопарафинистых нефтей, отличаются низкой температурой застывания (минус 50-65°C).

За последние годы в структуре добычи бакинских нефтей произошли серьезные изменения—значительно снизилась добыча легких отборных нефтей, увеличилась добыча тяжелых парафинистых нефтей. Качественное изменение нефтей потребовало коренного изменения технологической базы производства смазочных масел в республике.

С целью успешного решения задач по усовершенствованию технологии производства масел и значительного улучшения качества вырабатываемых масел в ИНИП Азерб. ССР выполнены большие научно-исследовательские и опытные работы, на основании которых совместно с Миннефтехимпромом Аз ССР и Азгипронефтехимом разработана генеральная схема производства смазочных масел в республике и начато ее внедрение.

Полное осуществление схемы позволит поднять технический уровень производства смазочных масел до современного уровня, а вырабатываемые масла сделать конкурентоспособными—масла будут иметь высокие антиокислительные, антикоррозионные, моющие и др. свойства, индекс вязкости их будет соответствовать 85-90 ед.

Разработаны новые сорта трансформаторных масел для линий электропередач сверхвысокого напряжения.

Выполнены значительные работы по интенсификации отдельных технологических процессов производства смазочных масел. Внедрение разработанных рекомендаций позволит в 1,5-2 раза повысить экономическую эффективность производства.

Выполнены большие научно-исследовательские и опытные работы по разработке технологии получения перспективных смазочных масел с индексом вязкости 100-110 ед., обладающих высокими эксплуатационными свойствами.

Разработана технология получения синтетических масел полимеризацией олефиновых углеводородов, а также админированием ароматических углеводородов нефтяными α -олефинами на катализаторе хлористый алюминий.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

В.И.Каржев,С.П.Рогов,В.З.Злотников (г.Москва)

В настоящей работе рассматриваются проблемы получения высококачественных смазочных масел с помощью гидрогенизационных процессов и приводятся результаты научно-исследовательских и опытных работ по гидрокрекингу тяжелого сернистого сырья для этих целей, а также результаты разработки вариантов технологии масляного производства:

1. Требования, предъявляемые к современным и перспективным смазочным маслам и возникающие в связи с этим затруднения при их производстве.

2. Необходимость и целесообразность вовлечения в масляное производство гидрогенизационных процессов.

3. Гидрогенизационные процессы, применяемые в настоящее время в производстве смазочных масел (гидроочистка масел).

4. Перспективные гидрогенизационные процессы для производства высокоиндексных смазочных масел и гидрожидкостей (гидрирование, гидроизомеризация, гидрокрекинг), их физико-химические основы и технология.

5. Результаты научно-исследовательских и опытных работ по гидрокрекингу тяжелого сернистого сырья с целью получения высокоиндексных смазочных масел и разработка вариантов технологии масляного производства, включающих процессы гидрирования, гидроизомеризации и гидрокрекинга.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ЖИДКОГО ПАРАФИНА ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

А.К.Мановян,В.А.Морозов,В.В.Лозин,Д.А.Хачатурова(г.Грозный)

Жидкий парафин (смесь *n*-алканов от C_9 до C_{22}) и его узкие фракции являются в перспективе ценным сырьем нефтехимического и микробиологического синтеза. Предъявляемые к ним требования по качеству касаются, главным образом, фракционного и углеводородного составов, чистоты по сумме *n*-алканов и содержания таких примесей, как ароматика и непредельные углеводороды. Обеспечение этих требований потребовало решения целого комплекса вопросов на всех трех стадиях технологии получения парафинов - получения исходного сырья, выделения из него жидкого парафина и четкой ректификации последнего на узкие фракции.

По фракционному составу жидкий парафин с интервалом выкипания $T_{0.5}: 217^{\circ}\text{C}-66\text{ }200-320^{\circ}\text{C}$ является наиболее крупнотоннажным по пот-

ребности.Его производство потребовало четкого выделения фракции дизельного топлива с такими пределами кипения.

В процессе получения жидкого парафина карбамидной депарафинизацией (КД) существенное значение для качества парафина имеет чистота регенерированного растворителя.Эксперименты показали, что при увеличении содержания примеси дизтоплива в растворителе () от 0 до 1% мас. в жидком парафине растет содержание ароматики на 0,4-0,65%.

Разработан способ стабилизации сырья установок КД по головным фракциям, который исключает попадание последних в замкнутый цикл регенерации растворителя и обеспечивает получение парафина с минимальным содержанием ароматики на уровне 0,5-0,6%.

Основной проблемой при четкой ректификации парафина на узкие фракции(УФр) является недопущение их термической деструкции с образованием непредельных.Разработаны оптимальные схемы и режимы четкой ректификации жидкого парафина,обеспечивающие получение УФр высокого качества.Начато строительство отечественной установки такого типа.

КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Ю.В.Поконова,В.А.Проскураков,Г.Б.Полькин,М.С.Олейник,
А.А.Пероинен(г.Ленинград)

Исследованиями,проводимыми в течение ряда лет в Ленинградском технологическом институте им.Ленсовета,показана возможность широкого использования нового источника природного сырья - нефтяных асфальтеновых концентратов - для получения многих новых практически важных продуктов.На их основе получены:

1. Радиационнстойкие клеи,способные работать в полях ионизирующих излучений большой мощности в условиях,исключающих возможность работы всех известных полимерных клеев.

2. Углеродные адсорбенты широкого диапазона действия - катализаторы,иммуносорбенты,молекулярные сита,рекуперационные и осветляющие угли,угли для тонкой очистки и разделения плохосорбируемых газов.По своим основным характеристикам полученные адсорбенты превосходят аналогичные промышленные угли.

3. Порошкообразные и гранулированные носители всех классов,которые по своей термо- и радиационной стойкости,а также динамической активности превосходят известные монообменные материалы,применяемые для очистки сточных вод,водоподготовки и др.областях.

4. Формованные и вспененные ионообменные материалы.

5. Импрегнагсы шлифовальных кругов для абразивной и металлообработывающей промышленности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЕЦЕНА-I В АСПЕКТЕ СИНТЕЗА
ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ

О.Н.Дретков, Р.И.Топрищева, Я.Д.Мучинский (г.Москва)

Полиальфаолефиновые масла в последние годы приобретают все большее значение как основы низкозастывающих смазочных материалов широкого назначения.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию влияния каталитических систем, представляющих собой алюминийсодержащие соединения, на формирование структуры полиальфаолефинов при полимеризации децена-I.

Катализаторами служили: хлористый алюминий, этилалюминийдихлорид, аллюмосиликат. Полимеризацию в присутствии $AlCl_3$, $EtAlCl_2$ проводили при температуре 110-140°C, а в присутствии аллюмосиликата-при 180°C. Результаты экспериментов представлены в таблице.

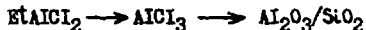
Выход, свойства и химический состав полиальфаолефинов

Катализатор полимеризации	Выход, % мас.	Индекс вязкости	Содержание углеводородов, % мас.			
			парафины	олефины	диены	ароматические
$AlCl_3$	85,0	120	5-10	80-88	6-8	1-2
$EtAlCl_2$	75,6	130	3-5	87-92	2-3	3-5
Al_2O_3/SiO_2	40,0	90	5-7	26-39	23-28	33-38

Из полученных данных видно, что наиболее активным катализатором является $AlCl_3$.

Химический состав полиальфаолефинов представлен в основном полимерами децена от дн- до пентамеров, причем наибольшее количество их зафиксировано в образце, полученном в присутствии $EtAlCl_2$, наименьшее - в присутствии Al_2O_3/SiO_2 . Помимо полидецена, в продуктах реакции присутствуют парафиновые, диеновые и ароматические углеводороды. Это говорит о прохождении побочных реакций-гидрирования, дегидрирования, циклизации, вклад которых особенно велик на Al_2O_3/SiO_2 .

В то же время индекс вязкости полученных полиолефинов связан с селективностью катализатора и уменьшается в ряду



Таким образом, химический состав продуктов полимеризации обуславливает зависимость вязкостно-температурных свойств полиальфаолефиновых масел от типа примененного катализатора.

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИЭФИРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ
СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А.Заворотный, К.Д.Корнев, П.С.Белов (г.Москва)

Алифатические эфиры дикарбоновых кислот благодаря своим хорошим вязкостно-температурным и поверхностно-активным свойствам можно использовать во многих смазочных материалах. Однако масштабы их применения ограничены дефицитом исходных дикарбоновых кислот (себациновой, азелаиновой) и алифатических спиртов для этерификации.

Нами разработан синтез новых диэфирных продуктов несимметричного строения, базирующийся полностью на нефтехимическом сырье: малеиновом ангидриде, оксиэтилированных алкилфенолах и разветвленных спиртах C_4-C_8 . Введение ароматического ядра и оксиэтиленовых групп в молекулы диэфиров повышает их термостабильность до 270-290°C, наличие двойной связи в кислотном остатке усиливает поверхностно-активные и смазывающие свойства, а асимметрия структуры позволяет сохранить удовлетворительные вязкостно-температурные свойства.

Изучена кинетика этерификации малеинового ангидрида указанными спиртами на сульфокатионите КУ-23. Для повышения выхода несимметричного диэфира необходимо брать более чем 2-кратный мольный избыток алифатического спирта. Выход целевых продуктов также возрастает с увеличением разницы в константах диссоциации карбоксильных групп исходных кислот. При оптимальных условиях синтеза содержание несимметричных диэфиров малеиновой кислоты достигает 70-75% от суммы образующихся эфирных продуктов.

Согласно разработанной технологии синтеза, получены несимметричные диэфиры малеиновой, янтарной и адипиновой кислот на основе оксиэтилированных алкилфенолов и алифатических спиртов C_4-C_8 . По результатам изучения вязкостно-температурных, смазывающих и физико-химических свойств, а также термостабильности синтезированных продуктов для оптимального производства рекомендован несимметричный диэфир малеиновой кислоты оксиэтилированного пара-и-нонилфенола и 2-этилгексанола-1, который применен в качестве компонента (10-20% мас.) моторных смазочных масел, бензальдной противозносной присадки (0,5-5,0% мас.), а также малоактивного ингибитора коррозии.

ПРОДУКТЫ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ДИЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
—ВЫСОКОВЯЗКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. П. Алимов, Л. Х. Каган, Е. М. Никоноров, Р. С. Щепкина, Н. Л. Копанева
(г. Москва)

Настоящая работа посвящена исследованию свойств высоковязких основ синтетических смазочных материалов, полученных путем реакции дегидроконденсации диэфиров дикарбонových кислот: ди-2-этилгексилдипирилата, ди-2-этилгексилсебацината, ди-2-этилгексилэфира 1,10-декадикарбоновой кислоты.

Реакцию дегидроконденсации осуществляют путем взаимодействия диэфиров с перекисью трет.бутила. При этом образуются низкомолекулярные олигомеры этих диэфиров, что приводит к увеличению средней молекулярной массы полученных продуктов и, следовательно, повышению вязкости. Варьируя количество перекиси, взятой в реакцию, можно получать продукты с различной вязкостью.

Продукты дегидроконденсации диэфиров, полученные в присутствии различных количеств перекиси, сочетают высокую вязкость с хорошими низкотемпературными свойствами, обладают высокой термоокислительной стабильностью и хорошими смазочными свойствами.

Показано, что чем больше атомов углерода содержат дикарбонвая кислота, тем лучше низкотемпературные свойства продуктов дегидроконденсации ее ди-2-этилгексилэфира.

Изучен состав продуктов дегидроконденсации ди-2-этилгексилсебацината, полученных в присутствии разных количеств перекиси. На примере модельного соединения—изобутилового эфира пропионовой кислоты с помощью метода ЯМР показано, что при реакции дегидроконденсации сложных эфиров наиболее активны атомы водорода у альфа-углеродного атома кислотного остатка.

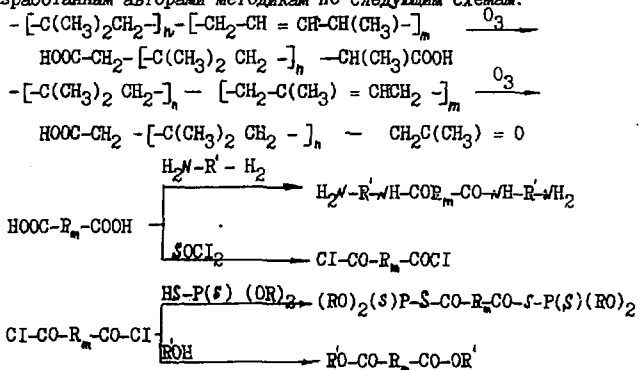
Установлено, что продукты дегидроконденсации ди-2-этилгексилдипирилата и ди-2-этилгексилсебацината могут обеспечивать работу пары трения сталь—медный сплав в режиме избирательного переноса.

Таким образом, проведение реакции дегидроконденсации диэфиров дикарбонových кислот—основ синтетических смазочных материалов—позволяет получать продукты, сочетающие высокую вязкость (от 5 до 30 мм²/с при 100°С) с хорошими низкотемпературными свойствами. Эти продукты обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, что позволяет использовать их в качестве основ синтетических смазочных материалов.

НОВЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ С
 КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

В.В. Береснев, П.А. Кирпичников, О.А. Юнусов (г. Казань)

Сообщаются результаты по синтезу новых присадок для смазочных масел с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе олигоизобутиленов с концевыми реакционноспособными группами (карбоксильными, кетонными, гидроксильными, фенольными, фосфорсодержащими, аминными, амидоамиными). Исследованные соединения синтезированы по разработанным авторами методам по следующим схемам:



Полученные олигомеры охарактеризованы химическим анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией. Изучены вязкостные характеристики олигоизобутиленов, а также их молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональных групп.

Олигоизобутилены с концевыми карбоксильными и кетонными группами использованы в качестве загущающих вязкостных присадок, на их основе созданы высокоэффективные смазочные масла с высокими эксплуатационными характеристиками и повышенной стойкостью к термо- и механодеградации. Олигомеры с концевыми фосфорсодержащими группами обладают высокими антиокислительными, противозадирными и противозносными свойствами, олигоизобутилены с концевыми аминными и фенольными группами — антиокислительными и т.д.

Свойства растворов олигоизобутиленов в углеводородах и эфирах дикарбоновых кислот исследованы в широком интервале температур, концентрации присадок и скорости сдвига. Выявлено образование в системе межмолекулярных водородных связей, оказывающее существенное влияние на свойства полученных смазочных масел.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК К НЕФТЕПРОДУКТАМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

В. И. Иванов (г. Москва)

Радикальной сополимеризацией этилена с метил-, бутил-, нонил-, цетилметакрилатом и винилацетатом при давлениях 25–140 МПа и температурах 343–503°K получены низкомолекулярные сополимеры для использования в качестве присадок, улучшающих низкотемпературные свойства нефтепродуктов. При испытаниях лучшие результаты показали сополимеры этилена с винилацетатом, при введении которого в нефтепродукты в концентрации до 0,05% мас. наблюдается значительное улучшение низкотемпературных характеристик последних: температура застывания дизельных топлив снижается на 25°, мазутов — на 15°, примерно вдвое сокращается время фильтрации масел и на 6% увеличивается выход в процессе депарафинизации, в 3–4 раза уменьшается отложение парафинов в нефтепромышленном оборудовании при добыче парафинистых нефтей.

Установлены составы и молекулярные массы сополимеров, обеспечивающие их наибольшую эффективность в каждой из указанных областей применения.

Разработаны способы промышленного получения присадок. Синтез осуществляется или в растворителе при давлении порядка 25 МПа, температуре 370–420 K, или без растворителя при давлении 120–140 МПа и температуре порядка 520 K.

Для быстрой оценки молекулярной массы (\bar{M}_n) сополимеров этилена с винилацетатом в процессе их получения по показателю текучести расплава (ПТР) предложено использовать уравнение:

$$\bar{M}_n = 23770 - 8970 \log \text{ПТР}.$$

Вычисленная среднеквадратичная ошибка σ составляет 970, а коэффициент корреляции $r = -0,98$.

Основные параметры процесса при получении сополимеров с заданными оптимальными характеристиками — молекулярной массой (\bar{M}_n) или показателем текучести расплава (ПТР) определяют по уравнениям:

$$\bar{M}_n = 90840 + 24,2P - 178,9T + 0,2PT \quad (\sigma = 830),$$

$$\log \text{ПТР} = 4,94 \cdot 10^{-3}P + 1,95 \cdot 10^{-2}T - 3,61 \cdot 10^{-5}PT - 7,38 \quad (\sigma = 0,06),$$

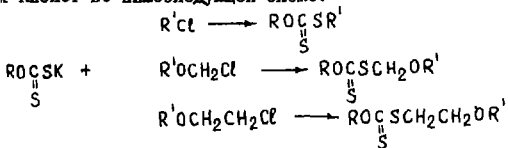
где P — давление, МПа; T — абсолютная температура, °K.

Были получены укрупненные партии сополимеров этилена с винилацетатом, которые успешно прошли широкие испытания в качестве присадок к нефтепродуктам.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРОВ КСАНТОГЕНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

А. М. Кулиев, Н. П. Мустафаев, Б. И. Мусаева, М. А. Кулиева, М. Р. Сафарова
(г. Баку)

Взаимодействием алкилксантогенатов калия с соответствующими хлорорганическими соединениями был синтезирован ряд эфиров ксантогеновых кислот по нижеследующей схеме:



где $R=C_2H_5$, $iso-C_3H_7$, C_4H_9 ; $R'=C_2H_5$, C_4H_9 , $CH_2=CH=CH_2$

с целью изучения зависимости их противозадирной и противозносной эффективности от характера S-заместителей.

Противозадирные и противозносные свойства эфиров определяли в растворе вазелинового масла на четырехшариковой машине трения при начальной температуре опыта 20°C и скорости вращения верхнего шарика 1420 об/мин. Концентрация эфиров составляла 20 ммоль на 100г масла. Результаты испытаний показали, что замена S-алкильной группы на аллилную приводит к значительному повышению противозадирной эффективности эфиров ксантогеновых кислот. Введение атома кислорода в ζ-алкильный радикал молекулы эфира в α-положение относительно ксантогеновой группы также приводит к значительному повышению противозадирной эффективности соединений. Замена S-алкоксиметильной группы на аллилалкоксиметильную практически мало сказывается на противозадирной эффективности эфиров ксантогеновых кислот. При сравнении же алкоксиметильных эфиров ксантогеновых кислот с алкоксиэтиловыми эфирами видно, что последние по противозадирной эффективности уступают алкоксиметильным эфирам.

Противозносные свойства (влияние на истирание шаров при малых нагрузках) эфиров ксантогеновых кислот по сравнению с их противозадирными свойствами в меньшей степени зависят от характера S-заместителей.

ВЛИЯНИЕ ХИМСОСТАВА ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ НА
ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

С. Б. Борщевский, Е. В. Шабанова, А. А. Фуфаев, В. М. Школьников (г. Москва)

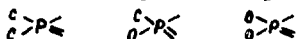
Одним из наиболее экономически выгодных путей увеличения долговечности узлов трения в различных механизмах является повышение качества смазочных материалов путем введения высокоэффективных противозносных присадок к маслам.

Смазочное действие масел с присадками определяется совокупностью физико-химических процессов, имеющих место как на поверхности металла, так и в объеме масла.

Исследованы поверхностные и объемные свойства смазочных масел, содержащих в качестве присадок некоторые амиды кислот фосфора различного строения, аминные соли и эфиры диалкилдитиофосфорной кислоты в чистом виде и в сочетании с антиокислителями.

Наиболее эффективны азотсодержащие производные, что, по-видимому, связано со склонностью аминогрупп к комплексообразованию с металлами.

Исследование адсорбционных свойств показало, что характер связи амидофосфатов определяется наличием группы $>P<S^2$, на величину же ее оказывает влияние радикал и строение групп



По уровню поверхностной активности амидоалкилпроизводные различных кислот фосфора располагаются в следующей последовательности: амидофосфонат > амидофосфинат > амидофосфат. Наиболее эффективны амидофосфаты, молекулы которых включают ароматический и алкильный радикалы.

На поверхностные и объемные свойства метилбензильского эфира диалкилдитиофосфорной кислоты существенное влияние оказывает антиокислитель.

На основе полученных результатов разработаны безвольные противозносные присадки АДТФ и ТЭФ-З, нашедшие применение в моторных и трансмиссионных маслах. Применение присадок АДТФ и ТЭФ-З повышает надежность и долговечность двигателей и увеличивает сроки на межремонтное обслуживание.

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА

2,2-ДИТИБОИС(4-ОКТИЛФЕНОЛ-ФЕНОЛАТ)МЕТАЛЛОВ В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

Г.А.Ковтун, Г.Б.Жуковская, А.С.Беренблм, О.В.Атаева, И.И.Мойсеев,
(г.Электрoгoрск, г.Москва)

В ходе поиска эффективных антиокислительных и противоизносных присадок к нефтепродуктам нами синтезированы и исследованы комплексы металлов М(П)=Co, Cu, Ni, Mn, Fe, Ba с 2,2-дитиобис(4-октилфенол-фенолатом) (L) состава $M_2 [L, 2]$. Эффективность антиокислительного действия присадок оценивали вольтметрически по периоду индукции (τ) на кинетической кривой поглощения кислорода маслом при 140-230°; эффективность противоизносного действия—по величине диаметров пятен износа шариков из стали ШХ 15(Д) при 20-120° (ГОСТ 9490-75).

Результаты исследований присадок в базовом масле на основе эфиров пентаэритрита

М(П)	Co	Cu	Ni	Mn	Fe	Ba	LN	отс.
τ , мин(180°)	136	105	82	25	18	15	10	5
Д, мм (20°)	0,52	0,39	0,43	0,65	0,75	0,80	0,83	0,85

По исследуемым функциональным свойствам присадки (М (П)=Co, Cu, Ni) превосходят известные алкилфенольные антиокислительные и фосфорсодержащие органические противоизносные присадки к маслам на основе эфиров полиолов.

Обнаружено, что комплексы кобальта и меди многократно обрывают цепи окисления масла при реакции с пероксильными радикалами (стехиометрический коэффициент ингибирования $f=12-33$) и параллельно каталитически разлагают разветвляющий агент—пероксидные соединения с низкой долей выхода свободных радикалов в объем $\delta=0,01-0,08(140^\circ)$.

Л и т е р а т у р а

1. Г.А.Ковтун, А.С.Беренблм, С.Н.Машошина, Л.Л.Маслов, Г.А.Трофимов. Приборное масло. Авт.свид. № 724564; Бюлл. изобр., 1980, № 20.
2. Г.А.Ковтун, А.С.Беренблм, И.И.Мойсеев. Металлсодержащие антиоксиданты к нефтепродуктам. М., ЦНИИЭнефтехим, 1978.

СМЕШАННЫЕ ЭФИРЫ КРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭФИРА ПЕНТАЭРИТРИТА

Г.А.Зейналова, Н.С.Кязимова, Я.Р.Насирова (г.Баку)

Важнейшей задачей современной нефтехимии является создание высококачественных стабильных смазочных масел, обладающих большим ресурсом работы при высоких температурах (выше 200°C). Основными перспективными направлениями создания высокотемпературных авиамасел является улучшение свойств смазочных масел за счет изменений в технологии изготовления традиционных основ, подбора новых комплексов присадок, а также поиска новых базовых компонентов синтетических масел.

Наиболее перспективными основами для применения в авиатехнике ближайшего будущего останутся эфиры полиолов. Несмотря на то, что предложено уже достаточно большое количество антиокислителей, проблема стабилизации синтетического масла на основе эфиров пентаэритрита и синтетических жирных кислот C₅-C₉ остается еще сложной задачей. Этой проблеме и посвящены проводимые в течение ряда лет в ИХП АН Азерб ССР исследования по стабилизации эфира пентаэритрита.

Настоящая работа содержит результаты исследований, выполненных в этом направлении с использованием кремнийорганических соединений. Поставленная цель достигалась направленным синтезом смешанных кремневых эфиров различных типов, исследованием их влияния на термоокислительную стабильность эфира пентаэритрита и подбором эффективных смазочных композиций на основе синтезированных соединений. Нами синтезирован и идентифицирован ряд мономерных и димерных кремневых эфиров. Получены данные об их стабильности, вязкостно-температурных и низкотемпературных свойствах.

Частично задачу повышения термоокислительной стабильности эфира пентаэритрита удастся решить путем составления смесевых компонентов на основе пентаэритритовых и оксисилкиленгликолевых эфиров кремневой кислоты.

Установлено, что наибольшую антиокислительную активность проявляют кремнийорганические производные ароматических аминов и фенолов.

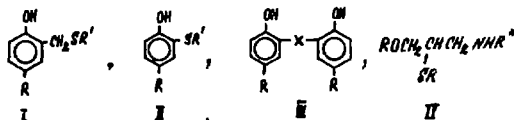
Разработан ряд эффективных смазочных композиций на основе синтезированных соединений, которые по антиокислительным свойствам при 200-225° превосходят композиции, содержащие известные антиокислители. Сформулированы рекомендации по практическому использованию эфиров в качестве компонентов базовых основ и присадок к ним.

МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ И АМИНОСУЛЬФИДОВ

В. Т. Денисов, В. М. Фарзалиев, Ф. А. Кулиев, М. М. Ахундова (г. Баку)

Известно, что алкилированные фенолы и ароматические амины являются ингибиторами окисления органических соединений. Сероорганические соединения, в частности сульфиды, находят применение на практике как синергисты к фенолам и аминам при составлении антиокислительных композиций.

С целью получения новых потенциальных антиоксидантов, содержащих в молекуле одновременно сульфидную группу в сочетании с фенольной или аминной, нами синтезированы соединения общей формулы



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, (\text{CH}_3)_3\text{C}$; $R' = \text{H}$, различные алкильные группы $R'' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $X = -\text{S}-, -\text{S}-\text{S}-, -\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-, -\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$.

Изучение антиокислительного действия соединений I-IV при окислении кумола показало, что все они являются высокоэффективными ингибиторами окисления. Их ингибирующий эффект обусловлен способностью быстро реагировать с кумильперокси радикалами (ROO^\cdot) и каталитически разлагать гидропероксид кумила (ROOH). Одна молекула соединений I-IV в зависимости от строения способна разрушить $10^3-2 \cdot 10^5$ молекул ROOH . Последнее свойство соединений I-IV в большей степени обуславливает их высокие ингибирующие свойства. Константы скорости взаимодействия I-IV с кумильперокси радикалами K_i колеблются в интервале $2 \cdot 10^3-5 \cdot 10^4$ л/моль сек (60°C), а стехиометрический коэффициент ингибирования, равный числу цепей окисления, обрывающихся на одной молекуле ингибитора, соответственно равен (I) 1,5-2; (II) 1; (III) 2-4; (IV) 1-2.

Исследование реакции соединений I-IV с гидропероксидом кумила и трет-бутила показало, что катализатором разложения последнего являются не исходные ингибиторы, а продукты их превращения.

Катализатором распада ROOH может быть 5-герт-бутил-2-оксibenзоxульфоксикота.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ НОВЫХ АНТИОКСИДАНТОВ
НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

И. А. Голубева, Е. В. Глебова, Л. П. Гутникова, Т. П. Вишнякова,
С. Н. Терехин, В. В. Харитонов, Г. А. Никифоров (г. Москва)

Известно, что широко применяемый в настоящее время антиоксидант *инокол* теряет эффективность при температурах выше 150°C. Поэтому в настоящее время проводятся работы в направлении поиска антиоксидантов, эффективных при более высоких температурах.

В докладе приведены методы синтеза новых антиоксидантов на основе пространственно-затрудненных фенолов – моно- и дивалентных (симметричных и асимметричных) карбамидных производных 2,6-трет-бутилфенола. Эти соединения получены взаимодействием соответствующих аминов с нитрометиновой или изоцианатами, фосгенированием аминов, по реакции карбамидхлоридов на основе пространственно-затрудненных фенолов с аминами, взаимодействием 2,6-ди-трет-бутилфенола с диметилмочевинной. Все эти соединения синтезированы впервые и идентифицированы с помощью элементного анализа, ИК-, УФ-, ПМР- и масс-спектроскопии. Исследованиями синтезированных соединений для стабилизации нефтяных топлив химическими методами показано, что они значительно превосходят по эффективности действия *инокол*.

Показана возможность количественного изучения механизма действия антиоксидантов в сложных смесях углеводородов с помощью совокупности кинетических параметров. По данным ЭПР-спектров установлен характер радикалов, образующихся при ингибированном окислении.

Разработан метод комплексной кинетической оценки эффективности действия ингибиторов в сложных углеводородных средах при температурах 160–180°C. Установлено, что высокоэффективной при повышенных температурах является синтезированная присадка "карбифен", что объясняется интенсивностью обрыва цепей окисления на ингибиторе, высокой долей обрыва цепей на одной молекуле ингибитора, слабым участием его радикалов в реакциях, препятствующих эффективному торможению, ингибирующей активности продуктов его превращения.

КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛА

А. А. Марков, В. Б. Лазарев (г. Москва)

Многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов и металлов, работающих совместно в машинах и механизмах, являются взаимозависимыми, к ним относятся: смазочные, коррозионные, моющие, термоокислительные и т.п., в основе которых лежат процессы межфазного взаимодействия. В свою очередь степень взаимодействия зависит от электронного спектра энергетических зон в кристалле металла и в конденсированном нефтепродукте. Образование донорно-акцепторной связи между контактирующими веществами на границе раздела сопровождается адсорбцией или хемосорбцией адсорбата. При этом адсорбат может выступить в качестве донора или акцептора электронов. Определить указанные признаки и силу взаимодействия наиболее удобно измерением работы выхода электрона (РВЭ) способом контактной разности потенциалов (переменного конденсатора), например, для системы "смазочный материал-металл-окружающая среда"

$$РВЭ_M - РВЭ_{M+C} = \pm \Delta РВЭ \text{ (эВ)}, \text{ где}$$

$РВЭ_M$ - работа выхода металла до контакта со смазочным материалом,

$РВЭ_{M+C}$ - работа выхода металла после контакта со смазкой;

$\pm \Delta РВЭ$ - величина изменения работы выхода электрона. Измерения осуществляются в атмосфере инертного газа или в воздушной атмосфере.

Величина $\Delta РВЭ$ характеризует различие энергетических уровней, соответствующих силовым полям металла и смазочного материала. При этом знаки (плюс, минус) указывают, является ли смазочный материал акцептором (минус) или донором (плюс) электронов. Для увеличения величины энергии связи смазки с металлом следует стремиться подбирать такие основы, присадки к ним и композиции смазочных материалов в целом, которые в большей мере изменяют РВЭ металла. Далее необходимо учитывать то, что доноры меньше воздействуют на когезионную прочность металла, чем акцепторы. Поэтому смазка-акцептор электронов металла будет хороша в качестве противозадирного, приработочного средства, а смазка-донор как материал, повышающий противозадирные свойства и фреттингостойкость поверхности металла.

Применяя указанные метод можно с высокой вероятностью подбирать из имеющихся системы "нефтепродукты-металл" с заданными смазочными, антикоррозионными и другими эксплуатационными свойствами.

К настоящему времени для отдельных видов техники накоплены данные по оптимальным величинам указанных выше параметров РВЭ.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

В.Х.Хамаев, А.З.Бякулов (г.Уфа), Н.С.Наметкин (г.Москва)

При модификации поливинилхлорида и других полимерных материалов в качестве пластификаторов используют преимущественно сложные эфиры поликарбоновых кислот и высокомолекулярных спиртов. Однако из-за дефицита высокомолекулярных спиртов нефтехимическая промышленность далеко не полностью удовлетворяет народное хозяйство в пластификаторах. Сложные эфиры низкомолекулярных спиртов имеют высокую летучесть, и их применение из года в год сокращается.

Разработан метод получения новых низколетучих пластификаторов на основе поликарбоновых кислот и низкомолекулярных спиртов, включающий две стадии: оксикалцирование низкомолекулярных спиртов и этерификация поликарбоновых кислот низкомолекулярными спиртами. Оксикалцирование спиртов C_4-C_6 осуществляют при $110-145^{\circ}C$ в присутствии 0,75-3% едкого натра при мольном соотношении спирта и оксида алюминия 1:2-4. Этерификация поликарбоновых кислот оксикалцированными спиртами проводится при $140-180^{\circ}C$ в присутствии кислотных катализаторов при избытке спиртового компонента 25-50% мольн.

Изучены кинетика процесса и физико-химические свойства полученных продуктов.

По сравнению с фталатами спиртов C_4-C_6 новые пластификаторы имеют меньшую летучесть (0,09-0,1% против 0,65-0,73%), более низкую температуру застывания (минус $58-65^{\circ}C$ против минус $40^{\circ}C$), более высокую температуру вспышки ($200-214^{\circ}C$ против $170-190^{\circ}C$). Их объемное электрическое сопротивление при $20^{\circ}C$ составляет $1,2 \cdot 10^{11} - 1,8 \cdot 10^{11}$ ом·см.

Разработана технология получения фталатов оксикалцированного бутанола, фракции спиртов C_5-C_6 и изобутанола. Технологическая схема включает следующие узлы: оксикалцирование спиртов, этерификации фталевого ангидрида, отгонки непрореагировавших оксикалцированных спиртов, щелочной очистки и обработки готовых продуктов адсорбентами.

Испытания новых пластификаторов при получении поливинилхлоридных пластикатов для изоляционных оболочек проводов и кабелей, безвосточных пластикатов, а также при получении резинотехнических изделий показали перспективность их практического использования.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

Я. М. Паушкин, Е. Г. Горлов, В. М. Антонова (г. Москва)

В странах с большой протяженностью территории, где доставка различных топлив в районы потребления требует развития сложной системы снабжения и больших транспортных расходов, целесообразно иметь двигатели, работающие на 1-2 видах топлив, или небольшие компактные приставки к обычным двигателям, где возможна каталитическая газификация топлив в присутствии воздуха в высокооктановые горючие газы с октановым числом 90-110 пунктами по исследовательскому методу.

Применение газификации жидких топлив повышает маневренность автомобильного транспорта, так как создает возможность варьировать октановое число газов газификации в широких пределах 70-100 пунктов при использовании различных сортов топлив.

Газификация жидких топлив позволяет также решить экологические вопросы, так как сокращается выброс токсичных веществ в атмосферу в 20-30 раз (газообразное топливо сгорает с образованием меньших количеств CO , NO и несгоревших углеводородов).

Авторами проводились исследования по газификации различных углеводородов и нефтепродуктов в присутствии воздуха на различных насадках и катализаторах, содержащих Co , Ni , Mn , Fe , Cr , в условиях автотермичности процесса. Изучено влияние технологических параметров на процесс и установлено, что при коэффициенте избытка воздуха $\lambda=0,1$, достигаются наименьшие потери в теплоте сгорания топлива (<10%), которые можно легко компенсировать повышением степени сжатия двигателя.

Лучшим катализатором оказалась γ -окись алюминия при температуре 800° и объемной скорости подачи сырья 20 ч^{-1} , при этом конверсия сырья достигает ~90-80%. Полученный газ имеет следующий состав, %об.: H_2 6-9; CH_4 6-8; C_2H_2 10-13; C_2H_4 3,5-4,5; C_3H_8 2,9-4,0; CO 12-19; CO_2 0,4-0,9; N_2 68-70; O_2 0,2-0,8; - октановое число 90-96 пунктов, теплоту сгорания 10000 ккал/м^3 . Коэффициент полезного действия процесса газификации достигает 80-90%. Конденсат содержит 10-15% мас. воды, остальное приходится на непревращенное сырье. Коксовое отложение на γ -окиси алюминия достигает ~1% мас., а затем стабилизируется. Более тяжелые топлива, как дизельные и фракции гидрогенизации угля (фр. 140-300 $^\circ$), дают больше коксовых отложений и более пригодны для газификации на стационарных газогенераторах при температуре 700° .

ДОРОЖНЫЙ БИТУМ ИЗ КИСЛОГО ГУДРОНА

А.Ф.Фролов, А.Н.Аминов, С.Д.Тимрот (г.Ярославль)

Кислый гудрон (КГ) — крупнотоннажный отход производства при очистке нефтяных масел концентрированной серной кислотой, содержащий до 80% нефтяных масел и смол, в настоящее время не используется, а собирается в чудах-накопители, занимающие большие площади, загрязняет почву, водный и воздушный бассейны. По разработанной нами простой технологии [1] из прудового КГ можно получать битум БКГ, который по основным показателям отвечает требованиям ГОСТ 22245-76. В г.Ярославле построена и пущена в работу опытно-промышленная установка получения БКГ мощностью 10 тыс. т в год. Опытные партии асфальтобетона с применением БКГ и дорожные покрытия на их основе прошли успешные испытания на автодорогах Ивановской и Ярославской областей.

Изучен групповой состав прудового КГ и битума на его основе. Показано, что КГ отличается в основном от обычных нефтяных гудронов высоким содержанием бензольных смол. Групповой состав БКГ по сравнению с соответствующим битумом БНД отличается большим содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и связанной серы, меньшим содержанием бензольных смол и асфальтенов. Эти данные определяют некоторые важные показатели БКГ: хорошую теплоотдачу, низкую температуру хрупкости, хорошую адгезию и малую растяжимость. Битум БКГ обладает широким интервалом пластичности и низкой температурой чувствительности к пенетрации, что дает ему преимущество перед БНД по применению его в районах с низкотемпературным климатом и удлинению сезона строительства автодорог.

По кривым течения битума в разных условиях скоростей сдвига и температур вычислена энергия активации БКГ, она составляет $E = 114,8 \cdot 10^3$ дж/моль. По реологическим показателям битум БКГ может быть отнесен к упорядоченной структуре гель и к первому типу по классификации А.С.Колбановской.

Изучение структурно-групповой характеристики БКГ методом ИК-спектроскопии показало, что она близка к таковой для битумов БНД и качественно отличается в частотах поглощения 1065 и 1210 см^{-1} , что можно объяснить наличием в БКГ неохарактеризованных сернистых соединений типа $\text{RR}'\text{C}=\text{S}$ и $\text{R}-\text{SO}-\text{R}'$.

Л и т е р а т у р а

1. А.Ф.Фролов, А.Н.Аминов, А.Н.Веселов и др. ХТМ, 1980, №9, с.8.

ОПЫТ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛОГО ГУДРОНА—ОТХОДА ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

И. Б. Бровдин, Л. Г. Слепченко, Т. И. Катренко, В. Л. Иванковский,
В. П. Городнов, П. В. Копырин (г. Омск)

В настоящей работе сообщается опыт переработки кислого гудрона с установки производства сульфонатной присадки. Кислый гудрон получается при сульфировании минерального масла газообразным серным ангидридом.

Гудрон представляет собой сложную систему, состоящую из высокомолекулярных сульфокислот, углеводородов, серной кислоты и воды. При хранении, особенно при повышенной температуре, такие гудроны меняют свои свойства, вплоть до потери подвижности. Кроме того, они крайне коррозионны, и поэтому переработка их в естественном виде затруднена.

Почти все заводы Совза, имеющие дело с кислыми гудронами, вывозят их в отвал, тем самым нанося ущерб окружающей природе.

При поиске путей утилизации кислого гудрона в нашем объединении мы исходили из следующих предположений:

- а) гудрон должен перерабатываться немедленно после отделения от масла;
 - б) в результате переработки должен образоваться один нейтральный и желательно маловязкий продукт;
 - в) продукт переработки должен иметь крупнотонажных потребителей.
- Целесообразность поиска таких путей преопределена наличием в кислых гудронах значительного количества сульфокислот, являющихся ценными ПАВ.

Исследования, проведенные в объединении и во ВНИИПН показали, что при зашлакавании гудронов водным раствором щелочи (каустика или аммиака) может быть получен маловязкий подвижный продукт, содержащий в себе высокоактивные ПАВ—сульфонаты. Однако подобная эмульсия не обладает достаточной агрегативной устойчивостью и расслаивается при хранении, что затрудняет ее переработку.

В результате длительных исследований был подобран ряд добавок, стабилизирующих получаемые эмульсии.

Разработанный способ нейтрализации гудрона внедрен на промышленной установке. Технология достаточно проста, максимальная температура процесса 90°C, давление атмосферное, нейтрализацию проводят водным раствором либо аммиака, либо каустика. Разработаны и утверждены технические условия на товарный продукт. Испытания промышленных партий нейтрализованного гудрона показали его высокую эффективность применения в больших объемах в качестве ПАВ.

О р г а н ы с е к ц и и

Руководители: доктор технических наук

В и н о г р а д о в В.Н.,

академик АН АзССР Али-заде А.А.,

доктор химических наук Белов П.С.,

кандидат технических наук

Б а й д и к о в Ю.Н.

Ученые секретари: доктор химических наук

Г о р о д н о в В.Д.,

кандидат геолого-минералогических наук

А л и е в А.А.

ЛИОФИЛЬНОСТЬ И САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПРИ МАЛЫХ МЕЖФАЗНЫХ НАТЯЖЕНИЯХ

В. Д. Шуклин, А. В. Перцов, Л. А. Кочанова (г. Москва)

Рассматриваются коллоидно-химическая природа, условия образования и стабильности лиофильных и близких к лиофильным коллоидных систем, в том числе систем, применяемых для увеличения степени извлечения нефти из пласта - растворов ПАВ, мицеллярных растворов и микромульсий, а также анализируются условия самопроизвольного диспергирования фаз. Образование термодинамически равновесных лиофильных коллоидных систем путем самопроизвольного диспергирования фаз возможно, когда удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной поверхности σ ниже критического значения σ_m , определяемого условием Ребиндера-Шуклина:

$$\sigma \leq \sigma_m = \gamma \frac{kT}{R^2},$$

где R - радиус сферических частиц, а безразмерный параметр γ , равный нескольким единицам, определяется концентрацией частиц дисперсной фазы в образующейся дисперсной системе.

Равновесное распределение частиц (мицелл) по размерам может быть описано соотношением

$$N(m) = N_0 \exp \left[- \frac{4\pi R^2 \sigma - m \Delta \mu / N_A}{kT} \right],$$

в котором $N(m)$ - число частиц, содержащих m молекул; $N_0 = \sum_{m=1}^{\infty} N(m) + N_1$ - общее число "кинетически независимых" частиц; N_1 - число молекул растворителя (все величины отнесены к единице объема системы); N_A - число Авогадро; а величина $\Delta \mu$ описывает степень отклонения системы от состояния термодинамического равновесия с соответствующей макроскопической фазой. Условию $\Delta \mu = 0$ отвечает образование насыщенной коллоидной системы; для близкой к монодисперсной системе коллоидная растворимость n_{col} (мол/м³) равна.

$$n_{col} = \frac{\Delta \mu_e \bar{m} N_0}{N_A} \exp \left[- \frac{4\pi R^2 \sigma (\bar{m})}{kT} \right],$$

где $\Delta \mu_e$ - эффективная ширина функции распределения частиц по размерам (число состояний с различными степенями ассоциации m вблизи

максимума функции распределения); \bar{m} - средняя степень ассоциации.

Рассмотрение температурных зависимостей молекулярной и коллоидной растворимостей, а также критической концентрации мицеллообразования в растворах мицеллообразующих ПАВ позволяет проводить теоретический анализ диаграмм состояния систем различной природы. Такое рассмотрение показывает, что ширина области существования двухкомпонентных лиофильных коллоидных систем определяется характером зависимости поверхностной энергии малых частиц от их размера. Асимметрия дифильных молекул ПАВ обуславливает резкое возрастание величины σ при переходе от мицеллы термодинамически наиболее выгодного строения к малым преассоциатам; соответственно эти вещества способны к образованию широкой области существования лиофильных коллоидных систем. Температура возникновения равновесной коллоидной системы определяется температурной зависимостью поверхностной энергии или термодинамическими параметрами структурных превращений в твердой фазе ПАВ.

Эти представления подтверждаются результатами экспериментального изучения диаграмм состояния систем жидкий углеводород - полярная органическая жидкость, в которых возникновение термодинамически равновесных коллоидных эмульсий обнаруживается при снижении межфазного натяжения до сотых долей мН/м и происходит в узком диапазоне температур непосредственно ниже критической температуры абсолютного смешения двух фаз. В трехкомпонентных смесях вода - углеводород - спирт приближение к критическому состоянию может осуществляться как увеличением температуры, так и добавлением гомогенизирующего компонента - спирта; здесь также существует узкая область возникновения термодинамически стабильных эмульсий. Резкое расширение области существования критических эмульсий наблюдается при введении в систему четвертого компонента - малых добавок мицеллообразующих ПАВ. В этих системах, приближающихся по составу к мицеллярным растворам и микроэмульсиям, применяемым для увеличения нефтеотдачи пластов, дисперсность эмульсии может определяться условием мономолекулярного покрытия капелек наиболее активным компонентом.

К лиофильным коллоидным системам близки по ряду свойств те пересыщенные коллоидные системы ($\Delta \mu > 0$), в которых соблюдается условие устойчивости коллоидных частиц к агрегированию; при средней энергии взаимодействия пары частиц в агрегате U_n и их координационном числе Z предельная концентрация неагрегированных частиц N_c равна

$$N_c = \frac{0,74}{3 \pi R^3} \exp \left[- \frac{Z U_n}{2 k T} \right].$$

Подобное рассмотрение может быть приложено к анализу диаграмм состояния сложных многокомпонентных систем, в которых происходит возникновение метаморфных фаз, в том числе концентрированных систем, образованных растворами солей, спиртами, углеводородами и мицеллообразующими ПАВ.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ И ПОИСКИ ГЛУБОКОЗАЛЕГАЮЩИХ НЕФТЕГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

А.А. Али-заде, А.А. Алиев (г. Баку)

Большинство нефтегазовых месторождений Азербайджана и юго-западной Туркмении связаны с грязевулканическими проявлениями.

Газовая фаза извержения грязевых вулканов представлена преимущественно метановыми газами, в небольших количествах содержатся тяжелые углеводороды, двуокись углерода, азота и другие инертные компоненты (гелий, аргон) и генетически связана с газами нефтегазовых залежей.

Газы эти, по данным изотопных исследований, формируются в осадочной толще земной коры и их состав изменяется в зависимости от термодинамических условий недр и тектонических особенностей региона. По содержанию в газах тяжелых углеводородов определяется их принадлежность к газам чисто газовых или нефтяных месторождений.

По термодинамическим исследованиям установлена закономерность размещения газовых, газооконденсатных и нефтяных месторождений, что имеет важное значение в поисково-разведочном деле.

Установленная генетическая неоднотипность грязевулканических вод обусловлена наличием различных источников их питания в разрезе мезокайнозоя. Воды грязевых вулканов идентичны (по солевого и компонентному составу) водам нефтегазовых месторождений.

Изучены особенности изменения микроэлементного и органического составов грязевулканической фракции.

Научный и практический интерес представляет выявление геохимической природы битуминозных компонентов органического вещества нефтеносных терригенных, особенно карбонатных пород - выбросов грязевых вулканов.

Сингенетичные битумоиды характеризуют преимущественно глубоко залегающие палеоген-миоценовые и верхнемеловые отложения, прорезаемые жерлом вулкана.

Рассмотренные геохимические особенности продуктов деятельности грязевых вулканов служат одним из геохимических критериев нефтегазонасыщенности недр и в совокупности с геологическими данными могут быть использованы при поисках глубоко залегающих нефтегазовых залежей в депрессионных зонах - на обширной территории Кавказо-Каспийской впадины.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Г.И.Григорашенко, В.Д.Москвин (г.Москва), В.И.Гусев (г.Казань)

Современный уровень развития нефтяной промышленности включает в качестве неперенной составной части применение во всех технологических процессах добычи нефти химических продуктов, способствующих повышению эффективности нефтяного производства. Как известно, химические продукты применяются на всех этапах добычи нефти, начиная с бурения и строительства скважин и кончая подготовкой нефти для поставки ее нефтеперерабатывающим заводам. В настоящее время в нефтяной промышленности СССР используется около 300 наименований химических продуктов, внедрение которых достигло нескольких сотен тысяч тонн.

Применение химических продуктов для повышения нефтеотдачи пластов является одним из основных направлений работ, нацеленных на бережное использование природных богатств земли. К новым методам повышения нефтеотдачи пластов с использованием химических продуктов относятся: заводнение нефтяных пластов растворами поверхностно-активных веществ, полимеров, щелочей, применение мицеллярных растворов, закачка серной кислоты и др. Опытные-промышленные испытания этих методов подтверждают их эффективность. Однако многие из применяемых химических продуктов не отвечают требованиям нефтяной промышленности и обладают невысокой эффективностью при использовании их по прямому назначению. Так, многие поверхностно-активные вещества обладают низкой активностью, недостаточной для обеспечения самозмульгирования нефти и отмыва ее от породы, а также высокой адсорбцией на породе пласта.

Недостаточное внимание еще уделяется вопросам разработки физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов и методов химизации технологических процессов добычи нефти с точки зрения определения оптимальных условий применения химических продуктов (температура, минерализация раствора и т.д.). Решение этих вопросов позволит значительно повысить эффективность процессов добычи нефти.

В большинстве нефтедобывающих районов СССР процессы добычи нефти осложнены отложениями солей и парафина в скважинах и наземном оборудовании, а также коррозией нефтепромышленного оборудования. Для борьбы с указанными осложнениями успешно применяются химические продукты-ингибиторы, однако многие не отвечают предъявляемым к ним техническим требованиям.

Все эти задачи должны быть решены учеными-химиками.

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ

М.Т.Абасов, Д.Ш.Везиров, Р.А.Мусаев, Н.Д.Тайров (г. Баку)

Внедрение в практику нефтедобычи метода заводнения часто позволяет значительно увеличить уровень добычи нефти. Однако нефтеотдача и при этом методе, как правило, не превышает 50%. С целью повышения эффективности заводнения предлагаются различные добавки к закачиваемой в пласт воде. Проведенными исследованиями выявлены химические реагенты, незначительная добавка которых к воде повышает коэффициент нефтеотдачи.

Сапонин – вещество растительного происхождения – понижает поверхностное натяжение на границе фаз, улучшает смачивание твердой поверхности водой и увеличивает коэффициент вытеснения на 5–6%. В этом же качестве может быть использован сульфат анилина. Обладая теми же положительными свойствами, этот реагент наряду с повышением коэффициента нефтеотдачи снижает расход рабочего агента в 2–2,5 раза. При использовании сульфата анилина в качестве растворителя может быть использована также морская вода. При заводнении нефтяных пластов концентрированными растворами щелочей в нефтепромысловом оборудовании и в самом пласте осаждаются продукты реакции щелочи с содержащимися в воде ионами кальция и магния. Это усложняет процесс, снижает концентрацию щелочи в растворе и вызывает дополнительные работы по удалению осадков. Для этой цели предложен новый состав на щелочной основе, при котором повышается эффективность процесса за счет резкого снижения выпадения в осадок солей кальция и магния.

Исследования позволили выявить и предложить ряд отходов нефтехимических производств как для повышения нефтеотдачи пластов, так и для обработки призабойной зоны скважин.

В настоящее время стоки этих производств, в основном, не находят квалифицированного применения и являются отходами, утилизация и очистка которых представляет собой сложную задачу и требует для своего осуществления больших капитальных затрат. Промышленные испытания последних, наряду с сокращением притока воды к забоям скважин, привели к росту дебита по нефти.

Использование новых полимеров с целью селективной водонепроницаемости в добывающих скважинах также показало высокую эффективность.

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИАМИНОАКРИЛАТАМИ

Л.Ф. Антонова, Б.А. Андресон, Р.К. Андресон, А.А. Андрусенко,
Г.В. Лежанин, Л.И. Сухова, С.Р. Рафиков, Г.А. Толстыков (г. Уфа)

Эффективность полимерных добавок к буровым растворам зависит от молекулярной массы (ММ) полимера и существенно возрастает с увеличением последней. Однако синтез высокомолекулярных полимеров с активными полярными группировками представляет достаточно сложную задачу. Полиаминоакрилаты (ПАМ) методом радикальной полимеризации могут быть получены с ММ, не превышающей 1 млн, вследствие ограничения цепей на мономере. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования флокулирующих, противомосных, бактерицидных и других свойств ПАМ с ММ 5 млн., полученных путем химической модификации полиметилметакрилата (ПММА).

В качестве ПММА используется крошка оргстекла - крупнотоннажный отход синтеза и переработки оргстекла.

По флокулирующим свойствам ПАМ превосходит широкоиспользуемый полиакриламид (ПАА). Так, если при добавках ПАА 0,01 и 0,05% в течение 5 минут осветляется 42,5 и 30,0% бентонитовой суспензии, то при тех же количествах ПАМ осветляется 80,0 и 70,0%. Основная же часть бентонита оседает за первые 1-2 минуты. Добавки 0,25-0,5% ПАМ улучшают смазочные и противомосные свойства бурового раствора, что обеспечивает повышение долговечности работы породоразрушающего инструмента и бурового оборудования. При концентрации ПАМ 0,5-1,0% буровому раствору придается высокая ингибирующая и бактерицидная свойства, что способствует сохранению устойчивости ствола скважин, повышению стабильности бурового раствора и снижению расхода других химических реагентов. Промышленные испытания ПАМ для регулирования физико-химических свойств буровых растворов при бурении скважин показали, что их использование позволяет значительно увеличить скорость бурения (примерно на 60%) и увеличить проходку на долоте (примерно на 20%).

Как известно, скоростная и безаварийная проходка скважин зависит от качества применяемого бурового раствора. Однако производство таких реагентов отстает от темпов нефтедобывающей промышленности. Поэтому поиск новых эффективных и недорогих препаратов, обладающих многофункциональными свойствами, представляет актуальную задачу нефтедобывающей промышленности.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПАВ И ПО ДЛЯ
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПРОМЫВНЫХ
ЖИДКОСТЕЙ И ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.С.Ахмедов (г. Ташкент)

В настоящее время одной из важных задач, поставленных нефтегазодобывающей промышленностью перед наукой, является синтез новых эффективных и экономически выгодных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полиэлектролитов, к которым предъявляются такие требования, как устойчивость к солевой агрессии и высоким температурам, возможность получения их в порошкообразном виде, доступность и дешевизна исходного сырья. На основе обширного экспериментального материала раскрыты научные основы целенаправленного синтеза новых поверхностно-активных веществ и водорастворимых полиэлектролитов, отличающихся молекулярной массой, характером и содержанием функциональных групп. Установлена взаимосвязь между химической природой гидродфильных функциональных групп, их количественным соотношением в макромолекулярной цепи и адсорбционной активностью на поверхности глины различного минералогического состава. Осуществлена паспортизация глины ряда новых месторождений Средней Азии, перспективных для использования при бурении скважин на нефть, газ и твердые полезные ископаемые. Особое внимание уделено синтезу новых высоко- и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, сырьем для которых служат отходы нефтегазоперерабатывающей, химической и гидролизной промышленности (природный газ, газоконденсаты, жирные кислоты, кубовые остатки производства нитрила акриловой кислоты, отходы волокна "нитрон", гидролизный лигнин и др.). На примере уже внедренных нами в промышленном масштабе полиэлектролитов (препараты серии "К", КО-I, ВРП-I) и поверхностно-активных веществ приведено технико-экономическое обоснование перспективности использования производственных отходов как источников сырья для синтеза водорастворимых полиэлектролитов.

Разработаны технологии получения новых серий катионных, анионных и неионогенных ПАВ на основе алкил-арильных, алкил-ароматических углеводородов, акриловых и метакриловых кислот и других мономеров. Показана высокая эффективность этих препаратов в применении в буровой технике и нефтедобыче. Разработана и внедрена на объектах д/о "Узбекнефтегазгеология" Миннео УэССР рецептура приготовления высококачественных тампонажных растворов с добавками низкомолекулярных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полиэлектролитов (К-4, ВРП-I), обладающих низкой фильтрацией.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ОБЛЕГЧЕННОГО ЦЕМЕНТНО-ЦЕОЛИТОВОГО ТАМПОНАЖНОГО МАТЕРИАЛА

Г.Р.Вагнер, Ф.Д.Овчаренко, Ю.И.Тарасевич (г. Киев)

В настоящей работе сообщены результаты комплексных физико-химических, реологических и технологических исследований клиноптилолит-содержащей горной породы (природного цеолита месторождений Сокирница УССР и Тедзми ГССР) как компонента цеолитового цемента и свойств облегченных тампонажных растворов, полученных на основе этого цемента. Актуальность проведения исследований по разработке эффективных пуццолановых материалов обусловлена несколькими причинами: необходимостью улучшения качества облегченных тампонажных растворов в связи с расширением объемов бурения нефтяных скважин (например, в Западной Сибири), снижения энергоемкости производства вяжущих путем замены части клинкера безобжиговой активной минеральной добавкой и поиска перспектив рационального использования запасов клиноптилолитовых цеолитов, найденных в последние годы во многих регионах страны.

Исследование природы поверхности, электрокинетических и структурно-механических свойств природного цеолита, продуктов его взаимодействия с ПАВ, известью, фильтратом портландцементной дисперсии позволили выявить и объяснить более высокую гидравлическую активность клиноптилолитовой минеральной добавки по сравнению с широко применяемыми глинами, перлитом, карбонатами, золами и др. В тампонажных растворах цеолит является химически- и структурно-активным компонентом системы, ускоряющим процесс гидратации цемента, создающим благоприятные стericкие условия для массопереноса в объеме дисперсии, понижающим контракцию камня в период схватывания и раннего твердения. "Разбавление" портландцементного клинкера 8-15% клиноптилолита не только не уменьшает интенсивность выкристаллизовывания новообразований, но даже усиливает ее, о чем свидетельствует повышение тепловыделения после окончания индукционного периода структурообразования. Добавка 20-25% цеолита незначительно уменьшает тепловыделение, но степень гидратации вяжущего остается на уровне такового для чисто цементных дисперсий.

При одинаковой с гельцементом плотности тампонажного раствора ($1,5 \text{ г/см}^3$) цементно-цеолитовое вяжущее обеспечивает ускорение схватывания, снижение проницаемости и повышение физико-механических свойств затвердевшего материала. Установлено [1], что при помощи цеолитового цемента (8-30% клиноптилолита) целесообразно проводить частичное модифицирование активных центров его поверхности микродобавками (0,001%) кремнийорганических жидкостей, двучетвертичных аммониевых солей, конденсированных ароматических углеводородов и некоторых других ПАВ. Ультрамикрорегетерогенность поверхности модифици-

рованного цеолита несколько изменяет энергию межчастичных взаимодействий в пространственной структуре тампонажной дисперсии [2], пластифицируя ее в связи с уменьшением на ранних стадиях гидратации доли фазовых и кристаллизационных контактов. Это обуславливает после отвердевания состава лучшее заполнение гидратами порового пространства, образование ориентированных текстур в некоторых участках цементного камня. Долговечность и коррозионная стойкость такого камня увеличивается. После двух лет твердения при температуре 75°C модифицированный цементно-цеолитовый образец имел прочность 41 кг/см², глиноцементный того же удельного веса - 19 кг/см².

Затворение цеолитового цемента на 2% водной эмульсии гидрофобизирующей жидкости позволяет снизить плотность тампонажного раствора до 1,3 г/см³ [3] вследствие микроаэрирования пузырьками водорода. В этом случае на частицах вяжущего образуется полимолекулярное покрытие, блокирующее процесс гидратации и сильно замедляющее схватывание раствора. Однако гидрофобизированная очень устойчивая к расслоению и в то же время весьма податливая объемная структура тампонажной дисперсии оказывается значительно менее водонепроницаемой, чем схватившийся цементный раствор.

В настоящее время ИХХВ АН УССР совместно с Главтименнефтегазом закончены лабораторные испытания и осуществляется подготовка к ограниченному опытно-промышленному использованию цементно-цеолитовых составов для цементирования нефтяных скважин и в ремонтно-изоляционных работах по устранению водопритоков. Проведение широких ОПИ и внедрения пока сдерживается отсутствием налаженного серийного выпуска молотого цеолитового порошка и цементов на его основе. Вместе с тем известно, что в зарубежной практике основным потребителем цеолитовых минералов является именно промышленность строительных материалов, проявляющая как пуццолановый цемент, так и добавки к бетонам, тампонажным цементам, строительным растворам.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Р.Вагнер, В.П.Детков, Н.Н.Круглицкий и др. Тампонажный раствор. Авт. свид. № 628289. Бюлл. изобр., 1978, № 38.
2. Г.Р.Вагнер, Н.Н.Круглицкий, Ф.Д.Овчаренко, Ю.И.Тарасевич. Докл. АН УССР, сер.Б, 1977, № 7, с.621.
3. Г.Р.Вагнер. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий. Киев: Наук. думка, 1980.

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В НЕФТЕВЫТЭСНЕНИИ

С.М.Алиев, В.С.Алиев, Ф.Д.Рзаева, Т.А.Гаджиев, Ш.И.Гасанова
(г. Баку)

Одним из перспективных путей увеличения нефтеотдачи пласта является применение для этой цели водорастворимых ПАВ [1-5].

В настоящем сообщении изложены результаты исследований по синтезу и применению в процессах нефтевытеснения водорастворимых солей соолигомеров стирола и α -метилстирола акриловой, метакриловой и малеиновой кислотой. Исследовано соотношение мономеров, температуры, количества свободнорадикального инициатора на выход соолигомеров и на их нефтевытесняющую способность.

В лабораторных условиях изучено влияние концентрации олигомерного ПАВ в воде на степень вытеснения нефти из породы. Показано, что по мере повышения концентрации ПАВ в воде от 0,05 до 0,6% нефтеотдача пласта растет соответственно с 70-80 до 90-92% (нефтеотдача пласта в случае применения воды в тех же условиях составляет 64-66%).

Показано, что расход реагента, считая на вытесненную нефть, составляет 0,8-1,1 кг при концентрации реагента в воде 0,05% и 5-7 кг при концентрации реагента в воде 0,6 мас.%.

Исследована и разработана непрерывная технология процесса получения водорастворимых полимерных ПАВ.

Л и т е р а т у р а

1. Основные достижения при применении полимеров в нефтедобыче (Обзор зарубежной литературы). Серия нефтепромышленное дело. Москва, ВНИИО ЭНГ, 1976.
2. Проблемы увеличения нефтеотдачи. Труды БашНИИНефть, выпуск 41. Уфа, 1975.
3. Вопросы разработки нефтяных и газовых месторождений Азербайджана. Труды АзНИИНефть, выпуск 29, Баку, 1974.
4. З.А.Махмудбеков, А.И.Вольнев. Интенсификация добычи нефти. М., Недра, 1975.
5. Применение ПАВ в нефтяной промышленности. ВНИИО ЭНГ под редакцией акад. П.А.Рабиндера и др. М., 1966.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ, РАЗЛИЧНЫХ ПАВ, А ТАКЖЕ ВОДЫ, УМЯГЧЕННОЙ РЕАГЕНТОМ "А-4", ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТА

Г.Б.Абдуллаев, В.С.Алиев, Н.Б.Альтман, А.Д.Гутерман,
А.Б.Сулейманов (г. Баку)

В настоящей работе сообщаются результаты разработки композиций водо- и нефтерастворяемых ПАВ, микрэмульсий, в том числе эмульсионных и мицеллярных растворов, с целью использования их для нефтеотдачи пласта [1].

Исследовалась возможность применения в качестве ПАВ для увеличения нефтеотдачи пласта различных композиций из ранее разработанных реагентов, а также разнохарактерной воды, полученной в результате обработки морской и пластовых вод реагентом "А-4".

Были разработаны и приготовлены опытные образцы эмульсионных и мицеллярных растворов, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащих в своем составе новые синергетические смеси на основе реагента "А-4" различных модификаций, жидких и нецелевых продуктов каталитического крекинга и пиролиза нефтяного сырья, продуктов полимеризации реакционноспособных углеводородов, полученных при пиролизе нефтяного сырья, солей органических кислот, алкиламиносоединений и других.

Проведенными лабораторными испытаниями установлено, что наиболее эффективными для увеличения нефтеотдачи являются вода, обработанная реагентом "А-4", и мицеллярные растворы, приготовленные на его основе.

Реагент "А-4" успешно внедряется в нефтедобывающую промышленность республики. В ИДУ им. Н.И.Серебрянского и ИДУ им. Н.Нариманова работают крупнотоннажные установки по очистке пластовой воды реагентом "А-4" производительностью 10 тыс. м³ воды в сутки с последующей закачкой обработанной воды в нефтяные пласты.

В ИДУ им. Н.Нариманова выделен опытный участок для осуществления натурных испытаний по нефтевытеснению.

Таким образом, показана высокая нефтевытесняющая способность различных реагентов.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Б.Абдуллаев, В.С.Алиев, Н.Б.Альтман, А.Д.Гутерман, А.Б.Сулейманов. Исследование, разработка и внедрение в промышленность процессов подготовки нефтей к переработке, очистки сточных вод от органики и умягчения жестких вод с применением реагента "А-4". Азербайджанский химический журнал, 1979, № 4, с. 18-23.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ВОДО- И НЕВЕТРАСТВОРИМЫХ ПАВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ
НЕВЕТВОДАЧИ ПЛАСТА НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФРАКЦИИ
НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Б.К.Зейналов С.Г.Мамедова, Л.М.Кошелева, М.М.Биңятова
(г.Баку)

Проведены научно-исследовательские и опытные работы по созданию новых типов ПАВ на базе оксидата, получаемого прямым окислением нефтяного концентрата, входящего в средние фракции нефти; дистиллята дизельного топлива (ДДТ), а также отдельных компонентов, входящих в состав оксидата. Разработаны методики подготовки исходного сырья на выделение кислот и оксикислот из продуктов окисления (окисление самостоятельный процесс, разработанный в лаборатории).

Получен ряд ПАВ оксигетилированием продуктов окисления - оксинафтенновых кислот. Разработан метод оксигетилирования нефти на оптимальные условия реакции оксигетилирования оксидатов, оксинафтенновых и нефтенновых кислот из р.х. Испытаны в качестве ПАВ также соли нефтенновых и оксинафтенновых кислот, оксидаты (с различной кислотностью).

Найдено, что все они обладают поверхностно-активными свойствами и по своей эффективности вытеснения не уступают таким общепризнанным эталонным ПАВ, какими являются сульфенол и ОП-10, а в некоторых случаях даже превосходят их по эффективности.

Проведено испытание оксинафтенновых кислот в сочетании с моноэтаноламином, ОП-7, А-4 (авторы - Научный отдел по подготовке нефти и воды, ИИХН АН АзССР). Наиболее эффективным оказалось сочетание следующих ПАВ: оксинафтенновые кислоты+ОП-7+А-4; при этом вытесняющая способность намного превысила промышленный ОП-10.

Хорошие результаты по эффекту вытеснения показал аддукт Д-1 - сочетание ПАВ - ОНК с моноэтаноламином. Аддукт Д-1 был испытан в широком масштабе как самостоятельно, так и в композициях с А-4. Эффект вытеснения нефти из пласта такой композицией превышал на 17% эффективность опытного ПАВ - ОП-10. Проведены как лабораторные, так и укрупненные испытания. В настоящее время выдана рекомендация на промышленное испытание и внедрение Д-1 в композиции с А-4.

Все испытанные новые ПАВ сравнивались с ОП-10 и сульфенолом. Испытания проводились на большом количестве продуктов, являющихся производными или остатками, ОНК и их солей, ОНК+моноэтаноламин, оксидатами с разной глубиной окисления (сырье - нефтяной концентрат, дистиллят дизельного топлива и др.).

ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИЙ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ И ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НЕФТЕЙ

Д.Г.Яновский, Л.В.Титкова, Г.В.Виноградов, Е.З.Рабинович,
С.М.Гадиев (г.Москва)

Высокозастывающие нефти – сложные многокомпонентные высокоструктурированные системы. Их поведение при течении зависит от температуры, скорости воздействия и величины деформаций. В силу резко выраженной тиксотропии важное значение имеет изучение их свойств при различных величинах деформаций – от очень малых, не вызывающих разрушения структуры, до значительных.

Объектами исследования были нефти с высоким содержанием парафинистых фракций. Вязкоупругие характеристики изучались в двух режимах сдвигового деформирования – периодическом с различными амплитудами (динамический режим) и непрерывном (вискозиметрия).

Было установлено, что при комнатных температурах в результате наличия структурного караса, образованного кристаллической фазой высокопарафинистых фракций, эти нефти представляют собой упруговязкую систему, обладающую пределом текучести $\tau > 10^2$ Па. Их деформирование с большой интенсивностью (деформации $\sim 150\%$) на частотах порядка 1–10 гц в течение нескольких десятков минут вызывает резкое понижение вязкости (в сотни раз), связанное с разрушением структурного караса и отдельных его элементов. При этом они текут как ньютоновские жидкости.

Вискозиметрические исследования показали, что аналогичный эффект понижения вязкости может быть достигнут и за счет повышения температуры эксперимента и при $t > 50^\circ\text{C}$ поведение системы близко к ньютоновскому. Таким образом, использование вибраций позволяет резко изменять текучие характеристики высокопарафинистых нефтей без их подогрева, что более выгодно экономически.

Оценка тиксотропных свойств этих нефтей после предварительного разрушения вибрационным воздействием показывает, что частичное восстановление структуры, а значит и связанное с этим повышение вязкости происходит достаточно быстро – в течение нескольких десятков минут, однако ее полное восстановление наблюдается лишь через 12 часов.

Указанный эффект имеет большое практическое значение при решении различных задач, связанных с проблемой интенсификации добычи нефти этого типа, а также их перекачкой по трубопроводам. Важным здесь является выбор оптимальных частотно-амплитудных режимов деформирования, обеспечивающих получение максимальных эффектов.

Решение этой проблемы, по-видимому, должно явиться предметом дальнейших исследований тиксотропных свойств подобных нефтей в различ-

ных температурных условиях, как в процессе деформирования при разных формах возмущающего сигнала, так и после прекращения вибрационного воздействия.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АНТИГИДРАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ И ОСУШИТЕЛЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В.Г.Шевчук, А.Ф.Кузьменко, А.И.Попов (г. Донецк)

Освоение газоконденсатных месторождений Оренбуржья, Западной Сибири и Севера предъявляет новые требования к технологии добычи газа, подготовки его к переработке и магистральной транспортировке. Одной из актуальных задач при этом является создание комплексных ингибиторов гидратообразования и коррозии, осушителей природного газа с улучшенными технико-экономическими показателями.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по созданию новых ингибиторов гидратообразования и абсорбентов влаги на основе метанола, диэтилентриглоля и некоторых хлоридных солей. Выбор последних обусловлен, с одной стороны, их высокой влагопоглощательной способностью, а с другой стороны — наличием этих солей в минерализованной пластовой воде, выносимой из залежи вместе с газом. Комплексом методов исследованы метанольные, водные и водно-метанольные системы хлоридов лития, кальция и никеля. Выполнен физико-химический анализ образовавшихся твердых фаз. Исследованы диэтилентриглицольные и водно-диэтилентриглицольные системы с хлоридами лития, магния и кальция.

Установлено образование новых сольватных соединений хлоридов никеля и кальция с метанолом состава $NiCl_2 \cdot 4CH_3OH$, $NiCl_2 \cdot 3CH_3OH$, $NiCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$, $NiCl_2 \cdot C_2H_5OH$ и $3CaCl_2 \cdot NiCl_2 \cdot 16CH_3OH$. Обнаружено, что в результате поглощения влаги названными соединениями происходит их пересольватация с выделением метанола. Изучение влагопоглощения показало, что наиболее эффективным ингибитором гидратообразования для газовых месторождений, находящихся в зоне умеренного климата, является метанольно-водно-хлоркальциевый раствор, а для условий Крайнего Севера и Сибири — метанольно-хлоркальциевый. Применение в качестве добавки к названным растворам хлорида никеля уменьшает коррозию технологического оборудования. Установлено, что сольватные соединения хлоридов лития, магния и кальция с диэтилентриглицолем состава $2LiCl \cdot C_4H_{10}O_3$, $MgCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O_3$ и $CaCl_2 \cdot 3C_4H_{10}O_3$ весьма гигроскопичны. По сорбционной емкости они в два и более раз превосходят чистый диэтилентриглицоль, причем высокая относительная интенсивность влагопоглощения сохраняется даже при полном растворе-

нии солеватов в сорбированной воде. Разработаны рекомендации по очистке технического метанола с применением названных хлоридных солей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗОЛЯЦИИ КОЛЛЕКТОРОВ

В.Д.Городнов (г.Москва)

При проводке скважины, как известно, нарушается сложившееся в течение геологических периодов равновесие. Даже при высоком качестве цементирования достигнуть изоляции пластов, эквивалентной природной изоляции, в отсутствие нагара практически невозможно.

Рациональное хранение и использование пластовых флюидов и, следовательно, сохранение окружающей среды возможно лишь в том случае, когда при строительстве скважины, в процессе ее эксплуатации и после ее ликвидации имеется твердая уверенность в том, что никакие изменения, включая коррозионное или другое разрушение введенных в скважину сооружений, не вызовут перетоков пластовых флюидов из одного коллектора в другой или на дневную поверхность.

Достижение изоляции пластов-коллекторов, близкой к природной, возможно, на наш взгляд, применением принципиально новых физико-химических способов, сущность которых заключается в цементации произвольной части коллектора на такую глубину по простиранию, которая обеспечивала бы надежную его изоляцию, с одной стороны, и возможность качественного проведения геофизических работ и доступность открытию по мере необходимости современными или новыми методами перфорации, с другой стороны. Очевидно, изоляцию коллекторов наиболее рационально проводить в процессе их вскрытия скважиной или сразу же после вскрытия. В этом случае исключается оттопление на большое расстояние от скважины пластового флюида фильтратом промысловой жидкости и создаются единственно возможные условия для бурения на равновесии. Надежная изоляция коллекторов обуславливает также снижение до минимума осложнения процесса бурения, связанные с поглощениями и провалами, улучшение качества цементирования и в целом значительное повышение технико-экономических показателей бурения. Кроме того, изоляция каждого коллектора от скважины создает гарантию сохранения окружающей среды и независимость коллекторских свойств пластов от типа показателей промысловых жидкостей, применяемых при бурении скважины. Вскрытие перфорацией эксплуатационной колонны, цементного кольца и всего закольцованного участка коллектора и освоение скважины в среде безводной углеводородной жидкости обусловит дебит нефти и газа, равный дебиту скважины, в которой при бурении продуктивного пласта и всех последующих работах использовалась углеводородная промы-

вочные и цементные суспензии. При этом затраты средств и материалов на приготовление неводных углеводородных жидкостей по предлагаемому способу на несколько порядков меньше, чем при применении неводных систем в бурении. В случае эксплуатации водоносных коллекторов их вскрытие перфорацией и последующее освоение может осуществляться в водной среде, промывочной жидкости на водной или неводной основе.

Для изоляции продуктивных коллекторов предлагается двухкомпонентный способ: в коллектор на глубину до 10 см закачивается 3-30%-ный раствор водорастворимых силикатов, затем 3-10%-ный раствор солей двух- или поливалентных металлов (средне- и слабопроницаемые коллекторы). В первом случае коагулирующими соединениями будут гидросиликаты двух- и поливалентных металлов, во втором - кремниевые кислоты.

Для изоляции водоносных коллекторов с высоким содержанием катионов двух- и поливалентных металлов или низким (менее 7) значением pH, как правило, достаточна закачка в них на глубину до 10 см 3-30%-ного раствора водорастворимых силикатов или использование при бурении малосиликатных промывочных жидкостей. Практика применения последних в различных районах страны убедительно подтверждает его положение [1].

При низкой концентрации двух- и поливалентных катионов в пластовой воде или при pH среды 7 и более предпочтение следует отдать двухкомпонентному способу.

Для изоляции сероводородсодержащих слабо- и среднепроницаемых коллекторов следует закачивать в них 2,5-5,0%-ные водные растворы солей меди, железа, свинца, цинка или других соединений катионов четвертой и пятой аналитических групп. Образующиеся сульфиды или тиоангидриды обладают достаточно выраженной коагулирующей способностью и индифферентностью к различным средам.

Для изоляции сильнопроницаемых и трещиноватых сероводородсодержащих коллекторов наиболее целесообразно применение химических веществ, образующих при взаимодействии с сероводородом пространственную структуру с выраженными закупоривающими свойствами.

Такими свойствами обладают гели кремниевых кислот, образующихся в результате взаимодействия водорастворимых силикатов с сероводородом. Селективная изоляция сероводородсодержащих коллекторов различной проницаемости достигается в процессе бурения скважин с применением малосиликатных промывочных жидкостей.

Л и т е р а т у р а

1. В.Д.Городнов. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. М.: Недра, 1977.

СИНТЕЗ ИОНИЗИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.А.Далин, Б.Р.Серебряков, А.М.Хасаев, М.Ф.Мамедов,
А.Г.Мискарли, З.М.Муслими-заде, В.М.Мирианашвили (г. Баку)

Исследование реакции щелочного гидролиза полиакрилонитрила и привитых сополимеров акрилонитрила на бутадиев-стирольном латексе показало, что получаемые при этом водорастворимые полимеры (ВРП) содержат практически лишь амидные и карбоксильные функциональные группы, соотношение которых в зависимости от условий гидролиза можно регулировать в пределах от 0,7:0,3 до 0,3:0,7. Процесс синтеза различных марок ВРП, т.е. иономеров серии "ВО" и "Л", освоен на опытно-промышленной установке.

Исследование реологических, структурирующих, полиэлектролитных и др. свойств растворов иономеров показало, что они обладают гаммой свойств, позволяющих применять их в различных областях народного хозяйства. Особенно перспективно их применение в нефтедобыче.

Разработаны теоретические основы и практические рекомендации по улучшению технико-экономических показателей многих технологических процессов нефтегазодобычи путем применения ВРП. Установлено, что для решения каждой конкретной задачи требуется определенная марка ВРП.

Натурные опыты, проведенные на 40 действующих скважинах различных ИГДУ Апшерона, показали, что небольшие добавки ВРП марки "ВО-50" интенсифицируют газлифтную добычу нефти, повышая КПД лифта на 25-30%. Использование иономеров "ВО-70" позволяет интенсифицировать вторичный метод нефтедобычи.

Полимеры низкой степени гидролиза типа "ВО-35" и "ВОС-30", обладающие хорошими структурирующими свойствами, с успехом могут быть использованы в бурении для стабилизации глинистых растворов. Иомеры, получаемые при гидролизе привитых сополимеров акрилонитрила на бутадиев-стирольном латексе (иомеры-"Л"), оказались эффективными водоэмульсионными реагентами для сильнообводненных скважин.

Согласно результатам многолетних исследований, выполненных совместно с рядом специализированных организаций, установлено, что иомеры могут быть эффективными и в других областях народного хозяйства: в агротехнике в качестве противодефляционного препарата и химического мелiorанта для облгораживания различного типа почв; в металлургии в качестве газифицирующего покрытия для кокшей и связующей добавки в процессе спекования руд и концентратов; в качестве флокулянта для очистки сточных вод.

РЕЛАКСИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕРРИГЕННЫЕ И КАРБОНАТНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ

А.Х.Мирзаджанзаде, М.Ф.Каримов, А.Т.Латыпов, В.А.Садыков
(г. Баку, г. Уфе)

Увеличение продуктивности газовых скважин связано с улучшением фильтрационных характеристик их призабойной зоны. Известные методы химического воздействия, например растворами кислот, или модификация этого метода не всегда дает ожидаемый результат. Это может быть объяснено неуправляемым химическим воздействием лишь на подошвенную часть пласта. Как показала практика, это может привести к увеличению темпов поступления пластовой подошвенной воды вследствие рездренирования реагентом нижней зоны пласта, связанной с водосонным горизонтом. Кроме того, низкая эффективность этих методов, особенно при многократном использовании на одних и тех же скважинах, объясняется тем, что малопроницаемые зоны, как правило, остаются не охваченными химическим воздействием. Анализ процессов фильтрации, сопровождающихся пенообразованием и эмульгированием, позволил предложить технологический прием химической обработки неоднородных терригенных и карбонатных коллекторов, при котором химическое взаимодействие реагента с материалом, слагавшим пористую среду, происходит не только в высокопроницаемых участках пласта, но и в малопроницаемых. Метод заключается в управлении движением реагента по разнопроницаемым прослоям пласта за счет временного экранирования релаксирующей системой, стабилизированной ПАВ, высокопроницаемых участков пласта. Для наиболее распространенных ПАВ на моделях пластов определены времена релаксации таких систем, как функция концентрации раствора ПАВ, коллекторских свойств пористой среды, гидродинамического давления в системе, а также протяженности зоны пенообразования. Полученные результаты позволили обосновать эффективный метод обработки неоднородных терригенных и карбонатных коллекторов химически активными реагентами с целью повышения продуктивности добывающих скважин. Метод практически осуществляется путем последовательной закачки в пласт в зависимости от продолжительности периода релаксации образующейся газожидкостной смеси нескольких порций химически активного реагента с добавкой ПАВ и газа. Реализация предложенной технологии на подземных газохранилищах оказалась весьма эффективной. Годовой экономический эффект, полученный за счет увеличения газоотдачи после химического воздействия, составил свыше 15 тысяч рублей на одну скважину при затратах 600 рублей.

НОВЫЕ ПРОМЫСЛОВЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ САПРОПЕЛЕЙ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

И.И.Литван, И.В.Косаревич, Н.Н.Бытков (г. Минск)

Одним из природных богатств нашей страны являются донные отложения пресноводных водоемов — сапропели. В результате комплексных исследований с помощью методов физико-химической механики дисперсных систем выявлена возможность использования их в качестве буровых промысловых жидкостей при проводке глубоких геологоразведочных скважин на нефть. По своему строению водные дисперсии сапропелей относятся к реологическим структурированным системам коагуляционного типа. Пространственные легкодеформируемые структуры образуются в результате взаимодействия частиц сапропелей, имеющих органо-минеральную природу.

Повышенная плотность сапропелевых промысловых жидкостей (1010-1050 кг/м³), низкая водоотдача, стабильность структуры, высокая седиментационная устойчивость обеспечивают им необходимые технологические характеристики при концентрации твердой фазы 3-6%. Показано, что с увеличением содержания органического вещества в сапропелях оптимальная концентрация твердой фазы промысловых жидкостей снижается. *Изучено влияние давлений и температур на устойчивость, реологические и технологические свойства сапропелевых суспензий.* Разработан способ получения соле- и термостойких промысловых жидкостей из высушенных порошкообразных сапропелей.

В работе установлено, что буровые промысловые жидкости на основе сапропелей позволяют осуществлять проводку скважин в осложненных геологических условиях (в соленосных горизонтах, при их обогащении высокодисперсными глинистыми минералами и т.п.), причем регулирование технологических свойств достигается с помощью дешевых и широко распространенных химических реагентов (сульфитноспиртовой сарди, вытяжки углекислотного порошка и др.).

Применение сапропелевых промысловых жидкостей позволяет увеличить скорость проводки скважин, коэффициент восстановления проницаемости и нефтеотдачу пласта, по сравнению с глинистыми растворами, в то же время они не оказывают вредного влияния на окружающую среду.

Приведены результаты производственных испытаний сапропелевых буровых растворов при проводке геологоразведочных глубоких скважин в нефтеносных районах Белоруссии, подтверждающие их высокие эксплуатационные свойства и позволяющие существенно улучшить технико-экономические показатели бурения.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТИ ИЗ НЕДР

Ю.П.Желтов, А.А.Боксерман, С.П.Верес,
И.Ф.Глумов (г. Москва, Киев, Бугульма)

Рассматриваются теоретические и экспериментальные исследования, а также опытно-промышленные работы по одному из перспективных направлений решения проблемы повышения нефтеотдачи пластов, связанных с осуществлением внутрипластовых химических реакций, в результате которых в пласте выделяется тепло и образуются вещества, способствующие улучшению условий извлечения нефти из недр.

Обсуждаются результаты исследования окислительных процессов - внутрипластового горения в сочетаниях с заводнением, в частности, проводимого в пластах с высокой карбонатностью, где при влажном внутрипластовом горении происходит значительное выделение углекислоты, растворяющей в нефти и снижающей ее вязкость, плотность и поверхностное натяжение на границе с породой, что благоприятно влияет на процесс извлечения нефти из пластов. Рассматриваются процессы внутрипластового сульфирования нефти, в результате которого в пласте образуются поверхностно-активные вещества, повышающие нефтеотдачу, излагаются основы термощелочного заводнения, при котором в результате реакции между кислотными компонентами нефти и раствором щелочи образуются поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе нефть-раствор щелочи с 25-30 до 0,01 мН/м и меньше, улучшающие смачиваемость пород водной фазой и тем самым увеличивающие количество извлекаемой из пласта нефти.

Рассматриваются теоретические вопросы комплексного воздействия на пласт - процесса вытеснения нефти теплоносителями в сочетании с обработкой их химическими реагентами, снижающими сопротивление при фильтрации в пористой среде многокомпонентных систем. Развиваются теоретические вопросы механизма проявления теплоносителей, содержащих химические реагенты.

Развиваются теоретические основы применения поверхностно-активных веществ для интенсификации процессов извлечения нефтей из пластов. Дается анализ состояния работ по практическому использованию методов повышения нефтеотдачи пластов с использованием подземных химических реакций. Ставятся задачи дальнейшей разработки и уточнения теоретических основ повышения эффективности разработки нефтяных месторождений с помощью методов воздействия на пласт, основанных на применении химических реагентов, активизирующих процессы извлечения нефти из недр.

ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ И ПЛАСТОВЫХ ВОД ПРИ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ

А.А.Карцев (г. Москва)

При проектировании и проведении разработки месторождений нефти и газа для решения ряда вопросов используются химические исследования нефтей, газов и пластовых вод. На стадиях проектирования разработки нефтяных и газовых месторождений на основе изучения химического состава пластовых вод, нефтей, газов могут прогнозироваться режимы залежей. Сходство и различие в составе вод, нефтей и газов различных пластов зависит от наличия или отсутствия гидравлических связей между этими пластами, что имеет существенное значение для разработки.

Знание химического состава пластовых вод важно при выборе воды для заводнения нефтяных пластов. При закачке речных, морских, озерных вод между ними и пластовыми водами происходит химическое взаимодействие, результатом чего бывает соляное осаждение, выпадение газов и другие процессы, влияющие на условия эксплуатации скважин.

При проведении разработки нефтяных и газовых месторождений применяются химические методы контроля за обводнением скважин и залежей, за продвижением нефти и газа по пластам. Продвижение вод по пласту определяется как по изменению состава вод, так и по изменению состава самих нефтей и газов в отдельных скважинах.

Химический состав нефти должен учитываться при применении различных специальных методов повышения нефтеотдачи пластов, например, герметических [1]. Необходимость в особых методах химического контроля за разработкой залежей нефти возникает при использовании различных реагентов, применяемых в целях повышения нефтеотдачи. Эти вопросы еще должны быть изучены [2, 3].

Л и т е р а т у р а

1. Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А. Газовнефтепромысловая геология. М.: Недра, 1975.
2. Гаттенберггер В.П., Дьягонов В.П. Гидрогеологические методы исследований при разведке и разработке нефтяных месторождений. М.: Недра, 1979.
3. Петрольгеским 79. Резюме докладов IX интернациональной конференции по физико-химическим проблемам добычи нефти и газа. Лейпциг, 1979.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ

В.С. Даншлевский (г. Москва)

Проблема долговечности тампонажных материалов в скважине имеет не только экономическое, но и большое экологическое значение. Необходимо надежно контролировать создаваемый скважиной канал связи между недрами и поверхностью земли.

Важнейшие факторы недолговечности - гидротермальная перекристаллизация и химическая агрессия пластовой среды - носят физико-химический характер. Продукты реакции портландцемента с водой, появление которых в цементной суспензии приводит к ее затвердению, редко получают в термодинамически устойчивой форме. Чаще образуются мегастабильные продукты, являющиеся промежуточными в длинном ряду межфазовых переходов. Перекристаллизационные процессы в затвердевшем тампонажном материале неизбежно приводят к снижению его прочности, а при значительном укрупнении кристаллов и пор между ними также и к повышению проницаемости для жидкостей и газов. В процессе перехода "молодого" цементного камня в термодинамически стабильное состояние велика также роль внутрифазовой перекристаллизации в сторону сокращения удельной поверхности гидратных новообразований.

Наибольшей долговечностью и прочностью обладают такие тампонажные материалы, при затвердении которых в качестве первичного продукта образуются термодинамически устойчивые соединения. Для этого необходимо, чтобы исходные вещества находились в возможно менее химически активной форме.

Тампонажные портландцементы и продукты их затвердения представляют собой в основном безводные и гидратированные кальциевые соли кремневой, алюминиевой и железистой кислот. Эти соли легко подвергаются гидролизу и разложению большинством минеральных, а также угольной кислотой. Некоторые продукты затвердения, кроме того, склонны к комплексообразованию с участием сульфатов, хлоридов и других соединений. Одним из наиболее опасных агрессивных агентов являются соли магния как в силу своей широкой распространенности, так и из-за универсальности воздействия: ими разлагаются все кальцийсодержащие тампонажные материалы.

Очень сильным агрессивным агентом является сероводород. Он обладает комплексным действием и поэтому опасен для широкого круга материалов. Стойкий к сероводороду цемент, согласно нашим исследованиям, должен быть получен в восстановительной среде и иметь кислотный характер.

НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ЗАЩИТЫ ПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Л.С.Саакиян, И.А.Соболева, А.Л.Ефремов (г. Москва)

Разработка и эксплуатация сероводородсодержащих нефтяных и газовых месторождений ставит задачу поиска эффективных средств защиты оборудования от водородного охрупчивания и сульфидного растрескивания.

Работами, проведенными на кафедре Металловедения и неметаллических материалов МИИХ и ПИ имени И.М.Губкина, показано, что перспективным методом повышения стойкости высокопрочных сталей против коррозионного растрескивания и коррозии наводороживающих средах является нанесение металлических покрытий и ингибирующих составов.

Приведены результаты исследования влияния алюминиевых, никелевых, кадмиевых покрытий на повышение длительной прочности стали в сероводородсодержащей среде. Показано, что все исследуемые покрытия при принятых уровнях напряжения значительно повышают длительную прочность стали и разрушение стали с покрытием и без него происходит по одинаковому механизму – статической водородной усталости. Анализ результатов исследования защитного действия покрытий в условиях наводороживания показал, что оно определяется как физическими, так и электрохимическими свойствами покрытий, что позволило наметить пути дальнейшего улучшения их защитных свойств. Наиболее эффективное действие проявили алюминиевые и кадмиевые покрытия. Показано, что длительная прочность стали в широком интервале напряжений повышается на порядок при нанесении кадмиевых и на два порядка – алюминиевых покрытий.

Приведены результаты технологических решений при получении алюминиевых покрытий с высокими защитными свойствами из порошковых материалов.

Выявлена возможность повышения защитного действия алюминиевых и кадмиевых покрытий легированием их различными компонентами, способствующими улучшению их физических параметров и электрохимических характеристик.

Показано влияние легирования кремнием и титаном на повышение защитной способности алюминиевых покрытий.

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний крепежных и пружинных элементов с защитными покрытиями и возможность повышения долговечности геофизического кабеля за счет нанесения ингибирующих составов.

НОВЫЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В МЕРТАНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ

Н.М. Дятлова Б.И. Бихман, М.В. Рудомино, Г.Ф. Ярошенко,
В.М. Урдинович, Л.В. Кривичкая (г. Москва)

Одним из наиболее эффективных методов борьбы с отложениями солей в нефтепромысловом оборудовании является применение химических реагентов - ингибиторов солеотложений, предотвращающих выпадение осадков из их пересыщенных растворов.

Настоящее сообщение посвящено созданию и применению эффективных отечественных фосфорорганических ингибиторов типа комплексонов и композиций на их основе: нитрилодимерилфосфоновой кислоты, оксиэтилендифосфоновой кислоты и 2-окси-1,3-пропиленадипамин-N, N, N', N'-тетраметилфосфоновой кислоты.

С учетом доступности сырья разработана технология получения этих комплексонов, и впервые в Советском Союзе организовано их крупнотоннажное промышленное производство. Выпускаемые ингибиторы применяются в качестве активного начала для предотвращения отложений сульфатных и карбонатных солей на многих нефтепромыслах Советского Союза.

Отличительной особенностью этих соединений является проявляемая ими при ингибировании эффект "субстехиометрической стабилизации", т.е. стабилизация пересыщенных растворов малорастворимых солей (карбонатов и сульфатов кальция и бария) малыми количествами комплексонов, а связанная с этим высокая эффективность их действия.

Исследования показали, что фосфорорганические комплексоны оказывают влияние на зарождение и скорость роста кристаллов минеральных солей, а также на их форму. Это подтвердило предположение, что предупреждение солеотложений при обработке воды комплексонами обусловлено внедрением их в кристаллическую решетку, в результате чего нарушается направленный рост кристаллов и затрудняется кристаллизация соли на поверхности уже образованных кристаллов.

Использование ингибиторов в концентрации 2-20 мг/л попутно-добываемой воды позволяет полностью предотвратить отложения солей в оборудовании скважин.

Выявлены также возможности многоцелевого использования фосфорорганических комплексонов. Показано, что эти соединения являются эффективными регуляторами сроков схватывания тампонажных растворов, используемых при креплении нефтяных скважин; добавка их к цементному камню повышает его прочность.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ

А.И.Спишвак, М.Р.Мавлютов, В.М.Кравцов, Ф.А.Агзамов (г. Уфа)

Для оценки стойкости тампонажных материалов в среде газообразного сероводорода использованы термодинамические представления. Выполненные расчеты величин изобарно-изотермических потенциалов реакций взаимодействия продуктов твердения с сероводородом показали, что наиболее устойчивыми фазами являются низкоосновные гидросиликаты кальция, эттринит и гидрогранаты. При этом величина изобарно-изотермического потенциала хорошо коррелирует с максимально допустимой рН среды, определяющей степень устойчивости отдельных гидратных фаз. Резкое повышение устойчивости гидратных фаз начинается с рН, равного II и ниже. Это условие реализуется при отсутствии свободной гидроксидной группы кальция и высокоосновных гидросиликатов кальция. При контактировании цементного камня с сероводородом часть пор доступна для проникновения газа, а часть заложена поровой жидкостью, в которой проникающий газ растворяется. Если рН поровой жидкости будет меньше II, то растворенный газ будет диссоциировать в основном по I ступени и при взаимодействии с гидроксидом кальция будут образовываться хорошо растворимые продукты - гидросульфиды, которые не способны вызывать кристаллизационных давлений, приводящих к деформации цементного камня. Так как образующиеся гидросульфиды - соли достаточно сильного основания и слабой кислоты, то они гидролизуются, сохраняя достаточно высокую рН поровой жидкости, при которой обеспечивается термодинамически устойчивое существование гидратных фаз камня.

Если рН поровой жидкости больше II, то проникший в поры цементного камня сероводород диссоциирует по 2 ступени с образованием сульфид-иона. В этом случае в результате взаимодействия растворенного сероводорода с гидроксидом кальция образуется малорастворимый сульфид кальция, который, накапливаясь в порах, вызывает внутреннее напряжение, приводящее к разрушению цементного камня по всему объему проникшего первоначально сероводорода. Присутствие ферритных фаз в составе цементного камня интенсифицирует процесс коррозии, причем малорастворимые сульфиды железа, вероятно, образуются при любых рН поровой жидкости.

Наибольшую коррозионную стойкость в среде газообразного сероводорода показали образцы на низкоосновных гидросиликатах кальция. После долготочного испытания они полностью сохранили свою прочность и форму. Поскольку продукты коррозии являются легко растворимыми и не выносятся в окружающую среду, то между жидкой и твердой фазами камня устанавливается равновесие, предотвращающее гидроз

Совершенно иная картина наблюдается при взаимодействии с газосодержащим сероводородом гидратных фаз, представленных высокоосновными гидросиликатами кальция и свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Через 2 суток пребывания в сероводороде образцы полностью разрушились, причем процесс разрушения сопровождался значительным изменением объема. Цвет образцов при этом практически не менялся и никакой границы фронта коррозии не фиксировалось. Водные вытяжки продуктов коррозии показывают pH, соответствующую равновесной щелочности кристаллогидратов.

Это обстоятельство еще раз указывает на то, что механизм коррозионного поражения обусловлен внутренними напряжениями, возникшими по всему объему камня вследствие выкристаллизовывания труднорастворимых продуктов коррозии. В силу высокой щелочности (pH 12,5) диффундирующий вглубь камня газ диссоциирует при контакте с поровой жидкостью до сульфид-иона и в результате реакции образуется CaS , накапливающийся в гелевых порах камня, заполненных жидкостью. Чем выше скорость гидролиза, тем интенсивней будет накапливаться сульфид кальция в порах камня. А поскольку константа скорости растворения свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно выше константы растворения и гидролиза других гидратных фаз, то именно наличие свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является решающим фактором, обуславливающим скорость развития коррозионных процессов.

Коррозионная стойкость кристаллогидратов, полученных гидратацией алмагоферрита, оказалась самая низкая. Образцы разрушились через 14-18 часов пребывания в сероводороде.

В качестве критериев, характеризующих долговечность цементного камня в условиях гелеобразного сероводорода, можно принять равновесное pH продуктов твердения, не превышающее 11, и ограничение ферритных фаз в составе цемента.

В этой связи следует ожидать высокую коррозионную стойкость цементов на шлаковой основе при повышенных температурах твердения.

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ И РЕОЛОГИИ В БУРЕНИИ

И.Н.Круглицкий (г. Киев)

В настоящее время в связи с увеличением объема буровых геологоразведочных работ в СССР и потребностей народного хозяйства в нефти и нефтепродуктах, больше задачи поставлены перед учеными и специалистами в направлении изыскания способов повышения нефтеотдачи нефтяных пластов, интенсификации эффективной проходки скважин, совершенствования бурового оборудования и значительного роста скоростей бурения. Качество промысловых жидкостей и тампонажных растворов, их устойчивость к действию электролитов и отрицательному влиянию

температур и давлений определяет успешную проводку скважины в самых сложных геологических условиях. Решение этих задач возможно лишь при широком использовании научных принципов и методов теоретической и экспериментальной физико-химической механики, а также макро- и микрореологии. Исследования необходимо сосредоточить на поиске термо- и солеустойчивого минерального сырья, разработке термостойких реагентов-стабилизаторов, прежде всего поверхностно-активных органических соединений - универсальных регуляторов свойств не-ньютоновских систем, создании высокопрочных тампонажных композиций.

К наиболее важным проблемам, стоящим сейчас в технологии промывки и тамповирования скважин и нефтеотдаче нефтяных пластов, следует отнести следующие. Первая проблема - это создание физико-химической теории структурообразования минеральных дисперсий с учетом кристаллохимических особенностей твердых фаз, особенно в условиях изменяющихся термодинамических параметров действия химических и поверхностно-активных сред. Вторая проблема - это проблема термостойчивости тиксотропных суспензий с минимальным содержанием дисперсной фазы. Третья проблема - проблема синтеза термостойких ПАВ и высокомолекулярных органических соединений (полимеров, сополимеров) с целью создания буровых суспензий с хорошо выраженными тиксотропными свойствами с учетом задач защиты окружающей среды. Четвертая проблема - проблема нефтеотдачи нефтяных пластов, затрагивающая прежде всего вопросы взаимодействия на границе твердое тело - жидкость, применительно к пористым средам различных геологических горизонтов. Для ее решения должны быть сосредоточены усилия физико-химиков, нефтехимиков, геохимиков, геофизиков и технологов современного бурения. Пятая проблема - разработка методов контроля и регулирования геологических параметров промысловых жидкостей и тампонажных растворов в сложных геологических условиях бурения глубоких скважин. Шестая проблема - проблема использования эффекта адсорбционного понижения прочности твердых тел при механическом разрушении горных пород и массивов режущим инструментом в процессе геотехнического поиска. В этом случае особое место занимает исследования влияния поверхностно-активной среды и на структурно-реологические свойства как буровых суспензий, так и проходимых отложений.

Изложенные проблемы рассматриваются в совокупности с последними достижениями в области физико-химической механики гетерогенных процессов, кристаллохимии, молекулярной физики и физико-химии дисперсных систем различного состава и технологического назначения, способных работать в криогенных и высокотемпературных условиях.

Приведены конкретные композиционные составы промысловых и тампонажных растворов, обладающих необходимыми промышленными свойствами и имеющих широкое применение при решении некоторых задач нефтедобычи [1-6].

Л и т е р а т у р а

1. Н.Н.Круглицкий. Состояние исследований и новые задачи в области получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов. - В кн.: Научные основы получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов. Киев, Наукова думка, 1974, т.2, с.3.
2. Н.Н.Круглицкий. Структурообразование - основа получения промывочных и тампонажных растворов. - В кн.: Дисперсные структуры в бурении. Киев, Наукова думка, 1977, с.7.
3. Н.Н.Круглицкий. Прочность, устойчивость и долговечность минеральных дисперсий. - В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. Киев, Наукова думка, 1980, с.12.
4. Ф.Д.Овчаренко, Н.Н.Круглицкий, Э.Г.Агабальянц, В.Ю.Третинник, А.И.Будатов. Термостабильные промывочные жидкости на основе палыгорскита. М., Недра, 1970.
5. В.Д.Третинник. Физико-химические исследования процессов стабилизации аллюмосиликатных дисперсий. - В кн.: Физико-химическая механика и дисперсность дисперсных систем. 1980, вып.12, с.40.
6. Г.Р.Вегнер. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий. Киев, Наукова думка, 1980.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЛЕВЫХ ОСАДКОВ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВИМ ОБОРУДОВАНИИ

Ш.К.Гиматуллин, Л.Х.Ибрагимов, З.И.Скиев (г. Москва)

В настоящей работе сообщаются результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также опытно-промышленных работ по важной химической проблеме нефте- и газодобычи, связанной с предотвращением солеотложений в скважинах и во всех элементах системы сбора, подготовки и транспорта нефти, газа и воды.

Показана существенная роль сложных структурных единиц и других компонентов нефти в процессе осадконакопления. Предложено и обосновано определение механизма этого явления как массовой кристаллизации неорганических солей из пластовых и попутных пересыщенных вод в сложных гидро- и термодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы и механических примесей, оказывающих значительное влияние на интенсивность накопления, характер и физико-химические свойства осадков.

Исследуются теоретические основы зародышеобразования и роста кристаллов неорганических солей в гомогенных и гетерогенных системах в условиях массовой кристаллизации в присутствии нефти, газа и механических примесей.

Обсуждаются результаты исследования структуры образцов солеотложений, отобранных с внутренних поверхностей нефтепромыслового оборудования месторождений Самотлор, Узень, Жетыбай, Якушкинское, Старогрозненское, Белозерское. Показана связь распределения кристаллов по размерам с кинетикой кристаллизации. Предложен метод определения пересыщенности попутных вод относительно сульфата бария по форме и размеру кристаллов. На его основе дана оценка существующих методов прогнозирования солеотложений.

Развиваются теоретические вопросы механизма действия ингибиторов солеотложений. Их эффективность определяется не только увеличением индукционного периода и созданием "порогового эффекта", но и способностью повышать устойчивость нефти, предотвращая ее расслоение и выпадение асфальтенов на поверхности оборудования.

Установлена необходимость выбора с целью предотвращения солеотложений не гидрофобных, как принято, а лиофобных покрытий внутренних поверхностей нефтепромыслового оборудования. Лучше смачиваются любыми жидкостями материалы с меньшим критическим поверхностным натяжением смачивания. Поэтому рекомендуется использование последнего в качестве основного критерия эффективности покрытия. Созданы новые ингибиторы и покрытия, предотвращающие солеотложения.

МИКРОТЕПЛЕНЫЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОСИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОЦЕССАХ ВЫТЭСНЕНИЯ НЕФТИ

В.Н.Деминев, В.Ф.Наумов, А.Г.Ковалев, А.М.Кузнецов (г.Москва)

Полный перечень всех промышленных и технологических применений редкоситных полимерных электролитов (РПЭ) необозримо широк. Здесь приводятся только исследования, связанные с вытеснением нефти методом заводнения.

Физико-химические особенности метода разработки нефтяных месторождений, связанные с применением растворов полимеров с управляемой подвижностью, в случае использования РПЭ определяются специфичной структурой микрогелевых отдутур.

При диспергировании РПЭ в воде образуются термодинамически устойчивые двухфазные системы, состоящие из сильно набухших микрогелей сферической формы и незамороженной жидкости. Микрогели в растворе представляют собой жесткие сферы со среднечисловым диаметром до 1000 нм, молекулярной массой порядка 10^8-10^9 , эффективной молекулярной массой отрезка цепи, заключенного между узлами сетки, не превышающей $3 \cdot 10^5$.

Наличие редких поперечных связей в РПЭ способствует их забуханию за счет более сильно выраженных эффекта исключенного объема и

доннановского осмотического эффекта. Полиэлектrolитная природа микрогелевых структур ПЭ проявляется в зависимости набухания от степени нейтрализации и ионной силы раствора. Вязкость водных растворов ПЭ при нейтрализации резко возрастает и остается практически постоянной в интервале pH от 4 до 10. При дальнейшем увеличении pH вязкость уменьшается. Последнее позволяет регулировать подвижность раствора на любой стадии процесса вытеснения нефти добавлением определенного количества нейтрализующего агента. Нейтрализацию и формирование микрогелевой структуры ПЭ целесообразно осуществлять непосредственно в пласте.

Микрогелевые структуры ПЭ относятся к объемно-структурированным системам. За счет взаимодействия окраинных областей микрогелей, приволаженного к образованию пространственной сетки, главным образом, посредством зацеплений и переплетений внешних субцепей, растворы ПЭ при течении ведут себя как неньютоновские жидкости. Вследствие сферической формы и жесткости микрогелей ПЭ вязкость предельно разрушенной структуры рабочих растворов ненамного отличается от вязкости воды. Это состояние реализуется в процессе закачки жидкости в пласт.

ПЭ обладают поверхностно-активными свойствами и являются эффективными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий типа м/в вследствие сорбции ионизированных частей полимера с высокой плотностью расположения зарядов. Гидрофильность ПЭ способствует предпочтительному смачиванию породы раствором. Сочетание отмеченных особенностей микрогелевых структур ПЭ в вытесняющих растворах позволяет разработать оптимальные рецептуры и выбрать соответствующую технологию воздействия на нефтяной пласт. Применение ПЭ в растворах возможно практически на любой стадии разработки нефтяного месторождения в условиях заводнения.

Роль структур ПЭ в механизме вытеснения нефти можно показать на примере извлечения нефти, в котором вслед за водой закачивается раствор щелочи, далее следует оторочка раствора ПЭ с управляемой подвижностью, вновь раствор щелочи и (или) вода.

При контакте ПЭ со щелочной оторочкой происходит нейтрализация полиэлектролита и резко возрастает вязкость раствора. При движении щелочной и полимерной оторочек полимерный раствор стареется опередить раствор щелочи в соответствии с концевой "объем пор, недоступных для полимера", что приводит к нейтрализации все возрастающего объема полимерного раствора. Передний нейтрализованный фронт ПЭ, контактируя со все новыми порциями щелочного раствора, может перейти порог критического значения pH 10, что приведет к снижению уровня вязкости. Задний фронт полимерной оторочки будет нейтрализоваться подширинным слоем щелочного раствора и сохранять свою

максимальную вязкость. Состояние микрогелевых структур ПЭ при перемещении в пласте и определяемое этим значением коэффициента охвата в конечном счете будет зависеть от соотношения выбранных объемов полимерной и щелочной оторочек.

Представляется, что довытеснение нефти в случае создания в пласте микрогелевых структур ПЭ связано с переходом ганглий нефти в фазу эмульсии м/в, характеризующейся переменной стабильностью вследствие специфического взаимодействия полимера и щелочи, с последующей коалесценцией капель эмульгированной нефти и образованием непрерывной зоны нефти. Последнее, по-видимому, реализуется в области pH, превышающих критическую величину.

Эффективность применения растворов ПЭ с микрогелевой структурой подтверждена экспериментально на линейных моделях пористой среды. В зависимости от типа нефти и технологии довытеснения эффективность колебалась от 5 до 24,2% от величины начального нефтесодержания. При применении раствора ПЭ с начала процесса заводнения конечное значение коэффициента нефтеотдачи на 15% выше, чем при вытеснении водой.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ РАЗРУШЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ВОДЫ В НЕФТИ

В.А.Спиридонова, Т.Ф.Святлова, С.Н.Толстая (г. Москва)

Проблема разрушения эмульсий воды в нефти, возникающих в процессе добычи нефти, одна из актуальных проблем нефтяной промышленности [1-3]. Применяемые для разрушения промышленных нефтяных эмульсий ПАВ-деэмульгаторы имеют ряд недостатков, в том числе высокую стоимость.

В связи с этим изучение коллоидно-химических особенностей процессов обессоливания и обезвоживания нефти и изыскание новых эффективных и дешевых деэмульгаторов отечественного производства имеет большое народнохозяйственное значение.

Наряду с индивидуальными растворами поверхностно-активных веществ в настоящее время для разрушения нефтяных эмульсий находят применение композиции, содержащие водорастворимый полимер — полиакриламид [4,5]. Так как применение композиции, содержащей полиакриламид, в промышленных условиях дает существенный экономический эффект, возник вопрос о механизме действия этого полимера в процессах разрушения нефтяных эмульсий.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия водных растворов как полиакриламида, так и других водорастворимых полимеров с эмульсиями пластовой воды с нефтью. Изучены закономерности разрушения нефтяных эмульсий с помощью водорастворимых полимеров, различающихся природой функциональных групп, и показано, что эффективными

при разрушении нефтяных эмульсий являются полимерные алектролиты, в частности, наиболее эффективны поликислоты и полиамфолиты, менее эффективны полиоснования. Неионогенные полимеры в процессах разрушения нефтяных эмульсий эффективными реагентами не являются.

Проведенное исследование физико-химических закономерностей разрушения нефтяных эмульсий позволило предложить в качестве эффективных реагентов-деэмульгаторов новый класс веществ - водорастворимые высокомолекулярные алектролиты. Использование полимерных алектролитов в качестве самостоятельных реагентов-деэмульгаторов дает возможность достичь глубокой степени очистки нефти от хлоридных солей (до 98%) без применения дорогостоящих импортных деэмульгаторов.

В процессе исследования определены оптимальные условия применения полиамфолитов в процессе деэмульгирования нефтяных эмульсий.

С целью выяснения механизма деэмульгирующего действия водорастворимых полимеров было предпринято исследование их адсорбционного взаимодействия с природными эмульгаторами эмульсий воды в нефти - асфальтенами 6, выделенными из нефти Арланского месторождения. Установлено существование корреляции между предельной адсорбцией полимера на асфальтенах и его деэмульгирующим действием в процессе разрушения эмульсий, стабилизированных этими асфальтенами.

Проведенное исследование коллоидно-химических свойств растворов полиамфолитов и взаимодействия этих растворов с модельными и реальными эмульсиями позволяет предложить схему механизма действия полиамфолитов в процессе разрушения обратных эмульсий, стабилизированных асфальтенами. Установлено деэмульгирующее действие полиамфолитов с асфальтенами, приводящее к разрушению бронирующей оболочки на поверхности капель эмульсий в результате гидрофобизации асфальтенов.

На основании проведенного исследования разработаны рекомендации по применению наиболее эффективных полиамфолитов в промышленных условиях на промыслах Башнефть. Экономический эффект от применения полиамфолита за два полугодия составил 540 тыс.руб. В мае 1979 года были проведены промышленные испытания карбоксиметилцеллюлозы и показана высокая эффективность этого полимера в процессах подготовки нефти к переработке как заменителя импортных деэмульгаторов.

Л и т е р а т у р а

1. Д.Н.Лавченко, Н.В.Бергштейн, А.Д.Худикова, Н.М.Николева. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М., Химия, 1967.
2. В.П.Тронов. Разрушение эмульсий при добыче нефти. М., Недра, 1974
3. Г.Н.Позднышев, Р.И.Мамсуров. Тр. VII Международного конгресса по поверхностно-активным веществам. М., 1978, с.934-936.

4. В.Е.Губин, А.А.Евков, Г.Н.Поддипнев, Г.Н.Плахута. Способ обезвоживания и обессоливания нефти. Авт. свид. № 446539; Бюл. изобр., 1974, № 39.
5. В.Е.Губин, Г.Н.Поддипнев, Г.И.Петрашко, А.Г.Исанбаев, В.М.Густов, В.А.Ригалов. Способ обезвоживания и обессоливания нефти. Авт. свид. № 445681; Бюл. изобр., 1974, № 37.
6. А.Г.Госкина. Коллоид. х., 24, вып.6, 651 (1962).

НОВЫЙ ЗАЩИТНЫЙ РЕАГЕНТ - КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (КМЦ) 84/700

В.Д.Городилов, В.И.Иссеряко, А.Л.Афоник, М.В.Прокофьева,
В.А.Петренко (г.Москва)

Известно, что стабилизирующие свойства КМЦ улучшаются с повышением степени полимеризации (СП) и степени замещения (СЗ). Однако, с увеличением СП возрастает содержание гель-фракции, которая ухудшает защитное действие полимера. Целью исследований была разработка технологии производства КМЦ с СП 650-750, обладающей высокими стабилизирующими свойствами в условиях повышенных температур.

КМЦ, полученная мерсеризацией на УМ-6-30 из вискозной или кордной целлюлозы, либо моноапаратным методом из хлопковой волоконистой целлюлозы (СП = 1360), имеет СП не более 600, а из смеси кордной и хлопковой целлюлозы (УМ-6-30) - 670-780. Однако эти высоковязкие образцы плохо растворяются в воде и содержат до 27% гель-фракции, что приводит к низкой стабилизации глинистых суспензий. Лучшими показателями обладает КМЦ, полученная из аператной древесной целлюлозы. Отработана технологический режим получения КМЦ 85/700 на Наманганском химводе, заключающийся в мерсеризации аператной целлюлозы водным раствором едкого натра как в прессах, так и на установке УМ-6-30 при 14-16 и 32-34°C соответственно, и обработке желочной целлюлозы монохлорацетатом натрия в соотношении 1 : 1,8 (моль). Исследованы реологические и структурно-механические свойства дисперсий монтмориллонита, стабилизированных КМЦ, реологические характеристики раствора полимера и его адсорбция на минерале. На указанные свойства оказывает влияние значения СП, СЗ и концентрации КМЦ. Водные растворы КМЦ характеризуются псевдопластическим типом течения, а стабилизированные дисперсии монтмориллонита представляют собой твердопластичные тела. Оптимальной добавкой КМЦ в дисперсии монтмориллонита с точки зрения структурно-реологических свойств является концентрация 1,5%.

На основании проведенных исследований выпущены опытные и опытно-промышленные партии КМЦ 85/700, которые успешно испытаны на площадях

НИО "Туркменгазпром". Экономический эффект от применения I т новой марки КМЦ составил около 800 руб. Выпуск нового защитного реагента в промышленных масштабах начал с 1981 г. Наманганским химзаводом, а внедрение его - на буровых предприятиях Мингазпрома.

БУРОВЫЕ И ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ

Л.К.Мухин, С.Я.Шалит, Л.Г.Огнева, В.Д.Ягодин (г. Москва)

Бурение в осложненных условиях при наличии в разрезе неустойчивых водочувствительных горючих пород (глины, соли) целесообразно осуществлять с промывкой растворами на углеводородной основе.

Буровые и тампонажные растворы на углеводородной основе являются многокомпонентными, полидисперсными суспензионно-эмульсионными системами, агрегативная устойчивость которых определяется структурно-механическими свойствами межфазных слоев эмульгатора [1, 3]. В качестве эмульгаторов широкое применение получили мыла поливалентных металлов окисленных нефтепродуктов (битумы, синтетические жирные кислоты, окисленный петролатум и т.д.), которые в присутствии высокодисперсных частиц твердой фазы формируют на границе раздела В/М смешанные слои, обеспечивающие устойчивость бронированных эмульсий [2]. Для гидрофобизации твердой фазы используют водо- и маслорастворимые ПАВ - сульфолон, эмультал и т.п., которые, адсорбируясь на твердой поверхности, обеспечивают равномерное распределение частиц твердой фазы по объему скотемы, а также способствуют резупрочнению структур, образованных мылами.

Используя эмультал и ОП-4, можно получить тампонажные эмульсии на углеводородной основе с заданными свойствами, обеспечивающие твердые выкуше без обращения фаз.

Применение буровых и тампонажных растворов на углеводородной основе обеспечило безаварийную проводку глубоких скважин в очень сложной геологической обстановке.

Л и т е р а т у р а

1. L. Mikhlin, S. Shalyt, L. Ogneva. Proceedings of the International conference on colloid and surface Science, Budapest, 1975, v. 1, p. 339-345
2. В.Д.Ягодин, Л.К.Мухин. Обратная эмульсия, стабилизированная железными мылами окисленного петролатума. Нефтяное хозяйство, № 9, 1978, с.20-22.
3. Л.К.Мухин, С.Я.Шалит, Л.Г.Огнева. Стабилизация инвертных эмульсий смешанными адсорбционными слоями ПАВ и твердыми эмульгаторами.

Тезисы доклада 7-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Минск, "Наука и техника", 1977, с.113-114.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СВОЙСТВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЗОЗЫ С ИОНОГЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Ж.М.Мостовая, Т.Н.Селнина (г. Москва)

Водорастворимые эфиры целлюлозы, в частности карбоксиметловые, нашли широкое применение в качестве стабилизаторов промывочных жидкостей при бурении скважин на нефть и газ.

Эфиры целлюлозы, содержащие ионогенную карбоксиметильную группу, обладают свойствами как полимеров, так и электролитов, т.е. являются типичными полиэлектролитами. Наличием ионогенных карбоксиметильных групп в макромолекулах объясняется высокая электропроводность водных растворов КМЦ.

Известно, что адсорбция эфиров целлюлозы на глине, связанная с электростатическим взаимодействием одноименно заряженных макрополи-ионов и частиц глины, зависит от степени замещения (СЗ) КМЦ [1]. Следовательно, величина адсорбции зависит от количества данных полиионов в растворе, т.е. от способности полиэлектролита диссоциировать. Величиной, характеризующей диссоциацию полиэлектролита, является кажущаяся степень диссоциации (α) и константа нестойкости (K). Кажущаяся степень диссоциации эфиров целлюлозы, содержащих карбоксиметильную группу, зависит от СЗ, концентрации раствора, присутствия сильных низкомолекулярных электролитов.

Для расчета α и K были проведены исследования по определению зависимости эквивалентной электропроводности (λ_v) растворов полиэлектролитов от концентрации (C). Экстраполяцией прямых зависимости λ_v от C были найдены значения электропроводности при бесконечном разбавлении раствора (λ_∞), что необходимо для определения α , K и отрицательного логарифма кажущейся константы нестойкости (pK). Определенные значения α , K и pK показывают, что кажущаяся степень диссоциации и константа нестойкости КМЦ зависят от СЗ. С повышением СЗ КМЦ от 60 до 80 α увеличивается, а величина pK уменьшается. Степень диссоциации смешанных эфиров целлюлозы, имеющих ионогенные (карбоксиметильные) и неионогенные (метильные или оксиметильные) группы, зависит от суммарной СЗ по ионогенным и неионогенным группам. При одинаковой СЗ по ионогенным группам значение α падает с увеличением суммарной СЗ, что, по-видимому, можно объяснить экранирующим действием неионогенных сегментов.

Л и т е р а т у р а

1. Н.С.Англин, И.М.Тимохин. Сб. "Нефть и газ и их продукты". М., 1974.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Б.Н.Дрикер, В.А.Вакуленко, С.М.Простатов, С.И.Ремизль, И.В.Самборский, Е.П.Кузнецова, Р.Х.Самокаев (г.Нижний Тагил, г.Свердловск)

Для предотвращения образования минеральных отложений предложены комплексоны, содержащие аминокетилфосфоновые группы. В количествах значительно меньших, чем это требуется по стехиометрии ($1-5 \text{ г/м}^3$), они способны препятствовать кристаллизации малорастворимых солей. В настоящей работе с целью определения оптимальных условий получения и применения комплексонов изучены кинетические закономерности кристаллизации сульфата и карбоната кальция в присутствии реагентов различного химического состава, строения. Изучено влияние различных факторов (температуры, pH среды, примесей и т.п.) на эффективность комплексонов. Установлено, что эффективность комплексонов возрастает с увеличением количества функциональных групп и длины углеводородной цепи, соединяющей аминокетилфосфоновые группы. Изучены кинетические закономерности зародышеобразования и роста кристаллов сульфата и карбоната кальция, сульфатов стронция и бария в присутствии ингибиторов кристаллизации - органических фосфонатов. Показано, что комплексоны увеличивают кинетические параметры зародышеобразования (n , β , τ), уменьшают скорость роста кристаллов. Зависимость продолжительности периода индукции от концентрации комплексона имеет экспоненциальный характер. Можно предположить, что для данных условий существует устойчивое число зародышей кристаллизующейся соли. Добавки реагентов могут при определенных условиях полностью предотвратить процесс кристаллизации. С увеличением значения pH среды эффективность реагентов возрастает вследствие повышения степени их диссоциации по функциональной группе. Наличие в растворах твердой фазы не оказывает существенного влияния на эффективность комплексонов, что позволяет рекомендовать их для использования в технологических системах, содержащих значительные количества взвешенных веществ, либо отложений, без предварительной очистки или замены оборудования. Методами электронной микроскопии, микрокалориметрии, ЯМР и др. показано, что добавки комплексонов не оказывают влияния на образование зародышей, а тормозят их рост.

На основании проведенных исследований предложен механизм ингибирующего действия комплексонов, заключающийся в избирательной адсор-

блши и образовании насыщенного гидрофильного слоя вокруг зародышей и кристаллов, препятствующего их дальнейшему росту и агрегации.

НОВЫЕ НЕИОНОГЕННЫЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЭТИЛАМИНОВ

К.И.Кузьмин, А.З.Вахбейт (г. Казань)

В настоящее время для разрушения водонефтяных эмульсий на промыслах широко используются химические реагенты-деэмульгаторы. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от множества факторов, и создать универсальный деэмульгатор практически невозможно. Поэтому для получения высококачественной нефти на промыслах необходимо иметь широкий ассортимент высокоэффективных деэмульгаторов.

В работе освещены вопросы, связанные с созданием новых ПАВ - деэмульгаторов водонефтяных эмульсий.

На основе технического пера-фенилэтиламина и оксидов этилена и пропилена синтезирован ряд новых неионогенных ПАВ типа блок-сополимеров с различным содержанием гидрофобных и гидрофильных групп. Изучено строение, физико-химические, поверхностные свойства и деэмульгирующая активность синтезированных веществ. Установлено, что полученные ПАВ имеют симметричное, разветвленное строение и проявляют высокую поверхностную активность. Наиболее высокие значения поверхностной активности имеют блок-сополимеры с гидрофобногидрофильным соотношением 7:5-8. Деэмульгирующая активность блок-сополимеров зависит от величины гидрофильной и гидрофобной составляющих и соотношения между ними. Наиболее эффективные реагенты содержат в своем составе 28-32 моля оксидов этилена, оксипропиленовые группы составляют 80%, при этом гидрофобно-гидрофильное соотношение равно 3:3 (условное название реагента - фенан). В лабораторных условиях при разрушении естественно водонефтяной эмульсии Ромашкинского месторождения фенан проявил высокую деэмульгирующую активность.

Проведены промышленные испытания реагента фенан в промысловой системе сбора нефти и на установке подготовки нефти, работающей в режиме глубокого обезвоживания и обессоливания.

Проведенные промышленные испытания показали:

- 1) фенан обеспечивает получение товарной нефти экспортной кондиции и улучшает условия транспорта в системе сбора нефти;
- 2) с переходом на фенан в 2,5 раза снижается содержание нефтепродуктов в сточной воде, что значительно сокращает потерю нефти и способствует сохранению экологического равновесия;
- 3) реагент технологичен, имеет низкую вязкость и температуру застывания.

По результатам испытаний фенан рекомендован к применению для подготовки девонских нефтей и для улучшения условий транспорта в системе сбора нефти.

ОПЫТ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ МЕРКАПТАНОВ РАСТВОРАМИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

И.А.Галанин, Л.М.Зиновьева, Н.Ф.Фольбат, Г.П.Ли (г.Ставрополь),
А.И.Гриценко, В.И.Мурин (г.Москва)

В последнее время вопрос очистки газов от меркаптанов приобрел особую остроту в связи с пуском Оренбургского газоперерабатывающего завода.

Существует десятки различных способов очистки газов от меркаптанов: абсорбционные, адсорбционные, окислительные и др.

Анализ этих способов показал, что наиболее рационально для очистки газов от меркаптанов использовать окислительные процессы. СевКавНИИГаз и РНИИГАЗ разработали технологию очистки газов от меркаптанов с использованием окислителей - растворов гидроксиси трехвалентного железа или растворов хромата калия, которые были апробированы на очищенном от сероводорода газе Оренбургского месторождения и Нефтяномисском объединении "Азот".

В процессе очистки газа образуется труднорастворимый меркаптит железа $Fe(RS)_2$, который подвергается окислению кислородом воздуха, в результате чего образуется гидроксид железа, который используется для проведения процесса очистки газа от меркаптанов, и дисульфиды.

Разработанная технология была проверена на установке производительностью по газу 5000 000 м³/сут; давление в системе очистки 15 · 10⁵ Па.

При температуре в системе очистки 15-20°C расход поглощающего раствора $Fe(OH)_3$ - 4,1 м³/час.

Технология позволяет снизить концентрацию меркаптанов с 580 мг/м³ до 0-30 мг/м³.

На Нефтяномисском комбинате испытывается технология очистки газа от меркаптанов растворами хромата калия.

Природный газ, поступающий на очистку, содержит меркаптаны (0,200 г/м³), сероводород (30,003 г/м³), углекислый газ (0,933 об.%). Метод позволяет извлекать из газа меркаптаны, сероводород и частично углекислый газ. Образовавшийся в результате реакции бикарбонат калия дает возможность поддерживать pH поглощающего раствора на уровне 7,5-8,5, исключая кислотную коррозию оборудования.

Проведены исследования и разработана технология регенерации отработанных растворов.

НАШЕЩЕННЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ПРОЦЕССЕ ДОБЫЧИ НЕФТИ И
ГАЗА

М.С.Клявц гн, В.Я.Щекотурова, О.В.Пешкин, С.С.Злотский,
П.С.Белов, Р.А.Кареханов, Д.Л.Рахманкулов (г. Уфа, г. Москва)

Определена активность производных 1,3-диоксапиперидинов как ингибиторов кислотной коррозии нефтепромышленного оборудования. Испытания проводились на образцах сталь-3 при 20°, 80°C при различных концентрациях ингибитора.

В качестве агрессивной среды использовались 6 N раствор гидроксида натрия, 6 N раствор соляной кислоты и 8 N раствор серной кислоты.

Установлено, что эффективность защищенного действия колеблется от 74,7 до 1% в щелочной среде и от 82 до 96% в кислой среде.

Выяснено, что введение ингибиторов сдвигает потенциал растворения стали в область положительных значений, уменьшает анодный ток пассивации облегчает протекание катодного процесса. Защитные действия испытываемых ингибиторов определяются смешанным анодно-катодным контролем, но преобладает катодный.

На основании проведенных исследований установлено, что наряду со сравнительно высоким защитным эффектом, доступностью и низкой токсичностью достоинством исследованных ингибиторов является увеличение защитного эффекта при повышении температуры и стабильности защиты в широком диапазоне скоростей деформации [1].

С помощью коррозионных испытаний сталь-3 и сталь-20 в средах, содержащих соляную кислоту, серную кислоту и гидроксид натрия, установлено положительное влияние предлагаемых ингибиторов на предотвращение водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания сталь-3 и сталь-20.

Синтезированы новые высокоэффективные ингибиторы наводороживания и растрескивания, отличающиеся высокими свойствами и низкой вязкостью при повышенных температурах.

Л и т е р а т у р а

1. Д.Л.Рахманкулов, Э.М.Гутман и др. Ингибиторы механохимической коррозии. Коррозия и защита в нефтяной промышленности. Реф. научно-технич. сб. ВНИИОЭНГ, 1973, № 5, с.13-14.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБУСЛОВЛЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ
ДВИЖЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ В КАПИЛЛЯРАХ

К. П. Тихомолова, Э. В. Возная (г. Ленинград)

Вопрос о влиянии электрического поля на течение двух несмешивающихся жидкостей (органической жидкости "масла" и водного раствора "вода") изучался на кафедре коллоидной химии ЛГУ в течение многих лет. Одно из главных практических применений мы связываем с поисками принципиально новых путей увеличения нефтедобычи. Решение вопроса осуществлялось как на основе получения определенных количественных связей между характеристическими параметрами дисперсной системы и силового поля, так и постановкой экспериментальных работ. Получение количественных связей базировалось на решении общих систем дифференциальных уравнений электрокинетических явлений, записанных с учетом предлагаемых нами теоретических положений о механизме явления в системе, содержащей участки, характеризующиеся различными электрическими полями, разной электрической проводимостью и фильтрационной способностью. В связи со сложностью задачи теоретические решения проведены только для наиболее простых частных случаев. Приведем некоторые заключения:

1. Существенно более слабая, чем при фильтрации, зависимость скорости течения от радиуса пор и от неоднородности (по проницаемости) отдельных участков коллектора.

2. Помещение в поры уже малого количества углеводорода может существенно интенсифицировать скорость течения обеих жидкостей.

3. Могут быть осуществлены условия, когда а) масло давится по капилляру с хорошей скоростью ("извлекается из породы"); б) вода не с малой или даже стоит (по обеспечивает давление масла); в) вода и масло движутся в разные стороны.

Из теории также следует тот важный практический вывод, что наличие электрического поля на содержание смеси масла и воды капиллярно-пористые системы с целью извлечения содержащегося в них масла может оказаться значительно более эффективным, чем извлечения с помощью метода водозатопления. Достоверность всех указанных заключений подтвердилась в качественном плане в опытах, проведенных в наших экспериментальных системах с порожковыми диафрагмами. Например, эффективность извлечения масла в ряде систем а) с помощью напора была равна 3-5%; б) с помощью электрического поля 50-60%, причем вода практически полностью оставалась в "коллекторе". Проведены эксперименты с модельными системами (цилиндрический капилляр, заполненный водно-масляными растворами галогенида палочного металла или исогенных ПАВ).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИЦЕЛЛОБРАЗУЩИХ ПАВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

М.И.Шахпаронов, В.В.Девлякамов, А.Б.Тумасян, Е.В.Лозин,
А.Д.Штангачев, Т.Н.Максимова, Т.М.Усачева (г. Москва, г. Уфа)

Для повышения нефтеотдачи наиболее эффективно применение тех композиций на основе водных растворов поверхностно-активных веществ, которые снижают поверхностное натяжение на границе водный раствор ПАВ-нефть до величин $\sigma_{рн}$ порядка 10^{-3} мН/м, причем вязкость нефтяной фазы не должна существенно превышать вязкость водной фазы. В этих условиях потери энергии на дробление глобул нефти в порах в 10^4 раз меньше, чем обычно. Этим условиям во многих случаях могут удовлетворять также разбавленные водные мицеллярные растворы ПАВ, которые при температур и давлении нефтеносного пласта могут образовывать с нефтью систему, находящуюся в окрестности критической точки расслаивания. Одна из важнейших особенностей мицеллярных растворов состоит в том, что производная химического потенциала мицеллообразующего ПАВ по числу молекул ПАВ при постоянной температуре близка к нулю. По этой причине окрестность критической точки расслаивания (КТР) мицеллярных растворов аномально велика. В мицеллярных растворах могут быть в равновесии друг с другом в окрестности КТР даже такие растворы, состав которых сильно отличается друг от друга. Например, для некоторых видов нефти и ПАВ системы водный раствор ПАВ-нефть могут иметь состояния, близкие к КТР при концентрациях ПАВ в воде порядка 0,1 г/л ($\sigma_{рн} \approx 10^{-2}$ мН/м). Охарактеризованы те типы композиций с участием разбавленных водных мицеллярных растворов, которые могут представлять наибольший интерес при добыче остаточной нефти. Такие композиции состоят из воды или водного раствора солей (рассол), модельного углеводорода или нефти, мицеллообразующего ПАВ или смеси такого ПАВ со спиртами или другими органическими соединениями. На изотермических диаграммах соответствующих псевдотройных систем КТР располагаются в области малых концентраций ПАВ и больших концентраций воды или нефти. Рассмотрено и разъяснено влияние добавок неорганических солей и органических веществ. Показано, как с помощью изменения состава композиций, нагнетаемых в пласт, можно создавать условия, содействующие резкому повышению нефтеотдачи, а в благоприятных случаях - полному извлечению нефти из пористых пластов. Обоснована программа исследований, которая могла бы содействовать наиболее эффективному применению водных мицеллярных композиций с достаточно малыми концентрациями ПАВ.

РОЛЬ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ВОДЫ В ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОРОДАХ И ПАВ
В ПРОЦЕССАХ ВЫТЭСНЕНИЯ НЕФТИ ИЗ КОЛЛЕКТОРОВ ПРИ ЗАВОДНЕНИИ
С. В. Паховичкина, Э. Г. Агабальянц (г. Киев)

Строение и свойства тонких слоев воды, адсорбированной такими гидрофильными минералами, как кремнезем, карбонат кальция и магния, неорганическими солями, глинами и другими алюмосиликатами, являются очень актуальными при изучении механизма процессов вытеснения углеводородов из недр земли с целью поиска новых методов повышения нефтеотдачи пластов.

С помощью методов ЯМР и ИК-оптроскопии, потенциометрии, теплоот смачивания и капиллярной проницаемости нами были проведены исследования свойств воды, адсорбированной дисперсиями кремнезема, глинозема, кальцита, хлорида натрия и глинистых минералов и ее роли в процессах самопроизвольного вытеснения декана, керосина и нефти из этих дисперсий. Изучено также влияние додецилсульфоната натрия, диметил-алкилбензиламмонийхлорида и гидролизованного полиакриламида на скорость вытеснения декана и нефти из дисперсий кремнезема. Показано, что введение ПАВ в воду приводит к снижению скорости самопроизвольного вытеснения нефти из гидрофильного коллектора. Установлены три формы связанной воды в дисперсиях исследованных минералов, отличающихся прочностью связи с поверхностью частиц и характером молекулярной подвижности. Вода в монослой образует наиболее прочные связи с активными центрами и характеризуется совместной подвижностью с ионами, диссоциированными с поверхности. Обнаружены слои иммобилизованной воды толщиной 5-15 нм, в которой молекулы обладают высокой подвижностью вдоль поверхности частиц и ограниченной по нормам к ней. Влияние поверхности частиц на свойства воды третьего типа практически не ощущается.

На основании рассмотренной модели предложены механизмы самопроизвольного поглощения воды, декана и вытеснения нефти из гидрофильных коллекторов при заводнении. Основной причиной вытеснения углеводородных жидкостей водой из гидрофильных коллекторов является меньшее сродство декана или нефти к гидратированной поверхности частичек кварца, кальцита, чем воды. Рост скорости процесса вытеснения при влажности более 30% объясняется увеличением подвижности молекул воды в пленке, образующейся на поверхности дисперсных частиц. Уменьшение скорости этого процесса при больших влажностях объясняется заполнением сквозных пор водой.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДНО-ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ

Э.С.Кличева, В.И.Ярм-Агаев, В.А.Красняков (г.Донецк)

В газовой промышленности все большее внимание уделяется совершенствованию технологических процессов осушки природных газов. Степень осушки зависит от глубины регенерации абсорбента влаги, в качестве которого используется в СССР диэтиленгликоль (ДЭГ). Чем выше концентрация абсорбента, тем ниже точка росы осушенного газа. В действующих процессах абсорбент регенерируется при высоких температурах, в связи с чем подвергается частичному разложению и терется с парами воды. Возникает необходимость эффективного удаления влаги из раствора ДЭГа при температуре ниже начала термического разложения ДЭГа.

Эта задача разрешена при использовании в процесс ректификации ДЭГа несмешивающихся компонентов. Актуальность работы определялась не только задачами удаления воды из ДЭГа, но и разработкой теоретических представлений, важных для физико-химического описания перегонки с несмешивающимся компонентом, независимо от природы разделяемой системы и создании промышленного метода обезвоживания ДЭГа. В качестве несмешивающихся компонентов использованы углеводороды парафинового ряда, а также легкие фракции углеводородных конденсатов. В связи с этим исследованы фазовые равновесия жидкость - пар системы ДЭГ- H_2O в широком интервале температур и давлений, углеводородных систем (изопентан - н.пентан - бензол, изопентан - н.пентан), а также фазовые равновесия конденсированных систем ДЭГ-вода-несмешивающийся компонент. Исследования системы описаны термодинамически, при этом применены новые методы обработки. К таким методам относятся : метод расчета составов в равновесной жидкой трехкомпонентной двухфазной системе, метод постоянства коэффициентов активности компонентов для трехкомпонентных систем, в которых некоторые пары компонентов образуют идеальные растворы.

Полученные результаты физико-химического и термодинамического анализа легли в основу разработки процесса и параметров обезвоживания ДЭГ с использованием несмешивающихся компонентов. Основными разработанными параметрами процесса обезвоживания ДЭГа являются : температура кипения гетерогенной системы, потери ДЭГа в виде пара в верхней части колонны, температура верха колонны и массовое соотношение фаз воды и несмешивающегося компонента в дистилляте.

АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НР. ГЕОЛОГИИ

В.П. Барсбеков, С.В. Крушин, К.Ш. Майдуллин, С.А. Данилова
(г. Казань)

В настоящей работе приводятся данные по изучению адсорбции катионо- и анионоактивных полиэлектролитов на кварцевом песке и глинах, которые составляют основную массу грунта. В качестве анионоактивного полиэлектролита использовался широко применяемый в нефтедобыче гидродиссоциирующий полиакридонатриум (гипан), в качестве катионоактивного - ополномер метакриламида и диэтилэтилметакрилата, эмульгированного дисульфатом (амифлок).

Исследование адсорбции показало, что адсорбция амифлока на указанных минералах положительная, поэтому характеризуется быстрым ростом величины адсорбции с увеличением концентрации, что в основном характерно для полимеров. Рассмотрение адсорбции гипана на минеральных адсорбентах показало, что в этом случае наблюдается преимущественная адсорбция растворителя, т.е. процесс отрицательной адсорбции для полимера. Явление отрицательной адсорбции в данном случае связано, по всей вероятности, с влиянием электростатических сил. Для подтверждения указанного предположения были определены знак и величина заряда частиц глин методом электроосмоса.

Измерения показали, что в нейтральных и щелочных водных растворах глины заряжены отрицательно. С переходом в кислую область у глин наблюдается перезарядка поверхности и приобретение ими положительного заряда. Сопоставление данных электроосмотических измерений с адсорбционными кривыми подтвердило предположение о доминирующем влиянии электростатических сил на адсорбцию заряженных полимеров из водных растворов.

Поскольку гипан является анионоактивным полимером, вполне понятно, что адсорбция отрицательно заряженных макромолекул на отрицательно заряженной поверхности дисперсных минералов затруднена. В данной работе была исследована также адсорбция образцов гипана с различным содержанием числа карбоксильных групп. Как показали исследования, уменьшение числа карбоксильных групп в полиэлектролите оказывает существенное влияние на адсорбцию.

С ростом числа функциональных групп величина отрицательной адсорбции растет, а затем, достигая определенной величины, наблюдается уменьшение отрицательной адсорбции. Исследования показали также большую зависимость адсорбции от концентрации растворов полиэлектролитов.

СОЗДАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ

И.З.Ахметшина, В.П.Максимов, Я.М.Каган (г. Тюмень)

Решение многих проблем добычи нефти и газа требует применения различных химических реагентов. Однако в конкретных условиях не все реагенты эффективны, а доставка их в условиях Западной Сибири связана с большими затратами. В связи с этим создан реагент, обладающий универсальными свойствами, — полифенолгликолевый полимер. На его основе разработаны составы:

- полимерная композиция для защиты оборудования от коррозии;
- нефтенолимерная эмульсия для крепления призабойной зоны скважин с сохранением проницаемости, создания искусственных фильтров;
- гидрофобный состав для покрытия поверхности оборудования от солеотложений, изоляции водопритоков в нефтяных и газовых скважинах, крепления нефтесмоленных пород;
- состав для изготовления теплоизоляционных материалов для всех видов изоляции из местного сырья, в частности торфа;
- полимерминеральная композиция для изготовления строительно-конструктивных материалов на основе местных грунтов.

Полученные материалы обладают высокой прочностью. Так, прочность на сжатие полимерминеральных материалов доходит до 85 МПа. Антикоррозионные и гидрофобные покрытия имеют силу адгезии к металлу до 23 МПа. Объемная масса теплоизоляционных материалов может находиться в пределах 50–350 кг/м³ и выше, а коэффициент теплопроводности при этом составляет 0,03–0,1 Вт/м·°К.

В настоящее время внедряются составы для покрытия оборудования от коррозии, изготовления теплоизоляционных и строительных материалов, крепления призабойной зоны скважин.

Синтез полимера осуществляется на основе поливинилгликолей и селеновиниловых спиртов. Введение полиалкилентгликолей обеспечивает полярность макромолекул и большое число химически активных функциональных групп полимера. Это приводит к образованию ориентированного адсорбционного слоя и высокой адгезии полифенолгликолевого полимера как к металлу, так и к породам. Высокая химическая и поверхностная активность полифенолгликолевого полимера обуславливают универсальность его применения. Поэтому полифенолгликолевый полимер и составы на его основе могут быть использованы в практике нефтегазодобычи не только Западной Сибири, но и других районов.

РАЗРУШЕНИЕ НЕВЯТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Г.М.Панченко, В.В.Папко, А.С.Агафонов, А.Н.Степаненко,
Л.К.Цабек, В.М.Виноградов (г. Москва)

Проведено изучение поведения эмульсий типа "в/м" в полях токов при частотах 0-800 кГц. Исследования показали, что для разрушения эмульсий применение поля с частотой выше промышленной нерационально в связи с уменьшением скорости коалесценции водных капель. Установлено также, что при малых концентрациях дисперсной фазы действия полей постоянного тока и тока промышленной частоты различны.

В поле постоянного тока капли воды при соприкосновении с электродом заряжаются и с большой скоростью двигаются от электрода к электроду, причем частота и энергия соударений капель возрастает.

Этот эффект был использован для обезвоживания светлых нефтепродуктов. Эксперименты показали, что применяя поле постоянного тока, можно достичь остаточного содержания воды в нефтепродукте порядка тысячных долей процента.

Такие же результаты получаются в поле переменного тока с применением электродов, формирующих пространственно неоднородное поле.

При концентрации дисперсной фазы больше 5% результаты обработки эмульсий перечисленными выше методами примерно одинаковы.

Показано, что в электрическом поле наряду с коалесценцией может происходить диспергирование капель воды, что приводит к неудовлетворительным результатам обезвоживания эмульсий. Для предупреждения отрицательного влияния диспергирования крупные капли воды необходимо выводить из зоны действия электрического поля.

Электрообработка эмульсии с содержанием воды выше 10% сопровождается возникновением больших токов. Экспериментально и теоретически показано, что для разрушения подобных эмульсий можно применять поле с низкой напряженностью. Процесс при этом протекает в течение 1-3 сек. Это позволяет применять изолированные электроды, исключая возможность возникновения больших токов.

Изучено влияние гидродинамики потока эмульсии в электрическом поле на эффективность обезвоживания. Показано, что правильный выбор гидродинамического режима существенно влияет на результаты обезвоживания эмульсий с исходным содержанием воды до 5%.

Результаты работ послужили основанием для разработки конструкции трехфазового и магистрального дегидраторов с изолированными электродами. Эксплуатация дегидраторов в течение трех лет дала экономический эффект около 1 млн. руб. Электродегидраторы включены в проект оборудования месторождения Каражанбас.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ
В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.И.Попов, В.Г.Шевчук, А.И.Щербак (г. Донецк)

Одним из факторов, препятствующих нормальному применению диэтиленгликоля на газовых промыслах, является наличие в нем минеральных солей, попадающих в гликоль вместе с выносимой газом пластовой водой. Для оптимизации существующих и разработки теоретических основ новых технологических процессов, использующих диэтиленгликоль, с учетом минерализации последнего необходимы сведения о растворимости в диэтиленгликоле различных веществ и продуктах их взаимодействия. В настоящей работе методами физико-химического анализа исследованы растворы хлоридов щелочных металлов, магния и кальция в диэтиленгликоле, одиннадцать трехкомпонентных и пять четырехкомпонентных гликолевых систем с названными солями. Изучены плотность, вязкость, оптическая плотность, электропроводность насыщенных растворов, а также различные физико-химические свойства образовавшихся в системах твердых фаз. Исследованы системы из некоторых солей и смешанного водно-гликолевого растворителя. Установлена зависимость растворимости указанных солей в диэтиленгликоле, а также сольватации катионов от их размеров. Рассчитаны значения изменения удельных и молярных объемов растворов, высказано предположение о структуре жидкого диэтиленгликоля и воздействии на нее ионов растворенных солей. Обнаружено, что хлориды лития, магния и кальция в интервале температур 10 - 40°C кристаллизуются из насыщенных растворов в виде сольватных соединений с диэтиленгликолем состава $2LiCl \cdot C_4H_{10}O_3$, $MgCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O_3$ и $CaCl_2 \cdot 3C_4H_{10}O_3$, индивидуальность которых доказана методами химического и рентгенофазного анализов. Определены области существования этих соединений в трех- и четырехкомпонентных гликолевых системах. Установлено, что системы типа $MeCl - Mg(Ca)Cl_2 - C_4H_{10}O_3$, где Me - щелочной металл, являются простыми эвтектическими, причем высаливание хлоридов щелочных металлов увеличивается с ростом размеров их катионов. Выявлено соответствие геометрии фазовых диаграмм систем типа $MeCl - MgCl_2 - CaCl_2 - C_4H_{10}O_3$, где Me - щелочной металл, значениям растворимости солей. Исследована растворимость сольватных соединений в растворителях с различными донорно-акцепторными свойствами, а также высаливание некоторых хлоридов из водно-диэтиленгликолевых растворов органическими растворителями. Разработана рекомендация по регенерации минерализованного диэтиленгликоля на газовых промыслах.

ИЗОТОПИЯ УГЛЕРОДА НЕРАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СТАДИЙНОСТИ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

В.И.Гринченко, Л.Н.Милкин, А.С.Кореньков, В.С.Прохоров
(г. Москва)

1. Эффективность прогноза нефтегазоносности недр в существенной степени зависит от диагностики нефтематеринских отложений (НМ) и определения степени реализации или нефтематеринского потенциала (П_{НМ}). Диагностирование НМ отложений должно вестись с учетом стадийности катагенетического преобразования захороненного в породах органического вещества (ОВ), являющегося источником углеводородов нефти

2. Объектом исследования являлись концентраты (I25 кг) нерастворимого органического вещества (НОВ) из отложений раффа, венда, кембрия Тулгусской синеклизы, Алабарской антеклизы и Иркутского амфиотеатра Сибирской платформы. Пробы готовились по стандартной методике путем последовательной обработки осадной и пламковой кислотами дедитуминированной хлороформом и спиртобензолью породы. Изотопный состав углерода измерялся на масс-спектрометре ММ-1305 с точностью $\pm 0,05\%$ на уровне доверительной вероятности 0,95. В исследованной выборке НОВ, кроме изотопного состава углерода, определялись содержания С, Н, гетероэлементов, степень катагенетической преобразованности и ряд других параметров.

3. Зависимость изотопного состава углерода НОВ от степени катагенетической преобразованности наиболее четко проявилась в кембрийских отложениях в виде следующей тенденции: на стадии протокатагенеза (ПК) и начальной стадии мезокатагенеза (МК₁) процессы преобразования ОВ практически не оказываются на изотопном составе углерода НОВ. Для этого этапа характерен самый широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$: от -20,3 до -34,1‰ ($\delta^{13}\text{C}$ ср.арифм = -29,4‰).

Второй этап преобразования ОВ (верхняя часть подотации МК₂) характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}$ в интервале от -22,1 до -31,0‰ ($\delta^{13}\text{C}$ ср.арифм = -27,2‰). Обогащение НОВ изотопом ^{13}C происходит за счет термической деградации макромолекул ОВ, состоящих из нафтеново-ароматических ядер с боковыми метановыми цепями. При этом в первую очередь, видимо, происходит отрыв боковых цепей, ведущий к образованию миграционных углеводородов алифатического строения, обогащенных легким изотопом углерода ^{12}C , что в свою очередь приводит к накоплению изотопа ^{13}C в НОВ, увеличению содержания в нем углерода и уменьшению - кислорода. Дополнительное обогащение НОВ изотопом ^{13}C может происходить за счет кинетического изотопного эффекта, обусловленного преимущественным разрывом связей $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$.

Третий этап преобразования ОВ (стадия МК₃) характеризуется обогащением углерода НОВ легким изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ варьирует от -26,1

до $-32,8\%$; $\delta^{13}\text{C}$ ср. атом. $-13,0\%$). Поскольку связь между ядрами и менее конденсированными структурами осуществляется в основном с помощью гетеротомных связей или функциональных групп типа C-O, C-S и т.п., то разрушение макромолекул происходит в первую очередь по этим связям. Дальнейшее увеличение температуры, вызванное погружением отложений, и обеднение OB легким изотопом углерода приводят к отрыву оставшихся изотопически тяжелых боковых цепей и отдельных ароматических структур. Соответственно, что обуславливает, с одной стороны, изотопное облегчение углерода НОВ, а с другой - novoобразование углеводородов (главным образом аранов), обогащенных тяжелым изотопом ^{13}C .

Со стадии МК₃ начинается четвертый этап эволюции OB ($\delta^{13}\text{C}$ изменяется от $-20,8\%$ до $-31,6\%$, $\delta^{13}\text{C}$ ср. атом. $-27,7\%$). На этом этапе происходит перестройка матриц макромолекул OB, приводящая к образованию преимущественно за счет кинетического изотопного эффекта изотопически легких жидких и газообразных алифатических углеводородов и соответствующему обогащению углерода НОВ изотопом ^{13}C .

4. Анализ элементного состава НОВ показывает, что в изменении содержания в нем углерода и гетероэлементов также отмечается определенная стадийность, однако менее выраженная, чем в вариациях изотопного состава углерода.

Тенденция в изменении содержания водорода в целом совпадает с таковой для изотопов углерода: широкий диапазон содержания водорода на стадии МК, падение содержания водорода в узком диапазоне на границе МК₁ - МК₂, далее - возрастание водорода до подстадии МК₂ и затем плавное снижение его содержания вплоть до стадии АК₂.

Содержание углерода в НОВ характеризуется менее четкой зависимость от стадий катагенеза, однако отмеченная выше общая тенденция (особенно на первых трех стадиях) сохраняется.

5. Таким образом, выявленные изотопные эффекты по углероду в НОВ являются закономерным волнением в процессе нефтегазообразования различных структур OB, характеризующихся определенным изотопным составом, а тенденции изменения изотопного состава углерода НОВ в катагенезе на фоне химико-битуминологических показателей отражает определенную стадийность нефтегазообразования.

КАЧЕСТВЕННОЕ ВСКРЫТИЕ ГАЗОВЫХ И НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

П.Г.Кулагин, А.А.Васильченко (г. Харьков)

Для сохранения естественной проницаемости газовых и нефтяных пластов сейчас используют буровые растворы на нефтяной основе, а также буровые растворы на водной основе с соответствующей ми-

нерализацией, содержащей растворимую в кислоте твердую фазу [1]. Растворы на нефтяной основе значительно дороже водных систем и представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Растворы на водной основе, построенные по принципу коллоидной системы с низкой фильтрацией, не предотвращают ухода фильтра на большое расстояние в пласт. Под действием высоких температур органические компоненты фильтра разрушаются, теряют растворимость и закупоривают поровое пространство на большом расстоянии от ствола скважины, не протрапливаемом в процессе перфорации.

В УкрНИИГазе разработан принципиально новый подход к проблеме вскрытия газовых и нефтяных пластов. Согласно предлагаемому методу, для полного сохранения естественной проницаемости продуктивного пласта от момента вскрытия до освоения последний следует сделать непроницаемым. В лаборатории буровых растворов института созданы коллоидные водные системы с высоким рН на основе гидроксида кальция и полиэлектролитов — гуматов и дигтосульфатов кальция. В водной среде при высоком рН и в присутствии ионов кальция образуются гидросиликаты кальция, полностью закупоривающие пласт. Полиэлектролиты в данной системе обеспечивают первоначальное снижение фильтрации, а также перенос ионов кальция из объема раствора к аллюмосиликатам пласта. При повышении температуры скорость обменных процессов уменьшается. Под воздействием среды раствора поровое пространство цементируется непосредственно у поверхности пристволенной зоны. Образование каналов в процессе перфорации происходит в толще неповрежденного пласта. Опыт вскрытия газоносных пластов на скв. № 500, 600 и 700 Шебелинской площади подтвердил высокую эффективность использования крепящих водных буровых растворов на основе гидроксида кальция и полиэлектролитов. При использовании предложенного метода вскрытия исключается также вредное влияние на проницаемость фильтра цементного раствора.

Л и т е р а т у р а

I. B.S.Lacey, P.C.Wells, Drilling DCW, vol.40, 6, 1979, p.46, 49, 50.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ДОБЫЧЕ И ПОДЗЕМНОМ ХРАНЕНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А.Е.Бугенъев, А.М.Власов (г. Москва)

При разработке газовых месторождений, а особенно при эксплуатации подземных хранилищ газа (ПХГ) в водоносных пластах, возникают трудности, связанные с притоком воды в скважины и преждевременным их обводнением, в основе которых лежат поверхностные явления

ния, протекавшие в пористой среде на границах раздела фаз "газ-вода-порода".

Борьба с отрицательными последствиями проявления поверхностных явлений в пласте-коллекторе газа возможна с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Исследования, проведенные в МИНХ и ГИ имени И.М.Губкина, показали, что пенообразующие ПАВ при смешении с газом в пористой среде способны самопроизвольно создавать пену, обладающую свойствами, аналогичными вязкопластичной жидкости. Наличие у пены в пористой среде высокой стабильности, значительной вязкости и начального напряжения сдвига, а также высокой механической прочности оболочек ее пузырьков позволили разработать ряд способов использования ПАВ для улучшения работы газовых скважин и подземных газохранилищ.

Лабораторные исследования показали, а промышленные испытания подтвердили, что применение ПАВ позволяет резко повысить степень осушки пористой среды при закачке газа в пласт, снизить вероятность обводнения скважин при отборе газа, создавать пенные барьеры высокой изолирующей способности на путях нежелательной фильтрации воды, а также быстро и эффективно ликвидировать песчаные пробки в скважинах и повышать продуктивные характеристики скважин после выхода их из бурения или подземного ремонта.

Разработанные способы использования ПАВ защищены авторскими свидетельствами СССР и успешно испытаны на Щелковском, Олишевском, Гатчинском, Инчукаинском и Подотрацком подземных хранилищах газа. Например, на Олишевском ПХГ за три года применения ПАВ удалось снизить водяной фактор в 5 раз и дополнительно извлечь из хранилища 70 млн.м³ газа, что дало экономический эффект свыше 300 тыс.руб.

Применение пенообразующих ПАВ возможно также в нефтедобывающей промышленности для борьбы с водяными конусами и прорывом газа в скважины из газовых шапок нефтяных месторождений.

Проведенные лабораторные и промышленные исследования позволили установить необходимые критерии для синтеза и синтеза новых ПАВ с оптимальными для указанных целей свойствами.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИСОТРОПНЫХ БУРОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

В.Ю.Третивник (г. Киев)

В настоящей работе рассматриваются результаты физико-химических и реологических исследований силикатных суспензий - водных суспензий высокодисперсных глинистых минералов (монтмориллонит, палыгорскит), являющихся основой термо- и солеустойчивых трисоотропных промывочных жидкостей. Методами физико-химической механики и реологии

дисперсных систем установлено, что процесс формирования и развития тиксотропных структур в суспензиях монтмориллонита и паллгорскита зависит от химической природы, катионного состава обессоженного комплекса и особенностей кристаллического строения дисперсных фаз, а также от химического состава (главным образом, водного состава) дисперсионной среды, pH суспензий и температурного фактора. Базирясь на результатах структурно-механического анализа глинистых суспензий и их реологического поведения в присутствии электролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), нами показаны пути получения тиксотропных промывочных жидкостей.

Наиболее распространенным и доступным оказался способ регулирования упруго-пластично-вязких свойств глинистых суспензий, основанный на использовании катионообменной способности дисперсных глинистых минералов. Катионный обмен позволяет в значительных пределах регулировать реологические свойства суспензий и величину энергии связи частиц в формирующихся тиксотропных коагуляционных структурах, так как в результате протекания этого коллоидно-химического процесса в системе изменяется дисперсность частиц и толщина гидратных (солевых) оболочек вокруг них. Однако катионный обмен не представляет широких возможностей для направленного изменения характера развития деформационного процесса в суспензиях, что связано с неизменностью кристаллической структуры минералов при ионообменных реакциях. Но это свойство для некоторых адмосиликатов (паллгорскит) является решающим фактором при определении их пригодности в качестве сырья для приготовления солеустойчивых буровых растворов (суспензий).

Методами физико-химической механики доказано, что для получения стабильных тиксотропных промывочных жидкостей наиболее целесообразно применять в качестве дисперсной фазы высокодисперсные минералы - паллгорскит и монтмориллонит, а в качестве стабилизаторов и искусственных структурообразователей - водорастворимые полимеры акрилового ряда, карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и некоторые катионные ПАВ (дву-четвертичные, аммониевые соли, производные этлендиамина). Установлено, что эффект стабилизации глинистых суспензий зависит от химической природы стабилизатора, характера и интенсивности протекания адсорбционных процессов. Обнаружены некоторые закономерности в особенности адсорбции макромолекул из водных растворов на поверхности слоистых и слоисто-чешуйчатых глинистых минералов.

Разработанный нами в содружестве с сотрудниками Черновицкого государственного университета гидродинамический способ получения структурообразованных суспензий с высокой стабильностью, основанный на интенсификации контактных взаимодействий частиц путем диспергирования твердой фазы в многокammerных гидродинамических аппаратах, имеет широкое при-

менение в Прикарпатье - в Надворнянском нефтяном районе при приготовлении буровых суспензий с малым содержанием дисперсной фазы [4,2].

Большой интерес представляют и другие физические методы воздействия на дисперсные структуры, основанные на интенсивной диспергации частиц твердой фазы (ультразвук, электроудар), особенно, если она применяется в сочетании с ПАВ [3-5].

Л и т е р а т у р а

1. В.Ф.Горский, В.Д.Третякник. Диспергирование пажгорскитовой глины в многокамерном гидродинамическом активаторе (диспергаторе). - В кн.: *Физико-химическая механика промысловых и тампонажных дисперсий*. Киев, Наукова думка, 1979, с.15.
2. В.Ф.Горский, Н.Н.Крутяцкий, В.Д.Третякник и другие. Гидродинамический способ получения стабильных дисперсных систем. Информационное письмо ИКХХВ АН УССР, № 67. Киев, УкрНИИТИ, 1980.
3. В.Д.Третякник. О методах стабилизации буровых глинистых суспензий. Доклады по геологии и химико-физическим вопросам разведки и добычи нефти и газа. Будапешт, ОГУД, 1973, т.2, с.151.
4. Н.Н.Крутяцкий, В.Д.Третякник, В.В.Симуров. Ультразвук в химической технологии. Киев, УкрНИИТИ, 1970.
5. В.Д.Третякник. Методы управления реологическими свойствами сложнатых дисперсий - основы получения композиционных материалов различного технического назначения. - В сб.: *Механика и технология композиционных материалов*. София, БАН, 1979, с.428.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

М.И.Дашкев, Р.С.Лернер, Г.Я.Дедусенко, Е.И.Повдосова (г.Москва)

Проведено исследование гидролизованного полиакрилонитрила (глипана), сополимеров метакриловой кислоты и ее амльда (метаса) и натриевой соли метакриловой кислоты и ее амльда (метасома) в различных слогемых буровых растворах [1, 2].

Установлено, что акриловые полимеры превосходят по термостойкости применяемые в практике бурения химические реагенты [3]. Наличие амльдной группы в сополимерах придает им большую конформационную устойчивость в минерализованных средах и повышает термостойкость.

Сравнение растворимого в водочной среде метаса с водорстворимым метасомом показало преимущество последнего, обусловленное большей

регулярностью строения и отсутствием условий для щелочного гидролиза амидной группы [4, 5].

Показана возможность использования метаса в качестве селективно-го флокуланта в буровых растворах с низким содержанием твердой фазы и модификатора бентонитовых глин, обеспечивающего повышение выхода раствора из I тонны бентонита [6-8].

Результаты промышленного внедрения указанных реагентов при бурении скважин позволили получить экономический эффект более 5 млн. рублей.

Л и т е р а т у р а

1. Э.Г.Кистер. Химическая обработка буровых растворов. М., Недра, 1972, с.190.
2. М.И.Дыкес. РИТС ВНИКОЭНГ, с.Бурение, 10, 1976, с.13.
3. Д.Е.Злотник и др. Труды ВНИИВТ, вып.37. М., Недра, 1971, с.152.
4. Р.С.Дернер и др. Труды ВНИИВТ, вып.40. М., Недра, 1977, с.9.
5. Р.С.Дернер, Г.Н.Шварева, М.И.Дыкес. Буровой раствор. Авт.свид. № 612949; Бюлл. изобр., 1978, № 24.
6. Э.Г.Кистер, Г.Я.Дедусенко. РИТС ВНИКОЭНГ, с.Бурение, 5, 1973, с.46.
7. Э.Г.Кистер, Е.И.Пондоева. РИТС ВНИКОЭНГ, с.Бурение, 6, 1972, с.14.
8. Э.Г.Кистер, Е.И.Пондоева, Д.Е.Злотник. Авт.свид. № 541018; Бюлл. изобр., 1976, № 48.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ДОБЫЧИ НА СВОЙСТВА НЕФТИ ИЗ БИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

С.Х.Айтгистова, А.Н.Самиков, Р.Н.Дияшев, Р.Т.Фазылов, Б.П.Сонц, Н.В.Егорова, Г.Х.Сафмуллина (г.Казань)

В настоящее время в СССР, Канаде, США и Венесуэле проводятся интенсивные работы по решению проблемы разработки битуминозных пород I. На промыслах Татарской АССР проходят опытно-промышленные испытания такие методы добычи нефти из битуминозных пород, как естественный приток, внутривластовое горение, паротепловое воздействие и др. При методе внутривластового горения происходит наибольшее изменение свойств нефти, так как температура в зоне горения достигает 675 - 750°C, а в некоторых случаях до 1000°C. Физико-химические свойства нефти Иордово-Кармаховской площади, добытой из битуминозной породы различными методами, приведены в таблице.

Характеристика нефти Мордово-Кармалынской площади

Показатели	Методы добычи		
	естественный приток	паротепловое воздействие	внутрипластовое горение
Плотность, ρ_4^{20}	0,9610	0,9532	0,9357
Вязкость кинематическая, $\text{мм}^2/\text{с}$ при 50°C	247,50	135,90	46,68
Коксуемость, % мас.	8,7	8,8	7,0
Содержание, % мас. :			
смола олигосаженых	19,3	27,3	19,6
асфальтенов	4,8	9,5	7,1
парафина	1,1	1,9	1,7
серы	4,1	3,5	3,7
ванадия	0,050	0,043	0,038
Температура начала кипения, °C	150	144	131

Л и т е р а т у р а

И. Р.Ш.Мангареев, И.И.Тучков, Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. М., Недра, 1960.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

П.И.Колесников, Ф.В.Морданов (г. Москва)

Карбоксиметицеллюлоза (КМЦ), обладая рядом преимуществ по сравнению с другими реагентами-понижателями водоотдачи буровых растворов, имеет относительно низкий предел текучести. Применение ингибиторов термостабильной деструкции КМЦ позволяет повысить термостабильность реагента на 30–50°C при одной и той же степени полимеризации последнего. Введение фенолов в реакционную массу на одной из стадий синтеза КМЦ обуславливает получение реагента, названного карбофеном, обладающего высокими защитными свойствами при забойных температурах 190–200°C, что подтверждено практикой применения буровых растворов, стабилизированных карбофеном, при бурении глубоких и сверхглубоких скважин в различных районах страны. Однако при использовании фенолов в процессе синтеза степень полимеризации препарата не превышает 500–550; кроме того, фенолы обладают токсичностью.

Исследованиями установлено, что в качестве ингибиторов термо-

окислительной деструкции КМЦ может быть применен нетоксичный, недорогой и доступный реагент — карбамид.

Введение карбамида в реакционную массу при синтезе карбоксиметилловых эфиров целлюлозы обуславливает повышение термостойкости препарата, названного карбоксидиамидом. При стабилизации бурового раствора, насыщенного хлоридом натрия, 1,5-ным (в расчете на активное вещество) карбоксидиамидом значения водоотдачи системы после термостатирования при 220°C в течение 3 часов сохраняются в приемлемых для бурения (в осложненных условиях) пределах (менее 10 см³ по ИМ-6). Промышленные испытания карбоксидиамида при бурении глубоких высокотемпературных скважин в Ставрополе показали, что по термостойкости он превосходит все другие карбоксиметилловые эфиры целлюлозы, выпускаемые промышленностью.

Значительное повышение термостойкости буровых растворов достигается также при раздельной обработке их КМЦ различных марок и карбамидом. Последний вводится в порошкообразном виде в буровой раствор, практически не осложняя химическую обработку. Промышленные испытания показали, что при применении карбамида значительно возрастает период между очередными химическими обработками бурового раствора, снижается расход КМЦ и уменьшаются осложнения процесса бурения. Таким образом, повышение термостойкости буровых растворов достигается либо применением модифицированных марок КМЦ, либо раздельной обработкой их КМЦ и ингибиторами деструкции.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПРИТОКА ПЛАСТОВЫХ ВОД В НЕФТЯНЫХ СКВАЖИНАХ

Н.В.Земцов, А.В.Малыренко (г.Тюмень), А.С.Шапатов (г.Москва)

Предварительное и прогрессирующее обводнение нефтяных пластов и скважин на месторождениях Западной Сибири особенно остро ставит проблему скорейшего создания эффективных селективных водоизолярующих реагентов. Широкому распространению в нефтяной промышленности известного селективного водоизолярующего реагента, представляющего собой органохлорсильман [1], препятствуют их высокая токсичность и коррозионная активность.

С целью разработки кремнийорганического водоизолярующего реагента, обладающего меньшей токсичностью и коррозионной активностью, чем органохлорсильман, нами испытаны водоизолярующие свойства ряда полифункциональных кремнийорганических соединений, синтез которых осуществлен в содружестве с ЦМ Данковского химического завода и ИНИИХТЭОС. Результаты лабораторных испытаний показали, что ацетокс- и особенно

этоксипроизводные кремнийорганических соединений обладают повышенной водоизолирующей способностью, избирательным воздействием на нефтеводоносный пласт, хорошими технологическими показателями, низкой температурой застывания. Последнее очень важно при применении в условиях Западной Сибири.

Экономически целесообразно для изготовления селективного кремнийорганического водоизолирующего реагента использовать кубовые остатки производства орстанохлорсиланов.

Путем этерификации кубовых остатков орстанохлорсиланов водным этиловым спиртом синтезированы олигоэтоксигорано(хлор)силаны (тампонажные составы ТСМ, ТСЭ, ТСК), испытаны их свойства и наработаны опытно-промышленные партии этих реагентов для промышленных испытаний. Кроме того, разработан селективный водоизолирующий состав на основе этилсиликата, включающий каталитические добавки орстанохлорсиланов.

Опытно-промышленные испытания водоизолирующих реагентов на основе этоксипроизводных кремнийорганических соединений на нефтяных месторождениях Западной Сибири выявили их высокую эффективность и подтвердили перспективность выбранного направления поиска селективных водоизолирующих реагентов.

Л и т е р а т у р а

1. И.И. Маслов, А.Д. Бичевский, И.А. Левченко, Г.М. Губенко. Селективная изоляция притока пластовых вод. Нефтяное хозяйство, 1976, № 5, с. 38-41.

РАСРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТАМПОНАЖНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ

Е.С. Тамгалчиев, В.С. Бакутов (г. Москва)

В процессе работы в скважине цементный камень может испытывать тангенциальные растягивающие напряжения, которые в определенных ситуациях превышают его предел прочности при растяжении [1]. В результате этого цементный камень разрушается и образуются трещины и разрывы в меридиональном направлении служат каналом для газо- и нефтеперетоков.

В этой связи исследовалась возможность существенного увеличения прочности камня тампонажных цементов на растяжение посредством армирования его волокнами, имеющими высокую прочность при растяжении. Цементная матрица может передавать значительную часть воспринимаемой нагрузки таким волокнам, которые задерживают развитие и распространение трещин, снижают концентрацию напряжений и тем са-

мым не только увеличивают прочность композиции при растяжении, но и обеспечивают повышенную трещиностойкость цементного камня [2].

В качестве армирующих компонентов применялись различные органические, химические и минеральные волокна, обладавшие комплексом следующих свойств: высокой прочностью при растяжении и модулем упругости, малым диаметром и большой длиной; хорошими адгезионными свойствами; стойкостью в щелочной среде; доступностью и малой стоимостью.

Было изучено влияние различных факторов и их взаимодействия на прочность композиции с использованием методов планирования экспериментов.

Для получения оптимальных составов, обладающих, помимо высоких прочностных характеристик, необходимыми технологическими свойствами; в качестве параметра оптимизации использовалась обобщенная функция желательности.

Прочность такого цементного камня при растяжении воспроизводимо превышает обычную в 1,5-2,5 раза.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Гайворонский. О взаимодействии обсадной трубы с цементным кольцом. Сб.: Цементные растворы для крепления глубоких скважин. М., Недра, 1965.
2. А.А.Пашенко, В.П.Сербин, В.С.Клименко, А.П.Паславская. Физико-химические основы композиции. Киев, "Выща школа", 1979.

НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ПРОМЫВочНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

С.И.Трехтенберг, Р.Н.Коростылева, И.В.Гринберг (г.Львов)

Основное направление технического прогресса при бурении скважин состоит в увеличении скорости и, следовательно, повышении экономичности бурения. Повышение скорости бурения связано с применением малокалорийных промывочных жидкостей, для получения которых необходимо расширить ассортимент доступных и более дешевых химических реагентов. Настоящий доклад посвящен исследованиям, проведенным в данном направлении.

Разработан способ получения реагентов, суть которого состоит в прививке акрилонитрила (АН) на меллитовые сланцы, предварительно обработанные гидроклизатом хромированных белковых отходов кожевенной промышленности. Реакцию проводят в водной среде, полученный привитой сополимер смывают щелочью. За счет использования дешевого доступного сырья и многотоннажных отходов более чем в два раза снижается расход дорогостоящего и дефицитного мономера и стоимость реагента.

Методом математического планирования эксперимента исследовано влияние исходного отношения компонентов реакционной смеси на состав и свойства реагентов. Получены уравнения регрессии, из которых следует, что в изученных пределах выход остаточной фракции привитого сополимера повышается с увеличением количества сланца и белковых отходов в исходной реакционной смеси и понижается с увеличением доли акрилонитрила. Минимальное количество реагента, необходимо для достижения наименьшей водоотдачи для данного реагента, изменяется по такой же зависимости.

Испытания показали, что при небольшом расходе (в 2-3 раза меньше, чем для гипана) разработанные реагенты обеспечивают хорошие технологические параметры по вязкости, водоотдаче и структуре как малоглинистых, так и нормальных пресных и сильно минерализованных промысловых жидкостей. Так, добавка 0,3 об. % реагента, полученного при отношении сланец : АН, равном 1 : 0,2 : 1, в пресной малоглинистый раствор (уд. вес 1,03 г/см³) на основе бентонита месторождения Махарадзе снижает водоотдачу с 24 до 5 см³. Добавка этого же реагента в минерализованный (25% поваренной соли) раствор на основе гидрослюдистой глины Николаевского месторождения в количестве 1,25 об. % снижает водоотдачу с > 40 до 8 см³. В приведенных опытах вязкость и структурные параметры жидкостей находятся в допустимых пределах.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С КОНДЕНСИРУЕМОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

О.К.Ангелопуло (г. Москва)

В ряде районов страны и за рубежом расширяется объем буровых работ с применением высокоминерализованных промысловых жидкостей, ограничивающих растворение солей и разупрочнение терригенных пород в стенках скважины.

Управление технологическими свойствами этих жидкостей представляет сложную проблему, поскольку основной структурообразующий компонент - глинистая дисперсная фаза - в агрессивной полисолевой среде в значительной мере утрачивает свою коллоидно-химическую активность, система дестабилизируется особенно при нагревании и низкой концентрации твердой фазы.

Норме возможности получения промысловых жидкостей для бурения и закачивания скважины в условиях солевого тектогенеза и решения специальных технологических задач открывает использование предложенного автором принципа химической конденсации микрокристаллической дисперсной фазы в минерализованной среде. Она претерпевает во времени кристалло-химические превращения, которые на первой стадии повышает

агрегативную устойчивость, улучшает структурно-механические и фильтрационные свойства дисперсии. Когда новообразования превратятся в конечный устойчивый продукт кристаллизации, система переходит из коагуляционного в кристаллизационное состояние и в значительной степени утрачивает приобретенные свойства. Разработаны способы, позволяющие в течение длительного времени удерживать твердую фазу на промежуточных, термодинамически неустойчивых ступенях превращений, т.е. на стадии растущего кристалла.

Наиболее эффективным является способ химически активированных затравок, т.е. добавление в исходный рассол тонкодисперсных материалов (асбест, глина, мел и др.), смоченных реагентом-осадителем.

С использованием предложенного принципа были созданы и внедрены в производство промышленные жидкости специального назначения: гидрогели магния, кальция, железа, структурованные взвеси из частично растворимых и предварительно измельченных промышленных отходов, мультисиликатные трехфазные пены и т.п. Способ активированных затравок очень перспективен при получении так называемых жидкостей с высаливаемой органикой, полимерных и некоторых гидрофобных эмульсий. Это позволяет регулировать в широких пределах структурно-механические и фильтрационные свойства буровых растворов (при повышенных температурах).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК В КАЧЕСТВЕ ПОНИЗИТЕЛЯ ВЯЗКОСТИ И ИНГИБИТОРА ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЯ СЫРЬХ НЕФТЕЙ А.М.Бахрамов, Т.М.Алиева (г. Баку)

В настоящей работе сообщаются результаты исследования влияния некоторых ПАВ и ряда масло- и водорастворимых полимеров на снижение вязкости температуры застывания нефтей и предотвращение парафиновых отложений, поскольку актуальность этой общеизвестной проблемы [1-3] неуклонно возрастает в связи с увеличением объема добычи и необходимости успешной транспортировки продукции морских скважин по подводным трубопроводам.

Изучено влияние полиоксисилкированных алкилароматических соединений, модифицированных полисульфидов (МПА) и ряда синергетических композиций на основе ПАВ-деэмульгаторов нефтяных эмульсий на реологические свойства парафинистых нефтей и нефтяных эмульсий, изменение их температур застывания и количества отлагаемых на металлических поверхностях асфальто-смолистых парафиновых комплексов.

Установлено, что исследованные присадки в пределах их концентрации 0,01-0,2% приводят к снижению вязкости парафинистых нефтей и уменьшению количества твердых отложений из смеси.

Выявлено, что МПА с содержанием изопрена 1-2 мол% является более эффективным депрессором, снижающим температуры застывания, а оксимализированные алкилароматические соединения — наиболее эффективными ингибиторами парафинотложения.

На основании полученных данных найдены корреляции между вязкостно-понижающей способностью используемых присадок и их деэмульгирующим действием на водонефтяные эмульсии, а также высказаны некоторые предположения о характере физико-химических взаимодействий между компонентами изучаемых систем.

Л и т е р а т у р а

1. Трубопроводный транспорт нефти и газа. Под общей редакцией проф. В.А.Курна. М., Недра, 1978.
2. Ю.А.Скрипников, Ю.А.Сковородников, Т.В.Антонова, Л.А.Фролова. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов, 2, с.3 (1973).
3. О.В.Саванов, Ю.А.Сковородников, Ю.В.Скрипников, Т.В.Антонова. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов, 12, 3 (1975).

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Б.А.Растегазов, А.И.Паньков, И.В.Ченчиков, В.А.Шшов, В.И.Рябченко
(г. Краснодар)

В настоящее время перспективы нефте- и газодобывающей промышленности связаны с поиском, разведкой и разработкой месторождений на глубинах более 5-6 тыс. метров [1]. Актуальнейшей задачей обеспечения безаварийной проводки скважин на эти глубины, особенно при проходке соляных толщ и забойных температурах до 240-260°C, является создание термостойких буровых растворов [2].

Известно, что работоспособность бурового раствора, особенно в условиях минерализации и высоких температур, определяется устойчивостью к гидротермальной деструкции полимерного реагента-стабилизатора [3]. Наибольшей термостойкостью среди применяемых реагентов являются акриловые (метас, М-14), обеспечивающие эффективную стабилизацию насыщенных хлористым натрием глинистых буровых растворов до температуры 200-220°C. С целью создания более термостойких реагентов нами исследованы закономерности гидротермальной деструкции ряда полиакрилатов. Установлено, что наиболее эффективным методом повышения термостойкости полимеров является модификация за счет введения в состав реагента специальных *кросс-линков*, способных взаимодействовать с функциональными группами макромолекул при температуре начала деструкции.

С использованием найденных закономерностей разработан новый термостойкий до 280°C в условиях насыщения хлористым натрием реагент

Лакрис-20 и технология его получения в виде сыпучего водорастворимого порошка.

Опытные партии этого реагента успешно испытаны на площадях Ставрополя и Кубани при бурении глубоких, высокотемпературных скважин как на пресных, так и соленосных буровых растворах. По результатам приямочных испытаний реагент Лакрис-20 рекомендован межведомственной комиссией к серийному производству.

Л и т е р а т у р а

1. Созанский В.И. Геология нефти и газа, 1977, № 7, с.73-75.
2. Булатов А.И. и др. Буровые растворы и цементование скважин в солевых отложениях. Ташкент, ФАН, 1976, 134 с.
3. Кистер Э.Г., Злотник Д.Е., Рогозин В.Г. Нефтяное хозяйство, 1976, № 3, с.28-30.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА НЕФТЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА РАЗРАБОТКОЙ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В.М.Арбузов, И.Д.Беркутова, В.П.Иванцов, Д.Н.Одессер,
М.К.Файзуллин, К.И.Якубов (г. Москва, Уфа)

Применение для микроэлементного анализа нефтей современных ядерно-физических методов, в частности нейтронно-активационного, не только расширило круг определяемых элементов и существенно повысило надежность получаемых данных вследствие исключения потерь микроэлементов, связанных с летучими органическими соединениями, но и сделало возможным проведение массовых анализов.

Авторами с использованием нейтронно-активационного метода и метода ЭПР изучались закономерности распределения микроэлементов (V, Co, Fe, Cz, Ni, Zn, Vt, Na, Ca, As, Sb, Cu, Sc) в сырых нефтях, нефтяных коксах и золах для основных продуктивных горизонтов ряда месторождений Зап.Сибирь (7 месторождений, 900 проб нефтей, ВНИИМП) и Предкавказья (37 месторождений, 110 проб, МИНХИП). Было установлено, что в пределах конкретной заданной нефти имеют достаточно постоянный микроэлементный состав; наиболее устойчивыми характеристиками одновозрастных нефтей являются значения концентраций микроэлементов в их тяжелых остатках, в частности в асфальтенах; нефти различного возраста в большинстве случаев надежно дифференцируются по содержанию микроэлементов, причем наибольшие различия, превосходящие, в частности, разницу в структурно-групповых характеристиках, плотности и параметрах фотокалориметрии нефтей, наблюдались для Co.

Отмеченные закономерности в микроэлементном составе нефтей создают неблагоприятные предпосылки для решения таких задач, как корреля-

ция нефтей по площади залежи, оценке раздельного дебита совместно эксплуатируемых горизонтов, выявление перетоков нефти между пластами и др. Практическая проверка методики определения величины раздельного дебита пластов проводилась ВНИИГП на Суггутском (исследовано 18 скв.) и Шаповском (исследовано 27 скв.) месторождениях. В качестве исходной информации использовались данные о содержании в нефтях V и So , полученные соответственно методами ЭПР и нейтронно-активационного анализа.

Перспективы повышения эффективности контроля и расширения круга решаемых задач, в частности, идентификации нефтей различной подвижности и оценки полноты выработок залежей, авторы связывают с более детальным изучением распределения микроэлементов по отдельным компонентам нефтей (маслам, смолам, асфальтенам).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ИНВЕРТНО-ЭМУЛЬСИОННОГО РАСТВОРА

Н.М.Касьянов, К.Ш.Овчинский (г. Москва)

Разработана система термостойкого инвертно-эмульсионного раствора (ТИЭР) на основе эмульгатора - кальциевых мыл окисленного петролатума и стабилизатора - органического бентонита [1, 2].

Установлено сохранение агрегативной стабильности и необходимых технологических свойств ТИЭР при температурах выше $150^{\circ}C$ [3].

Исследовано влияние отдельных компонентов системы, а также гидрофильной твердой фазы на реологические и фильтрационные показатели ТИЭР в широком температурном интервале [4].

Предложена и апробирована в промышленных условиях технология приготовления ТИЭР различной плотности с использованием стандартного оборудования [5].

По результатам промышленных испытаний в объединениях "Ставропольнефтегаз" и "Пганнефтегаз" показана высокая эффективность ТИЭР при бурении отложений неустойчивых глинистых пород и вскрытии продуктивных пластов на скважинах с забойными температурами до $150^{\circ}C$ [6].

Состав неутяжеленного ТИЭР, % :

водный раствор хлористого кальция...	54
дизельное топливо...	38
окисленный петролатум...	2
окись кальция...	2
бентонитовый глинопоророк...	3
алкилбензилдиэтиламмонийхлорид...	1

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Липскес, Д.В.Барановский, К.Ш.Овчинский. Труды ВНИИГТ, вып.40, М., Недра, 1977, с.53.
2. Д.В.Барановский, И.П.Денисова, К.Ш.Овчинский и др. Труды ВНИИГТ, вып.40, М., Недра, 1977, с.63.
3. М.И.Липскес и др. РИГС ВНИИОЭНГ, с.Бурение, 2, 1978, с.17.
4. К.Ш.Овчинский, Д.В.Барановский. ЭИ ВНИИГазпром, с.Геология, бурение и разраб-тка газовых месторождений, 12, 1979, с.13.
5. М.И.Липскес и др. Дисперсные системы в бурении. Научная думка, Киев, 1977, с.37.
6. М.И.Липскес, Д.В.Барановский, К.Ш.Овчинский и др. РИГС ВНИИОЭНГ, с. Бурение, 3, 1979, с.11.

ТАМПОНАЖНЫЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСИЛОКСАНОВ - ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕПРОВОДАЧИ ОБЪЕДИНЕННЫХ ПЛАСТОВ

Н.В.Комаров, Е.М.Духиенко, Е.Г.Лисовин, В.Б.Александров
(г. Краснодар)

В результате экспериментальных исследований, проводимых на кафедре органической химии Кубанского государственного университета, разработан состав для селективной изоляции водопритока в нефтяные и газосные скважины на основе олигосилоксанов, полученных из отходов ректификации органохлорсиланов.

Тампонажный кремнийорганический состав представляет собой смесь олигоорганосилоксанхлорсиланов (содержание которого в составе изменяется в пределах 88,0-99,5% мас.), алкоксисилана, хлорсилана, органохлорсилана или углеводородного растворителя. Общее содержание гидролизующегося хлора в составе 0,2-6,0% мас. , алкоксигрупп - 20-75% мас. , вязкость состава не превышает 20 спз.

Полученные составы были испытаны на установке, моделирующей пластовые условия, по методикам Миннефтепрома. Испытания проводили при температуре +20 - +200°C на кернях с низкой проницаемостью, отобранных на глубоких скважинах. Перед испытанием керни насыщались пластовой водой. Степень уменьшения проницаемости водонасыщенного керна на пропитки его составом составила 45-80 раз.

Исследование растворимости в ароматических углеводородах синтетических полисилоксанов, образованных в скважине при изоляции, показало, что они практически нерастворимы (потери веса 0,8-5% мас.), что обеспечивает высокую продолжительность изолирующего эффекта. О надежности разработанного состава судили по изменению его вязкости в процессе гелирования в пластовых условиях. Оказалось, что состав сохраняет рабочую вязкость в течение более 2 часов. Это позволяет

обеспечить процесс пропитки обрабатываемой водонасыщенной зоны пласта на максимальную глубину.

В настоящее время организована выпуск опытно-промышленной партии указанных составов, которые прошли промышленные испытания на скважинах, вскрывающих залежь нефти месторождений Самгори-Патардзеули ГССР на глубинах до 3000 метров с температурой до 120°C.

Предварительная оценка начальных результатов испытаний тампонажных составов на основе олигоорганокислородсодержащих по высокотемпературным скважинам в условиях трещинных коллекторов нефти месторождения Самгори-Патардзеули подтверждает их высокую технико-экономическую эффективность. Об этом свидетельствует прирост добычи нефти, составляющий более 1000 тонн на 1 тонну расхода реагента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ *N* - И *S* -СОДЕРЖАЩИХ ПАВ ПРИ КОРРОЗИИ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

З.И. Джафаров, С.М. Бахтлазов, И.М. Оруджева (г. Калининград, г. Баку);

В последние годы все более широкое применение находят органические ингибиторы коррозии металлов, обладающие различным строением: четвертичные соли аммония, амины и др. Подбор эффективных ингибиторов для агрессивных сред нефтедобывающей промышленности представляет собой весьма сложную задачу. Сложность обусловлена, в частности, тем, что присутствующие в пластовой воде сероводород, углекислый газ и некоторые другие вещества стимулируют не только коррозию стали, но и абсорбцию его водорода, способствующую охрупчиванию металла. В настоящей работе действие на коррозию и наводороживание сталей в двухфазных агрессивных средах, синтезированных нами свыше 50 сульфамидов и их ЧАС, исследована их адсорбционная способность, что позволило установить зависимость адсорбируемости органических молекул от их структуры. Ингибирующая способность исследуемых соединений изучена в различных системах. В результате проведенных экспериментов установлена связь ингибирующей способности органических соединений с наличием различных функциональных групп в молекулах сульфамидов и их четвертичных солей. Исследованные соединения отличаются либо заместителями в пара-положении бензольного кольца, либо функциональными группами у гетероатома азота. С удлинением алкильного радикала усиливается эффективность ингибитора за счет большей выравнивания поверхности металла. Наличие в органической молекуле алкильного радикала, являющегося кумулятивным заместителем, увеличивающем электронную плотность на атомах азота и серы, способствует повышению ингибирующего действия соединений. Очевидно, по этой причине ингибиторы алкилфенолсульфо-

трибутиламмоний хлорид, п-алкилбензолсульфотриэтаноламмоний хлорид и ряд сульфамидных соединений тормозят коррозию на 100%. В работе сделана попытка использовать константы Гаммета для характеристики эффективности ингибирующего действия синтезированных нами сульфамидов на наводороживание и коррозию стали. Таким образом, исследованные сульфамиды и их ЧАС значительно уменьшают скорость коррозии и наводороживание стали в двухфазных средах в присутствии сероводорода и без него, что позволяет рекомендовать их как эффективные ингибиторы для практического использования нефтегазодобывающего оборудования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОИЗОЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Р.Р.Каширов, И.Г.Всупов, И.И.Мутин (г. Бугульма)

Изоляция притока вод в нефтяные скважины полимерами основывается на взаимодействии полимера с компонентами пластовой воды или на образовании в пласте высокомолекулярных соединений при отщеплении полимером гелеобразующих добавок.

При этом эффективность водоизоляционных работ в значительной степени определяется как кинетикой отверждения, так и физикохимией взаимодействия полимера с породой пласта и пластовыми жидкостями.

С целью определения зависимости изолирующего эффекта полимера от его закупоривающей способности оценивалась открытая пористость модели пласта, исследовалось распределение полимеров в пласте методами радиоактивной маркировки и растровой электронной микроскопии.

Сопоставлением изолирующего эффекта реагентов с степенью заполнения порового пространства нефтяного пласта по формулам Козени и Лейбенсона [1] установлено, что изолирующий эффект гелелектролитных комплексов, например при осаждении гидролизованного полиакрилонитрила ионами кальция или трехвалентного железа, обусловлен на 30-60% механическим закупориванием порового пространства пласта, а остальная часть - физико-химическим воздействием полимера с породами пласта и пластовой жидкостью.

При отверждении полимера гелеобразующими добавками (например, при отверждении смолы ТУД-9 формалином) изолирующий эффект достигается механическим закупориванием порового пространства, а при отверждении под действием воды (например, при полимеризации уретановых формолимеров в поровом пространстве) - механической закупоркой пор и физико-химическим воздействием образующегося трехмерного полимера с породой пласта.

Л и т е р а т у р а

1. А.Э.Шайдеггер, Физика течения жидкостей через пористые среды.
М., Гостоптехиздат, 1960.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСИ ВОДА-УГЛЕВОДОРОДНАЯ ЖИДКОСТЬ И РАЗРАБОТКА ПЕНООБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СКВАЖИН И ГАЗОПРОВОДОВ

Б.Е.Чистяков, М.Д.Щетнёв (г. Шебекино)

Изучение условий пенообразования вмесях вода-углеводородная жидкость важно в связи с применением пен в газовой промышленности для очистки газоконденсатных скважин и трубопроводов.

В этой связи исследована пенообразующая способность поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной структуры в водах с содержанием минеральных солей до 100 кг/м^3 в присутствии газового конденсата и модельных углеводородных смесей I. Показана перспективность как пенообразователей ПАВ, имеющих промежуточные полярные группы, например алкилатоксисульфатов, сочетающих устойчивость к синерализации с высокой пенообразующей способностью.

Оптимальные условия пенообразования достигаются при диспергировании углеводородной жидкости в растворе ПАВ с образованием эмульсии в определенном диапазоне линейных скоростей газа [1]. Значения коэффициента растекания, характеризующего соотношение поверхностных и межфазного натяжений, других термодинамических критериев устойчивости несимметричных пленок не всегда однозначно позволяют предсказать возможность образования стабильных пен, но коррелируют обычно (по крайней мере для немоногенных ПАВ) с устойчивостью эмульсий. Пенообразующий раствор должен иметь низкое поверхностное и сравнительно высокое межфазное натяжение по отношению к углеводородному конденсату во избежание образования стабильных эмульсий.

На основе выделенных закономерностей разработан пенообразующий состав, представляющий собой композицию ПАВ и добытки, улучшающей товарную форму, способный вспенивать смеси минерализованной воды с углеводородом при содержании последнего до 75%. Применение состава в промышленных условиях показало высокую эффективность очистки газовых и газоконденсатных скважин с одновременным приростом дебита газа. Выдана необходимая документация для организации его промышленного производства.

Изучен механизм удаления углеводородных загрязнений высокочратной пеной и разработан способ очистки магистральных трубопроводов от жидких загрязнений.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Е.Чистяков, М.Д.Плетнев, Н.Б.Терещенко. Особенности пенообразования растворов ПАВ в присутствии углеводородных жидкостей. *Х. прикл. химии*, т.52, 1523-1528, 1979.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ОЛИГОМЕРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

В.М.Балакин, Д.И.Литвинец, В.В.Глугих, В.С.Таланкин,
А.И.Ваганов (г. Свердловск)

При добыче и подготовке нефти актуальными проблемами являются защита оборудования от отложений труднорастворимых солей и парафина, коррозии, улучшение эффективности обессоливания и обезвоживания нефти, наиболее эффективно решаемые с помощью химических реагентов. В СССР широко применение химических реагентов в нефтяной промышленности ограничено отсутствием промышленного производства эффективных продуктов. Целью настоящей работы является поиск методов получения полимерных и олигомерных химических реагентов для использования в указанных направлениях и разработка технологии их производства. В результате исследований синтезирован ряд полимеров и олигомеров различных классов и произведена оценка их эффективности в процессах добычи и подготовки нефти. В качестве ингибиторов отложения солей исследованы водорастворимые полимеры и олигомеры, содержащие аминометилфосфоновые группы и полимерные конденсатные полиамины с формальдегидом и фосфористой кислотой или треххлористым фосфором [1]. Изучение ингибирующих свойств реагентов показало, что степень защиты оборудования от образования отложений сульфата и карбоната кальция достигает 80-90% как при добыче, так и при подготовке нефти. Эти же реагенты улучшают обессоливающее действие деэмульгаторов. Разработана технология производства наиболее перспективного из изученных реагентов - ингибитора ПАФ-13 [2]. Испытания в промышленных условиях опытных партий ингибитора ПАФ-13 подтвердили его высокую эффективность. Проведены исследования по созданию высокоэффективных ингибиторов коррозии, отложений парафина, синергетических добавок к деэмульгаторам на основе олигомеров и полимеров катионного типа. Полученные данные позволяют наметить пути синтеза полимерных химических реагентов, обладающих комплексным действием.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Балакин, Д.И.Литвинец, В.С.Таланкин. Нефтепромысловое дело, 6, 35 (1979).

2. Н.Е.Минищников, В.М.Балажик и др. Ингибитор солеотложения в нефтепромысловом оборудовании. Авт. свид. № 64035; Изв.изобр., 1980, № 20.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИНГИБИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЗАВОДЧЕНИЯ НЕУЯВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ЗАКАЧКЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ГОРЯЧИХ ВОД

К.Р.Низамов, Д.И.Томкачев, А.Г.Дорофеев, В.А.Мадугчев,
Г.С.Орудьева (г.Уфа, г. Москва)

Одним из прогрессивных методов термического воздействия на нефтеносные пласты является использование в системе поддержания пластового давления минерализованных вод, нагретых до температур 80–90°C. Обеспечение надежности действующего оборудования и коммуникаций возможно только в условиях применения химреагентов (ингибиторов коррозии).

В нефтяной промышленности имеется два типа установок нагрева. Нагрев производится в замкнутой системе и коррозионный процесс стимулируется за счет снижения перенапряжения ионизации кислорода и ускорения диффузии, или же при нагреве воды открытым пламенем с большой поверхностью контакта происходит насыщение воды продуктами сгорания и коррозионный процесс протекает при совместном присутствии кислорода и агрессивной углекислоты.

Традиционным направлением ингибиторной защиты в минерализованных нейтральных водных средах при повышенной температуре является использование неорганических ингибиторов коррозии. В лабораторных условиях и в условиях нефтепромысла испытаны ингибиторы на основе силикатов, фосфатов, а так же их смеси. Механизм защитного действия неорганических ингибиторов связан с образованием окисных пленок (хроматы), пленок фосфорнокислых солей (фосфаты), пленок силикатных соединений железа, кальция, магния (силикаты). Достоинством неорганических ингибиторов является их термостабильность, однако при малой концентрации возможна локальная коррозия. Испытан ряд органических пленкообразующих ингибиторов коррозии. Исследован механизм защитного действия органических ингибиторов. Эффективность использования органических ингибиторов понижается с повышением температуры за счет ускоренного разрушения экранной пленки. На эффективность ингибирования влияет состояние поверхности металла.

Предложена методика лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний ингибиторов.

Разработана технология применения ингибиторов коррозии при закачке горячей морской воды и обобщены представления о принципах подбора ингибиторов для методов термического воздействия.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПО СИНТЕЗУ
РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ
НЕФТИ**

В.И.Гусев, А.В.Солодов (г. Казань)

Решению актуальных проблем изыскания химических реагентов для повышения эффективности технологических процессов добычи нефти посвящены многочисленные разработки.

Однако из-за отсутствия количественных критериев оценки возможных областей и эффективности их применения, неоправданно расширен ассортимент используемых в отрасли химических продуктов.

Специализированные научно-исследовательские институты Министерства нефтяной промышленности на основании многочисленных лабораторных исследований, опытно-промышленных работ и практики применения химических продуктов на промыслах разработали технические требования к применяемым в отрасли реагентам. Анализ ассортимента, разработанного по состоянию на 1980 год, показывает, что многие химреагенты, в том числе применяемые в промышленном масштабе, не отвечают всем технологическим и экологическим требованиям.

Наряду с этим многие реагенты не обеспечены сырьевой базой и мощностями для их производства. Использование вторичного сырья и побочных продуктов производства химической и нефтехимической промышленности для создания реагентов нефтедобычи приводит к широкому разбросу свойств конечных продуктов. Необходима разработка продуктов целевого синтеза, по крайней мере функционально действующих компонентов, входящих в товарные формы реагентов.

В докладе приведен ассортимент и обобщены современные технические требования, предъявляемые к химпродуктам по направлениям химизация технологических процессов добычи нефти: повышения нефтеотдачи пластов, обработки призабойной зоны, изоляции водопритоков, предотвращения и удаления соле- и парафиноотложений, предупреждения г прозии нефтепромыслового оборудования и обезвоживанию и обессоливанию нефти.

Кроме того, дан анализ существующего ассортимента, основных направлений синтеза химических реагентов, показаны пути ликвидации дефицита химпродуктов, улучшения их технологических и эксплуатационных параметров.

Приводится краткая характеристика опытных установок НПО "Совнефтехпромхим", строящихся в г.Альметьевске и пос. Миннабаво ТАССР.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОТЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

В.К.Петухов, Р.А.Хабиров, С.Н.Головко, М.Ш.Вайсман (г.Казань)

В научно-производственном объединении "Совнефтепромхим" разработан новый метод повышения нефтеотдачи пластов, заключающийся в создании оторочек кислотных микроэмульсий перед фронтом нагнетаемой в пласт воды [1, 2].

В качестве кислотных микроэмульсий (КМЭ) предлагается использование продуктов взаимодействия концентрированной серной кислоты с органическими растворителями, содержащими ароматические, непредельные, насыщенные углеводороды и высшие органические спирты. В состав КМЭ входят (% вес.) : поверхностно-активные вещества 10-20; непропановые углеводороды 10-15; серная кислота 45-55; вода 10-15.

Получение кислотных микроэмульсий можно проводить по следующим вариантам:

- в стволе скважины,
- непосредственно в пласте.

Оба варианта позволяют сочетать этапы получения реагента и создания оторочек КМЭ в одном технологическом процессе. Лабораторные исследования показали эффективность применения КМЭ как для первичного вытеснения, так и для доотжима остаточной нефти.

Первые опытно-промышленные работы по испытанию КМЭ на нефтяных месторождениях Татарской АССР показали перспективность метода для отжима остаточной нефти [3].

Л и т е р а т у р а

1. Р.А.Хабиров. О возможности использования кислотных микроэмульсий для увеличения нефтеотдачи пластов. В сб.: "Проблемы использования химических средств и методов увеличения нефтеотдачи пластов". Уфа, 1980.
2. С.Н.Головко, М.Ш.Вайсман. Применение отходов химических и нефтехимических предприятий для увеличения нефтеотдачи пластов. НИО "Нефтепромполовое дело", М., ВНИИОЭНГ, 1980, № 9, с.4-6.
3. С.Б.Шерман, Р.А.Хабиров, С.Н.Головко. "Опытно-промышленные испытания оторочек алкилсульфатной эмульсии, реагента СТА для повышения нефтеотдачи пластов и синтез новых веществ для этой цели". Отчет по теме 9/78, 1979 г.Фонды НИО "Совнефтепромхим".

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТА НЕФТИ**

М.П.Вестрова, Л.М.Турач (г.Москва)

Реагенты, предназначенные для повышения эффективности процессов добычи и транспорта нефти, должны обладать весьма сложным и многогранным комплексом свойств, который могут иметь лишь многокомпонентные поверхностно-активные материалы, а не индивидуальные ПАВ.

Общие принципы получения таких реагентов - препаратов типа МД-разработаны в Аналитической лаборатории Института океанологии им. П.П.Ширшова АН СССР. Необходимые коллоидно-химические и технологические свойства реагентов достигаются путем целенаправленного смешения ПАВ разных классов, состава и структуры в определенных соотношениях, обеспечивающих аддитивное изменение, синергизм или антагонизм соответствующих свойств исходных компонентов.

Водные растворы препаратов типа МД снижают структурную вязкость, статическое и динамическое напряжение сдвига высоковязких нефтей и водонефтяных эмульсий, предотвращают образование смоло-асфальтопарафинистых отложений и их сорбцию поверхностью труб, удаляют образовавшиеся ранее отложения, модифицируют (олеофобизируют) внутренние поверхности труб, предотвращают образование обратных эмульсий в потоке при добыче и гидротранспорте нефти.

Препараты типа МД препятствуют образованию устойчивых нефтеводных эмульсий, что создает предпосылки для предотвращения загрязнения окружающей среды нефтесодержащими сточными водами.

Эти реагенты не оказывают отрицательного влияния на продуктивный пласт и коррозионного воздействия на металлы, сохраняют основные свойства в пресной, морской или пластиковой воде любой солености при широком интервале температур и соотношении объемов фаз "нефть-вода" при ламинарном и турбулентном режимах течения.

Многокомпонентные поверхностно-активные реагенты типа МД нашли применение в новой технологии интенсификации работы глубинно-насосных скважин, продуцирующих высоковязкие нефти и водонефтяные эмульсии, очистки насосно-компрессорных труб, деталей и узлов нефтепромыслового оборудования и труб промышленных коммуникаций от смоло-асфальто-парафинистых отложений, гудуения скважин, гидротранспорта нефти, разработанной авторами совместно с лабораторией газонефтяной динамики ВНИИ, испытанной и внедренной на месторождениях нефтепромысловых объединений "Куйбышевнефть" и "Мангачлакнефть", где установлена их высокая техническая и экономическая эффективность.

**О ПРИМЕНЕНИИ ФОСФОГИПСА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ
ТАМПОНАЖНОГО МАТЕРИАЛА**

В.Я.Тараданенко, В.В.Галимова, В.П.Тиморский (г. Краснодар)

К тампонажным материалам, предназначенным для крепления скважин в районах Западной Сибири, предъявляются специальные требования, в первую очередь связанные с низкой температурой горных пород. В зависимости от природно-климатических условий и технологии проводки скважин температура при твердении тампонажного материала в верхней части колонны составляет $-2 + +5^{\circ}\text{C}$. Традиционные тампонажные материалы на основе порландцемента в таких условиях даже с добавками химических активаторов не обеспечивают качественного крепления скважин. ВНИИКР-нефть совместно с ВНИИСТРОМом предложен тампонажный цемент на основе полуводного гипса (полученного гидротермальной обработкой фосфогипса, являющегося многотоннажным отходом химической промышленности), порландцемента и минеральных добавок. Предложенное вяжущее отличается повышенной водостойкостью и способностью твердеть при низких положительных температурах. Физико-механические характеристики раствора и камня при $B/D = 0,45$ приведены в таблице.

Температура испытаний, °C	Сроки схватывания, ч-мин		Время загустевания на КЦ-5, ч-мин	Предел прочности, МПа			
	начало	конец		при изгибе		при сжатии	
				1 сут.	28 сут.	1 сут.	28 сут.
22	0-50	1-10	0-30	2,75	2,20	5,50	5,75
0	3-10	3-30	1-20	3,40	3,40	6,35	7,75
-2	2-10	2-40	1-30	1,75	1,80	2,80	2,85

Замораживание вяжущего, как видно из приведенных данных, замедляет его твердение, однако к моменту замерзания структура цементного камня достигает прочности, достаточной для противостояния давлению появляющегося льда, и нарушения сплошности камня не происходит.

Ввиду большой эффективности предлагаемого материала, необходимо ускорить строительство цехов по производству вяжущих на основе фосфогипса на Уваровском и Воскресенском химзаводах с учетом при этом потребности Министерства нефтяной промышленности.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕСКОВ ПРОДУКТИВНЫХ ГОРИЗОНТОВ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В.Л.Назаренко, А.И.Бережной, Л.А.Езлова, Л.К.Бихло (г.Харьков)

В последние годы при строительстве нефтяных и газовых скважин заметился новый подход к решению проблемы борьбы с выносом песка продуктивных горизонтов, состоящий в применении полимерных материалов, связывающих зерна песка, образующих высокопроницаемый фильтр и предотвращающих разрушение призабойной зоны.

Лабораторные исследования показали, что при обработке полимерами кернов их проницаемость снижается до 50%. Данные же промышленных испытаний показывают, что эффективная проницаемость пласта снижается не более чем на 10-15%. Снижение коэффициента фильтрации пористых сред при движении в них закрепляющих смесей является результатом уменьшения пористости пласта за счет образования пленки на частицах песка и возникновения застойных зон.

Коэффициент фильтрации песка по отношению к закрепляющему раствору зависит от вязкости раствора. В связи с этим целесообразно применение полимерных материалов, вязкость которых была бы близка к вязкости воды. Это характерно для карбидных смол, позволяющих закрепить с высокой прочностью мелкозернистые пески.

Синтезированы мочевино-формальдегидные смолы, модифицированные фурфуролом (МФФ) в соотношении фурфурол:мочевина от 0,5:1 до 1:1. Эти водорастворимые смолы представляют собой однородные жидкости светло-желтого цвета, с вязкостью 12-18 сек по ВЗ-4, η 8,3-9,2; содержанием сухого остатка до 60%.

Подбор рецептур закрепляющих смесей должен производиться в зависимости от гранулометрического состава грунта, способа введения смолы в грунт и учета геолого-технических условий (температуры, давления и др.)

Для лабораторных исследований применялся песок гранулометрического состава: 1 мм - 0,15%; 0,5 мм - 2,3%; 0,25 мм - 28,5%; менее 0,25 мм - 68,85%.

Разработана технология ввода смол в продуктивные пласты скважин газовых месторождений Ю "Черноморнефтегазпром". Установлено, что радиус закрепления грунтов природного сложения зависит от коэффициента фильтрации грунта, его пористости, вязкости нагнетаемого раствора, давления и времени нагнетания. В связи с этим технология закрепления песков смолой предусматривает подачу буферной жидкости, смолы с отвердителем и продавочной жидкости. В качестве этих жидкостей, определяющих радиус закрепления песков, давление и время нагнетания, применяются высокоуглеводородные светлые жидкости.

Проведенные исследования показали, что эти жидкости незначительно снижают прочностные характеристики смолоспесчаных образцов. Предел

прочности при сжатии образцов с введением 10% смолы от веса песка через двое суток характеризуется величиной 6,0-6,5 МПа и наблюдается дальнейший рост прочности во времени.

Предварительные кислотные обработки грунтов позволяют получить высокие показатели прочности, однако в условиях месторождений ПО "Черноморнефтегазпром", где мелкозернистые пески содержат глинистые включения, эти обработки нецелесообразны в связи с набуханием глины. Технология обработки продуктивных песчаных пластов и разработанные полимерные рецептуры позволяют сохранить значительную часть первоначальной проницаемости пластов.

В качестве катализаторов отверждения рекомендуются 1-5% раствор хлористого аммония и 2-10% соляной кислоты в зависимости от температуры среды и давления. Концентрация раствора отвердителя и его вид делают закрепляющие смеси на основе смолы типа МФФ приемлемыми для крепления призабойных зон скважин при различных вариантах технологии введения смолы в пласт.

Проведенные лабораторные исследования позволили перейти к промышленным испытаниям на Джанкойском газовом месторождении, осуществлять закрепление призабойной зоны скважины с положительным результатом и обеспечить повышение дебита скважины без выноса песка.

Применение высокоуглеводородных, светлых буферных и продавочных жидкостей, а также продувка газом обработанных смолой интервалов ликвидируют застойные зоны и позволяют получить при закреплении мелкозернистых песков продуктивных горизонтов прочный высокопроницаемый искусственный фильтр.

В связи с тем, что смолы типа МФФ являются водорастворимыми, имеется возможность регулирования их вязкости путем разбавления водой, а также насыщенным раствором хлористого натрия. Проведенные исследования этих композиций при разбавлении водой в соотношении от 1:1 до 1:2 показали, что прочность и газопроницаемость образцов зависят от времени отверждения, количества отвердителя и степени разбавления при постоянной температуре.

Проведенный комплекс исследований и опытно-промышленные испытания позволяют рекомендовать композиции на основе карбамидных смол типа МФФ к широкому промышленному внедрению в условиях газовых скважин для крепления призабойных зон при различной степени минерализации пластовых вод.

ПРИЧИНЫ ОТЛОЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В СКВАЖИНАХ, ДОБЫВАЮЩИХ НЕФТЬ НА ПРОМЫСЛАХ АЗЕРБАЙДЖАНА, И МЕТОДЫ ИХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

М.С.Агаларов (г. Баку)

1. Серьезной проблемой нефтедобычи является отложение неорганических солей в призабойной зоне пласта, в подземном и наземном скважинном оборудовании, в системе сбора, транспорта и подготовки нефти. Из-за отложения неорганических солей преждевременно выходят из строя дорогостоящее оборудование в скважинах, что приводит к частым межремонтным работам, значительному снижению объема добычи нефти и увеличению ее себестоимости.

2. Анализ геолого-промысловых данных по нефтяным месторождениям Азербайджана и лабораторные исследования взаимодействия закачиваемых и пластовых вод с породами пласта, закачиваемых и пластовых вод между собой показал, что выпадение неорганических солей в большинстве случаев возникает при нарушении химического равновесия пластовой воды в результате закачки в продуктивные пласты речной, озерной, морской и иных вод.

3. На месторождениях, не связанных с водным воздействием, отложение солей происходит за счет смешения разнохарактерных вод в результате нарушения герметичности скважин, смешение пластовых и местных пластовых вод, добываемых из разновозрастных отложений удлиненным фильтрами и за счет уменьшения концентрации углекислоты в газовой фазе смеси.

4. Экспериментально выявлены критические условия, при которых происходит выпадение солей из добываемой воды.

5. На основании исследования образцов выпавших солей в скважинах и другом нефтепромысловом оборудовании установлен их химический состав, основой которого является карбонат кальция, в значительно меньшей степени карбонат магния, а также укрепление продуктов коррозии — оксид железа и песка.

6. Методика предупреждения выпадения солей предусматривает комплекс предложений, разработанных на основании проведенных лабораторных исследований, в основе которой лежит детальное изучение гидрохимических показателей нефтяного пласта, состава закачиваемых вод, определение стабильности пластовых и закачиваемых вод и их смесей, взятых в различных соотношениях, загрязненность закачиваемых вод механическими примесями и нефтью, а также ее нефтевымывающие свойства. Последнее вызывает необходимость улучшения свойств закачиваемых вод в деле интенсификации добычи нефти. Необходимо также исследование петрохимического состава пород продуктивного пласта до и после взаимодействия их с закачиваемыми водами.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Ф.Г. Дадашев, Р.А. Гусейнов, И.С. Гулиев (г. Баку)

Научной основой применения газогеохимических методов поисков (ГТМ) является "газовое дыхание" Земли, один из основных процессов ее химической эволюции. Для условий Кавказо-Каспийской впадины и обрамляющих горных систем разработана геохимическая модель газообмена между атмосферой, гидросферой и стратисферой, основанная на направленных изменениях химизма газов в процессе развития альпийской геосинклинальной области. Выделены три типа газовых режима, с характерными для каждого параметрами плотности потоков и химического состава газопроявлений. Указанные типы газовых режимов являются стадиями единого процесса эволюции газовой составляющей Земной коры. Свообразным особенностям характеризуется газовый режим углеводородных компонентов исследованных на Каспийском, Черном и других морях. Установленные особенности позволяют рассматривать наземную гидросферу как своеобразную покрывку на пути восходящих потоков газа.

Установленные геохимические закономерности изменения газов атмосферы, гидросферы и стратисферы используются при решении широкого круга прикладных задач - поиска полезных ископаемых, прогноза землетрясений и выброса газов в шахтах и рудниках, контроля герметичности подземных газохранилищ, изучения загазованности территорий отведенных под промышленное и гражданское строительство, в экологии и т.д.

Проведение газогеохимических методов поисков и исследований в Азербайджане позволило рекомендовать конкретные участки для поисков нефтегазовых месторождений в Курянской впадине и акватории Каспийского моря и сульфидных залежей на Большом и Малом Кавказе.

КОКСОХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИСКУССТВЕННОГО
ЖИДКОГО ТОПЛИВА

О р г б ъ р о с е к ц и и

Руководители: доктор химических наук Калечиц И.В.,
доктор технических наук Кричко А.А.,
Шадов А.А.,
член-корреспондент АН АзССР Марданов М.А.

Ученые секретари: кандидат химических наук
Телкова И.Б.,
кандидат технических наук
Гасанова Ж.И.

Члены оргбюро: доктор технических наук Привалов В.Е.,
доктор технических наук Федосеев С.Д.,
Машин В.Н.

**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВ В УЯЗКЕ
С СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА**

С.Н.Ятров, В.М.Заков, Г.В.Сперанская (г.Москва)

В настоящее время в СССР сложились объективные предпосылки создания новой крупной отрасли промышленности - глубокой комплексной переработки бурых и каменных углей.

Советский Союз располагает огромными разведанными запасами углей, объемы добычи которых в перспективе должны быть значительно повышены, причем в топливно-энергетическом балансе страны будет увеличена доля наименее капиталоемких и дешевых углей, добываемых в восточных бассейнах страны эффективным открытым способом. Рациональное использование этих углей, особенно в Европейской части страны, где создан основной промышленно-производственный потенциал, связано с необходимостью глубокой переработки.

Научные представления о структуре и свойствах органической массы рассматриваемых углей, а также современный уровень техники позволяет считать, что они являются все же перспективным сырьем для получения высококачественных энергетических, котельно-печных и металлургических топлив, и, что особенно важно, жидких моторных, газобразных топлив и химических продуктов.

Создание промышленности по производству синтетических топлив из угля связано с крупными экономическими проблемами, комплексное решение которых возможно только в тесной уязке с совершенствованием топливно-энергетического баланса страны, имея в виду прежде всего рациональное распределение капиталовложений в топливно-энергетическом комплексе страны и совершенствование производства и использования топливно-энергетических ресурсов.

В этой связи в ближайшие годы первоочередной технической и экономической задачей является высвобождение нефтяного мазута из крупной энергетики с целью более глубокой переработки нефти и получения дополнительных объемов моторных топлив и химических продуктов. Выполненными ВНИИКТЭИ расчетами показана техническая возможность и высокая экономическая эффективность замены нефтяного мазута в энергетике продуктами энерготехнологической переработки дешевых антрацитовых углей в различных районах страны. Это дает надежное основание рекомендовать форсированное развитие и внедрение в промышленность способа высокоскоростного пиролиза углей с получением кокса, смолы и газа.

Технически более сложными значительно более капиталоемкими являются процессы целенаправленного получения из органической массы угля светлых жидких топлив на основе гидрогенизации и синтеза. Разработка этих процессов требует создания экспериментальной базы в

ище серии опытных установок. Необходимо также расширить фундаментальные исследования структурных превращений органической массы углей под влиянием различных физико-химических воздействий. Сочетание поисковых научных исследований и изучение технологических схем на непрерывно действующих укрупненных установках позволит выявить наиболее экономичные пути производства жидких моторных топлив из углей и получить надежные технико-экономические показатели процессов. На существующей стадии разработки процессов получения жидких топлив из углей, по предварительным расчетам ВНИИХТЭИ, производство энергетического топлива из углей потребует затрат, превышающих затраты на добычу нефти из замкнутых топливно-энергетический баланс месторождений.

Широкое внедрение нового метода производства формованного металлургического кокса из слабоспекающихся углей открытой добычи также является перспективным направлением, позволяющим сократить потребность в дефицитных марках коксующихся углей и повысить эффективность использования топлива в доменных печах.

Сооружение заводов для производства формованного кокса из слабоспекающихся углей позволит избежать строительства ряда глубоких и капитально затратоемких шахт в Донбассе для добычи дефицитных коксующихся углей и даст народному хозяйству экономию в размере 700-800 млн. руб. (только по капитальным вложениям). При этом, как показали расчеты ВНИИХТЭИ, наибольший народнохозяйственный эффект можно ожидать при размещении заводов по производству формованного кокса при угольных разрезах Кузбасса и среднего и металлургических заводов Центра и Юга страны. Потребность же в энергетических кузнецких углях в районах Сибири и Урала может быть удовлетворена при таком направлении частичного их потребления за счет углей Канско-Ачинского бассейна.

Анализ показывает, что рациональное использование энергетического потенциала углей на основе их комплексной переработки открывает большие возможности совершенствования и повышения народнохозяйственной эффективности топливно-энергетического баланса и комплекса нашей страны.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАСЕЙНА У ДАЛЬНИХ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ

А.М.Кутепов (г.Москва), В.А.Прокураев (г.Ленинград)

Будущее развитие промышленного производства в нашей стране определяется обязательным использованием промышленного потенциала углей Сибири, особенно у потребителей, расположенных в Европейской части

СССР, где используется около 80% добываемого в стране сырья и минерального топлива.

Приведенный системный анализ развития различных отраслей промышленного производства позволил отказаться от традиционной оценки угля только как первичного энергоносителя и определить неизбежность его использования как комплексного сырья для энергетики, химии, нефтехимии, нефтепереработки, металлургии и транспорта.

Эта оценка, а также анализ состояния и тенденций развития фундаментальных и прикладных наук позволили сформировать принципиальную технологическую схему межатраслевого комплекса, который включает три основных звена

1. Крупномасштабную комплексную переработку угля на месторождении с получением высокотранспортабельных энергоносителей и химических продуктов,
2. Дальний транспорт электроэнергии и продуктов переработки канско-ачинских углей по мощным энергопроводам в Европейскую часть СССР,
3. Распределение и использование энергоносителей и продуктов, полученных из канско-ачинских углей, у потребителей, ныне использующих природный газ и нефтепродукты.

Разработана постановка практической реализации комплексной целевой Программы по созданию межатраслевого комплекса.

Проведены технико-экономические расчеты, которые показали высокую эффективность капитальных вложений, что подтверждает техническую и экономическую целесообразность разработки и создания межатраслевого комплекса на базе углей Канско-Ачинского месторождения.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

А.С. Сумов (г.Москва), В.Е.Привалов (г.Харьков)

Химическая промышленность Советского Союза в течение многих лет и в будущем производстве устойчиво занимает первое место в мире.

В течение длительного времени угля еще длительное время будет оставаться одним из главных методов термической переработки углей, а коксохимическая промышленность и ее главный продукт - кокс - не утратит своего значения до тех пор, пока процесс получения стали по схеме доменная печь-конвертор будет занимать доминирующее положение.

Для характеристики потенциальных возможностей коксохимической промышленности можно принять, что при глубокой переработке химических продуктов, получаемых попутно при коксовании 1 т угольной шихты, произойдет до 200 кг химических продуктов, используемых для производства азотных удобрений и адюнктов, пластмасс,

химических волокон и других полимерных материалов, кристаллей, лечебных препаратов и синтетических витаминов, моющих средств и др.

Исторически первым крупным источником сырья для промышленного получения важнейших синтетических органических продуктов являлась коксохимическая промышленность. С ростом нефтепереработки удельное значение коксохимии как поставщика сырья для промышленности органического синтеза несколько снизилось. Тем не менее в условиях СССР коксохимическую и нефтехимическую промышленность следует рассматривать не как конкурирующие, а как дополняющие одна другую отрасли.

Коксохимия сохраняет значение поставщика, в некоторых случаях основного или даже монопольного, таких продуктов как бензол, нафталин, крезолы, инден-кумароновые смолы, пиридин и его гомологи, дициклопентадиен, роданистые соли, антрацен, аценафтен, каменноугольные масла, электродный кок и др. В химической промышленности используется водород коксового газа. Выявленная потребность химической промышленности в ряде коксохимических продуктов не исчерпывает богатые ресурсы циклического сырья, которые при наличии организованного спроса могут быть извлечены из каменноугольной смолы и сырого бензола. На базе коксохимического сырья уже в настоящее время может быть увеличено и дополнительно организовано производство таких продуктов, как смолы-заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности, тиофен, мезитилен, дуран, аценафтен, карбазол, фенантрен, лирен, флуорен, дифенилоксид и др.

Организация глубокой переработки химических продуктов коксования требует разумного разделения труда. Вряд ли целесообразно было, если бы коксохимии начали заниматься получением антрахинона, дифеновой кислоты, гетероауксина и т.п. лишь потому, что у них есть ресурсы антрацена, фенантрена и индола. Несомненно, это сделают гораздо быстрее, дешевле и лучше специалисты химии-синтетики, у которых больше знаний и опыта для решения поставленной задачи. В равной мере это относится и к получению некоторых высококонцентрированных химических продуктов, таких как антрацен, фенантрен, карбазол, лирен и др.

Только при тесном сотрудничестве работников коксохимии и промышленности органического синтеза можно рассчитывать на решение в кратчайшие сроки общенародной задачи химизации нашей страны, намеченной решениями XVI съезда КПСС.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ

А. Е. Шейдлин, Э. Э. Шпильрайн (г. Москва)

Несмотря на то, что процессы газификации твердого топлива были разработаны еще в довоенное время, сегодня они не могут удовлетворить потребности промышленности по производству искусственных жидких топлив. Большинство существующих процессов газификации характеризуется сравнительно невысокими производительностями единичных аппаратов, что делает невозможным их применение для крупно-тоннажного производства. Наиболее эффективный путь увеличения интенсивности процесса газификации связан с повышением температуры процесса. При этом состав получаемого синтез-газа оказывается близким к оптимальному, отсутствуют трудности, связанные с наличием при дуктов шлама угля, которые разлагаются при высоких температурах. Весьма важно, что при проведении процесса газификации при температурах, превышающих 1500°C , можно осуществить жидкое шлакоудаление.

Для обеспечения непрерывной работы и высокой производительности газификатора целесообразно применять пылевидное топливо. Соотношение водяного пара и кислорода в газифицирующем агенте может быть увеличено за счет предварительного подогрева водяного пара при весьма высоких температурах. С этой целью может быть использован высокотемпературный подогреватель, разработанный в Институте высоких температур АН СССР, позволяющий перегреть пар до температуры около 2000°C .

Для создания эффективного газификатора большое значение имеет выбор давлений. С ростом давления увеличивается производительность газификатора на единицу его поперечного сечения, однако осложняются вопросы ввода угля и вывода шлама. Оценка показывает, что оптимальное давление должно составлять 4 МПа и более.

В Институте высоких температур АН СССР отработаны отдельные элементы и процессы подобных высокотемпературных газификаторов. Решается проблема пылеугольной топлив высокого давления с жидким шлакоудалением, изучаются теплофизические свойства шлаков наиболее распространенных топлив при высоких температурах.

Большое значение имеет выбор оптимальной тепловой схемы газификатора. Высокий к.п.д. процесса газификации может быть достигнут только в том случае, когда полностью используется все тепло, выделяющееся в процессе. В ИВТАН проанализированы схемы с использованием тепла продуктов газификации в газовой турбине, являющейся приводом компрессора.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЯ В СИНТЕТИЧЕСКОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО

А.А.Кричко, Т.А.Титова (г.Москва)

Гидрогенизация является универсальным методом производства синтетического жидкого топлива заданного состава, в т.ч. бензина, дизельного, реактивного и котельного топлива, сжиженного газа, а также химических продуктов - фенолов, азотистых оснований, бензола, ксилолов, нафталина и ряда других. В качестве сырья для их производства могут применяться угли различной стадии метаморфизма, в т.ч. высокосернистые, содержащие менее 10% минеральных компонентов. Метод позволяет получить из угля максимальное количество жидких продуктов по сравнению с другими процессами и решать основную проблему окисления, заключающуюся в присоединении водорода к органической массе угля, практически в одну стадию с использованием малоотходной технологии. Однако ранее известные гидрогенизационные процессы осуществлялись в промышленности под высоким давлением водорода (30-70 МПа) и характеризовались чрезвычайно высокими капиталовложениями.

Институтом горючих ископаемых совместно с организациями Миннефтехимпрома СССР, Минхиммаша и др. разрабатывается новая технология окисления угля и получения синтетического моторного топлива под давлением водорода до 10 МПа. Решение задачи получения из угля жидких продуктов при невысоком давлении водорода связано с низкотемпературной активацией водорода и созданием в реакционной смеси условий, позволяющих предотвратить рекомбинацию "угольных радикалов". Для этого необходима их локализация до момента стабилизации водородом, что удалось осуществить введением в реакционную смесь ингибиторов реакций радикальной полимеризации, в частности, соединений ароматического характера, а также активных доноров водорода, получаемых из угля. Активация водорода должна осуществляться введенным добавкой смесей молибдена и железа.

Существенное снижение металлоемкости и энергозатрат на переработку угля было достигнуто также в результате усовершенствования и создания новых процессов подготовки сырья и утилизации газообразных и твердых продуктов производства. В частности, в общую схему включены процессы сушки угля газовым теплоносителем в высокоинтенсивных вихревых камерах, механикохимической подготовки углемасляных суспензий, очистки газов низкотемпературной короткоциклоевой адсорбцией, регенерации молибденового катализатора, сжатия пламов и сточных вод и ряд других.

Показано, что бурые угли Канско-Ачинского бассейна и каменные марки Г_с Кузбасса, запасы которых исчисляются многими млрд. т, являются наиболее перспективными видами сырья с точки зрения тех-

нологии переработки и экономии производства. Под давлением 10 МПа достигнуто 90-93%-ное превращение угля с выходом 45-50% моторного топлива в расчете на органическую массу при соотношении бензин:дизельное топливо от 1:3 до 1:5.

Конструктивное оформление технологии производства может быть осуществлено с использованием оборудования, выпускаемого отечественной промышленностью. В II пятилетке намечено построить установки и провести опытно-промышленную отработку новой технологии с целью выбора оптимальных технических решений по отдельным узлам, испытания синтетического жидкого топлива в различных сферах потребления, уточнения технико-экономических показателей, а также получения исходных данных для проектирования промышленных предприятий.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА МНОГОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ НЕНЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ПУТЕМ ЕГО ГАЗИФИКАЦИИ

Г.К. Боресков, К.Г. Иоце (г. Новосибирск)

Для покрытия растущих потребностей энергетики и химических производств необходимо интенсивное развитие способов получения топлив и сырья для органического синтеза из продуктов нефтяного происхождения - в основном из угля и природного газа.

Наиболее технологически проработаны способы превращения углей в жидкие продукты путем гидрирования, экстракции и газификации до CO и H₂ с последующей конверсией этой смеси в углеводороды и кислородсодержащие продукты.

Переработка углей в жидкие продукты делает необходимыми последующие процессы гидроочистки, гидрокрекинга, реформинга и другие операции, обычно применяемые при получении жидких топлив из тяжелых фракций нефти и нефтяных остатков. Поэтому представляет интерес путь газификации до CO и H₂ с последующим превращением в углеводороды.

Это можно осуществить, во-первых, известным методом Фишера-Троша. В классическом варианте он характеризуется малой производительностью, но перспективно этот недостаток можно смягчить, используя катализаторы нового поколения и изменить конструкцию реакторов. Углеводороды, получаемые из CO и H₂ на катализаторах Фишера-Троша, представляют собой преимущественно парафины или олефины нормального строения и не являются готовыми топливами ввиду низких октановых чисел и высоких температур кристаллизации. Однако из этих углеводородов известными методами и особенно при применении высококремнеземистых цеолитов могут быть получены высококачественные бензины и ароматические соединения для химических синтезов.

Второй путь - синтез из CO и H₂ метанола и последующее превраще-

ние его на высококремнеземистых цеолитах в углеводороды. Продуктами реакции являются при малых временах контакта и температурах 150–200°C диметиловый эфир – сырье для синтеза диметилсульфата и средств химической защиты растений, при 300–350°C и больших объемах скоростях (10^3 час^{-1}) – олефин C_2-C_4 с выходом 65–70%, при 370–420°C и объемных скоростях 5 час^{-1} и менее – углеводороды бензиновых фракций с выходом 60–70%, в том числе ароматические соединения – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол с выходом 30–40% и более тяжелые углеводороды, являющиеся компонентами реактивными и дизельных топлив.

Третьим путем может быть превращение CO и H_2 на цеолитных катализаторах бифункционального действия. В этом случае превращение осуществляется в одном реакторе, где образующийся «этан» превращается далее в углеводороды, благодаря чему снижается термодинамическое ограничение и отпадает необходимость в циркуляции реакционной смеси. Состав конечных продуктов, получаемых по этому пути, не отличается существенно от получаемых при равновесии метанола.

Оценка технологической и экономической целесообразности превращения по рассмотренным путям не может быть сделана точно. Однако есть основания предполагать, что двухстадийный процесс переработки CO и H_2 через стадию синтеза метанола и последующего его превращения в углеводороды может быть наиболее производительным. Большим достоинством этого метода является также то, что метанол, выделяемый на первой стадии, имеет широкое самостоятельное применение как сырье для органического синтеза. Разработка этого метода в основном завершена, и можно приступить к проектированию опытно-промышленной установки.

Третий способ требует дополнительной лабораторной проработки.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАБОТ ПО СИНТЕЗУ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ СМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

И.М. Миначев, А.Л. Дашинус (г. Москва)

Синтез углеводородов и других ценных химических продуктов из окиси углерода и водорода можно рассматривать как перспективный путь получения искусственного жидкого топлива и ценных химических продуктов из угля, горючих сланцев и других твердых горючих ископаемых. В настоящее время исследовательские работы в этом направлении значительно интенсифицировались.

Наиболее разработанными катализаторами синтеза жидких и твердых углеводородов из CO и H_2 являются кобальтовые и железные катализаторы. Кобальтовые катализаторы применяются в виде осажденных на носителе контактов при атмосферном и среднем (1 МПа) давлении. Ос-

новыми продуктами синтеза являются жидкие и твердые углеводороды алифатического ряда. Жидкие углеводороды преимущественно состоят из парафинов нормального строения. В присутствии железных катализаторов (осажденных либо плавленых) образуются в зависимости от условий синтеза смеси парафиновых и олефиновых углеводородов либо высшие спирты. Имеется несколько разновидностей технологических процессов синтезов из CO и H_2 в присутствии железных катализаторов.

В последние годы в ИОХ АН СССР разработан ряд новых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 . Катализаторы состава $100\text{Co}-10\text{MgO}-10\text{ZrO}_2-200$ кизельгур (вес. части) проявляют высокую активность в синтезе углеводородов алифатического ряда из CO и H_2 при атмосферном и среднем давлении. При давлении 1 МПа и температурах 170-190°C катализаторы проявляют высокую селективность в отношении образования высокомолекулярных парафинов, так называемых "синтетических церезинов". Еще более высокой селективностью в отношении образования церезинов отличается катализатор того же состава, но содержащий вместо природного диатомита - кизельгура - аморфный актиноликат, либо алюмосиликатные композиции, содержащие цеолиты типов ЦЕОКАР и АШЕЦ. В присутствии этих катализаторов содержание церезинов в продуктах реакции достигает 40-45%.

Кобальтовые катализаторы, содержащие в качестве носителей синтетические цеолиты типов А, X, Y, морденит, высокоактивны в синтезе углеводородов из CO и H_2 . Характерной особенностью этих катализаторов является повышенное содержание в жидких продуктах синтеза изопарафинов, возрастающее с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите, а, следовательно, и кислотности последнего. Выходы жидких углеводородов в присутствии кобальт-алюмосиликатных катализаторов составляют 130-150 г/м³ газа. Завершается их внедрение в промышленность на Новочеркаском заводе синтетических продуктов. Использование новых катализаторов позволит увеличить производство церезинов, остро необходимых народному хозяйству, без расширения производственных мощностей. Кобальт-магниево-кальциевый катализатор, содержащий в качестве носителя алюминаты кальция, отличается повышенной механической прочностью. Выходы и состав жидких углеводородов, полученных в их присутствии, аналогичны показателям, полученным на других кобальтовых катализаторах.

Наряду с традиционными Co -катализаторами синтеза углеводородов в ИОХ разработаны новые модификации катализаторов на основе комплексов металлов. Так, карбонил родия с добавками проявляет высокую активность в синтезе алканов C_1-C_4 из CO и H_2 при температуре 150°C и атмосферном давлении. Селективность процесса в отношении образования разных парафинов может быть изменена варьированием состава катализатора и условий осуществления процесса. Катализаторы на основе

Других карбонидов металлов VII группы Периодической системы элементов проявляет меньшую активность в синтезе углеводородов из CO и H₂.

Нанесенные на носители карбониды металлов VII группы также активны в синтезе алифатических углеводородов из CO и H₂. Дикообальтоткарбонид, нанесенный на окислы носители с добавками, активен в синтезе углеводородов. Продукты реакции аналогичны смесям углеводородов, получаемых на осажденных кобальтовых катализаторах. Выход углеводородов составляет ~80 г/м³ газа.

Перспективы работ по синтезу смесей углеводородов из CO и H₂ сводятся в первую очередь к разработке принципиально новых катализаторов, отличающихся высокой производительностью, а также селективностью в отношении образования узких фракций парафиновых либо олефиновых углеводородов. Весьма перспективен поиск новых катализаторов на основе комплексов металлов, активных в области низких температур и давлений, способных легко отделяться от продуктов реакции и регенерироваться. Особую важность приобретают работы, посвященные выявлению механизма действия катализаторов синтеза компонентов моторных топлив и ценных химических продуктов из CO и H₂, с применением современных физико-химических методов исследования.

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

И.Л.Кранцин (г. Москва)

Потенциальные возможности увеличения добычи нефти — традиционного сырья для производства жидкого топлива относительно ограничены. В этой связи ожидается превышение потребности в нем над объемами его производства.

Первым путем увеличения ресурсов жидкого топлива следует считать углубление переработки нефти. Но на этой основе не представляется возможным ликвидировать ожидаемый дефицит в нефтепродуктах.

Вторым перспективным путем увеличения ресурсов жидкого топлива может стать организация производства жидкого топлива из углей.

Особый интерес для этой цели представляют угли Канско-Ачинского бассейна. Исследования подтвердили техническую возможность переработки их в синтетическое топливо на основе технологий, разработанных ИГиТ и Грозгазпрофтехим. Для получения 1 т жидкого топлива, включая производство водорода, необходимо израсходовать примерно 5 т бурых углей. В результате будет получено дизельное топливо (56%), бензин (21%) и газотурбинное топливо (21%).

Практическая реализация этого направления переработки углей в промышленных условиях связана с решением многих аспектов техниче-

кого и организационного характера (наличие отработанных и проверенных в укрупненных масштабах технологических схем; изученность сырьевой базы и возможность длительного обеспечения на ее основе предприятий сырьем; наличие кадров).

На основе выполненных расчетов экономического характера можно сделать следующее заключение:

- затраты на производство жидкого топлива из нефти, оцениваемой по перспективным среднеотраслевым показателям добычи, значительно ниже расходов на выработку аналогичной продукции из углей всех бассейнов СССР;

- производство жидкого топлива из углей Канско-Ачинского бассейна является экономически целесообразным по сравнению с выработкой продукции из нефти при приведенных затратах на ее добычу в размере 50 руб. т и выше;

- граница равной эффективности производства жидкого топлива из нефти, добываемой на худших месторождениях Западной Сибири, и углей любых месторождений СССР будет обеспечена при приведенных затратах на их добычу в размере 16 руб. т.у.т.

ПЕРЕРАБОТКА ГОРИЧИХ СЛАНЦЕВ В ХИМИЧЕСКИЕ И ТОПЛИВНЫЕ ПРОДУКТЫ

В.Н.Машин (г.Москва), Р.Э.Исочас, Т.А.Цурре (г.Кокшетау-Ярве)

В нашей стране накоплен более чем 50-летний опыт переработки горючих сланцев и выработки на основе сланцевой смолы различных химических и топливных продуктов. В настоящее время в промышленном масштабе перерабатываются горючие сланцы двух месторождений: Прибалтийского в Эстонской ССР и Ленинградской области и в небольшом количестве Камшировского месторождения в Кузбасской области. Объем добычи сланцев в 1980 г. достигал 37 млн.т, в т.ч. 36 млн.т в Прибалтийском бассейне. Из этого количества 80% сквагается на электростанциях, 20% подвергается термической переработке с целью получения смолы и газа.

Горючий сланец Прибалтийского месторождения (дуверсит) относится к богатым малсернистым сланцам с содержанием органической массы 30-35%, серы 1,4-1,6%, теплотой сгорания 11,7-14,2 МДж/кг (2800-3400 ккал/кг), выходом смолы в алюминиевой реторте 20-24%. Кукарсит (класс 25-125 мм) перерабатывается в агрегатах двух типов: долукокование с целью выработки смолы осуществляется в газогенераторах, высокотемпературная переработка для преимущественного получения высококалорийного газа - в камерных печах. Камерные печи являются малоэффективными агрегатами, к настоящему времени морально и физически устарели и будут в ходе технического перевооружения

сланцеперерабатывающего производства заменены на высокопроизводительные газогенераторы, наиболее полно отвечающие требованиям к современным сланцеперерабатывающим агрегатам. Головной агрегат нового типа газогенераторов мощностью 1000 т сланца в сутки сооружен в ПО "Сланцевый" (г. Кокшетау-Ярве) в 1980 г.

При переработке сланца с тепловой стороны 1,34 МДж/кг (3200 ккал/кг) и рабочей влажностью 9% выход смолы в газогенераторе составляет около 17% (75-80% от лабораторного выхода), выход низкокалорийного газа 450-500 м³/т. При этом в полезные продукты переходит 72-74% химического тепла исходного сланца.

Сланцевая смола, получаемая в газогенераторах, характеризуется низким содержанием серы (не более 0,9%), относительно низкой вязкостью и температурой застывания, а также широкими пределами кипения. Характерной особенностью смолы является высокое содержание кислородных соединений, представленных как нейтральными, так и кислыми соединениями (фенолами). Наиболее ценными из кислородных соединений являются алкилпроизводные резорцина, в частности их водорастворимая часть.

Из-за специфичности состава смолы кукурсита нецелесообразна переработка ее в направлении получения продуктов, заменяющих традиционные нефтепродукты. Поэтому для смолы разработана и освоена технология переработки, позволяющая получить продукты с максимальным использованием ее ценных компонентов и избежать. Первой операцией переработки является удаление механических примесей и солей промывной водой. Далее смола подвергается фракционированию. Остаток дистиллята идет на коксование или используется для производства строительных мастек, дорожного масла и битума. Из средних фракций экстракцией выделяются водорастворимые фенолы. Далее эти фракции используются для производства масла для пропитки древесины, топливного масла, мочалителей резины, химико-модифицирующего препарата "Нерозин" и др. продуктов. "Нерозин" является универсальным препаратом, применяемым в сельском хозяйстве для защиты пахотных земель от эрозии и для улучшения их теплового, водного, газообменного и биологического режима.

На базе концентратов алкилрезорцинов, выделенных из водорастворимых фенолов, выпускают эпиксидные и другие клееные смолы и их композиции, синтетические дубители, модификаторы резины, тампонажные составы и другие продукты. Сланцевые алкилрезорцины способны заменять при производстве многих синтетических продуктов дефицитный и дорогой резорцин, расширяя тем самым сырьевую базу для их производства.

На базе сланцевого газового бензина и привозных парафиновых смол сланцеперерабатывающая промышленность вырабатывает ароматические

углеводороды (бензол, толуол) и нефтеполимерные смолы. На основе жидкофазного окисления толуола организовано производство бензойной кислоты, применяемой в сельском хозяйстве в качестве консерванта кормов.

Особенностью смолы, получаемой при термической переработке нашироких сланцев, является высокое содержание серы (8-10%). На базе этой смолы выпускаются такие продукты, как медицинский йодол, пластификаторы и метилтели; для получения топливных продуктов смола не применяется.

При термической переработке и сжигании сланцев образуется большое количество коксоложных остатков. Зола пылевидного сжигания сланца является ценным материалом для производства строительных материалов и применяется в сельском хозяйстве для известкования кислых почв.

УТИЛИЗАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ

М.Я. Шпирт (г. Москва)

Целесообразно рассматривать отдельно принципы утилизации макро- и микрокомпонентов минеральной части, отличающейся по содержанию в угле ($\geq 0,5$ и $< 0,5\%$).

Макрокомпоненты (соединения серы, кремния, алюминия, железа, кальция, магния, иногда натрия, калия, фосфора и титана) образуют основную массу так называемых отходов добычи и переработки углей.

Выполнены исследования по изучению их состава, термодинамике и кинетике физико-химических процессов превращений при термообработке в различных условиях, а также свойства образовавшихся при этом продуктов. Обобщение полученных результатов позволило предложить основные принципы классификации углеотходов как сырья для промышленного использования:

1. Минеральные ($C_{орг} \leq 2-4\%$) - основное количество вскрышных и часть шахтных пород.
2. Органоминеральные ($C_{орг} > 4\%$) - углесодержащие вскрышные и шахтные породы, отходы углеобогащения.
3. Термически подготовленные - "горелые" породы, золошлаковые продукты сжигания и газификации.

Наши собственные исследования были посвящены главным образом изучению органоминеральных отходов, количество которых составляет ~200 млн. т/год, а применение позволяет одновременно сократить расход традиционного сырья и топлива.

В зависимости от минерало-петрологического состава органоминеральные углеотходы подразделяются на карбонатные, песчаные и глинисто-

тые (каолинито-кварцевые, гидрослюдасто-монтмориллонитовые, глинисто-пиритные). Разработаны технологии получения из 70-100% органических отходов пористых заполнителей, кирпича, дренажных труб, кремнеалюминиевых сплавов и других ценных продуктов.

В 1980 г. Минуглепромом СССР начато строительство в Кузбассе двух цехов по утилизации отходов обогащения с производством строительного кирпича марок "125-150" методом полусухого прессования, спроектированных по исходным данным Всесоюзного научно-исследовательского института строительных материалов и конструкций (ВНИИСТРОМ) и Института горючих ископаемых.

Исходная шихта будет состоять только из отходов углеобогащения.

В твердых горючих ископаемых обнаружено более 70 микрокомпонентов (микроэлементов).

В связи с использованием твердого топлива возникает две взаимосвязанные задачи: предотвращение (или снижение) вредного влияния на среду обитания микрокомпонентов минеральной части и их утилизация. Решение этих задач во многом зависит от распределения микроэлементов в процессах обогащения и термообработки твердых горючих ископаемых.

Нами предложены аналитические соотношения расчета распределения микроэлементов в процессе термообработки, основанные на учете образования газообразных соединений. В связи с этим микроэлементы целесообразно классифицировать на промышленно-полезные (Ge, Ba, Mo, U, Re, V, Zr, Rb, Cs, Ag, Au, Z, Pb и др.) и экологически опасные (U, Hg, As, Be, V, Cs, F, Tl, Se и др.), из которых выделяются группы, образующие газообразные соединения, конденсирующиеся (Be, Mo, Ba, Zn, Pb, As, Be и др.) и не конденсирующиеся (Re, Hg, F, Se, Cl и др.) при температуре $\geq 150^\circ\text{C}$.

В Институте горючих ископаемых проводятся также экспериментальные исследования по выявлению поведения минеральных компонентов с разработкой методов их утилизации при производстве синтетического кокса из углей.

РАШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА И УВЕЛИЧЕНИЕ ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

В.З.Соколов, Н.Д.Русьянова (г. Свердловск)

В докладе дается оценка перспектив производства химических продуктов коксования на основе новых технологических процессов, разработанных в последние годы.

Взамен традиционной технологии получения коксохимического сульфата аммония, сбыт которого становится затруднительным, разработан

процесс получения жидкого концентрированного аммиака, являющегося более эффективной формой аммиачного удобрения. Наряду с этим разработана технология получения сульфата аммония в крупнокристаллическом или гранулированном виде, позволяющая удовлетворить перспективные требования тех потребителей, которые будут по-прежнему использовать этот тип удобрения.

На базе сероводорода коксового газа производится такие представляющие интерес для сельского хозяйства продукты, как серная кислота, элементарная сера, роданиды. Разработанная технология очистки коксового газа с низким содержанием сероводорода даст возможность увеличить в коксохимической промышленности производство названных продуктов.

Коксохимия является поставщиком для многих отраслей народного хозяйства таких уникальных соединений, не производимых другими отраслями промышленности, как пиридиновые и хинолиновые основания, нафталин, пек каменноугольный, антрацен и др. Разработаны способы и схемы производства из каменноугольной смолы и ее фракций широкого ассортимента многоядерных ароматических и гетероциклических соединений — фенантрена, карбазола, пирена, аценафтена и других продуктов, являющихся ценным сырьем для получения полимерных материалов, красителей и т.п.

На основе продуктов переработки каменноугольной смолы разработаны рецептура и технология производства антикоррозионного изоляционного материала для покрытия стальных трубопроводов, обладающего существенно лучшими защитными свойствами, чем применяемые для этих целей в настоящее время битумные мастики.

Наряду с организацией производства новых видов продукции задачей коксохимической промышленности в предстоящем пятилетии является увеличение объема производства и улучшение качества традиционно получаемых химических продуктов коксования, на которые имеется устойчивый спрос (бензол, нафталин, инден-кумароновые смолы, пиридиновые основания, каменноугольные масла, пек и др.).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА БАЗЕ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

С.Н.Баранов, Л.М.Литвиненко (г. Донецк)

Начиная с 1962 г. коксохимическая промышленность СССР вышла на первое место в мире и продолжает увеличивать масштабы производства кокса. Соответственно растет и производство химических продуктов коксования. Намечившиеся перспективы энергохимической переработки угля и получения бездымного топлива увеличат количество химичес-

них продуктов из угля. Существенным резервом для химической промышленности станут процессы ожежения и газификации углей. Коксохимия является поставщиком, главным образом, ароматических и гетероциклических соединений, причем некоторые из них имеют неограниченный сбыт и являются дефицитными (бензол, крезолы, β -пиколин и др.), так как потребности в них превышают возможности коксохимии. Другие же продукты пока не выделяются, поскольку не находят квалифицированного применения (фенантрен, метилнафталины, карбазол, тионафен, индол и др.). В настоящее время и в ближайшем будущем важным направлением использования продуктов коксохимии явится синтез полимерных материалов, гербицидов, ауксинов, ингибиторов коррозии, репеллентов, красителей на базе ароматических и гетероциклических соединений, имеющих сейчас ограниченный сбыт. Так, сырой антрацен, пирен, флуорантен могут найти применение для синтеза пластмасс новолачного и резольного типа. Карбазол является ценным продуктом для получения термостойких пластмасс и лекарственных веществ. Пиридин, α -пиколин, а возможно и 2,6-диметилпиридин будут использованы в синтезе гербицидов, что поглотит имеющиеся резервы этих веществ. Хинолин сможет покрыть дефицит в β -пиколине при синтезе никотиновой кислоты. Тиофен и метилтиофен, возможно, будут использованы как добавки к моторному топливу, что поглотит ресурсы этих веществ в коксохимии. Тионафен перспективен для синтеза инсектицидов и этилбензола. Индол найдет применение в синтезе триптофана.

Особого внимания заслуживает проблема утилизации синильной кислоты коксохимических производств, что позволит не только дать дополнительные количества роданистых солей, тиомочевины, ксантановодорода, используемых в различных отраслях народного хозяйства, но и улучшить атмосферу вблизи коксохимических заводов.

Учитывая запланированный интенсивный рост производства пластмасс в ближайшее десятилетие и обозначившийся дефицит нефтепродуктов, важны исследования по непосредственной переработке угля в разнообразные химические продукты. Перспективными нам представляются комплексные методы химического и физического воздействия на уголь, в том числе высоких энергий, давлений и высокочастотных полей. Это существенным образом расширит сырьевую базу для нужд народного хозяйства.

ПРОБЛЕМЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Б.И.Матвеев, С.А.Эпаль (г. Ангарск)

В период с 1949 по 1954 г. в Ангарске был создан крупный промышленный комплекс по гидрогенизационной переработке угля в жидкое топливо. Ввиду сложности этого технологического процесса и громоздкости

оборудования, а также в результате открытия татарского и башкирского месторождений нефти в 1957 году было прекращено производство искусственного жидкого топлива, и на базе имеющихся мощностей организован выпуск минеральных удобрений, спиртов в технического водорода.

Синтез-газ для производства этих продуктов получают путем превращения исходного черемховского угля в полукокс с последующей его газификацией. Процесс термической переработки твердого топлива отличается многостадийностью, низким уровнем механизации и автоматизации труда, отрицательным воздействием на окружающую среду.

Объясняется это тем, что на протяжении последних 30 лет процессу полукочкования и газификации не уделялось достаточного внимания со стороны научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций. В настоящее время отсутствуют технические решения по усовершенствованию действующих и созданию новых эффективных процессов термической переработки угля.

Эксплуатируемые печи полукочкования имеют производительность не более 240 т угля в сутки. Вследствие широкого фракционного состава угля (фр. 16–30 мм), неравномерного его нагрева получаемый полукокс отличается повышенным содержанием остаточной смолы. Последняя десорбируется из полукокса при нагреве в верхней части газогенераторов и с содержанием 100–1000 мг/м³ поступает в систему подготовки технологических газов. Осаждение смолистых веществ в аппаратах и коммуникациях снижает их производительность и нарушает нормальный технологический режим на стадии сероочистки, конверсии окиси углерода и медноаммиачной очистки газа от CO.

Большим недостатком схемы термической переработки угля является также образование окислов серы и азота в процессе газификации полукокса паро-воздушной и паро-кислородной смесью вследствие неоднородности исходного топлива по его размеру и составу. На стадии охлаждения синтез-газа образуется конденсат, вызывающий усиленную коррозию оборудования. Существующая схема мыльняково-содовой очистки технологических газов от сернистых соединений обеспечивает лишь очистку от сероводорода (с 3000 до 100 мг/м³), не удаляющая сероорганических соединений. Это приводит к отравлению железо-хромового катализатора конверсии окиси углерода и медно-аммиачного раствора при глубокой очистке газа от CO.

Указанные недостатки приводят к значительным расходам по поддержанию работоспособности оборудования (в расчете на тонну исходного угля около 1/3 его стоимости).

Процесс в целом характеризуется низкими технико-экономическими показателями. Производительность труда в 2–2,5 раза ниже, чем в нефтепереработке. Себестоимость аммиака и метанола на 30 руб. выше, чем из природного газа.

Такое положение объясняется тем, что при термической переработке угля образуется значительное количество отходов. Например, в процессе полужукования они составляют 34% от исходного сырья.

Химический КПД использования угля в процессе полужукования и газификации составляет всего 42,5%.

Тенденция к изменению топливно-энергетического баланса в пользу более широкого использования твердых горючих ископаемых требует коренного усовершенствования технологии и аппаратного оформления процессов термической переработки угля с учетом накопившегося многолетнего опыта работы.

ПРИМЕНЕНИЕ КОКСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Н.Шипшов, Н.А.Лашина, В.С.Островские (г. Москва)

Техника нуждается в материалах, способных работать при высоких температурах в агрессивных средах. Этим требованиям отвечают углеродные материалы (УМ).

Получение УМ связано с карбонизацией органических веществ. При карбонизации однокомпонентных систем, как правило, образуются дисперсные (сажа), пористые (кокс), пленочные (отложение в газовой фазе) УМ. Изготовление изделий из таких материалов невозможно. Поэтому для получения УМ больших габаритов, плотных и прочных, используют следующую технологическую схему: сжигание углеродного наполнителя, обычно порошкообразного нефтяного кокса, с каменноугольным пеком, прессование заготовок и их термическая обработка вплоть до 2400°C. В результате такой обработки образуется искусственный графит, из которого путем механической обработки получают необходимые изделия.

Углеродные материалы в настоящее время находят широкое применение практически во всех отраслях техники.

Выбор в качестве связующего при производстве УМ каменноугольного пека основан на высоком выходе коксового остатка (до 65% для среднетемпературного пека в присутствии наполнителя), обеспечивающем формирование прочного углеродного тела, а также связан с экономическими соображениями.

Каменноугольный пек представляет собой сложную многокомпонентную систему из высококонденсированных органических соединений, и поэтому характеристика его возможна лишь по комплексу физико-химических и физический свойств.

Свойства пека как связующего можно оценить по компонентному составу пека, температуре размягчения, выходу летучих, вязкости,

плотности, характеру химических и структурных превращений при нагреве, спекающей способности и др. Изучение пеков коксохимических производств страны показало существование ряда зависимостей между некоторыми из перечисленных характеристик, в частности, между содержанием в пеке отдельных компонентов, с одной стороны, и выходом кокса, спекающей способностью и степенью ароматичности, с другой.

За последнее время в связи с интенсификацией коксохимического производства наблюдается увеличение степени пиролизованности каменноугольных смол. Пеки, полученные из таких смол, характеризуются повышенной плотностью, вязкостью и увеличением содержания в них α_1 -фракции.

Исследование свойств углеродных материалов, полученных на основе пеков с повышенным содержанием α_1 -фракции, выявило снижение прочности, электропроводности и увеличение реакционной способности материала с ростом в пеке содержания α_1 -фракции.

Ухудшение эксплуатационных характеристик углеродных материалов в связи с тенденцией увеличения степени пиролизованности каменноугольных смол вызывает необходимость углубленного изучения каменноугольных пеков и изыскания технологических приемов для получения качественного пекового связующего.

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБОЧИСТЫХ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В.В.Родэ, А.Л.Соболевский (г.Москва)

В процессе переработки твердого топлива, в том числе методом коксования, образуется значительное количество индивидуальных ароматических веществ, рафинирование которых представляет собой самостоятельную задачу.

В настоящей работе представлены данные по получению ряда особо чистых ароматических веществ, выделяемых из коксохимического сырья, с использованием метода зонной плавки. Рассмотрены в основном закономерности очистки нафталина, фенантрена и антрацена коксохимического производства. Показано, что данные соединения образуют со своими специфическими примесями системы, характерные для веществ с близкими физико-химическими свойствами.

Исходя из результатов зонной очистки образцов исследованных соединений с применением ДТА, хроматографического и флуоресцентного методов анализа было установлено, что лимитирующими процесс очистки примесями оказались: для нафталина - тионафтен, для антрацена - карбазол, для фенантрена - антрацен и для карбазола - флуорен.

Установлено, что величины эффективных коэффициентов распределения ($K_{эф}$) зависят от концентрации примесей, условий перемешива-

ния расплавленной зоны, скорости ее движения и других факторов. На основе анализа фазовых диаграмм состояния очищаемых веществ с их лимитирующими примесями в областях, богатых основным компонентом, выделены аналитические зависимости равновесного коэффициента распределения от концентрации примеси в твердой фазе, что дало возможность учесть их в расчетах распределения примесных компонентов по длине контейнера.

Для вычисления распределения примесей по длине очищаемых образцов была разработана математическая модель процесса рафинирования органических веществ и создана программа расчета на ЭВМ БЭСМ-6 на алгоритмическом языке ФОРТРАН. Созданная модель позволяет описать перераспределение примеси во время очистки в реальных условиях ведения процесса зонной плавки путем учета зависимости $K_{эф}$ от концентрации примеси и приведенной скорости роста кристаллов, которая зависит от условий перемешивания расплавленной зоны.

При исследовании закономерностей процесса зонной очистки ароматических веществ каменноугольного происхождения методом зонной плавки экспериментально установлено, что увеличение длины расплавленной зоны усиливает эффект очистки нафталина, фенантрена и антрацена при прохождении первых зон. Это объясняется тем, что с ростом длины зоны происходит возрастание перемешивавших конвективных потоков, которые способствуют уменьшению толщины диффузионного слоя на границе раздела жидкой и кристаллической фаз. При этом эффективность разделения возрастает, так как облегчается проникновение примесей через неперемешивавшийся пограничный слой. Однако при дальнейших проходах по мере накопления примесей в конечной части образца начинается их отражение в направлении, противоположном движению зоны. Следовательно, при возрастании количества проходов выгоднее использовать более узкие зоны, поскольку в данном случае это отражение проявляет себя менее значительно.

Показано, что на процесс зонной очистки существенное влияние оказывает и скорость движения расплавленной зоны. При этом ее увеличение до 55 мм/ч приводит к тому, что степень разделения изученных систем веществ уменьшается более значительно, чем при меньших скоростях.

Полученные результаты позволили найти оптимальные условия рафинирования нафталина, антрацена и фенантрена. Приведенное в таблице сравнение расчетных (на ЭВМ) и экспериментальных данных по зонной очистке исследованных веществ в условиях оптимального режима показало, что они хорошо согласуются между собой.

Сравнение расчетных (р) и экспериментальных (э) данных по зонной очистке веществ в условиях оптимального режима

Показатели процесса	Очищаемые вещества					
	нафталин		антрацен		фенантрен	
	р	э	р	э	р	э
Время, ч	28	32	215	235	330	350
Концентрация лимитирующей примеси, мас. %	0,01	0,01	0,02	0,02	0,40	0,43
Выход очищенного материала, %	70	63	70	60	50	50
Чистота, мол. %	-	99,99	-	99,97	-	99,50

Таким образом, в результате изучения закономерностей очистки ряда ароматических веществ коксохимического производства методом зонной плавки получено количественное описание перераспределения примесных компонентов в процессе рафинирования и обоснованы оптимальные условия получения высокочистых органических веществ. Проведена экспериментальная проверка полученных результатов.

ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И ЖИДКОГО ТОПЛИВА ПРИ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОМ КОКСОВАНИИ УГЛЯ

И. П. Титов (г. Ангарск), В. В. Родэ, А. И. Ольферт (г. Москва)

В ПО "Ангарскнефтеоргсинтез" в вертикальных многозонных шахтных печах типа Лурги подвергаются термической переработке при 700–750°C кусковые длиннопламенные угли Черемховского бассейна. Наряду с основным продуктом – среднетемпературным коксом (полукоксом), используемым как сырье для газификации и в качестве углеродистого восстановителя, в шахтных печах образуются жидкие продукты пиролиза угля, из которых в качестве основных товарных продуктов получают топочный газ и фенолы.

В настоящей работе представлены данные по интенсификации процесса среднетемпературного коксования и направлениям использования товарных химических продуктов.

Опыт работы шахтных печей Лурги показывает, что основные показатели и выход среднетемпературного кокса и химических продуктов во многом определяется качеством и подготовкой исходного сырья, прежде всего ситовым составом загружаемого материала. При переработке уз-

ких фракций угля резко снижается градиент температур, повышается равномерность прогрева столба угля в печи, что способствует улучшению качества получаемых продуктов среднетемпературного коксования.

При исследовании работы печей с концентратом угля класса 25-60 мм в сравнении с товарным концентратом (+13 мм) было установлено, что при улучшении качества среднетемпературного кокса состав и соотношение жидких продуктов пиролиза меняется незначительно. При среднетемпературном коксовании узкой фракции угольного концентрата выход среднего масла остался неизменным, а количество полученной тяжелой смолы возросло на 8%. В компонентном составе отмечены небольшие изменения: при переработке концентрата углей узкого класса количество фенолов в жидких продуктах возросло на 3% при эквивалентном снижении количества асфальтенов. Однако это является основой для увеличения ресурса фенольной продукции процесса среднетемпературного коксования, повышения его экономической эффективности при сохранении основных показателей конечных продуктов, включая полукокс и тяжелую смолу, являющуюся основным компонентом топочного мазута.

При использовании товарного концентрата черемховского угля в тяжелой смоле, среднем масле и масле футования концентрация фенолов составляет 30-45%, а в подсмольной воде содержится до 15-17 г/л общих фенолов. В ядре товарных продуктов фенолы извлекаются раствором едкого натра из легкой фракции среднего масла (каменноугольные фенолы) и экстракцией растворителем из подсмольной воды (экстрактивные фенолы) [1]. Из высококипящих фракций среднего масла и из тяжелой смолы и масла футования, сбрасываемых в топочный мазут, фенолы не извлекаются.

По существующей схеме переработки среднего масла с фракцией легкого масла (т.кип. до 230°C) в основном отгоняются крезолы и ксилолы. На основе изучения состава фенолов (масляных), выделенных из фракции среднего масла с т.кип. 225-300°C, где обнаружены алкилфенолы (27%), тетрагидронафтолы, оксикумароны и инданоли (42%), нефтолы (15%) и другие соединения, показано, что наиболее целесообразно их использовать в качестве антиоксидантов для моторных топлив. По сравнению с широко используемым антиоксидантом ФЧ-16 фракции высококипящих масляных фенолов не уступают ему в эффективности, значительно лучше растворяются в топливах и почти не растворяются в воде.

Исходя из результатов исследования состава экстрактивных фенолов, где наряду с одноатомными фенолами (36-39%) были найдены значительные количества пирокатехинов (23-24%) и резорцинов (21-22%), была организована вакуумная перегонка этих фенолов с выделением фракции с т.кип. 180-225°C и ее поставкой на Донецкий фенольный

загод для совместной переработки с коксохимическими фенолами. Установлено, что пирокатехин концентрируется во фракции с т. кип. 225-245°, выход которой составляет 16-17%, считая на экстрактивные фенолы, и содержит 50-52% пирокатехина. Эта фракция являлась основой для выделения пирокатехина методом кристаллизации.

Наряду с этим на основе кубового остатка от перегонки экстрактивных фенолов предложен состав формовочной смеси, обеспечивающий необходимую скорость затвердевания стержней и форм, высокие прочностные свойства, легкую выливаемость из отливок и хорошее качество стального литея [2].

Таким образом, в промышленных условиях показана возможность интенсификации среднетемпературного коксования и предложены новые направления использования товарных химических продуктов.

Л и т е р а т у р а

1. В.Г.Лаврентьев, А.П.Лапан, И.П.Титов и др. Кокс и химия, № 1, 36 (1975).
2. В.М.Бортник, И.В.Коренблум, И.П.Титов и др. Смесь для изготовления литейных стержней и форм по нагреваемой оснастке. Авт. свид. № 697242 (1977); Булл. изобр., № 42 (1975).

СЕЛЕКТИВНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРООЧИСТКА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ БЕНЗОЛЬНЫХ И НАФТАЛИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

В.Е.Привалов, В.И.Щустиков, М.М.Подорожанский, А.М.Черкасова (г.Харьков), А.А.Кричко (г. Москва)

Доля коксохимического бензола в общем балансе его производства составила в 1980 г. примерно 50%, а нафталин вырабатывается исключительно коксохимической промышленностью.

Методы серноокислотной очистки, основанные преимущественно на различии скоростей реакций алкилирования и сульфирования бензола, нафталина и сопутствующих им примесей, неизбежно связаны с образованием трудноутилизуемых отходов производства, а невысокая селективность реакций алкилирования и сульфирования в системах бензол-тиофен и нафталин-тионафтен обуславливает потери (при очистке нафталина значительные) целевых продуктов. Не всегда может быть достигнуто требуемое качество бензола и нафталина. Все это стимулирует централизацию производства бензола и нафталина в коксохимии.

Качественно новый подход к проблеме переработки сырого бензола и нафталиновой фракции каменноугольной смолы основан на использовании метода гидрогенизации. В процессе каталитической гидроочистки реализуются реакции гидрогенолиза серо-, азот- и кислородосодер-

ших примесей сырья и гидрокрекинг парафиновых и нафтеновых углеводородов, что приводит к образованию простых газов, легко отделяемых от целевых продуктов.

Необходимость глубокого развития реакций гидрогенолиза и гидрокрекинга и подавления реакций гидрирования и коксообразования выдвигает очень важный вопрос о влиянии параметров процесса и специфичности каталитических систем на селективность процессов гидроочистки. Избежать гидрирования ароматических углеводородов при одновременном глубоком развитии реакций гидрогенолиза сероорганических соединений можно только, создав условия, при которых скорости этих реакций различны. Поскольку увеличение скорости гидрогенолиза тиофена и тионафтена связано с подъемом температур, то в этом случае наиболее эффективным приемом ограничения степени гидрирования ароматических углеводородов может быть термодинамическое торможение этих реакций, т.е. реализация высокотемпературных процессов гидроочистки. Поэтому высокая селективность процессов высокотемпературной гидроочистки бензола и нафталина практически обеспечивается не свойствами самих каталитических систем, а условиями реализации процессов, при которых реакции гидрирования ароматических углеводородов не получают развития в связи с термодинамическими ограничениями.

При использовании промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора условия процесса высокотемпературной гидроочистки бензола определяются скоростью реакции гидрокрекинга *n*-гептана, а процесса высокотемпературной гидроочистки нафталина — равновесием системы нафталин-водород-тетралин.

Методы селективной каталитической гидроочистки бензола и нафталина намечены к промышленной реализации в XI пятилетке.

ЦЕЛЕВОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ РЯДА ТИОФЕНА - ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ УГЛЯ

А.А. Мировищенко (г. Донецк)

В настоящей работе обобщаются результаты технико-экономических исследований возможности и целесообразности неразрушающего выделения тиофена и его производных из углехимического сырья методом простой, экстрактивной ректификации [1,2,3] и экстракции [3,4].

В рамках методики работы [4] выполнен анализ сравнительной эффективности методов неразрушающего выделения тиофена и его производных из жидких сернистых продуктов коксования угля.

На основании методики работы [5] выполнен анализ принципиальных технологических схем производства чистых ароматических углеводоро-

дов $C_6 - C_7$ из коксохимического сырого бензола на базе физико-химических методов разделения и очистки: простой и экстрактивной ректификации.

Анализируются технико-экономические показатели отдельных вариантов схем комплексной переработки высокосернистого сырого бензола с неразрушающим целевым выделением тиофена и метилтиофенов для их использования в народном хозяйстве.

Целесообразность неразрушающего выделения тиофена и его производных из углехимического сырья анализируется в рамках задачи защиты окружающей среды от вторичных сернистых соединений, возникающих при разрушении тиофенов химическими методами очистки сырья, с позиций стоимости тиофена и его гомологов, их дефицитности и потребности в них в народном хозяйстве, технологической необходимости при производстве чистых ароматических углеводородов. Показаны принципиальные технико-экономические преимущества технологических схем с выделением тиофенов физико-химическими методами перед существующими, основанными на химических методах разрушения тиофена и его производных.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Мирошниченко, Д.П.Дубровская, М.И.Зарецкий, Н.Ф.Кононов. Кокс и химия, **9**, 21 (1975).
2. А.А.Мирошниченко, Д.П.Дубровская, М.И.Зарецкий, С.З.Тайц, В.Б.Голуб. **ИХ**, **52**, 167 (1979).
3. А.А.Мирошниченко, Л.Г.Федоски. **ИХ**, **53**, 1818 (1980).
4. А.А.Мирошниченко. - В сб.: Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования, **6**, 26 (1977).
5. А.А.Мирошниченко, Д.П.Дубровская. **ИХ**, **52**, 1375 (1979).

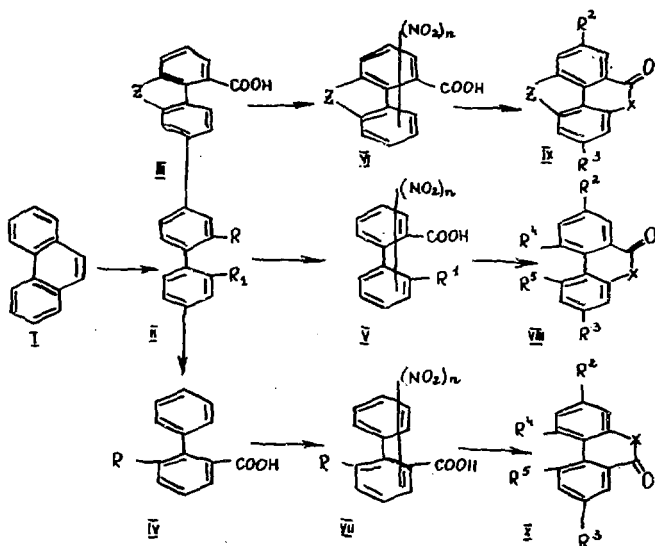
НОВЫЕ ПУТИ УГЛУБЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ФЕНАНТРЕНА

Н.С.Докучина, Г.И.Мигачев, А.М.Терентьев (г. Москва)

Комплексное использование компонентов антраценовой фракции каменноугольной смолы имеет большое народнохозяйственное значение. Содержание фенантрена в антраценовой фракции значительно превышает содержание антрацена и карболола. Поэтому углубленная химическая переработка фенантрена может дать наибольший экономический эффект.

В настоящей работе предлагаются новые пути химической переработки продуктов окисления или озонирования фенантрена в промежуточные продукты. Нитрогачем дифеновой кислоты и ее производных (I-IV) различными нитрующими агентами в интервале температур 0-120° получают нитрозамещенные (V-VI). Восстановлением последних в различных условиях

получают соединения (УШ-Х), которые находят применение в синтезе пластических масс, синтетических красителей и пигментов, аналитических и биологически активных препаратов.



R и $R^1 = \text{COOH}, \text{CON}, \text{H}$; $R + R^1 = \text{CO}-\text{O}-\text{CO}$; R^2 и $R^3 = \text{H}, \text{NH}(\text{OH}), \text{NH}_2$.
 R^4 и $R^5 = \text{H}, \text{COOH}$; $R^4 + R^5 = \text{CO}-\text{NH}, \text{NH}-\text{CO}, \text{CO}-\text{O}, \text{O}-\text{CO}$.
 $-\text{NH}, \text{NH}(\text{OH}), \text{O}$; $Z = \text{CH}_2, \text{CO}$; $n = 1-4$.

ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДОЛА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Э.М.Чартов, М.И.Зарцкий, С.З.Тайц, В.В.Голуц (г.Москва)

Индол является важным полупродуктом в производстве стимуляторов роста растений (гетероауксина), некоторых лекарственных препаратов, а также одной из незаменимых аминокислот—триптофана.

Однако извлечение индола из каменноугольной смолы методом обычной ректификации затруднено тем, что индол образует азеотропные смеси со многими компонентами смолы. Существующие методы выделения индола из смолы характеризуются либо низким выходом целевого продукта и многостадийностью (процесс каппингирования), либо пригодны толь-

ко для мелотоннажного производства (процесс препаративной хроматографии). Синтетические методы получения индола пока не нашли промышленного применения.

Для организации промышленного производства триптофана необходимо создание процесса получения индола в крупном масштабе.

С целью выделения индола из фракции каменноугольной смолы нами предложен метод противоточной жидкостной экстракции с использованием двух взаимно несмешивающихся растворителей - полярного и неполярного (гептана), который приемлем для организации выделения коксхимического индола в большом масштабе [1].

На основании предварительных исследований о распределении основных компонентов поглотительной фракции каменноугольной смолы (нафталина, 1- и 2-метилнафталинов и дифенила) и индола в системах из 2 несмешивающихся растворителей, а также результатов изучения растворимости компонентов в этих системах выбран наиболее эффективный полярный растворитель - моноэтаноламин. Последний характеризуется малой растворимостью в гептане и не образует азетропных смесей с индолом и другими компонентами смолы, что существенно облегчает регенерацию этого растворителя. Кроме того, выбор этого растворителя обусловлен доступностью его в промышленном производстве и сравнительно низкой стоимостью.

По данным изучения фазовых равновесий в 7-компонентных системах жидкость-жидкость разработана математическая модель процесса экстракции и определены оптимальные параметры. При практической реализации процесса экстракции при температуре 20°C целесообразно поддерживать вековое соотношение гептан:разделяемая смесь - в интервале (2,2-2,5):1; а соотношение моноэтаноламин:разделяемая смесь - в интервале (0,7-0,9):1, что позволит за одну ступень разделения достигнуть >90%-ной степени извлечения индола при сравнительно небольших расходах растворителей. Результаты оптимизации процесса подтверждены экспериментально с использованием укрупненного лабораторного роторно-дискового экстрактора.

На основании полученных данных определена необходимая эффективность экстрактора для выделения индола чистотой ~99%.

На стендовой установке жидкостной экстракции с псадочным экстрактором непрерывного действия эффективностью 5-6 теоретических ступеней разделения проведены исследования процесса выделения индола с использованием в качестве сырья индольной фракции Донецкого фенольного завода с содержанием ~5% индола и получены кондиционные фракции экстракта (содержащего индол и моноэтаноламин) и рефината (концентрат ароматических углеводородов в гептане), при этом степень извлечения индола составила 96-98%.

Исследование фазовых равновесий жидкость-пар при изобарических

условиях (200 мм рт.ст.) в системе моноэтанолламин-индол показало, что моноэтанолламин можно легко отделить от индола методом обычной ректификации при сравнительно небольшой эффективности ректификационной колонны. На укрупненной автоматизированной лабораторной установке вакуумной ректификации непрерывного действия с колонкой эффективности 12 Т.Т. (при полном срожении) подтверждена возможность извлечения из экстракта чистого моноэтанолламина (повторно используемого при экстракции) и получения индола чистотой > 99%, отвечающего требованиям для индола реактивного марки "ч". Полученные образцы чистого индола были успешно испытаны в различных схемах синтеза триптофана.

В условиях стендовой установки простой дистилляции под вакуумом отработан режим отгонки чистого гептана (возвращаемого на экстракцию) из рафината с выделением концентрата ароматических углеводородов.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса выделения чистого индола из поджигательной фракции каменноугольной смолы, причем полученный в этом процессе концентрат ароматических углеводородов может быть использован для выделения нафталина, дифенила, метилнафталинов по известным технологическим схемам.

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Зарецкий, Э.М.Чартов, В.Б.Голуб, С.З.Тайц, Н.Ф.Кононов, В.Г.Подольяк, И.В.Ушпкина. Способ выделения индола из фракций каменноугольной смолы. Пат. свид. № 598689; Бюлл.изобр., 1978, № 11.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДОЛА - ПРОДУКТА КОКСХИМИИ

П.А.Гуревич, А.И.Разумов, Т.В.Комина, Г.Д.Климентова,
С.Ю.Байгильдина (г.Казань)

Одним из важных продуктов коксохимии является индол. Фосфорильные производные его позволяют наметить пути использования индола в народном хозяйстве и, в частности, медицине, микробиологии, в качестве добавок в производстве резины и смазочных средств [1,2].

Нами разработаны удобные пути введения фосфорильной группировки в пиррольную и бензолную часть молекулы индола с помощью хлоридов, амидов, эфировидов, эфиров кислот трех- и четырехкоординированного фосфора [3-5]. Фосфорилирование хлоридами, амидами, амидоэфиром R^{III} и R^V протекает первоначально по атому азота индола с последующей 1-3-перегруппировкой фосфорильной группы. Направление фосфорилирования зависит от окружения атома фосфора.

Взаимодействие карбоновых производных индола с фосфорорганическими соединениями с активной метиленовой группой протекает по типу реакций конденсации и PO-олефинирования.

Строение синтезированных соединений доказано данными элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии.

Результаты испытаний биологической активности свидетельствуют о перспективности работ в этой области.

Л и т е р а т у р а

1. Г.И.Рузаль, А.И.Разумов, П.А.Гуревич, С.А.Муслимов. Вопросы эпидемиологии и прикладной иммунологии. Ч.Ш, Л., 1977, с.24.
2. R.J.Sandberg. The Chemistry of Indoles. N-Y-L; Academic Press, 1970.
3. А.И.Разумов. Химия и фармакология индольных соединений. Казань; Штинца, 1977, с.7.
4. А.И.Разумов, П.А.Гуревич, С.П.Байгильдина. УИХ, № 7, 867 (1976).
5. А.И.Разумов, П.А.Гуревич, С.А.Муслимов, Т.В.Комяна, Т.В.Зыкова, Р.А.Салахутдинов, ИОХ, 50, 778 (1980).

ФОРМЫ АЗОТА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И ОБРАЗОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ

А.П.Бронштейн, Г.Н.Макаров, Н.П.Григорьев (г.Москва)

В настоящей работе дается критический анализ состояния знаний о происхождении азота углей, метаморфизме соединений азота в процессе углефикации исходной органической массы и о реакциях, в результате которых образуются различные азотистые соединения при термоллизе углей.

На основе новых экспериментальных данных развиваются представления о том, что основными структурными формами азота в составе каменных углей являются пятичленные гетероциклы, нитрильные группы и в меньшей мере шестичленные гетероциклы. Рассматриваются происхождение этих структур в органической массе углей, распределение азота по типам упомянутых структур и продуктам коксования углей широкого метаморфического ряда в зависимости от условий процесса.

Обосновываются представления о химизме реакций, в результате которых при пиролизных превращениях каменных углей образуются амины, пиридиновые основания, пятичленные гетероциклические соединения, диазиды и др. В частности, амины рассматриваются как продукт реакций пятичленных гетероциклических фрагментов макромолекул углей и нитрилов с пирогенетической водой и водородом [1] (в различных стадиях

термолиза углей). Показано, что пиридиновые и хинолиновые основания образуются преимущественно в результате вторичных пиролизических превращений пятичленных гетероциклических соединений [2]. Химизм этих реакций уточнен при изучении превращений в соответствующих условиях модельных молекул.

Рассмотрены особенности кинетики образования азотсодержащих продуктов при термолизе углей, различающихся по стадии метаморфизма, определены зависимости выхода соединений азота от условий процесса.

Полученные результаты могут быть использованы в расчетах, связанных с прогнозированием выхода продуктов и оптимизацией процесса коксования углей.

Л и т е р а т у р а

1. А.П.Бронштейн, Г.Н.Макаров, П.В.Акулов, Н.П.Григорьев. Химия тв. топлива, № 6 (1979).
2. А.П.Бронштейн, Г.Н.Макаров, Н.П.Григорьев, Н.А.Бункина. Сб. Современные процессы переработки твердых топлив, вып.91, МХТИ, М., 1976.

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА С ВЫДЕЛЕНИЕМ БЕЗВОДНОГО АММИАКА

В.Г.Назаров, Б.М.Каменных, Т.Г.Аникина, Г.Д.Харлампович,
Т.М.Закаменных (г. Свердловск)

В докладе представлены результаты исследования по технологии комплексной очистки коксового газа с выделением безводного аммиака взамен сульфата аммония.

Применение в сельском хозяйстве безводного аммиака обеспечивает по сравнению с сульфатом аммония высокий уровень автоматизации и механизации при погрузочно-разгрузочных работах и использовании удобрений. Внедрение технологии очистки газа с выделением безводного аммиака позволяет более чем в 2 раза снизить расходы на извлечение аммиака из коксового газа по сравнению с получением сульфата аммония.

Комплексные схемы с минимальными затратами удовлетворяют экологическим требованиям по снижению выбросов вредных веществ в атмосферу и водоемы. Замена технологии сульфатного производства технологическим процессом извлечения безводного аммиака коренным образом улучшает характер труда и позволяет проводить комплексную автоматизацию.

Рассматриваются два варианта комплексных схем очистки прямого коксового газа, позволяющие выбрать оптимальное технологическое ре-

ление для заданного исходного состава очищенного газа и экологических требований по защите воздушного бассейна конкретно рассматриваемого промышленного узла. Первая схема предназначается для предприятий, эксплуатирующих цели сероочистки коксового газа, размещенные после бензолного отделения. Она также рассчитана на предприятия, коксующие малосериюемые угли, для которых по состоянию воздушного бассейна промывка сероочистки коксового газа не требуется.

Первой схемой предусматривается очистка от нафталина каменноугольным маслом и охлаждение газа в скрубберах Вентури, абсорбция аммиака растворами ортофосфатов аммония с дальнейшим выделением безводного аммиака, используемого в качестве удобрения или для производства карбамида. Для условий реконструкции предприятий при максимальном использовании действующего оборудования извлечение аммиака ортофосфатами осуществляется с получением и переработкой пульпы и кристаллогидратов натрияаммонийфосфата.

Вторая схема предназначается для предприятий, совмещающих в едином процессе аммиачно-круговую сероцианоочистку с процессом извлечения аммиака водой с выделением концентрированных аммиачных растворов, и предполагает их централизованную переработку. Данной схемой предусматриваются, аналогичные первой, очистка и охлаждение газа, абсорбция аммиака, сероводорода, цианистого водорода и пиридиновых оснований аммиачным раствором с последующей его регенерацией. Получаемая парогазовая смесь концентрируется и подвергается термообработке для утилизации цианистого водорода. В дальнейшем концентрированный аммиачный раствор подвергается централизованной переработке для выделения пиридиновых оснований, получения сероводородного газа, перерабатываемого в серную кислоту или серу, а очищенный концентрированный аммиачный раствор подвергается ректификации с получением безводного аммиака.

Рассматриваются физико-химические основы процессов комплексной очистки применительно к предлагаемым схемам, методы анализа аммиака, сероводорода, диоксида углерода, результаты технологических исследований и аппаратные разработки. Физико-химические характеристики абсорбционно-десорбционных процессов рассчитываются на ЭВМ по данным химического равновесия в растворах. Кинетика процессов абсорбции и десорбции изучена на опытных и опытно-промышленных экспериментальных установках.

Разработанные схемы очистки газа включены в основные направления технического перевооружения технологических процессов коксо-химических производств на перспективный период. Предложенные варианты схем могут быть эффективно использованы при модернизации технологической очистки от сероводорода и диоксида углерода природного газа, а также при очистке газов искусственного жидкого топлива и технологических

процессов производства карбамида. Схемы наиболее эффективны для условий комплексного решения задачи защиты воздушного бассейна промышленного узла, металлургических производств от выбросов сернистого ангидрида и окислов азота. В этих условиях концентрированный аммиак, выделенный из коксового газа, используется для восстановительного каталитического уничтожения окислов азота в дымовых газах технологических и энергетических агрегатов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ

А.Н.Чистяков, В.И.Денисенко, М.В.Виноградов (г. Ленинград)

Каменноугольный пек высокотемпературной смолы находит широкое применение в электродной и других отраслях промышленности в качестве связующего. В зависимости от направления использования пек должен иметь определенные физико-химические свойства, которые во многом зависят от химического состава. Имеющиеся данные по этому вопросу носят в основном качественный характер.

В докладе приводятся результаты исследования химического состава промышленных пеков, их γ - и β -составляющих, полученные методом гравиметрической хроматографии (ГХ), и обсуждаются в этой связи существующие взгляды на образование конденсированных ароматических углеводородов в процессе термической переработки каменных углей.

Пек высокотемпературной смолы состоит из конденсированных ароматических соединений, их качественный состав практически одинаков, однако пеки заметно различаются по массовому соотношению компонентов. Количество хроматографируемых компонентов колебалось в пределах 45-79 мас.%; из них идентифицировано 63-73 мас.%

В докладе представлены также результаты исследования кинетики термического превращения семнадцати промышленных пеков с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Исследования проводились в температурном интервале 160-850°C при динамическом режиме нагрева (10 град/мин) в токе аргона и воздуха.

По данным ТГА проведен формально-кинетический анализ с использованием расчетной методики, разработанной в ЛТИ им.Ленсовета, которая позволяет решать обратную задачу с применением ЭМ.

Пригодность метода была подтверждена сравнительными кинетическими параметрами термического превращения некоторых пеков, полученными по данным изменения содержания нерастворимых в толуоле веществ, выходу летучих и температуры размягчения.

Кинетические данные (E , K_0 , n) процесса превращения пеков получены для трех температурных областей: 160-490°C, 400-600°C и

580–350°С. Для ряда изученных пеков было характерным некоторое возрастание эффективной энергии активации брутто-процесса в первых двух температурных областях от 96,8 до 158,0 кДж/моль; для других пеков наблюдалось значительно большее повышение – от 145,5 до 296,0 кДж/моль. Константы скоростей реакций удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса для каждой из исследованных областей; так, для пекка Череповецкого металлургического завода для температурной области 240–490°С

$$K = 8,47 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{110531}{RT}\right),$$

а для температурной области 490–730°С

$$K = 1,69 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{158051}{RT}\right).$$

В докладе рассматривается возможная взаимосвязь между кинетическими параметрами брутто-реакций термического превращения пекков, их физико-химическими свойствами и химическим составом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ И ГИДРОФОБИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ МАСЕЛ

К.А.Белов, И.Т.Селянко, П.В.Карножицкий, Т.Н.Борисова
(г. Харьков)

Применение и развитие механизированных способов добычи угля приводят к увеличению содержания мелких классов в продуктах угледобычи. В связи с этим возросло значение процесса флотации, применяемого для обогащения угольной мелочи. Флотационные свойства керосинов, используемых в качестве флотореагентов, не обеспечивают достаточной степени обогащения, что приводит к потере органической части угля в отходах обогащения. Кроме того, из-за увеличения содержания мельчайших, наиболее влагоемких, угольных классов в продуктах обогащения вязкость последних после вакуумного фильтрования остается высокой.

В связи с этим возникает необходимость изыскания новых эффективных флотореагентов, которые наряду с высокими флотационными, хорошими гидрофобизационными свойствами были бы доступными и недорогими.

На кафедре технологии органических веществ Харьковского политехнического института им. В.И.Ленина изучались флотационные свойства антраценового масла, являющегося продуктом переработки каменноугольной смолы. С целью повышения эффективности действия антраценового

масла при флотации последнее применялось в виде водной эмульсии, в качестве стабилизатора эмульсии использовалась нейтрализованная кислая смола — отход цеха ректификации сырого бензола. Проведенные исследования показали, что флотационные свойства эмульгированного антраценового масла существенно улучшаются за счет увеличения удельной поверхности масляной фазы реагента.

По сравнению с флотационной активностью керосина эмульгированное антраценовое масло при расходе 1,5–3,0 кг/т шлама позволяет увеличить выход флотоконцентрата на 2–4%, зольность хвостов флотации при этом достигает 80–85%. В зависимости от состава примесей в антраценовом масле в отдельных случаях флотацию необходимо проводить с добавкой вспенивателя.

Наряду с высокой флотизирующей способностью, эмульгированное антраценовое масло обладает определенными гидрофобизирующими свойствами. Близость флотоконцентрата после обезвоживания вакуумным фильтрованием в опытах с добавкой эмульгированного антраценового масла в количестве 1,5–3,0 кг/т была на 4–5% ниже, чем при работе на керосине.

Испытания эмульгированного антраценового масла как флотореагента, проведенные в промышленных условиях на углефабрике Макеевского коксохимического завода, подтвердили результаты лабораторных исследований.

ИРКУТСКИЕ ВЫСОКОСЕРНИСТЫЕ УГЛИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОКСА И ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

А.Д.Баранский, Л.Е.Родionova (г. Иркутск)

Иркутский угленосный бассейн располагает крупными месторождениями углей с высоким содержанием органически связанной серы. К ним относятся в первую очередь Каранцайское (марка Д, A^C 13%, сера обшая до 5,5%) и Новометалкинское (марка Г₆-Г₈, A^C 10,6%, сера обшая до 6,9%).

Энергетическое применение этих углей нецелесообразно по экологическим соображениям, но высокие технологические качества дают основание для их использования в двух направлениях: 1) Получение искусственного жидкого топлива. Низкая степень метаморфизма, относительно высокое содержание водорода и благоприятный петрографический состав позволяют применять любые из современных методов окисления. Так, предварительные испытания новометалкинских углей на установке деструктивной гидрогенизации показали возможность превращения органической массы этих углей в жидкие продукты на 93%. Близкие результаты должны показать и каранцайские угли. Глубокое превращение орга-

220

нической массы углей в процессе окисления дает возможным резко снизить содержание серы в основных продуктах.

2) Высокие спекающие свойства новометалкинских углей позволяют использовать их также в качестве сырья для получения высокосернистого кокса для цветной металлургии. Эти угли дают возможность получить кокс с содержанием серы более 4%, а преобладание в исходном угле органически связанной (а не пиритной) серы является большим преимуществом перед традиционным сырьем — высокосернистыми кизеловскими углями.

Предварительный экономический расчет показал возможность успешной конкуренции новометалкинских углей с кизеловскими даже при условии транспортировки их к месту переработки последних.

Определенным препятствием может служить высокий выход летучих веществ при коксовании новометалкинских углей, что потребует дополнительной проработки вопроса о подборе рациональной шихты и утилизации побочных продуктов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

И.В.Еремин (г.Москва)

Создание в перспективе новых экономически эффективных технологических процессов производства синтетического жидкого топлива требует целенаправленного изучения сырьевой угольной базы. При этом необходимо учитывать следующее. Угли, отличающиеся хорошей гидрируемостью, содержат от 65 до 86% углерода, более 5% водорода; имеют значительный выход летучих веществ (более 30%) и характеризуются низкой зольностью (менее 6-10%). Показатель отражения витринита этих углей изменяется от 0,35 до 0,95%, а отношение C/H не превышает 8-16; содержание физицизованных микрокомпонентов менее 15% [1]. Активными микрокомпонентами в процессе гидрогенизации углей, кроме витринита и липтинита, являются семивитринит и часть семифизинита с показателем отражения менее 1% [2].

Наряду с микрокомпонентным составом значительное влияние на поведение углей в процессах окисления оказывает минеральная часть угля. Наличие олова, цинка, кобальта, железа, молибдена благоприятно для окисления углей, а присутствие мышьяка и других элементов, являющихся каталитическими ядами, нежелательно. Отмечена положительная роль сульфидов железа [3].

Влияние степени метаморфизма, элементного и петрографического состава, содержания и характера распределения минеральных примесей угля на его поведение в процессах окисления носят сложный характер и проявляется как результат суммарного взаимодействия всех его составных частей.

Кроме того, при оценке пригодности углей для гидрогенизационной переработки важное значение имеют горно-геологические условия залегания пластов, определяющие технико-экологические показатели их разработки.

Среди углей Советского Союза наиболее пригодны для гидрогенизации угли Канско-Ачинского бассейна и низкометаморфизованные витринитовые угли открытой добычи Кузнецкого бассейна.

Л и т е р а т у р а

1. И.В.Еремин, М.Н.Марова, Г.Б.Скрипченко. Химия тв.топлива, 1978, № 4, 22-28.
2. Gray D., Barrova G., Jezbo J., Kershaw J.R. Fuel, 1980, v.59, N 3, p.146-150.
3. Werner H., Lothar K. Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie, 1977, v.30, N 2, p.85

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

Г.Д. Харламович (г. Свердловск)

Анализ тенденций в использовании топлив показывает, что наиболее дефицитными окажутся светлые жидкие нефтепродукты в особенности дизельное и реактивное топливо и бензин, а также получаемые из соответствующих углеводородных фракций нефтехимические продукты. Поэтому наибольшее значение в перспективе будет иметь превращение угля, именно, в жидкие топлива. Масштабы их производства в первые десятилетия XXI века должны быть сопоставимы с современными объемами производства светлых нефтепродуктов. Поэтому следует ориентироваться на создание предприятий годовой производительностью 10-20 млн.т. В таблице приводится сопоставление возможных технологических процессов производства синтетических топлив, в которых учитывается возможность интенсификации известных технологий.

По комплексу показателей наиболее перспективно сочетание безостаточной газификации с газовым синтезом в сочетании с каталитическим риформингом бензила синтеза на полиметаллических катализаторах. В докладе рассмотрены конструкции высокопроизводительных генераторов псевдоожиженного слоя, комбинированных с котельными агрегатами, а также высокопроизводительных реакторов синтеза с заторможенным слоем псевдоожиженного катализатора.

Анализом вариантов передачи топлив в Западные районы страны показано, что с экологических позиций неоправданным является транспорт любых видов твердых топлив, так как при этом неизбежным связывается

Критерии совершенства технологий	Технологические процессы		
	полукоксование и переработка смолы	деструктивная гидрогенизация	исчерпывающая газификация и синтез

Инженерные

Удельный расход угля	1	2	3
Доступность сырья	2	1	3
Возможность создания установок большой единичной мощности	3	2	3
Простота управления	2	1	2
Возможность автоматизации и механизации	2	2	3
Высокий выход целевых продуктов	1	2	3
Высокое качество продукции	1	3	3
Резервы интенсификации и совершенствования	1	2	3

Экологические

Комплексное использование сырья	1	2	3
Отходы и выбросы	1	1	3
Безвредность продуктов	2	3	3
Отсутствии необходимости разделения сложных смесей	1	1	3
Возможность утилизации вторичного тепла	1	1	3
Надежность и стабильность	2	1	3

Экономические

Удельные капит. затраты	2	1	1
Себестоимость продукции	2	1	1
Ценность и универсальность применения продукции	1	2	3
Транспортабельность продукции	1	3	3

Условные оценки: 3 - благоприятное положение; 2 - значительные трудности; 1 - очень большие трудности.

выделение значительных количеств золы, оксидов азота и серы в густонаселенных районах, отличающихся высоким уровнем антропогенного давления на природу. Поэтому применение различных вариантов низко-

температурного пиролиза топлива не может рассматриваться как источник жидких топлив и, по-видимому, будет ограничиваться масштабами потребности в углеродистых активных восстановителях.

Изложенное свидетельствует о необходимости ускоренными темпами развивать исследования по получению синтез-газа в моделях высокопроизводительных газогенераторов, а также работы по катализаторам и реакторам газового синтеза.

АКТИВАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Е. А. Дембовская, Д. П. Пчелина (г. Москва)

В данной работе сообщаются результаты исследования по выяснению влияния катализаторов и активаторов на гидрогенизацию угля по методу ИИИ [1, 2].

Исследованиями, полученными в автоклавных условиях и в проточной системе с использованием углей невысокой стадии метаморфизма, пастобразователи - донора водорода при давлении 10 МПа, температуре 420-430°C, с применением в качестве активаторов соединений ароматического и кремнийорганического характера в чистом виде или в составе технических смесей (антрацен, антрахинон, β -пиколин и др., см. таблицу), показано, что добавление их в реакционную систему в количестве 1-5% позволяет повысить глубину превращения органической массы угля на 10-15% и более в зависимости от исходного угля и характера реагентов. Рассмотрен предполагаемый механизм действия активаторов.

Таблица
Влияние некоторых активаторов на превращение ОМУ при гидрогенизации

Соединение, %	Глубина превращения ОМУ, %	Соединение, %	Глубина превращения ОМУ, %
Без активатора	73,7		
Антрахинон 1,0	82,4	Октаметилпи- клотетресидоксан 1,0	78,3
3,0	84,0	2,5	83,9
5,0	80,7	5,0	86,5
Антрацен 2,0	85,0		
5,0	81,5	Полиметил- симоксан 0,25	93,8
β -Пиколин 1,0	83,5		
2,0	87,3		

В качестве катализаторов гидрогенизации угля испытаны соединения железа и меди в виде оксидов и солей, а также их смеси, нанесенные на уголь пропиткой из водных растворов или в виде поро-

шка из расчета 0,1-1% металла на ОМУ. Установлено, что наиболее эффективным является катализатор, состоящий из 0,2% Mo^{6+} и 0,75-1% Re^{3+} , нанесенный пропиткой. В его присутствии степень превращения ОМУ повышается на 25-30% в зависимости от исходного угля и достигает 82-86%.

Л и т е р а т у р а

1. Авт.свид. № 257484 от 14.08.68 г.; опубл. в Б.И. № 36 за 1969 г.
2. Авт.свид. № 682556 от 11.07.77 г.; опубл. в Б.И. № 52 за 1978 г.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЯ

С.Г.Гагарин (г. Москва)

Одним из наиболее перспективных методов получения жидких топлив из угля является процесс жидкофазной каталитической гидрогенезации, разработанный в Институте горючих ископаемых [1]. Математическое моделирование этого процесса проводится с целью его оптимизации на стадии проектирования опытно-промышленных установок и разработки математического описания для АСУ ТП при создании крупнотоннажных производств в последующие годы.

В данном сообщении рассматриваются результаты оптимизационного моделирования основных показателей процесса с учетом математического описания отдельных стадий - гидрогенезации угля, гидроочистки жидких продуктов и гидрокрекинга легких фракций.

Для каждого из показателей процесса на основе обработки результатов факторного эксперимента получены адекватные полиномиальные зависимости, представленные в виде:

$$y = b_0^{(k)} + \sum_{i=1}^n b_i^{(k)} x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii}^{(k)} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n b_{ij}^{(k)} x_i x_j, \quad (1)$$

где x - кодированные переменные, связанные линейными зависимостями с параметрами технологического режима; b - коэффициенты регрессии; k - номер стадии.

Оптимальными условиями процесса можно считать такие, при которых достигается максимум выхода целевого продукта. В данном случае процесс характеризуется двумя основными конечными продуктами - котельным и моторным топливом. В связи с этим задачу оптимизации целесообразно рассматривать также с двух точек зрения. Максимизируя выход

одного из продуктов, следует наложить ограничения на такие показатели процесса, как выход газа, расход водорода, степень удаления сероорганических соединений и др. Поскольку эти показатели, как и максимизируемый, описываются квадратичными уравнениями регрессии (1), задача оптимизации представляет собой задачу нелинейного программирования, которая решается в области варьирования параметров процесса, охваченной факторным экспериментом.

Результаты моделирования показывают, что частичная замена нефти, используемой в качестве пастобразователя, тяжелой фракцией гидрогенизата приводит к некоторому снижению выхода бензина, т.к. уменьшается доля легкой фракции нефти, направляемой на гидрокрекинг в смеси с аналогичной фракцией гидрогенизата. Большое снижение характерно для котельного топлива, поскольку определенное его количество должно находиться в рецикле. С другой стороны, ориентация на моторное топливо приводит к некоторому увеличению его выхода при существенном снижении количества котельного топлива. Сопоставление вариантов по величине ожидаемой прибыли на 1 т исходного сырья, определяемой по разности между суммой реализации товарной продукции и эксплуатационными издержками на их производство, включая стоимость угля и нефти и расходы по переработке, показывает [2], что в случае применения нефтепродукта ориентация на максимальный выход бензина более предпочтительна, чем на максимальный возможный выход котельного топлива. При частичной замене нефти рециклом ситуация меняется. В этом случае "моторный" вариант приводит к меньшей величине прибыли, что связано с существенным снижением выхода котельного топлива при небольшом увеличении количества бензина.

Вне зависимости от того, какой общий критерий оптимальности принят, технологический режим на стадии гидроочистки и гидрокрекинга должен быть таким, чтобы обеспечивать переработку поступающей легкой фракции гидрогенизата оптимальным образом. Поскольку при гидроочистке газообразование незначительно, то при постановке задачи оптимизации, помимо достижения необходимой степени гидроочистки, целесообразно минимизировать расход водорода, а при гидрокрекинге максимизировать выход бензина с ограничениями на расход водорода и выход газа.

В отличие от этого оптимальный режим на стадии гидрогенизации существенно зависит от принятого критерия оптимальности всего процесса. Так, в моторном варианте температура процесса должна быть на 50°C выше по сравнению с котельным вариантом, а время контакта в 1,5 - 2 раза меньше.

Существенным моментом при оптимизации процесса получения жидких продуктов из угля является адекватный учет свойств исходного сырья. С этой целью необходимо было получить данные по гидрогенизационной переработке различных углей с тем, чтобы определить зависимости

выхода различных продуктов в сопоставимых условиях от физико-химических характеристик угольного вещества. Эти зависимости служат основой для прогнозирования сырьевой базы процесса.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Кричко. Химия твердого топлива, № 6, 3 (1977).
2. С.Г.Гагарин, Е.А.Демжовская, А.А.Кричко, М.К.Клиш. Химия твердого топлива, № 2, 3 (1977).

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ

М.К.Клиш, А.С.Арифуллин (г. Москва)

Быстрый рост затрат на добычу и переработку нефти, ограниченность ее ресурсов и постоянное увеличение потребности в нефтепродуктах обуславливали необходимость решения не только за рубежом, но и в СССР проблемы производства моторного топлива из угля. В работе рассматриваются вопросы, касающиеся производства моторного топлива из жидких продуктов, получаемых в процессе гидрогенизации угля.

В результате исследований, выполненных Институтом горючих ископаемых Минуглепрома СССР, создана новая экономически-эффективная технология производства жидких продуктов из угля. Установлено, что при переработке углей Канско-Ачинского бассейна может быть получен автомобильный бензин, дизельное и реактивное топливо по затратам, близким к производству аналогичной продукции из нефти, добываемой на лучших месторождениях Западной Сибири. Разработанный в ИГИ процесс производства синтетических жидких топлив из углей базируется на новой надежной технологии гидрогенизации угля с катализатором; осуществляется при невысоком давлении (до 100 ат), небольшим расходе водорода (2,5-3%) с получением высококачественных жидких топлив, фенолов, азотистых оснований и др. [1, 2].

Получаемая в процессе гидрогенизации угля так называемая "угольная нефть" (фракция с концом кипения 425-450°C) в своем составе содержит сернистые (0,5-0,7%), азотистые (0,3-0,5%), кислородные (1,5-3%), непредельные соединения (15-17%). Для получения высококачественного малосернистого стабильного моторного горючего с высокими октановым, детановым числами, низкой температурой застывания такое сырье необходимо подвергать гидрогенизационной переработке (гидроочистка, каталитический риформинг, гидрокрекинг, гидроизомеризация и др.).

Показано, что под давлением водорода 5-8 МПа, температуре 380-400°C, объемной скорости 0,5-1,0 ч⁻¹ в присутствии технического окис-

ного алюмокобальтмолибденового катализатора гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений протекает исчерпывающе, гидрогенизат практически не содержит фенолов и азотистых оснований. Остаточное содержание серы после гидросорочки 0,03-0,04%, азота - 0,03-0,05%, непредельных 0,5-1,5%, расход водорода на реакцию 1,5-1,7%, газообразование - 3,1%.

Гидроочищенная фракция с т.кип. до 180°C может быть применена в качестве компонента автомобильного бензина марки А-72 и А-76 или сырья для процесса каталитического риформинга с целью получения автомобильного бензина марки А-98 и ароматических углеводородов C₆-C₈. Под давлением 4 МПа, температуре 500°C, объемной скорости 1,5 ч⁻¹ в присутствии катализатора АП-64 содержание ароматических углеводородов достигает 80% и выше, в том числе состава C₆-C₈ - 70%.

Гидроочищенная фракция с пределами выкипания 180-300°C содержит незначительное количество серы (0,03%), непредельных - 0,9%, по своим показателям соответствует требованиям на дизельное топливо экспортное или может применяться в качестве сырья для процесса гидрокрекинга. При температуре 380°C, 4 МПа в присутствии цеолитного катализатора (3,5% MoO₃ + NiMoY) выход бензина за проход составляет 52%, газа 7-8%, расход водорода 0,8-0,9%.

Гидроочищенная фракция с пределами выкипания 300-400°C является термостабильным продуктом, содержащим 12,8% водорода, 2,4% непредельных соединений, 0,13% серы, 0,12% азота и 30-35% ароматических углеводородов. Применяется как компонент пастообразователя - донор водорода при приготовлении пасты, может быть применена также в качестве сырья для гидрокрекинга.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Крычко, В.В.Лебедев, И.Л.Фарберов. Нетопливное использование угля. М.; Недрэ, 1978.
2. А.А.Крычко, М.К.Клиш. Химия твердого топлива, № 6, 1973.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОБИЖЕНИЯ УГЛЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Р.А.Ковядина, В.И.Петров (г.Москва)

Быдкие продукты гидрогенизации угля, содержащие в своем составе значительное количество ароматических, нафтеновых, изопарафиновых углеводородов, а также сравнительно небольшие количества фенолов, азотистых оснований и сернистых соединений, могут служить ценным химическим сырьем для производства различных видов топлив и химических продуктов.

В докладе представлены сведения о групповом и химическом составе продуктов сжижения каменного и бурого угля по методу ИГИ и результаты их последующей переработки методами гидроочистки, гидрокрекинга, риформинга и гидродеалкилирования с целью получения товарных продуктов.

Установлено, что 44,2% гидрогенизата выкипает до 320°C, причем 18,8% исследуемого продукта составляет фракция, выкипающая до 180°C, а 81,2% — фракция с температурой кипения 180–320°C. Общее содержание фенолов в исследуемом продукте составляет 7,2%, азотистых оснований — 3,2%, нейтрального масла — 89,6%. Более 60% фенолов сосредоточено во фракции, выкипающей до 240°C, основная часть азотистых оснований (88,5%) — во фракциях, выкипающих выше 180°C.

Исследование группового химического состава фракций нейтрального масла с темп. кип. до 320°C показало, что нефтяные в сумме с изопарафиновыми углеводородами в наибольшем количестве (до 25%) присутствуют во фракции, выкипающей до 180°C, а с повышением температуры кипения фракций их содержание несколько уменьшается и составляет 13–15%. Олефиновые углеводороды присутствуют в практически равных количествах (около 10%) во всех фракциях. Ароматические углеводороды преобладают во всех фракциях и составляют около 50%, причем основная часть представлена моноциклическими ароматическими углеводородами.

При каталитическом риформинге гидроочищенных бензиновых фракций происходит увеличение в продуктах реакции ароматических углеводородов в три и более раз в основном за счет наиболее ценных углеводородов C₆–C₈.

Применение аллюмохромового катализатора в процессе гидродеалкилирования фракций риформинга приводит к увеличению содержания бензола в продуктах до 70%.

Таким образом, исследованиями установлено, что из гидрогенизатов углей с температурой кипения до 320°C получается сырье для выделения дефицитных ароматических углеводородов, фенола и крезолов.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЯ

С.В.Макарьев, В.В.Земанов, Э.Л.Рисензон (г. Грозный)

Грозгазонефтехимом разработаны проекты установок по производству жидких продуктов из угля СТ-5 и СТ-75. Назначение установок — обработка режимов на различных видах сырья и получение данных для проектирования укрупненных промышленных производств.

В состав установок включены объекты основного и вспомогательного назначения. Принятая технологическая схема основного производства включает в себя следующие процессы:

- подготовку угля и пасты;
- жидкофазную гидрогенизацию пасты, переработку шлама и дистилляцию гидрогенизата;
- гидроочистку фракции НК-400⁰С, гидрокрекинг дизельных фракций и дистилляцию;
- концентрирование водорода;
- производство водорода;
- утилизацию шлама.

Гидрогенизация смеси угля и пастообразователя проводится под давлением 10 МПа и температуре 425⁰С в присутствии катализаторов и ингибиторных добавок. В качестве пастообразователя применяется фракция жидких продуктов, полученная при гидрогенизации угля.

Продуктами процесса гидрогенизации угля являются: синтетический бензин, дизельное топливо и газотурбинное топливо.

На установке также получается шлам, в котором концентрируется минеральная часть, превращенный уголь и катализатор.

ВОПРОСЫ АППАРАТУРНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Г.В.Мамонтов, В.Т.Сузи, А.И.Шапиро, В.П.Мишин, С.Н.Сягалова
(г. Москва)

В настоящем докладе сообщаются результаты разработки комплекса оборудования для опытной и опытно-промышленной установок производства синтетических жидких топлив из угля.

Для отработки процесса гидрогенизации угля по технологии ИГи Минуглепрома СССР ВНИИнефтемашем разработано следующее основное технологическое оборудование, по которому приводятся техническая характеристика и основные конструктивные решения:

- реактор для гидрогенизации угольной пасты при восходящем притоке реагирующей смеси и катализатора;
- реактор для гидрогенизации угольной пасты при восходящем притоке реагирующей смеси в стационарном слое катализатора;
- реактор для отработки технологии процесса гидроочистки и гидрокрекинга гидрогенизата при нисходящем притоке реагирующей смеси в стационарном слое катализатора;
- горячий сепаратор для разделения продуктов реакции от непрореагировавших частиц размытого угля после проведения процесса жидкофазной гидрогенизации;

- адсорбер концентрирования водорода для очистки водородсодержащего газа от примесей (C_3 , C_2 , C_1 , CO , CO_2 , NH_3 , H_2S) методом безнагревной короткоцикловой адсорбции;
- форадсорбер концентрирования водорода для очистки водородсодержащего газа от примесей (C_4 и выше) методом безнагревной короткоцикловой адсорбции;
- конденсатор-холодильник для охлаждения водорода конденсатом водяного пара;
- холодильник шлама для охлаждения шлама;
- трубчатая печь для нагрева смеси водородсодержащего газа и пасты в секции жидкофазной гидрогенизации;
- насос для перекачки угольной пасты.

Для опытно-промышленной установки будет создаваться следующее оборудование:

- колонна вакуумная с механической выгрузкой остатка;
- теплоэнергетический агрегат;
- реакторы гидрогенизации и гидрочистки;
- ректификационные колонны для продуктов гидрогенизации, имеющих в своем составе твердые частицы угля до 3%;
- адсорбер для очистки водородсодержащего газа от сероводорода раствором моноэтаноламина;
- теплообменная кожухотрубчатая аппаратура и теплообменники типа "труба в трубе" для нагрева угольной пасты и газосырьевой смеси, содержащей угольную пыль;
- насосы для перекачки угольной пасты и шламового потока;
- центрифуга с непрерывной выгрузкой осадка;
- шламовый фильтр;
- механизмы для смещения и измельчения угольно-пастовых смесей.

Для крупнотоннажных установок потребуется создание:

- реакторного оборудования диаметром от 2 до 3,2 метров и весом до 500 т;
- шламовых и пастовых насосов производительностью до $40 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- кожухотрубчатой теплообменной аппаратуры на высокое давление для сред со значительным содержанием шлама весом до 30 тонн;
- колонной аппаратуры весом 200 тонн;
- разделяющей аппаратуры (фильтры, центрифуги, аппаратов с перемешивающими устройствами) и другое оборудование.

Эксплуатация опытной и опытно-промышленной установок даст возможность отработки конструкции в целом и отдельных узлов перечисленного выше оборудования.

Это в свою очередь позволит принять решения по конструкции оборудования, предназначенного к эксплуатации на крупных установках.

В докладе излагаются основные требования по изготовлению оборудования к предприятиям Министерства химического и нефтяного машиностроения, Министерства энергетического машиностроения, Министерства черной металлургии и других.

Выполнение указанных требований необходимо для создания эффективного и надежного оборудования для получения синтетических жидких топлив из угля.

ЭКСТРАКЦИЯ УГЛЕЙ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

М.Н. Жарова (г. Москва)

Экстракция органическими растворителями — традиционный углехимический метод, используемый как при разработке теоретических вопросов в области строения и структуры углей, так и для решения практических задач выделения из угольного сырья горного воска — продукта, обладающего специфическими свойствами и находящего широкое применение.

Экстракция углей — сложный процесс, зависящий от состава и структурных особенностей исходного угля, химической природы растворителя и условий экстракции [1]. При изучении структуры углей желательнее перевести в растворимое состояние основную часть органической массы углей. Аналогичная задача стоит и в технологических процессах получения из углей синтетического жидкого топлива.

Для достижения максимального перевода органической части угля в экстракт может быть использовано сочетание собственно процесса растворения с разрывом в угле водородных связей, диссоциацией под действием электрофильных реагентов углерод-углеродных связей (разрыв метиленовых мостиков), деструкцией эфирных, тиоэфирных и др. связей. Для осуществления такого процесса в качестве растворителей обычно используют смеси веществ, свойства которых обеспечивают как деструкцию перечисленных связей, так и растворимость и стабилизацию образовавшихся продуктов. Для ускорения процессов деструкции и стабилизации продуктов могут использоваться катализаторы, а для повышения растворимости этих продуктов — добавки поверхностно-активных веществ [2, 3, 4].

Важную роль при экстракции углей играют и физические факторы — температура, давление, пористость и степень измельчения сырья, ультразвуковые воздействия и др. Несмотря на достигнутые в последние годы успехи, теоретические основы экстракции углей разработаны недостаточно.

Растворение органической части углей в технических растворителях с донорводородными свойствами в сочетании с термохимическими и каталитическими воздействиями — одна из основных стадий процессов полу-

чения из углей синтетических жидких топлив. В Институте горючих ископаемых МПИ СССР с целью установления корреляции между структурными особенностями углей, их растворимостью и реакционной способностью при гидрогенизации изучалась экстракция углей диметилформамидом.

Экспериментально подтверждено предположение, что экстракция углей диметилформамидом протекает с образованием промежуточного анион-радикала семихинонового типа. Показано, что при экстракции этим растворителем происходит разрыв водородных связей в структуре угля и избирательное образование новых водородных связей между растворителем и структурными группировками угольных веществ. Выход экстракта зависит от содержания активных кислородных групп и изменяется в соответствии со стадией углефикации сырья [5]. Предварительная деструкция содержащихся в структуре углей эфирных и тиоэфирных связей приводит к резкому увеличению выхода экстракта.

Установлено, что выход экстракта из исходных углей коррелирует с образованием жидких продуктов при гидрогенизации. Высказано соображение, что этот показатель может быть использован при оценке угольного сырья для гидрогенизационной переработки.

Для получения горного воска проводят экстракцию битуминозных бурых углей низкокипящими растворителями (бензол, бензин) при атмосферном давлении. Извлекаемый сырой горный воск находит разнообразное применение. Он может использоваться и для получения различных марок обессмоленных и модифицированных восков.

Для оценки битуминозных бурых углей как возможного сырья для извлечения горного воска осуществлена экстракция бензолом в стандартных условиях углей ряда месторождений Южного Урала и Дальнего Востока. Охарактеризован состав экстракта. Для ряда месторождений установлена корреляционная зависимость между отдельными характеристиками углей и их битуминозностью [6, 7, 8].

Л и т е р а т у р а

1. М.В.Кислер. Химия твердого топлива, сб.1, М., ИЛ., 1951, 145.
2. О.А.Радченко. Физические и химические свойства ископаемых углей. Изд. АН СССР, 1962, 3.
3. В.И.Забавин. Каменные и бурные угли. Наука, М.; 1964.
4. Х.Райхардт. Растворители в органической химии. "Химия", 1973.
5. Л.Н.Екатеринина, Л.В.Масловлова и др. ХТТ, 4, 57 (1980).
6. Л.С.Покровская, В.П.Дукчева и др. ХТТ, 3, 57 (1978).
7. М.Н.Ярова, Л.С.Покровская и др. ХТТ, 4, 97 (1979).
8. М.Н.Ярова, Л.С.Покровская и др. Химия и переработка топлив. Труды, т. XXIII, М.; 1978, 30.

МЯГКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕЙ

В.К.Баранская (г. Иркутск)

Процесс химической деструкции органической массы углей (ОМУ) в мягких условиях, приводящий к образованию низкомолекулярных продуктов, достаточно полно отражающих состав и строение угольной макромолекулы, значительно расширяет возможности изучения углей, определения роли различных гетероатомов в структуре ОМУ. Кроме того, существенное увеличение растворимости ОМУ в спирто-бензоле (до 30-50%) после деструкции может представлять и практический интерес.

Высокое содержание органической серы в иркутских углях обуславливает ряд их характерных свойств, что и определило выбор объекта исследования. Витринизированный, антрацитинированный уголь (содержание серы до 6%) был подвергнут трехступенчатой последовательной деструкции с трифторидом бора в среде фенола при 105°C в течение 2, 4, 6, 8, 12, 20, 24, 28 и 33 часов. Об интенсивности процесса судили по выходу спирто-бензольных экстрактов и количеству выделяющегося сероводорода. Оптимальное время деструкции лежит в пределах 6-10 часов.

После удаления фенола и исчерпывающей экстракции спирто-бензолом остаточный уголь был подвергнут обработке в тех же условиях (повторно). Выход экстракта из исходного деминерализованного угля составил 8,7%, из деструктированного на первой ступени - 29,5%, на второй - 21,02%, на третьей - 18,06%. Экстракты делили последовательным растворением в петролейном эфире, диэтиловом эфире, этиловом спирте, ацетоне. Для изучения продуктов деструкции был применен комплекс химических, физико-химических, физических методов: определение элементного состава, различных функциональных групп, ИК-, УФ-, ПМР-, ЭПР-опеетроскопия, дериватография, хроматография.

Результаты исследований позволяют сделать заключение о том, что деструкция ОМУ активно идет по связям углерод-сера, углерод-кислород, различным углерод-углеродным связям. Из серосодержащих групп деструкции в основном подвергаются тиоэфирные группы, находящиеся в боковых радикалах или являющиеся мостиками между ароматическими фрагментами угольной макромолекулы.

Сера, содержащаяся в гетероциклах, остается практически без изменений и концентрируется в наиболее обуглерожженных продуктах деструкции. В процессе последовательной деструкции ОМУ на второй и третьей ступени получают продукты, близкие по составу и строению.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА ЗА РУБЕЖОМ

Л.В.Семенов (г. Москва)

В настоящей работе приводятся результаты системного анализа факторов создания в перспективе производства искусственного жидкого топлива в промышленно развитых капиталистических странах.

Подготовка к крупномасштабному производству ИЖТ интенсивно осуществляется в настоящее время в США, Канаде, Австралии, ФРГ, Японии. Топливо-энергетический кризис 70-х годов в капиталистической части мира показал особую роль жидкого топлива в развитии производительных сил. Он прежде всего проявился как нефтяной кризис, причем все большую остроту приобретают не только геологические и технологические, но и политические и экономические аспекты проблемы обеспечения жидким топливом и сырьем. Отсутствие или недостаточность собственных нефтяных ресурсов некоторые страны могут компенсировать использованием твердых горючих ископаемых на основе новой технологии их переработки.

В настоящее время основное значение имеет не физическое истощение нефтяных ресурсов, а экономическое, определяемое сочетанием природных, технологических, экономических, социальных и других факторов.

По данным X Мирового нефтяного конгресса (1979 г.) в несоциалистической части мира разведано 141,1 млрд. т извлекаемых запасов нефти, из которых к 1981 г. будет добыто около 47 млрд. т.

Возможные для извлечения мировые эффективные ресурсы угля оцениваются в 3,8 трлн. т условного топлива [1].

С 1970 по 1979 г. в результате действия ряда факторов цены на нефть на мировом капиталистическом рынке возросли в среднем в 8 раз, а на уголь только в 3 раза [2]. Увеличение разрыва в ценах на нефть и уголь создает в условиях капиталистической экономики общие экономические предпосылки для развития производства ИЖТ. В начале 1980 г. цены на нефть скачкообразно возросли еще в 2 раза и составляли от 200 до 260 дол./т (в зависимости от качества). На основе анализа издержек производства и нормы прибыли можно ожидать появления на капиталистическом рынке жидкого топлива из угля по цене 220-293 дол./т, из горючих сланцев порядка 280 дол./т. В 80-х годах возможно увеличение мировых цен на нефть до уровня 300-350 дол./т. В настоящее время энергетические корпорации США, ФРГ, Японии и другие стран заключают соглашения о сотрудничестве в подготовке производства ИЖТ [3].

Л и т е р а т у р а

1. А.С.Астахов. Энергетика. Топливо, № 6, 1979.
2. А.А.Кричко, Л.В.Семенов. Сб. "Химия и переработка топлив", М., 1979.
3. Глекауф, № 16, 1980, с.2.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

С.Д.Федосеев (г. Москва)

В настоящей работе сообщаются результаты исследований термодинамики механизма и кинетики реакций углерода с газами и пути интенсификации процесса газификации угля.

Термодинамический анализ реакций, протекающих в восстановительной зоне газогенератора, показывает, что если процесс протекает в изотермических условиях, то CO_2 и H_2O практически могут полностью превратиться в CO и H_2 . Однако степень превращения этих реагентов из-за неизотермичности процесса в обычных газогенераторах не превышает 40%.

Проведение процесса восстановления CO_2 и H_2O в условиях, близких к равновесным, позволит значительно интенсифицировать процесс газификации и увеличить производительность генераторов в 2-3 раза.

Экспериментально показано, что в изотермических условиях при температурах 1200-1300°C равновесие реакций CO_2 и H_2O с углеродом устанавливается за десятки доли секунды.

Прямые опыты показано большое влияние неизотермичности на возможность интенсификации гетерогенных эндотермических реакций. Большой практический интерес представляет вывод о том, что реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ в обычных условиях работы газогенератора при всех условиях не переходят в диффузионную область реагирования. Важным в этом плане является эффект самоторможения реакции газификации из-за сильной неизотермичности процесса.

Результаты исследований кинетики реакций газификации в неизотермических условиях показывают, что если в основу метода газификации углей положен принцип компенсации эндотермического эффекта реакций углерода с CO_2 и H_2O только за счет физического тепла газового потока, поступающего из зоны горения (в основу современных методов газификации положен именно этот принцип), то указанные реакции не успевают завершиться, поэтому длина реакционной зоны не укладывается в полной высоте слоя топлива, что приводит к низкой степени превращения CO_2 и H_2O и к низкому энергетическому КПД процесса. Это является самым существенным недостатком всех современных методов безостаточной газификации угля, что не позволяет получить из него дешевое синтетическое топливо.

Результаты исследований механизма кинетики и термодинамики реакций углерода с газами, выполненные в Московском химико-технологическом институте им. Д.И.Менделеева, показали, что организация процесса газификации углей с высокой интенсивностью и высоким энергетическим КПД возможна лишь при подводе в зону восстановления газогенератора дополнительного тепла, кроме физического тепла газового потока, поступающего из окислительной зоны.

Если организовать процесс газификации с полной компенсацией эндотермического эффекта реакций углерода с газами, протекающих в восстановительной зоне газогенератора, то, как показали экспериментальные исследования реакций $C + CO_2 = 2CO$, кинетические возможности этого процесса позволяют увеличить производительность современного газогенератора Кошера-Толпека, имеющего производительность по газу около $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$, на несколько порядков. Для компенсации эндотермического эффекта процесса требуется подвести достаточно большое количество тепла в восстановительную зону газогенератора. Если проводить процесс автотермически (подвод кислорода в реактор), то исходная газовая смесь должна содержать 40–50% кислорода. При таком большом расходе кислорода развивается высокая температура и процесс газификации топлива с высокой интенсивностью может быть организован только с жидким шлакоудалением. В этом случае должен быть решен вопрос об эффективном использовании физического тепла отходящих газов. Если же организовать подвод тепла в восстановительную зону путем электрогрева или за счет тепла высокотемпературных атомных реакторов, то процесс газификации можно проводить без жидкого шлакоудаления, так как эти способы подвода тепла быстро обеспечивают компенсацию эндотермического эффекта реакции.

Л и т е р а т у р а

1. С.Д.Федосеев. ДАН СССР, 1963, т.151, № 3, с.638.
2. С.Д.Федосеев. Химия тв.топлива, 1978, № 4, с.128.
3. С.Д.Федосеев. Химия тв.топлива, 1980, № 6, с.23.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

Д.Ю.Гамбург, В.П.Семенов (г. Москва)

Соотношения, складывавшиеся между запасами углеводородов, которые в настоящее время служат сырьевой и энергетической основой производства водорода для всех главных областей его использования, и темпами истощения этих запасов в последние 19–20 лет, указывают, что основным альтернативным сырьем и топливом для получения водорода на сравнительно долгий период времени станет твердое топливо, а основным методом получения водорода будет безостаточная газификация углей в газогенераторах высокой интенсивности.

На начало 80-х годов газификация твердого топлива используется в 20 странах мира. На всех крупных газогенераторных станциях используется какой-либо один из трех принципиально различных методов газификации: 1) Газификация кускового топлива в покоящемся слое в газогенераторах типа Лурги;

- 2) газификация мелкодисперсного топлива в кипящем слое в газогенераторах типа Винклера;
- 3) газификация топливной пыли в потоке в газогенераторах типа Коппера-Тотцера.

Мощность современных газогенераторов находится в пределах 40000-75000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по сухому газу. Интенсивность процессов, выраженная в виде теплового напряжения объема газогенератора в $\text{ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$, составляет 1,0-5,0 10^6 .

Процессы совершенствуют с целью: доведения единичной мощности агрегата до 100000-150000 $\text{м}^3/\text{ч}$ сухого газа; поднятия интенсивности процесса газификации; улучшения использования углерода угля и повышения энергетического КПД процесса; улучшения экологических показателей процесса газификации; снижения потребления воды; полезного использования зольной части угля; повышения надежности работы агрегата.

В последние годы предложено более 60 новых процессов газификации твердых топлив, 20 из них разрабатываются на уровне pilotных и опытно-промышленных установок главным образом в США и ФРГ. Производительность опытных установок находится в пределах 25-150 т угля в сутки.

Масштабы развернувшихся работ в области газификации твердых топлив, особенно в США, очень значительны. К 1990 г. в США предполагается создать от 15 до 63 крупных заводов по окси- и гидрогазификации твердых топлив. Типовая производительность завода газификации углей в пересчете на синтетический метан $7 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сутки}$. Общая производительность заводов к 2000 году должна составить 220-240 млрд $\text{м}^3/\text{год}$ синтетического природного газа. Это составит 20-23% от потребности США в природном газе. Кроме того, по примерным расчетам для получения синтетического жидкого топлива в США планируют получать ежегодно до 30 млн. т водорода газификацией твердых топлив.

Экономика нового производства синтетической нефти и газа из угля определяется ценами на природный газ и нефть, которые будут установлены в конце 90-х годов.

На современном этапе развития энергетики и химической технологии производство технологических газов, водорода, синтетического природного газа и синтетической нефти на основе процессов окси- и гидрогазификации является одним из важнейших направлений решения задачи коренной перестройки энергосбаланса страны за счет увеличения в нем доли твердого топлива и сокращения использования жидких и газообразных углеводородов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

В. В. Стручинский, В. В. Лебедев (г. Москва)

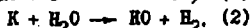
Водород широко применяется для производства аммиака, метанола, в процессах нефтепереработки, металлургии и др. Потребление его из года в год резко возрастает и в перспективе увеличится его использование для получения удобрений, жидких синтетических топлив и в энергетике.

В 1974 г. мировое производство водорода составляло около 24 млн. т, к 1980 г. оно достигло 35 млн. т, а к 1985 г. превысит 50 млн. т [1].

В настоящее время производство водорода осуществляется в основном конверсией природного газа и нефтепродуктов. Быстрый рост их потребления и ограниченность ресурсов поставили вопрос о необходимости использования для получения водорода угля, запасы которого более 90% от общих запасов горючих ископаемых.

Получение водорода из угля возможно при его пиролизе и неполном окислении — газификации. Процессы газификации угля освоены в промышленности, однако они малопроизводительны, имеют много стадий и низкий КПД по водороду (~ 45%). Перспективные процессы производства водорода из угля должны быть малоэтажными, высокопроизводительными, что позволит создать аппараты большой единичной мощности (200—300 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ водорода) и иметь высокий энергетический КПД.

В Советском Союзе (Институт горючих ископаемых, Сектор механики неоднородных сред АН СССР) создан принципиально новый двухстадийный термоокислительный процесс получения водорода с использованием окисного металлического контакта и мелочи нетуральных углей, в том числе бурых углей Канско-Ачинского бассейна. В первой стадии происходит газификация угля за счет кислорода контакта и его регенерация по реакции (1) при температуре 750—800°C. Затем контакт транспортируется из регенератора в реактор и во второй стадии реагирует с водяным паром по реакции (2) при температуре 500—550°C. Образовавшийся водород высокой чистоты отводится в газгольдер, а окисленный контакт транспортируется в регенератор, и процесс повторяется в той же последовательности.



Полученная окись углерода используется для обеспечения теплового процесса, и его КПД составляет 90%. Технологическая схема процесса, основанная на циркуляции контакта, позволяет получать с одного его килограмма 5,5 м^3 водорода в час. В термоокислительном

процессе, в отличие от традиционных методов получения водорода на основе газификации угля, отсутствуют стадии получения кислорода, очистки газа от соединений серы, конверсии окиси углерода и очистки газа от CO_2 после конверсии окиси углерода [2]. Экономические показатели производства водорода описанным методом находятся на уровне процесса получения водорода паровой конверсией природного газа.

В различных странах (СССР, США, ФРГ и др.) широко проводятся работы по модернизации и интенсификации процессов газификации угля на парокислородном дутье для производства синтез-газа и водорода: газификация мелкозернистого угля в кипящем слое под давлением (методы ИГИ, БТВ); конверсия жидкого топлива и водоугольных суспензий при атмосферном и повышенном давлениях (методы Кошперс-Тотчек, Шалл-Кошперс, Тексако); использование предварительного нагрева исходных компонентов (кислорода и др.) и горячего полукokesа; подвод дополнительного тепла от постороннего источника [2]. Разрабатываются также перспективные процессы получения синтез-газа и водорода с внешним источником тепла: паровая газификация угля с использованием энергии атомных реакторов, солнечной энергии [3], низкотемпературной плазмы, обращенных топливных элементов и др.

Л и т е р а т у р а

1. M. Bгаun, *Process Engineering*, 1978, № 5, p.100-101.
2. А.А.Кричко, В.В.Лебедев, И.Д.Фарберов. Нетрадиционное использование угля. М.: Недрa, 1978.
3. Ш.Д.Шахбазов, П.Ф.Рзаев. *Газотехника*, 2, 69, 1978.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ И КОНВЕРСИИ ГАЗОВ С АТОМНЫМИ РЕАКТОРАМИ

В.И.Гольдманский, Б.Г.Дзвантзев, А.П.Брмаков, В.В.Допов (г.Москва)

В связи с интенсивным развитием атомной энергетики и истощением запасов нефти и газа в настоящее время становится актуальным исследование эффективных путей трансформации энергии атомных реакторов в энергию энергоносителя [1, 2]. В докладе рассматриваются возможные способы использования энергии ядерного реактора в целях химического синтеза энергоносителя, основанные на отборе энергии в различных звеньях цепочки превращений: ядерная энергия - тепло - механическая энергия - электроэнергия - тепло - химия.

На основе тепла, снимаемого с ТЭДов высокотемпературных ядерных реакторов, в частности, с газовым охлаждением ($T=500-800^\circ\text{C}$), возмож-

но осуществление ряда тепловых химических процессов. Относительно низкий температурный потенциал тепла современных атомных реакторов затрудняет осуществление одностадийных энергоемких процессов. Требования к температуре могут быть уменьшены проведением многостадийных процессов (термоциклов), однако это снижает КПД использования тепловой энергии. Некоторые улучшения технологии в тепловом варианте могут быть достигнуты путем введения тепла в систему не через стенку теплообменника, а в форме горячих расплавов солей для металлов.

В докладе приводятся примеры использования вырабатываемой АЭС электроэнергии для получения энергоносителей (водород, окись углерода) методами электролиза и плазмолиза.

В принципе возможно непосредственное превращение ядерной энергии в химическую энергию энергоносителя: ядерная энергия-химия. В этом случае осуществляется радиолиз системы под действием кинетической энергии взрывных осколков деления ядерного горючего [3]. Такого рода процессы носят название "хемоядерный синтез" и требуют для своего осуществления решения ряда задач: например, создание дисперсного горючего, разработки активной зоны с проточными ТВЭЛами, развития методов очистки от осколочной активности и др. Однако крупномасштабное осуществление энергоемких радиационных процессов трудно мыслить вне хемоядерного синтеза, т.к. кинетическая энергия осколков деления составляет основную часть ($\sim 85\%$) полной энергии атомного реактора.

Альтернативным решением задачи может стать вывод энергии реактора по схеме: ядерная энергия - оптимизатор - свет-химия в виде потока ультрафиолетового излучения и создание соответствующей фотохимической технологии [4]. В особых условиях (ядерная накачка лазера) УФ-излучение может иметь когерентный характер.

Значительное внимание уделяется в докладе рассмотрению возможности комбинированного использования тепловой и радиационной составляющих энергии ядерного реактора [5, 6]. В этом случае могут протекать т.н. терморадикационные процессы (ТРП), отличительной особенностью которых является осуществление наиболее энергоемкой стадии (диссоциация молекул реагентов и генерация активных центров) за счет энергии излучения и стимулирования скоростей желательных каналов радикальных реакций теплом активной зоны.

Закономерности терморадикационных реакций иллюстрируются экспериментальными результатами и кинетическими расчетами ТРП с участием водяного пара, окислов углерода, каменного угля. Эксперименты проводятся в статических и проточных условиях, в гомогенных (газовых) и гетерогенных системах в широком интервале температур ($T=150-750^{\circ}\text{C}$) и мощностей доз излучения ($\phi = 10^{13}-10^{17}$ эв.см⁻²сек⁻¹, в импульсе

до 10^{19}). Рассматриваются блок-схемы экспериментальных устройств, вопросы кинетики и механизма реакций синтеза энергоносителя в энергоемком и цепном вариантах, пути сенсублизации процесса.

На основе кинетических исследований выполнены предварительные оценки возможной производительности хемоядерного реактора по энергоносителю. Так, например, стандартный атомный блок электрической мощностью 1000 Мвт в оптимальных условиях может в принципе обеспечить производство 1-5 млн. т H_2 /год. Обсуждается проблема КПД, рассматриваются перспективы создания замкнутых циклов конверсии газов и газификация, возможность "размножения" энергии ядерного реактора за счет ΔH экзотермического химического процесса, протекающего в активной зоне. Существенным результатом является: а) возможность согласования параметров современного атомного реактора ($T, \bar{\Sigma}$) с оптимальными условиями осуществления хемоядерного синтеза энергоносителя; б) соответствие потребностей в производстве горючих газов ($\sim 10^8$ т H_2 /год) с прогнозами развития атомной энергетики и установленными скоростями ТРП.

Л и т е р а т у р а

1. Л.П.Александров, Перспективы энергетики, "Вопросы атомной науки и техники", серия атомно-водородной энергетики, 1980, 1(6), 3.
2. Л.А.Легасов, Природа, 1977, 3,3.
3. Кинетические основы использования кинетической энергии осколков деления в радиационной химии. Ред. А.К.Красня, Минск, 1972.
4. Б.И.Гольдманский, Атомная энергия, 32, 4, 243 (1975).
5. Б.Г.Дзвянцев, А.Н.Ермаков, В.Н.Попов, Атомная энергия, 1979, 49, 359.
6. Б.Г.Дзвянцев, А.Н.Ермаков, В.Н.Попов, Вопросы атомной науки и техники, серия атомно-водородная энергетика, 1979, 1(5), 86.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСТАНОВОК ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЯ

Г.И.Черняков (г. Москва)

В настоящей работе рассматривается способ обеспечения энергией установок производства жидкого топлива из угля методом гидрогенизации.

Процесс гидрогенизации угля протекает с выделением тепла. Однако для подготовки сырья (сырья угля, подогрев сырья) и последующей переработки продукта (ректификация гидрогенизата, почка гидрогенизата, фракционная ректификация) требуется подвод тепла из внешних источников.

В настоящее время происходит переориентировка энергетических ресурсов с потребления нефти и природного газа на потребление угля.

Эффективность использования газообразного топлива выдвинула проблему производства искусственных газов из угля путем газификации. Цельсообразность газификации твердого топлива определяется тем, что применение газа вместо твердого топлива интенсифицирует производственные процессы, повышает производительность и культуру труда, улучшает санитарно-гигиенические условия, обеспечивает резкое сокращение загрязнения окружающей среды.

В настоящее время в промышленном масштабе освоены следующие процессы газификации твердых топлив:

1. Лурги - газификация кускового топлива в стационарном слое под давлением 2,5-3,0 МПа на парокислородном дутье.
2. Копшера-Тотцека - газификация пыли при атмосферном давлении; дутье в основном парокислородная смесь.
3. Винклера - газификация мелкодисперсного топлива в кипящем слое при атмосферном давлении; дутье - парокислородная или паровоздушная смесь.

Все эти процессы обладают рядом недостатков, например: ограниченная возможность интенсификации, большой вынос топлива газовым потоком [1].

Из анализа существующих и разрабатываемых методов газификации углей следует, что наиболее прогрессивным направлением является сочетание кипящего слоя с высоким давлением.

В Институте горючих ископаемых Минуглепрома СССР на основе выполненных исследований [2, 3] разработан высокоинтенсивный процесс [4] газификации угля в кипящем слое под давлением на паровоздушном дутье с высокотемпературной очисткой газа твердыми реагентами с целью получения высококалорийного газа ($Q^b = 1200 \text{ ккал/м}^3$) для использования в энергетических установках. Отличительными особенностями разработанного метода являются:

- 1) большая производительность (интенсивность процесса в 3-3,5 раза выше, чем достигнуто в современном газогенераторе Лурги);
- 2) снижение уноса топлива в 2-2,5 раза по сравнению с газогенератором Винклера;
- 3) сохранение физического тепла газа, что ведет к увеличению общего энергетического КПД процесса;
- 4) высокая степень очистки газа позволяет использовать его в энергетических установках, в том числе и о газовых турбинах.

Это открывает путь к дальнейшему повышению экономичности энергетических установок, способствует предотвращению загрязнения окружающей среды золой и сернистыми соединениями.

В Институте горючих ископаемых построена и освоена укрупненная опытная установка (производительностью по газу до 1000 м³/ч) по получению энергетического газа путем газификации бурых углей под давлением на паровоздушном дутье [5].

В докладе приводится схема сплитной установки, режимные и раскочные показатели процесса.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Кричко, И.И.Черненко. Состояние и перспективы развития газификации угля. Уголь, № 8, 1978.
2. В.С.Альтшулер, Г.П.Сеченов. Процессом в кипящем слое под давлением. Изд-во "Наука", М., 1963.
3. В.С.Альтшулер, А.А.Гаврилова. Высокотемпературная очистка газов от сернистых соединений. Изд-во "Наука", М., 1969.
4. И.И.Черненко, Г.С.Шафер, А.А.Гаврилова. Газификация угля в кипящем слое под давлением с высокотемпературной очисткой газа на опытной установке МКГЗ. Химия тв. топлива, № 4, 1978.
5. Л.И.Бачило, В.П.Дробот, Е.Н.Прутковский, И.И.Черненко, Г.С.Шафер, А.А.Гаврилова. Использование энергетического газа, получаемого при газификации углей. Химия тв. топлива, № 4, 1978.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНОГО ТЕПЛА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

О.Г.Лебедев, В.М.Новиков, В.Н.Прусиков (г.Москва)

Возможные пути решения проблем исчерпания дешевых ресурсов нефти связаны с реализацией технологий более глубокой переработки нефти, а также получения синтетического жидкого топлива (например, на базе дешевых Канско-Ачинских углей). Анализ структуры энергетических потребностей для этих технологий (Q , t - диаграмма) показывает, что значительная часть (до 75%) потребностей в технологическом тепле приходится на уровень температур до 550°C. В связи с этим рассматривались различные варианты покрытия этих потребностей ядерными реакторами, в частности, за счет "среднетемпературных" ядерных реакторов с температурой теплоносителя на входе 600-700°C. Использование жидких теплоносителей (расплавы неорганических солей или металлов), которые тесно комбинируются со среднетемпературными реакторами, позволяет решить практически весь комплекс проблем нагрева потоков в трубчатых печах на заводах нефтепереработки или получения синтетического топлива путем гидрогенизации угля.

Учитывая, что расстояние между ядерным источником тепла и потребителем составит, в среднем всего, 1-10 км, целесообразно осуществлять передачу тепла по специальной трассе циркулирующим промежу-

точным жидким теплоносителем. Согласно расчетам, теплогресс с диаметром трубы 0,5 м с теплоносителем СС-4 позволит передавать тепловую мощность порядка 200 МВт с потерей температуры не более 1°C на 1 м длины.

По предварительным оценкам ядерный источник тепла с потенциалом 600-700°C может быть конкурентоспособным с традиционной технологией сжигания органического топлива при энергообеспечении крупномасштабного производства синтетического топлива и переработки нефти.

Формулируется программа исследований, позволяющих оценить экономичность ядерно-углеводородных комплексов, а также реализуемость теплообменной пары: жидкие углеводороды - жидкие теплоносители, используемые в ядерной технологии.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВ

Э.Ф. Чуканов (г. Москва)

1. Когда Д.И. Менделеев спросили, можно ли топить котлы нефтью, он ответил, что котлы можно топить и ассигнациями! Сейчас этот ответ в полной и пожалуй еще большей степени справедлив для сжигания углей и других твердых топлив в топках электростанций.

Нефть - ценнейшее сырье для производства химической продукции, смазочных масел и различных моторных топлив. Сейчас можно уверенно говорить, что угли и другие твердые топлива - это полноценное сырье для производства "искусственной нефти", нефтяной продукции, а также некоторых видов продукции, которые трудно и дорого получать из нефти. Необходимо в самые кратчайшие сроки прекратить прямое сжигание природных твердых топлив, которое в принципе так же недопустимо, как и сжигание нефтей.

2. Запасы топлив в мире, на первый взгляд, огромны - 12-16 трлн. т, однако экономически приемлемая часть в ближайшие 20-40 лет составит около 2-4 триллионов т условного топлива (т.у.т.). Сейчас в мире ежегодно потребляется около 10 млрд. т.у.т., в XXI веке расход топлива достигнет 25-30 млрд. т.у.т. в год, и в XIII веке экономически доступные топлива будут израсходованы; нефти и природного газа практически не будет в первой четверти XXI века. Это исходные ориентировочные позиции прогнозирования путей развития энергетики (топливно-энергетического комплекса).

3. В нашей стране запасы топлив большие, но для потребителей топлива, как правило, очень дорогие, а главное очень КАПИТАЛОЕМКИЕ. Тяжелым периодом развития ТЭКа будут 80-е и 90-е годы. Атомная энергетика так же, как и все другие нетопливные способы производства

энергии еще существенной роли в ТЭКе играть не будут. Они все требуют чрезвычайно больших недоступных экономически начальных затрат. Энергетика XX века должна с середины 80-х годов развиваться за счет резкого роста потребления малокапиталоемких дешевых твердых топлив. Другого пути нет, надо снижать интегральные удельные капиталовложения в тонну условного топлива, добываемого в год, что возможно почти целиком за счет быстрого (15-20% в год) увеличения открытой добычи углей Канско-Ачинского бассейна (Кабасса), Кузбасса и Экибастуза.

4. Чтобы обеспечить необходимый для развития экономики страны ежегодный прирост добычи и транспорта топлив, надо снизить удельные капиталовложения в них у потребителей, в то время как сейчас, при существующей стратегии развития ТЭКа, они растут. Решение этой задачи возможно только за счет применения комплексного энерготехнологического безвыбросного использования топлив на электростанциях и снижения удельных капиталовложений в их транспорт. Это безальтернативное решение позволит обеспечить получение высокоценных ИКТ и технологического сырья, а также исключить недопустимое загрязнение среды.

5. В Советском Союзе теоретически открыт и экспериментально доказан способ высокоскоростного пиролиза (ВСП) топлив, позволяющий в 2-4 и более раз увеличить выход высококачественных смол из ряда топлив. Так, при ВСП углей Кабасса выход смолы увеличен до 26-27% с 6,5% в реторте Фишера. В этом случае 35% потенциального тепла угля переходит в органические жидкие продукты, содержащие 12% ценнейших фенолов (фенол, крезолы, пирокатехины и т.д.) и около 30% (по теплу) высокооктанового бензина. Выход дистиллятов из "смолы" достигает 60-70%. Элементарная переработка и очистка смолы позволяет получить из нее более 60% моторных топлив, а также другую продукцию.

6. Теоретически на энерготехнологических комбинатах (ЭТК) выход смолы и наиболее ценных видов продукции из (КАУ) может быть увеличен до 40%, производство моторных топлив из смолы можно довести до 46% (по теплу), котельных до 16-20%. При ВСП, кроме фенолов, может быть получено до 10% бензола и толуола, а также другие углеводороды и дефицитная органическая продукция. Высокоскоростной пиролиз смесей топлив, включая мазут и тудрон, резко увеличивает значение энерготехнологии.

7. ЭТК будут производить электроэнергию, ИКТ, технологическое сырье, наиболее дешевые в стране водород, синтез-газ, газ-восстановитель пирококварса и др. продукцию при высоком энергетическом КПД, по технологическому блоку превышаем 80%, что примерно в 2 раза больше, чем при существующих, в том числе зарубежных, методах гидрогенизации, синтеза по Фишеру-Тропшу, полукочкования, термического растворения и их комбинации.

8. Внедрение безвыбросных ЭТК приведет к экономии топлив, снижению удельных капиталовложений в ЭТК, расширению сырьевой базы и решению экологических проблем исключения вредных загрязнений среды. Энергетический блок ЭТК также значительно улучшает технико-экономические показатели. Переход на энерготехнологию - это новый революционный этап развития электроэнергетики ТЭКа страны, обеспечивающий крупномасштабное производство дешевых ИЭТ и химического сырья. Энерготехнология, увеличивающая наши энергоресурсы - это генеральный путь развития КАТЭКа и ТЭКа страны.

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СЛАНЦЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

А.Я.Аарна (г.Таллин)

Горючие сланцы Эстонского и Ленинградского месторождений являются важнейшим энергетическим и химическим сырьем Северо-Запада страны. В настоящее время 80 процентов добываемого сланца используется методом пылевидного прямого сжигания для получения электроэнергии, а остальное количество - методом термической переработки для получения сланцевой смолы и газа. Такая структура потребления диктуется условиями добычи сланца (соотношение мелкозернистого и кускового сланцев) и, по-видимому, сохранится и в перспективе.

Основным направлением комплексного использования горючих сланцев является одновременное использование их органической и минеральной части. За последние годы достигнуты значительные успехи при использовании пылевидной сланцевой золы как удобрения и для известкования кислых почв в сельском хозяйстве. Экономический эффект от известкования почв СССР сланцевой золой составляет около 130 млн.руб. в год. Разработана и освоена технология использования мельчайшей фракции золы для получения высокомарочных портландцементов (марка 600-700).

Перспективное технологическое использование сланца базируется на переработке его в мощных газогенераторах (1000 т и больше сланца в сутки на единицу) для выработки сланцевой смолы. Специфика сланцевой смолы заключается в высоком содержании в ней фенолов и непредельных углеводородов. Наибольший интерес представляют алкилпроизводные резорцина. В последние годы достигнуты хорошие результаты выделения из сланцевой смолы 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина. Освоена технология производства эпоксидных смол, клеевых смол ДЭК, синтетических дубителей, теплонажных смол и др. В стадии освоения находится производство модификатора резины АРУ. Сланцевая смола является единственным своеобразным источником получения широкой гаммы алкилрезорцинов, и дальнейшее углубление работ для их выделения и использования предусмотрено в перспективе.

В сланцеперерабатывающей промышленности освоено производство бензойной кислоты в опытно-промышленном масштабе для обеспечения сельского хозяйства консервантом кормов. Бензойную кислоту получают гидрофазным окислением толуола по разработанной НИИ сланцев и ПО "Сланцевехм" им. В.И.Ленина технология. Высокая эффективность использования бензойной кислоты в качестве консерванта кормов доказана практикой Эстонской ССР и других союзных республик.

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ СССР И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИЗАЦИИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

В.Г.Каширский (г. Саратов)

В СССР известно более 80 месторождений горючих сланцев, общие запасы которых превышают 200 млрд. тонн. Крупные месторождения этого ископаемого имеются в Эстонии, а также в районах развитого сельского хозяйства - в Поголжье, на Украине, в Белоруссии, на территории Казахстана.

Сланцы этих месторождений разнообразны по свойствам, научная классификация их не разработана.

В настоящее время добываются и используются в основном сланцы Прибалтики. На основе термической переработки кукурцитных сланцев получают, в частности, вероанн - средство для борьбы с ветровой эрозией почв и бензойную кислоту, используемую в качестве консерванта для хранения сочных кормов.

Хорошо обогащенный зольный остаток карбонатных сланцев используется для известкования кислых почв, что обеспечивает повышение урожайности в нечерноземной зоне СССР.

Для развития сельского хозяйства Юго-Востока СССР большое значение приобретает рациональное применение многосернистых горючих сланцев Поволжья, крупные месторождения которых обнаружены на территории Саратовской, Куйбышевской, Оренбургской и Уральской областей.

На экспериментальных стандах и в опытно-промышленных условиях путем газификации и высокоскоростного пиролиза сланцев Поволжья были получены: высококалорийный газ для газовых турбин и промышленных объектов, ароматические углеводороды; фенолы, сера, тиофен, углекислота, битумы, строительные материалы.

Увеличение ресурсов серы для производства серной кислоты обеспечит повышение выпуска фосфорных удобрений на Балаковском химзаводе. Углекислота может быть использована для производства карбамида. Переработка зольного остатка после газификации сланцев, а также производство битумов путем окисления высококипящих фракций сланцевой омылки позволит получить дополнительные ресурсы строительных материалов

для мелкорегионного и сельскохозяйственного строительства в Поволжье.

В настоящее время сложились объективные условия для развития добычи и переработки многосернистых сланцев Поволжья. В ближайшие годы целесообразно сооружение крупного энергохимического комбината в Саратовском Заволжье для комплексной переработки сланцев непосредственно на месте добычи.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

А.Б.Воль-Эштейн (г.Москва)

В работе сообщаются результаты исследования процессов термического растворения прибалтийских сланцев, сернистых сланцев Поволжья и бурого угля Канско-Ачинского бассейна и переработки образующихся жидких продуктов. Они направлены на получение битумов для дорожного строительства, жидкого энергетического топлива, элементарного кокса и образующегося попутно сырого бензина.

Синтетические добавки и природные активаторы оказывают положительное влияние на реакции, протекающие при термическом растворении твердых топлив.

Приводятся принципиальные технологические схемы переработки сланцев и угля, как правило, малотоннажные.

При дистилляции ялама в аппарате однократного испарения в качестве основного продукта получают органическое выкунее для дорожного строительства. Ниже приводятся выходы продуктов на сухой сланец.

Продукт	Прибалтийский обогатенный сланец, минеральная часть 30 %	Сернистый сланец, минеральная часть 50-55 %
Газ	3,5	4,8
Вода	3,4	1,9
Бензиновая фракция	10,6	10,1
Битум (зольный)	153,6	130,1
Свежий растворитель	71,1	47,1

При дококсовании ялама в условиях замедленного коксования (температура 500°C) или в аппаратуре с твердым теплоносителем основным продуктом переработки керогена-70 является сланцевый мазут.

Отмечается, что беззольные сланцевые экстракты с т.кип. выше 350°C могут применяться как энергетическое топливо и перерабатываться гидрогенизирующей в моторное горючее. Из дистиллятов переработки керогена-70 можно выделить одноатомные (в основном крезолы) и двухатомные фенолы (в основном 5-алкилкрезолы).

Приводятся данные по разработке технологии термического растворения бурого угля. Предусмотрено разделение жидких и твердых продуктов процесса фильтрованием или центрифугированием, коксование части беззолного экстракта и гидрогенизационная переработка бензина и части регенерированного растворителя для получения дотора водорода. Практически все получаемые продукты могут найти применение.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОЖИЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.Р.Клосмент, Л.А.Наша (г. Таллин)

В настоящей работе исследовалась деструкция органического вещества (ОВ) горючих сланцев при температуре 250–400°С в среде бензола, циклогексана, метанола и воды в автоклаве. Растворитель находился в перегретых или сверхкритических условиях при высоком давлении. Целью работ было провести моделирование опытов по ожижению ОВ сланцев на месте их залегания при подземной их переработке. При глубоком залегании сланцев, содержащих менее 20% ОВ, подземная переработка является единственным вариантом их рентабельной переработки. При подземной переработке разложение сланца проходит медленно при низких температурах. Сланцы, использованные в работе, приведены в таблице.

Таблица
Результаты термической переработки сланцев (мас. %)

Месторождение	Содержание ОВ	Выход смолы от ОВ при			
		полукоксования	гидрогенизации	конверсия	растворения
Кукерсит, ЭССР	35,0	66,0	67,1	65,5	57,5
Диктономовый, ЭССР	16,1	12,1	20,5	47,4	40,0
Мандра, Болгария	24,0	53	62,0	51,0	42,0
Боров Дол, Болгария	20,3	27,5	55,9	49,3	-
Чатанск, Оренб. обл.	56,7	43,0	55,0	48,5	36,5
Рабдописявт, В.Сибирь	43,7	30,8	50,5	44,0	-

В таблице даны также выходы смолы для следующих вариантов деструкции сланца: 1) Каталитическая гидрогенизация на молибденовом катализаторе в среде бензола, начальное давление водорода 10 мпа, 2) Конверсия в 5%-ном водном растворе гидроксиды натрия, 3) Термическое растворение сланца в бензоле без подачи водорода извне.

Для сравнения было проведено также полукоксование сланца при стандартном режиме. При конверсии в водной среде вода является одновременно окисляющим и восстанавливающим агентом - она реагирует с активными группами керогена, образуются углекислый газ и водород. Опыты проводились при 370°C и продолжительности 3 ч. Количество растворителя было достаточным для образования жидкой или суперкритической фазы.

Выходы смолы при полукоксовании колеблются в широких пределах, они зависят от количества минерального вещества в сланце и структуры ОВ. При каталитической гидрогенизации выходы смолы выше, в особенности если сравнивать с низким ее выходом при полукоксовании. Если проводить гидрогенизацию без растворителя, смолы образуются меньше, чем при полукоксовании. Высокие выходы смолы достигались также при водной конверсии, в особенности для бедных диэтиленовых сланцев. Наличие щелочи в водном растворе обязательно, она содействует разрушению связей между ОВ и минеральной частью топлива - без применения щелочи выходы смолы ниже. При термическом растворении в бензоле не достигаются высокие выходы жидких продуктов, так как бензол в суперкритических условиях не образует жидкой фазы.

В случае водной конверсии в смоле наблюдается увеличение концентрации кетонов и одноосновных фенолов, но структуры образующихся двухосновных фенолов разрушаются, высокомолекулярных продуктов не образуется. При каталитической гидрогенизации из кислородных соединений в смоле сохраняются лишь одноосновные фенолы, что же касается процесса обессеривания, то оно проходит вяло - содержание серы в смоле высокосернистого чаганского сланца при полукоксовании равно 9,3%, конверсии - 6,5%, гидрогенизации - 5,0%. Понижение содержания серы в смоле достигается при температурах выше 400°C.

Кероген сланца разлагается в присутствии растворителей уже при температурах ниже 300°C. При растворении кукерсита в бензоле (300°C, 24 ч.) выход смолы 80%, причем получаемая смола обладает высоким молекулярным весом и является истинным термодистиллом. Выход смолы в случае диэтиленового сланца низок. Эта смола имеет более алифатический характер, чем смола полукоксования. В низкотемпературных процессах выход смолы и ее состав зависят больше от состава ОВ и минеральной части сланцев, чем в случае опытов с температурой разложения выше 400°C. Поэтому низкотемпературные методы разложения сланца пригодны для установления структуры исходных сланцев. Растворители имеют самую высокую растворяющую способность в отношении керогена при их критических температурах и давлениях.

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ НАГРЕВЕ ИХ ГАЗОВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ,
СОДЕРЖАЩИМ АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ**

Л.Б.Трушников, М.И.Носалевич, В.А.Ковда (г. Харьков)

Процесс термической подготовки углей перед коксованием дает возможность, изменяя компонентный состав газа-теплоносителя, влиять на спекаемость углей. С этой целью в теплоноситель, полученный путем сжигания газа в виде водных растворов и водной эмульсии, вводились вещества, которые при термической деструкции легко отщепляют водород или, оседая на частицах угля, их пластифицируют. Использовались водный раствор пирокатехина, пирогаллола, эмульсия антраценового поглотительного масла и эмульсия пековых дистиллятов. Перечисленные компоненты вводились в газ-теплоноситель с таким расчетом, чтобы количество пирогаллола и пирокатехина по отношению к нагреваемому углю составляло 0,3-0,4%, а количество вводимых масел - 0,6-0,7%. Нагревался уголь марки Г с $u=5$ мм и индексом $Ro_g = 14$ до температуры 250°C. Исследования свойств таким образом термообработанного угля показали, что спекаемость угля по Ro_g при введении в газ-теплоноситель пирогаллола и пирокатехина увеличивается до 26 и 30 единиц соответственно. Термообработка угля газовым теплоносителем с активными компонентами сказывается и на динамике вязкости угля в пластическом состоянии. Результаты введения в газ-теплоноситель при термической подготовке угля эмульсии антраценового масла приведены в таблице (уголь марки Г ш. 16/17 $u = 10$ мм, $x = 68$ мм).

Результаты введения в теплоноситель эмульсии антраценового масла

Наименование пробы	Число Ro_g	Интервал видкоподвижного состояния, °С	Механическая прочность комка, %	
			структурная прочность	выход класса < 10 после испытания
Уголь марки Г	57	60	71	12,7
Уголь марки Г с обычным обмыливанием антраценовым маслом	59	63	73	12,0
Обычная термическая подготовка до 250°C	60	65	75	11,0
Термическая подготовка с эмульсией антраценового масла	75	74	83	6,3

СО Д Е Р Ж А Н И Е

НЕФТЕХИМИЯ И ДЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

Гальперн Г. Два аспекта аналитического изучения тяжелой части нефти.	4
Кулиев А.М., Левшина А.М., Баладжаева С.С. Исследование лечебной нафталианской нефти.	5
Розенталь Д.А., Посадов И.А., Попов О.Г., Проскуряков С.В. Особенности химического строения компонентов остаточных фракций различных нефтей СССР.	6
Кабулов Б.Д., Замлиева С.В., Черепанов А.Н., Чумаков Ю.И. Сравнительная характеристика сырых нефтей и их отдельных фракций с использованием данных галь-хроматографии.	7
Старобинац И.С., Вишневская Л.М. Углеводородный состав газоконденсатов в связи с вопросами их использования.	8
Курбский Г.П., Абушаева В.А., Грязнов В.А., Хамитова Р.Г., Усачева Г.М., Муталалова Р.И., Петрова Л.М. Химический состав и потенциальные возможности пермских битумов Татарии в качестве сырья для нефтепереработки.	9
Петров Ал.А., Пустыльников С.Д., Арефьев О.А., Остроухов С.Б. Редуктивные ароматические углеводороды нефтей.	10
Левченко Д.Н., Караулова Е.О., Полякова А.А. Исследование состава и определение содержания хлорорганических соединений нефти.	10
Котова А.В., Буянова Н.С., Надилов Н.К. Азотистые соединения в нефтях и фракциях Прикаспия.	11
Думанов И.У., Осупова Н.А., Толмачева Г.Д., Уварова Т.А. Структурно-групповой состав серо- и азотсодержащих соединений во фракциях нефтей Таджикской депрессии.	12
Садиков А.Н., Диярова Н.А., Иванова Н.Н., Сентемов В.В. Извлечение диалкилсульфидов методом комплексообразования.	13
Алиева Р.Б., Мурадян Н.В., Сатаев А.С., Славинский В.С., Мужалеевская Л.М., Иванов В.В., Ляпина Н.К., Парфенова М.А., Вольцов А.А., Никитина Т.С. Химический состав, свойства сероорганических соединений газоконденсатов и возможности их использования.	14
Бенашвили Е.М. Адсорбционное выделение гетероорганических соединений из нефтяных фракций с применением природных и модифицированных цеолитов.	15
Гришин А.П., Александрова З.А., Лобачев Д.Ю., Фадеева Т.П. Исследование химического состава и структурно-механических	

свойств твердых парафинов и разработка новых методов определения их качества.	16
Кудряшова Н.А., Лехова Г.Б., Харлампович Г.Д. Ректификационный анализ дистиллята тяжелой смолы пиролиза бензинов.	17
Корзун Н.В., Магарил Р.З., Трушкова Л.В. Влияние аллена на кинетику термического разложения углеводородов.	18
Наметкин Н.С., Калинин Р.А., Сатанова Р.Б. О механизме пиролиза алкилциклоксанов.	19
Шевелькова Л.В., Наметкин Н.С. Закономерности термического превращения изобутана в смесях с этаном и водородом при температурах пиролиза.	20
Тригорович Б.А. Механизм крекинга алкенов.	21
Крин В.П., Но Б.И., Бйремов А.А., Абрамов В.И. Исследование и оптимизация процесса совместного получения ацетилен и этилена гомогенным пиролизом углеводородов.	22
Егларьев Ю.Г., Крутько Н.П., Черчес Б.Х., Трохимец А.И., Шаушкин Я.М. Пиролиз углеводородного сырья в присутствии оксиднониобиевого катализатора.	23
Адельсон С.В., Никонов В.И., Воронцова Т.А., Жагфаров Ф.Г., Крейнина Г.П., Кукина О.В., Рудик Е.М., Уварова Е.Ф. Применение эффективных каталитических систем и гомогенных добавок для пиролиза углеводородного сырья.	24
Алиев В.С., Рустамов М.И., Пряников Е.И. Исследование, разработка и внедрение в промышленность новых реакторных устройств с восходящими сквозным и полусквозным потоками мелкодисперсного катализатора (на примере каталитического крекинга нефтяного сырья).	25
Рустамов М.И., Алиев В.С., Гусейнова А.Д., Сеид-Рзаева А.М., Майорова Н.С., Аскер-заде С.М., Саидова А.А. Исследование и разработка технологии получения высокооктановых неэтилированных бензинов в процессе каталитического крекинга.	26
Мирский Я.В., Косолапова А.П., Рабинович С.И., Варшавер В.Е., Кляшцов В.Ф., Несмеянова Т.С., Мачинская М.Е. Современные катализаторы крекинга нефтяных фракций.	27
Мельников В.Б., Колесников И.М., Панченков Г.М. Влияние состава и условий приготовления катализатора на выход продуктов крекинга.	28
Радченко Е.Д., Мелик-Ахазаров Т.Х., Нефедов Б.К., Крутчиков В.Я., Ландау М.В., Гончаров Н.В., Алексеевко Л.Н., Булекова Е.А., Курганов В.М., Хавкин В.А., Лавьян Н.Г., Гуляева Л.А. Гидродеароматизация нефтяного сырья на алюмоникельмолибденовом катализаторе.	29

Камбаров Ю.Г., Алиев Р.М., Исаев Х.Г., Писаренко В.Н., Тактаров П.К., Кулиев Ф.А., Велиев Я.Р., Салаев Э.Ю. Разработка катализатора и процесса получения бензола гидrogenизационной переработкой жидких продуктов пиролиза.	30
Каржев В.И., Волынский А.В., Кириченко Н.А., Целевич А.А. Исследование по усовершенствованию процесса паровой конверсии для получения водорода в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.	31
Рабинович Г.Л., Можайко В.Н. Получение бензола и водорода селективной конверсией с водяным паром насыщенных углеводородов.	32
Гусейнова З.Д., Камбаров Ю.Г., Велиев Я.Р., Костин В.В., Махмудов Э.М. Выделение концентрированного и высокочистого водорода из метано-водородной фракции пирогаза.	33
Васина Т.В., Брагин О.В., Нефедов Б.К., Лутовинова В.Н., Алексеева Т.В., Преображенский А.В., Миначев Х.М. Ароматизация углеводородов C_2-C_8 и кислородсодержащих соединений на алюмометаллических и высококремнистых цеолитных катализаторах.	34
Исагулянц Г.В., Грейш А., Дубинский Ю.Г., Розенгард М.И. Общая схема механизма ароматизации парафиновых углеводородов.	35
Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Ластовкин Г.А., Орлов Д.С. Новые процессы переработки парафиновых углеводородов C_4-C_6	36
Балашова В.В., Дорогочинский А.З., Крушина С.И., Ложкина В.Б. Влияние промотирования хромовых катализаторов оксидами РЭЭ на превращения п. парафиновых углеводородов.	37
Рустамов М.И., Фархадова Г.Т., Мамедов Х.Т., Агаева Р.Р. Разработка научных основ и создание процесса деструктивной изомеризации нефтяных углеводородов с целью получения низкомолекулярных изопарафиновых и изоолефиновых углеводородов.	38
Дорогочинская В.А., Фрид М.Н., Топчиева К.В., Хаджиев С.Н., Мусиханова Н.М. Комбинированный процесс изомеризации и денормализации фракции C_5-C_6 с применением катализатора и адсорбента на основе цеолитов.	39
Жоров Д.М., Карташев Ю.Н., Панченков Г.М., Гаргуля И. Низкотемпературная изомеризация углеводородов в присутствии модифицированных цеолитов без благородных металлов.	40
Лушка В.Г., Потапов Г.П., Пестовский С.Н. Изомеризация алкилбензола на микрокомплексах Pd(II).	41
Багрий Е.И., Соловьев В.Н., Сагьянов А.Т., Санин П.И. Реакции алкилирования в химии алмадтанана.	42
Рябов В.Д., Зинovieва Л.В., Коробков В.Ю. Алкилирование ароматических соединений ацетиленовыми углеводородами.	43

Ивах Б.В., Родик Л.Д., Гриненко Б.С. Деалкилирование алкилнафталинов в присутствии низкомолекулярных парафиновых углеводородов.	44
Тменов Д.Н., Шаповалова Л.П., Вознюк В.И., Дорощенко В.А., Лукьяненко В.П. Получение мономеров синтетического каучука методом окислительного дегидрирования углеводородов на окисных системах.	45
Беломестных И.П., Волков Р.Н., Шахнович Г.В., Панова В.П. Закономерности окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов.	46
Мехтиев С.Д., Алмарданов Х.М., Дамиров И.М. Закономерности реакции окислительного дегидрирования пятичленных нафтеновых углеводородов.	47
Грязнов В.М., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Заводченко С.И., Морозова Л.С. Мембранные катализаторы как основа безотходного производства циклоолефинов.	48
Караханов Э.А., Дедов А.Г., Доктев А.С. Гидрирование и H-D-обмен с D ₂ O гетероциклических соединений на металлах УШ группы.	49
Марченко Л.С., Левин Д.Э., Кузьмичева А.Н., Мортиков Е.С. Гидродимеризация бензола и его производных на бифункциональных цеолитных катализаторах.	50
Паренато О.П., Фролов В.М., Шуйкина Л.П., Черкашин Г.М. Получение олефинов путем селективного гидрирования сопряженных диенов и апетленов в присутствии палладий-комплексных катализаторов с азот- и серусодержащими лигандами.	51
Старцева Г.П., Кирьякова С.В., Матковский П.Е., Герасина Н.П., Брикентштейн Х.М.А. Диспропорционирование альфа-олефинов активированными оксисмолибденовыми катализаторами на носителях.	52
Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э. Фотокаталитический метатезис олефинов и циклоолефинов.	53
Джемилев У.М., Вострынова О.С., Толстиков Г.А., Ибрагимов А.Г. Новые превращения олефинов, диенов и аллильных органических соединений под действием комплексов Ti, Zr и Hf.	54
Калибердо Л.М., Ваасаль А.С., Кутузов В.М., Супрун Р.И., Целотина М.И. Новый способ получения α, ω -диенов C ₆ -C ₈ из олефинов на окисных катализаторах в присутствии кислорода.	55
Далин М.А., Шлакунев Т.К., Трущелов Г.И., Голыкова В.И., Бланк С.Ф. Синтез и применение высших линейных альфа-олефинов.56	
Кренцель Б.А., Мушина Е.А., Боржова Н.А., Карпачев Г.П., Петрушанская Н.В., Фельдблум В.Ш. Исследование олигомеризации этилена и пропилена под влиянием окс-У-алкилинированных галогенидов.	57

Алиев С.М., Алиев В.С., Гасанов А.И., Гаджиев Т.А., Раева Ф.Д., Гусейнов Н.И. Получение пленкообразующих олигомеров, ароматических углеводородов, их окси-, сульфопроизводных из побочных продуктов этиленового производства.	58
Мехтиев С.Д., Мусаев М.Р., Сулейманова Э.Т. Исследования в области химии алициклических углеводородов.	59
Валитов Р.Б., Прусенко Б.Е., Панченков Г.М. Применение межфазного катализа в процессах основного органического и нефтехимического синтезов.	60
Хчаен Х.Е., Ревенко О.М., Борисоглебская А.В., Техонова М.П., Фрадков Ю.З. Новый одностадийный способ получения бензола, стирола и фенолов из толуола.	61
Крюков С.И., Смирнов В.А., Иродов А.В. Синтез диеновых углеводородов на основе карбонильных соединений.	62
Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И., Гулиманко Ю.И., Бандурко В.И., Пономаренко В.И., Иркин Б.Д. Получение бифункциональных кислородсодержащих соединений жидкофазным окислением производных циклоолефинов.	63
Зейналов Б.К., Ахундов А.А., Нурiev Д.Г., Шагиданов Э.Н., Исмаилов И.И. Разработка метода и технологии процесса получения нефтяных кислот прямым окислением нефтяных углеводородов и их применение.	64
Обухова Т.А., Кузнецов М.М., Басаева Н.Н., Миронов Г.С., Зейналов Б.К. Исследование в области синтеза заместителей природных нефтяных кислот.	65
Ятчинин И.И., Федевич М.Д., Пых З.Г., Маршалок Г.А., Толпоко Д.К. Исследование процессов получения α -алкилакриловых кислот.	66
Нагиев Т.М., Мамедьяров Г.М., Нагиева Э.М., Агаева С.И. Исследование реакции сопряженного окисления пропилена перекисью водорода в газовой фазе.	67
Бобилев Б.Н., Хчаен Х.Е., Стожкова Г.А., Мальник Л.В., Эпштейн Д.И., Леонов В.Н., Кесарев С.А. Достижения в области технического использования реакции гидроперекисного окисления олефинов в α -окси.	68
Петухов А.А., Алмулова Р.А., Ржевская Н.Н., Абузярова В.В., Бойко В.В., Яблонский О.П. Синтез и исследование структуры катализаторов эпоскидирования - гликолятов молибдена.	69
Мамедов Р.Г., Бахтияр-заде А.А., Каневский А.К., Алиев А.К., Ягубов Х.М. Термическое алкилирование фенола высшими α -олефинами.	70

Алиев В.С., Павлюк Б.И., Аскеров В.Г. Получение пара-трет-бутилфенола алкилированием фенола тримерами изобутилена.	71
Гурвич Я.А., Логутов И.Д. Синтез и технология 2,6-ди-трет-бутилфенола - сырья для производства стабилизаторов.	72
Нестерова Т.Н., Рожнов А.М., Ремпель Р.Д., Пильшиков В.А., Малов Е.А. Процесс получения пара-трет-бутилфенола.	73
Рубаков В.А., Гвоздовский Г.Н., Гаврилова В.М. Реакция гидроксикарбонилирования олефинов - новое направление синтеза карбоновых кислот.	74
Еремеев А.П. Синтез кислородсодержащих органических соединений в плазме тлеющего электрического разряда на основе метана и оксидов углерода.	75
Кунаева Р.В., Байбулатова Н.З., Садырова В.В., Джамилев У.М. Теломеризация 1,3-диенов с соединениями, содержащими подлинные атомы водорода, под действием комплексов палладия...	76
Финкельштейн Е.Ш., Бидови В.М. Синтез функциональных производных циклобутана на основе метилциклобутана.	77
Сафиев О.Г., Зорин В.В., Герман А.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Радикальное присоединение 1,1-диалкоксилалканов и 1,3-дигетероциклоалканов к олефиновым углеводородам.	78
Козлов Н.С., Скрыган Е.А., Милорава Г.В. О совместном каталитическом процессе дегидрирования этилбензола в стирол и гидрирования нитробензола в анилин.	79
Мехтiev С.И., Полчаев Р.А., Гумбатов Ф.Г., Сафаров Ю.Д., Телбов Х.Ш., Эфендиев Э.Х., Расулбекова Т.Р. О процессах получения алфатических и алициклических моно- и динитрилов на базе изобутилена.	80
Рязанев Р.Г., Шейкин В.Е., Магеррамова З.И., Миратаев М.М., Алякхулу Ахмед оглы, Гейдарлы Н.И., Алиева Т.Ч. Достижения в области окислительного аммонолиза ароматических углеводородов.	81
Шик Г.Л., Черников В.В., Рувинский М.Э., Гасанова А.М., Магеррамова Р.И. Исследование и разработка процесса окислительного аммонолиза в жидкой фазе.	82
Арешадзе Х.М., Чивадзе Г.О., Шенгирели Г.И., Наскидашвили Ц.И. Окислительный аммонолиз олефинов на модифицированных природных и синтетических цеолитах.	83
Аухарьева Р.Г., Данилова Т.А., Викторова Е.А. Синтез новых полиядерных сернистых гетероциклов.	84

Наметкин Н.С., Турин В.Д., Петросян И.В., Колобков Б.И., Алексеева С.Д., Крашвин А.М. Новая реакция элементарной серы с непредельными соединениями в присутствии карбониллов железа..	85
Гайлинас Г.А., Юсупова Ф.Г., Нуртдинова Г.В., Бруй И.Н., Юрьев В.П. Олефины с функциональными группами в реакциях с галогидметанами.	86
Эфендиев А.Д., Алиева С.А., Агазаде А.Г., Шахтаглинский Т.Н. Исследование прямого гетерогенно-каталитического окисления галогидуглеводородов.	87
Прохоров Г.М. Галогидрирование бис-сульфидов, полученных из меркаптанов ишимбайских нефтей и меркаптанов различного строе- ния.	88
Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И., Абасова Т.М., Гасанова Р.З., Ширинов Ф.Р. Основные направления научно-технического прогрес- са производства смазочных масел в Азербайджанской ССР.	89
Каржев В.И., Рогов С.П., Злотников В.З. Перспективы приме- нения гидрогенизационных процессов в производстве смазочных масел.	90
Мановян А.К., Морозов В.А., Лозин В.В., Хачатурова Д.А. Получение высококачественных узких фракций жидкого парафина для нефтехимического синтеза.	90
Поконова Ю.В., Проскуряков В.А., Полькин Г.Б., Олейник М.С., Персианен А.А. Комплексная схема использования асфальтеновых концентратов.	91
Претков О.Н., Топоричева Р.И., Мучинский Я.Д. Исследование полимеризации депена-1 в аспекте синтеза полиальфаолефиновых масел.	92
Заворотный В.А., Коренев К.Д., Белов П.С. Синтез несиммет- ричных диэфиров малеиновой кислоты на основе оксигетилирован- ных алкилфенолов и их применение в составе смазочных материа- лов.	93
Алимов А.П., Каган Л.Х., Никоноров Е.М., Щепкина Р.С., Ко- панева Н.Л. Продукты дегидроконденсации диэфиров дикарбоновых кислот - высоковязкие основы синтетических смазочных материа- лов.	94
Березнев В.В., Киричников П.А., Юсупов О.А. Новые присад- ки для смазочных масел на основе олигомеров с концевыми функ- циональными группами.	95
Иванов В.И. Получение присадок к нефтепродуктам на основе сополимеров этилена.	96

Кулиев А.М., Мустафаев Н.П., Мусаева Б.И., Кулиева М.А., Сафарова М.Р. Синтез и исследование эфиров кантогеновых кислот в качестве противозносных присадок к смазочным маслам....	97
Борщевский С.Б., Шабанова Е.В., Фудраев А.А., Школьников В.М. Влияние химсостава производных дитиофосфорных кислот на поверхностные и объемные свойства минеральных масел.	98
Ковтун Г.А., Кузовская Г.Б., Беренблум А.С., Атаева О.В., Мойсеев И.И. Антиокислительные и противозносные свойства 2,2-дитиобис(4-октилфенол-фенолят)металлов в смазочных маслах.	99
Зейналова Г.А., Кязимова Н.С., Насырова Я.Р. Смешанные эфиры кремневых кислот и исследование их влияния на термоокислительную стабильность эфира пентаэритрита.	100
Денисов Е.Т., Фарзалев В.М., Кулиев Ф.А., Ахундова М.М. Механизм антиокислительного действия серусодержащих производных фенолов и аминосουλфидов.	101
Голушева И.А., Глебова Е.В., Гутникова Л.П., Вишнякова Т.П., Терехин С.Н., Харитонов В.В., Никифоров Г.А. Синтез и исследование механизма действия новых антиокислителей на основе пространственно-затрудненных фенолов.	102
Марков А.А., Лазарев В.Б. Критерий эффективности нефтепродуктов, используемых для воздействия на поверхность металла....	103
Хемзаев В.Х., Бикулов А.З., Наметкин Н.С. Разработка и исследование новых пластификаторов.	104
Паушкин Я.М., Горлов Е.Г., Антонова В.М. Окислительная газификация жидких топлив.	105
Фролов А.Ф., Аминов А.Н., Тимрот С.Д. Дорожный битум из кислого гудрона.	106
Бровин И.Б., Слепченко Л.Г., Катренко Т.И., Иванковский В.И., Горюнов В.П., Копырин П.В. Опыт переработки кислого гудрона - отхода процесса сульфирования минеральных масел.	107

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЗО- И НЕФТЕДОБЫЧИ

Цукин Е.Д., Перцов А.В., Кочанова Л.А. Лиофильность и самопроизвольное диспергирование при малых мембранных натяжениях.	109
Али-заде А.А., Алиев Ад.А. Геохимические особенности продуктов деятельности грязевых вулканов и поиска глубоководных залежей нефтегазовых залежей.	111
Григорашенко Г.И., Москвин В.Д., Гусев В.И. Химические продукты в процессах добычи нефти и повышения нефтеотдачи пластов.	112
Абасов М.Т., Везиров Д.Ш., Мусаев Р.А., Тайров Н.Д. Новые химические реагенты для увеличения нефтеотдачи и интенсификация добычи нефти.	113

Антонова Л.Ф., Андреев Б.А., Андреев Р.К., Андрусенко А.А., Лециянин Г.В., Сулова Л.И., Рафиков С.Р., Толстыков Г.А. Бу- ровые растворы, модифицированные высокомолекулярными полиамин- акрилатами.	II4
Ахмедов К.С. Состояние и перспективы в области создания ПАВ и ПЭ для целенаправленного регулирования свойств промывоч- ных жидкостей и тампонажных материалов.	II5
Вагнер Г.Р., Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. Исследование и разработка облегченного цементно-цеолитового тампонажного ма- териала.	II6
Алиев С.М., Алиев В.С., Рзаева Ф.Д., Гаджиев Т.А., Гасано- ва Ш.И. Синтез олигомерных ПАВ на основе винилароматических и акриловых мономеров и применение их в нефтевытеснении.	II8
Абдуллаев Г.Б., Алиев В.С., Альтман Н.Б., Гутерман А.Д., Судейманов А.Б. Разработка и применение новых эмульсионных и мицеллярных растворов, различных ПАВ, а также воды, умягченной реагентом "А-4", для увеличения нефтеотдачи пласта.	II9
Зейналов Б.К., Мамедова С.Г., Кошелева Л.М., Биньятова М.М. Создание новых водо- и нефтерастворимых ПАВ для увеличения нефтеотдачи пласта на базе продуктов окисления фракций нефте- новых углеводородов.	I20
Яновский Ю.Г., Титкова Л.В., Виноградов Г.В., Рабинович Е.З., Гадиев С.М. Влияние вибраций на вязкоупругие и тиксотропные свойства высокоструктурированных нефтей.	I21
Шевчук В.Г., Кузьменко А.Ф., Попов А.И. Синтез и исследо- вание новых антигидратных ингибиторов и осушителей природного газа.	I22
Городилов В.Д. Физико-химический способ изоляции коллекто- ров.	I23
Далин М.А., Серебряков Б.Р., Хасаев А.М., Мамедов М.Ф., Мискарли А.Г., Муслем-заде З.М., Мирзианшвили В.М. Синтез конъюгированных водорастворимых полимеров и их применение в нефтяной промышленности.	I25
Мирзаджанзаде А.Х., Каримов М.Ф., Латипов А.Г., Садыков В.А. Резакрирующие системы для селективного химического воздействия на терригенные и карбонатные коллекторы.	I26
Ляштан И.И., Косаревич И.В., Батыгов Н.Н. Новые промывоч- ные жидкости на основе сапропелей для нефтедобычи.	I27
Жалтов Ю.П., Божерман А.А., Верес С.П., Глузов И.Ф. Ис- пользование подземных химических реакций для извлечения нефти из недр.	I28
Кариев А.А. Химические исследования нефтей, газов и пла- стовых вод при нефтегазодобыче.	I29

Давышевский В.С. Физико-химические проблемы долговечности тампонажных материалов в нефтяных и газовых скважинах.	130
Савинкин Л.С., Соболева И.А., Юремов А.П. Некоторые пути защиты промышленного оборудования от сероводородной коррозии...	131
Дятлова Н.М., Бикман Б.И., Рудомин М.В., Ярошенко Г.Ф., Уринович Е.М., Крушицкая Л.В. Новые отечественные ингибиторы солей сульфидов в нефтяной промышленности в ряду фосфорорганических комплексонов.	132
Спичаев А.И., Мавлютов М.Р., Кравцов В.М., Агзамов Ф.А. Критерии оценки коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии.	133
Кругляцкий Н.Н. Проблемы физико-химической механики и реологии в бурении.	134
Гимаутдинов Ш.К., Ибрагимов Л.Х., Спичаев З.И. Развитие методов борьбы с образованием солевых осадков в нефтепромысловом оборудовании.	136
Давышев В.Н., Наузов В.Ф., Ковалев А.Г., Кузнецов А.М. Микрогелевые структуры редкостных полимерных электролитов в процессах вытеснения нефти.	137
Спирidonova В.А., Светова Т.Ф., Толстая С.Н. Применение водорастворимых полимеров в процессах разрушения эмульсий воды в нефти.	139
Городин В.Д., Иссерлих В.И., Афонин А.Л., Прокофьева М.В., Петренко В.А. Новый защитный реагент-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) 84/700.	141
Мухин Л.К., Шамит С.Я., Огнева Л.Г., Ягодин В.Д. Бутовые и тампонажные растворы на углеводородной основе.	142
Мостовая И.М., Селюжана Т.Н. Изучение полыелектролитных свойств эфиров целлюлозы с концевой карбоксиметильной группой.	143
Дривер Б.Н., Вакуленко В.А., Простаков С.М., Ремпель С.И., Самборский И.В., Кузнецова Е.П., Саволаев Р.Х. Влияние комплексонов на кристаллизацию малорастворимых солей.	144
Кузьмич К.И., Вихорейт А.З. Новые неомоногенные десульфаторы на основе фенилэциминов.	145
Галакин И.А., Зинькова Л.М., Бельбат Н.Ф., Ли Г.П., Гриценко А.И., Мурин В.И. Опыт очистки углеводородных газов от меркаптанов растворами окислителей.	146
Клячкин М.С., Шекатурова В.Я., Пешкин О.В., Злоцкий С.С., Белов П.С., Кареханов Р.А., Рахманкулов Д.Л. Насыщенные кислородсодержащие гетероциклические соединения в качестве ингибиторов коррозии в процессе добычи нефти и газа.	147

Тихомолова К.П., Возня Э.Е. О закономерностях обусловленного электрическим полем движения компонентов прямых эмульсий в капиллярах.	148
Шахпаронов М.И., Девлякамов В.В., Тумасян А.Б., Лосин Е.В., Штангеев А.Л., Максимова Т.Н., Усачева Т.М. Физико-химические основы применения мицеллообразующих ПАВ для повышения нефтеотдачи.	149
Паховичкин С.В., Агабальянц Э.Г. Роль граничных слоев воды в гидрофильных породах и ПАВ в процессах вытеснения нефти из коллекторов при заводнении.	150
Ключева Э.С., Ярым-Агаев Н.А., Красников В.А. Физико-химические основы ректификации водно-диэтиленгликолевых смесей с использованием несмешивающихся компонентов.	151
Барабанов В.П., Крушин С.В., Шайдуллин К.Ш., Данилова С.А. Адсорбция полиэлектролитов, применяемых в нефтедобыче.	152
Ахметшина И.З., Максимов В.П., Каган Я.М. Создание универсальных химических реагентов и их применение в нефтегазодобыче	153
Панченков Г.М., Палко В.В., Агафонов А.С., Степаненко А.Н., Цабек Л.К., Виноградов В.М. Разрушение нефтяных эмульсий в электрическом поле.	154
Попов А.И., Шевчук В.Г., Шербах А.И. Исследование растворов некоторых хлоридных солей в диэтиленгликоле и продуктов их взаимодействия.	155
Гринченко Ю.И., Илюхин Л.Н., Кореньков А.С., Прохоров В.С. Источники углерода нерастворимого органического вещества как показатель стабильности нефтегазообразования.	156
Кулагин П.Г., Васильченко А.А. Качественное вскрытие газовых и нефтяных пластов в условиях высоких температур.	157
Евгеньев А.Е., Власов А.М. Применение поверхностно-активных веществ в добыче и подземном хранении природного газа. ...	158
Третинник В.Ю. Способы получения твистротных буровых суспензий.	159
Липкес М.И., Лернер Р.С., Дедушенко Г.Я., Пондорова Е.И. Разработка и исследование высокомолекулярных полимеров и сополимеров акрилового ряда в качестве реагентов для буровых растворов.	161
Айткисова С.Х., Садиков А.Н., Дияшев Р.Н., Фазылов Р.Т., Сонц Б.П., Егорова Н.В., Саидуллина Г.Х. Влияние метода добычи на свойства нефти из битуминозной породы.	162
Колесников П.И., Нордвинков Ф.В. Повышение термостойкости буровых растворов.	163

Земцов Ю.В., Малиренко А.В., Шапатов А.С. Состояние и перспективы применения полифункциональных кремнийорганических соединений для селективной изоляции притока пластовых вод в нефтяных скважинах.	164
Тангалычев Е.С., Бакшутев В.С. Разработка и исследование тампонажных композиций с высокой прочностью цементного камня при растяжении и повышенной трещиностойкостью.	165
Трахтенберг С.И., Коростылева Р.Н., Гринберг И.В. Новый реагент для промысловых жидкостей.	166
Ангалопуло О.К. Физико-химические основы технологии буровых растворов с конденсируемой твердой фазой.	167
Байрамов А.М., Лллева Т.М. Исследования некоторых ПАВ и полимерных присадок в качестве понизителя вязкости и ингибитора парафиноотложения сырых нефтей.	168
Растегаев Б.А., Шенков А.И., Ченников И.В., Шипов В.А., Рябченко В.И. Повышение термостойкости буровых растворов.	169
Арбузов В.М., Беркутова И.Д., Иваицов В.П., Одессер Ю.Н., Файзуллин М.К., Якусов К.И. Использование микроэлементного анализа нефтей для контроля за разработкой нефтяных месторождений.	170
Касьянов Н.М., Овчинский К.Ш. Разработка и исследование термостойкого инвертноэмульсионного раствора.	171
Комаров Н.В., Духненко Е.М., Лисовин Е.Г., Александров В.Б. Тампонажный состав на основе олигосилоксанов - эффективное средство для повышения нефтеотдачи обводненных пластов.	172
Джафаров Э.И., Белоглазов С.М., Оруджева И.М. Исследование ингибирующей эффективности п- и з-содержащих ПАВ при коррозии нефтегазодобывающего оборудования.	173
Кадров Р.Р., Юсупов И.Г., Мутин И.И. Исследование водозольрующих свойств полимеров.	174
Чистяков Б.Е., Плетнев М.Ю. Физико-химические особенности пенообразования в смеси вода-углеводородная жидкость и разработка пенообразующих составов для очистки скважин и газопроводов.	175
Балакин В.М., Лягвинев Ю.И., Глухих В.В., Таланкин В.С., Вагенов А.И. Исследование в области создания полимерных и олигомерных химических реагентов для интенсификации процессов добычи и подготовки нефти.	176
Нязамов К.Р., Толкачев Ю.И., Дорофеев А.Г., Малунцев В.А., Оруджева Г.С. Основы технологии ингибирования в системе заводнения нефтяных месторождений при закачке минерализованных горячих вод.	177

Гусев В.И., Солодов А.В. Технические требования и основные направления по синтезу реагентов для химизации технологических процессов добычи нефти.	778
Петухов В.К., Хабиров Р.А., Головки С.Н., Вайсман М.Ш. Использование кислотных микроэмульсий для повышения нефтеотдачи пластов.	179
Нестерова М.П., Гурвич Л.М. Многокомпонентные поверхностно-активные реагенты для повышения эффективности процессов добычи и транспорта нефти.	180
Тарадыменко Ю.Я., Галимова В.В., Тимовский В.П. О применении фосфогипса в качестве основы для тампонажного материала.	181
Назаренко В.Л., Бережной А.И., Езлова Л.А., Бажно Л.К. Стабилизация песков продуктивных горизонтов газовых скважин полимерными материалами.	182
Агаларов М.С. Причины отложения неорганических солей в скважинах, добывающих нефть на промыслах Азербайджана, и методы их предупреждения.	184
Дадашев Ф.Г., Гусейнов Р.А., Гулиев И.С. Научные основы газохимических методов поиска месторождений полезных ископаемых.	185

КОКСОХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Ятров С.Н., Зыков В.М., Сперанская Г.В. Экономические проблемы использования топлив в увязке с совершенствованием топливно-энергетического баланса.	187
Кутепов А.М., Проскуряков В.А. Комплексное использование промышленного потенциала углей Канско-Ачинского бассейна у дальних потребителей.	188
Наумов Л.С., Привалов В.Е. Перспективы развития коксохимической промышленности и задачи химической науки.	189
Шейндлин А.Е., Шмидрайн Э.Э. Перспективы создания новых высокотемпературных процессов газификации.	191
Кричко А.А., Титова Т.А. Гидрогенизация угля в синтетическое жидкое топливо.	192
Боресков Г.К., Ионе К.Г. Перспективы производства много-тоннажных химических продуктов и моторных топлив из нефтяного сырья путем его газификации.	193
Миначев Х.М., Лапидус А.Д. Состояние и перспективы работ по синтезу смесей углеводородов и химических продуктов из окиси углерода и водорода.	194

Кранчик И.П. Экономические аспекты создания промышленности синтетических топлив.	196
Мешин В.Н., Исовас Р.Э., Цурре Т.А. Переработка горючих сланцев в химические и топливные продукты.	197
Шпарт М.Я. Утилизация минеральных компонентов углей.	199
Соколов В.Э., Русьянова Н.Д. Расширение ассортимента и увеличение объемов производства химических продуктов коксования.	200
Баранов С.Н., Литвиненко Л.М. Перспективы развития органического синтеза на базе коксохимических продуктов.	201
Матвеев Б.И., Эпаль С.А. Проблемы термической переработки угля.	202
Шипков Н.Н., Лапина Н.А., Островский В.С. Применение коксохимического сырья в производстве углеродных материалов.	204
Родь В.В., Соболевский А.Л. Получение особоочищенных коксохимических веществ.	205
Титов И.П., Родь В.В., Ольферт А.И. Производство химических продуктов и жидкого топлива при среднетемпературном коксовании угля.	207
Привалов В.Е., Шустиков Б.И., Подорожанский М.М., Черкасова А.М., Кричко А.А. Селективная каталитическая гидроочистка высокосернистых бензолных и нафталиновых фракций.	209
Мирошниченко А.А. Целевое выделение серусодержащих гетероциклов ряда тиофена - перспективное направление комплексной, безотходной технологии переработки высокосернистых жидких продуктов коксования угля.	210
Документы Н.С. , Матчаев Г.И., Теряев А.М. Новые пути углубленной химической переработки коксохимического фенантрена.	211
Чартов Э.М., Зарецкий М.И., Тайц С.З., Голуб В.Б. Выделение индола из каменноугольной смолы методом жидкостной экстракции.	212
Гуревич П.А., Разумов А.И., Комина Т.В., Климентова Г.Ю., Байтальдина С.Ю. Возможные пути использования индола - продукта коксохимии.	214
Фроштейн А.П., Макаров Г.Н., Григорьев Н.П. Формы азота каменных углей и образование азотсодержащих продуктов в процессе коксования.	215
Назаров В.Г., Каменних Б.М., Анискина Т.Г., Харламович Г.Д., Закаменних Т.М. Перспективная технология очистки коксового газа с выделением безводного аммиака.	216
Члотаков А.Н., Денкисенко В.И., Виноградов М.В. Химический состав и кинетика термического превращения каменноугольных	

леков.	218
Белов К.А., Селянко И.Т., Карножицкий П.В., Борисова Т.Н. Исследование флотационных и гидрофобизационных свойств камен- ноугольных масел.	219
Баранский А.Д., Родионова Л.Е. Иркутские высокосернистые угли как сырье для производства кокса и искусственного жидкого топлива.	220
Еремин И.В. Исследование сырьевой базы синтетического топ- лива.	221
Харламович Г.Д. Сопоставление перспективных направлений производства синтетических жидких топлив.	222
Дембовская Е.А., Пчелина Д.П. Активаторы гидрогенизации угля.	224
Гагарин С.Г. Математическое моделирование процессов произ- водства жидкого топлива из угля.	225
Клин М.К., Арифуллин А.С. Проблемы получения моторного топ- лива из продуктов ожежения угля.	227
Коняшина Р.А., Петров Ю.И. Химический состав продуктов ожежения угля и использование их для получения химических про- дуктов.	228
Макарьев С.В., Земанов В.В., Рисензон Э.Л. Проектирование установок по производству жидких продуктов из угля.	229
Мамонтов Г.В., Сузи В.Т., Шапиро А.И., Мишин В.П., Сигало- ва С.Н. Вопросы аппаратурного обеспечения процессов производ- ства синтетических топлив.	230
Карова М.Н. Экстракция углей растворителями.	232
Баранская В.К. Мягкая деструкция - перспективный метод изу- чения структуры органического вещества углей.	234
Семенов Л.В. Системный анализ факторов развития производ- ства искусственного жидкого топлива за рубежом.	235
Федосеев С.Д. Теоретические основы газификации угля.	236
Гамбург Д.Ю., Семенов В.П. Технологические проблемы газифи- кации углей.	237
Струминский В.В., Лебедев В.В. Перспективные направления производства водорода из твердого топлива.	239
Гольдманский В.И., Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н., Попов В.Н. Перспективы сочетания процессов газификации и конверсии газов с атомными реакторами.	240
Черняков И.И. Энергетическое обеспечение установок произ- водства жидкого топлива из угля.	242
Лебедев О.Г., Новиков В.М., Прусаков В.Н. Использование ядерного тепла в промышленности получения синтетического топ- лива и нефтепереработки.	244

Чуханов Э.Ф. Состояние и перспективы проблемы комплексного энерготехнологического использования топлив.	245
Аарна А.Я. Новейшие достижения в области сланцевхимического синтеза.	247
Каширский В.Г. Горючие сланцы СССР и их значение для химизации сельского хозяйства.	248
Воль-Эпштейн А.Б. Термическое растворение твердых топлив..	249
Клосмент И.Р., Наппа Л.А. Низкотемпературное окисление органического вещества горючих сланцев в присутствии воды и органических растворителей.	250
Тютюнников Ю.Б., Носалевич М.И., Ковда В.А. Изменение свойств углей при нагреве их газовым теплоносителем, содержащим активные компоненты.	252



Издание осуществлено способом офсетной печати с оригиналов, представленных авторами в Оргкомитет XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии

Рефераты докладов и сообщений.

№ 4

Утверждено к печати

Оргкомитетом XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

Подписано к печати 07.04.81. Т — 06762. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 16,75. Уч.-изд.л. 17,3 Тираж 2000 экз. Тип. зак.498
Бесплатно. Заказное

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука".
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12