

## Химия и технология переработки нефти и газа

Температурный интервал выки- пания фракций, °C	Повышение скорости отбора фракций при разгонке нефти с Me <sub>n</sub> (RCOO) <sub>m</sub> относительно ГОСТ 2177 – 99 мл/мин					
	2,0		2,5		3,0	
	Результаты разгонки нефти на фракции					
	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %	выход фракций, % мас.	увеличение выхода, %
При использовании RCOOK						
НК – 100	7,62	0,00	8,15	6,96	8,70	14,17
НК – 200	24,18	0,00	26,23	8,48	28,12	16,29
При использовании (RCOO) <sub>2</sub> Ni						
НК – 100	7,62	0,00	8,07	5,91	8,50	11,55
НК – 200	24,18	0,00	25,90	7,11	27,60	14,14

Ускоряется процесс кипения нефти и нефтепродуктов при вводе поверхностно-активного вещества (см. табл. 5,6), подтверждается снижение времени достижения термодинамического равновесия и увеличение межфазной поверхности.

Таким образом, учет влияния динамики процесса массопередачи на работу ректификационных колонн может позволить значительно увеличить эффективность их работы. Могут быть решены проблемы в случаях, где лимитирующим фактором является пропускная способность или качество отбираемых дистиллятов атмосферной колонны. Приведенные технические решения могут улучшить технико-экономические показатели работы установок первичной перегонки нефти без существенных капитальных вложений.

### Список литературы

1. Р.З. Магарил, М.С. Рогалев, Ш.-Г. М. Клаузнер. Вопросы первичной перегонки нефти. // Известия вузов. Нефть и газ, 2008. – №4. – 73. – 77с.

### Сведения об авторах

**Рогалев М.С.**, аспирант, кафедра ХТНГ, Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 8 (3452)46-92-02

**Магарил Р. З.**, профессор, д.т.н., зав. каф. ХТНГ, Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 8 (3452) 25-69-49, [htng@rambler.ru](mailto:htng@rambler.ru)

**Rogalev M.S.**, postgraduate student, HTNG, Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452)46-92-02.

**Magaryl R.Z.**, professor, Doctor of Technical Sciences, Head of the chair HTNG, Tyumen State University, phone: +7 (3452) 25-69-49, e-mail: [htng@rambler.ru](mailto:htng@rambler.ru)

УДК 678.019.3:677.464.1

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУРАГИНА НА КИНЕТИКУ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Б.О. Полищук, Т.В. Мезина**  
(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

*Триацетат целлюлозы, термоокислительная деструкция, изотермические условия, стабилизация фурагином*

*Cellulose triacetate, thermal-oxidative destruction, isothermal conditions,*

### **Modeling of furagin effect on the kinetics of thermal-oxidative transformations of cellulose diacetate.** Polischuk B.Yu., Mezina T.V.

*It was found that DAC fibers modified by furagin surpasses significantly the ordinary fibers in thermal-oxidative stability in the isothermal conditions within the range 180-210°C. The kinetic dependences of thermal destruction of MDAC fibers at 200°C are satisfactorily described by the logarithmic function. It is shown that MDAC fibers containing 2% of furagin are characterized by a minimum value of the constant K of thermal destruction velocity at 200°C. Fig. 1, tables 4, ref. 7.*

**И**звестно, что при нагревании диацетата целлюлозы (ДАЦ) на воздухе заметны деструкционные изменения, в частности, они всегда выражаются в отщеплении уксусной кислоты. Наряду с этим изделия, получаемые из этропов (пластических масс) на основе ДАЦ (содержание связанной уксусной кислоты 50-54 %) методами литья под давлением (температура в инъекционном цилиндре 170-240 °С) и экструзии (температура в экструдере 160-200 °С), вследствие перегрева могут изменить свой первоначальный цвет [1].

У текстильных материалов из ДАЦ волокон при эксплуатации (утюжка) и различных обработках в красильно-отделочном производстве (термофиксация при 180-190 °С, крашение дисперсными красителями по термозольному способу при 180-210 °С) наблюдается некоторое ухудшение механических свойств. Все эти негативные последствия высокой температуры вызваны протекающими в полимере окислительными процессами. Поэтому введение антиоксидантов позволяет улучшить термостабильность ДАЦ.

В качестве ингибиторов термоокислительного распада ДАЦ, по нашему мнению, целесообразно применять вещества, которые обладали бы совмещенными функциями.

Поэтому практический интерес представляют соединения 5-нитрофуранового ряда, проявляющие антимикробную активность. В этом случае модифицированные ими волокна и пленки, кроме повышенной термостабильности, одновременно будут оказывать собственное антибактериальное и антифунгальное действие.

В патентной литературе описаны в качестве термостабилизаторов ацетобутиратцеллюлозных пленок лекарственные препараты – фурацилин и фурагин [2], а применительно к ТАЦ волокнам – фуразолидон [3]. Такие полимерные материалы могут служить не только для медицинских целей. Они приобретают также способность противостоять биокоррозии (гниению) и тепловым воздействиям.

### **Объекты и методика проведения эксперимента**

Исходный ДАЦ (Рошальский химический комбинат) имел следующие показатели [4]:

внешний вид – аморфные комочки белого цвета			
содержание связанной уксусной кислоты, %	54,5-56,6		
вязкость 18 %-ного раствора в смеси дихлорэтана с этиловым спиртом (85:15), с			15-45
вязкость 2 %-ного раствора в муравьиной кислоте, сП, не менее	20		
прозрачность 10 %-ного раствора, см, не менее			13
термостабильность, °С, не менее			205

## Химия и технология переработки нефти и газа

Основные физико-химические свойства фурагина – N-[в-(5'-нитро-2'-фурил)акрилен] – 1-аминогидантоина соответствовали приведенным в монографии [5].

Волокна получали из ДАЦ формованием по сухому способу на производственных прядильных машинах типа ПА-240-И без замасливателя. 25 ± 0,2 %-ные растворы ДАЦ в смеси ацетона с водой (при соотношении 95:5 по объему) готовились согласно действующему технологическому регламенту.

Испытуемые образцы выдерживали в вакуумном шкафу в открытых термостойких стеклянных бюксах (с целью достижения ими постоянной массы) и подвергали изотермическому нагреву в шкафу с воздушной циркуляцией типа СТЕ 39/1 (ЧССР). Температуру контролировали по показаниям контактного и показывающего термометров.

Проверку воспроизводимости результатов опытов проводили с помощью дисперсии  $S^2$ , об однородности которой судили по критерию Кочрена. Для кинетического анализа использовали значения убыли массы волокон  $Dm$  (% от первоначальной), рассчитанные как средние из 9 испытаний (3 параллельные серии по 3 опыта в каждой) с коэффициентом вариации  $C_v \leq 3,45$  %.

### Обработка результатов и обсуждение полученных зависимостей

Термогравиметрические исследования модифицированных ДАЦ (МДАЦ) волокон свидетельствуют о том, что при 180 °С в течение 6 ч они почти не претерпевают существенных превращений ( $Dm = 3,7-4,9$  %). Это можно объяснить, главным образом, испарением содержащихся в них остатков бинарного растворителя. Однако введенный фурагин эффективно тормозит деструкцию в тех случаях, когда испытуемые образцы подвергаются длительному высокотемпературному воздействию. Действительно, термостабильность волокон, содержащих 2,2 % фурагина, после 12-часового нагрева при 210 °С в 1,8 раза превосходит обычные волокна.

Поведение МДАЦ волокон (табл.1-3, рисунок), в выбранных условиях изотермического нагрева вполне удовлетворительно описывается следующими функциями:

- 1)  $Dm=f(\varphi)$  – логарифмической,
- 2)  $Dm=f(t)$  – логистической,
- 3)  $Dm=f(c)$  – квадратичной функциями.

Таблица 1

### Кинетика деструкции МДАЦ волокон при 200 °С

Содержание фурагина в волокне, % от массы ДАЦ	Однофакторные аппроксимирующие зависимости деструкции волокон вида $Dm = f(\varphi)$ , где $\varphi=0-12$ ч	$RI^*$	$e, \%^*$
Без фурагина	$Dm=6,0177 \cdot \ln(\varphi+1)+0,1$	0,987	4,41
1,0	$Dm=5,41 \cdot \ln(\varphi+1)+0,1$	0,931	10,27
2,0	$Dm=4,043 \cdot \ln(\varphi+1)+0,1$	0,970	6,97
2,2	$Dm=4,500 \cdot \ln(\varphi+1)+0,1$	0,957	8,84

\*  $RI$  – коэффициент детерминации;

$e, \%$  – относительная ошибка прогнозирования.

Таблица 2

### Математическое описание влияния температуры на убыль массы МДАЦ волокон после 6-часового нагрева

## Химия и технология переработки нефти и газа

Содержание фурагина в волокне, % (от массы ДАЦ)	Однофакторные аппроксимирующие зависимости термодеструкции волокон вида $Dm = f(t)$ , где $t = 180-210$ °С	RI	e, %
Без фурагина	$Dm = \frac{I}{(1/139,32) + 167,557 \cdot 0,9625^t}$	0,996	4,30
1,0	$Dm = \frac{I}{(1/139,33) + 168,015 \cdot 0,9644^t}$	0,971	7,00
2,0	$Dm = \frac{I}{(1/139,33) + 168,014 \cdot 0,9652^t}$	0,986	4,62
2,2	$Dm = \frac{I}{(1/137,47) + 167,883 \cdot 0,9647^t}$	0,969	8,09

Таблица 3

### Математическое описание влияния концентрации фурагина на убыль массы МДАЦ волокон после 6-часового нагрева

Температура нагрева волокон, °С	Однофакторные аппроксимирующие зависимости термодеструкции волокон вида $Dm = f(c)$ , где $c = 0-2,2$ % (от массы ДАЦ)	RI	e, %	Сфур(эфф), % (от массы ДАЦ)
180	$Dm = 0,424c^2 - 1,382c + 4,904$	0,946	2,24	1,63
190	$Dm = 1,648c^2 - 4,763c + 8,133$	0,941	4,99	1,45
200	$Dm = 1,631c^2 - 5,673c + 11,83$	0,989	2,33	1,74
210	$Dm = -0,441c^2 - 2,183c + 16,28$	0,998	0,93	-

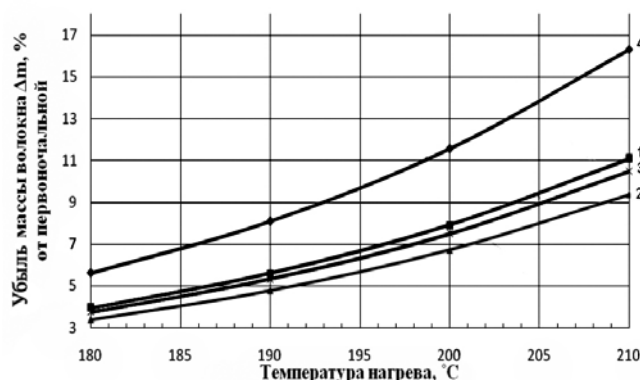


Рисунок. Зависимость потери массы МДАЦ волокон от температуры нагрева и содержания введенного фурагина:

1-1,0 %; 2-2,0 %; 3- 2,2 %; 4- обычное волокно

Однако зависимость (1) трудно использовать для расчета константы скорости  $K$  и других постоянных, которые входят в кинетическое уравнение Аррениуса и количественно характеризуют особенности протекания реакции терморазложения МДАЦ волокон.

Поэтому для оценки  $K$  мы применили уравнение химической кинетики Авра-

## Химия и технология переработки нефти и газа

ми-Колмогорова-Ерофеева вида  $\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n)$  в линейных координатах  $\lg[\lg(1-\beta)] = f(\lg\phi)$ , где  $\beta$  степень превращения (убыли) вещества,  $\phi$  – время,  $k$  – постоянная, определяющая константу скорости реакции,  $n$  – коэффициент, зависящий от температуры, чистоты полимера и его предыстории. Полученные низкие значения параметра  $n$  ( $n < 1$ ) для МДАЦ, содержащих 2 и 2,2 % фурагина – следствие того, что в принятых условиях изотермического нагрева имеет место диффузионно-контролируемый перенос продуктов разложения в окружающую среду [6] (табл 4). Именно для диффузионных процессов константу скорости  $K$  термоокислительного разложения волокон рассчитывали из значений  $k$ , используя для этого соотношение  $K = nk^{1/n}$ , предложенное Г.В. Саковичем [7].

Таблица 4

### Кинетические характеристики деструкции МДАЦ волокон при 200 °С

Сфур, % (от массы ДАЦ)	Однофакторные аппроксимирующие зависимости термодеструкции волокон вида $\lg[-\lg(1-\beta)] = f(\lg\phi)$ , где $\phi = 0-12$ ч; $y = \lg[-\lg(1-\beta)]$ ; $x = \lg\phi$	RI	e, %	n	k	K, ч <sup>-1</sup>
-	$y = 1,057x - 2,116$	0,976	4,11	1,057	$17,6 \cdot 10^{-3}$	$23,2 \cdot 10^{-3}$
1,0	$y = 1,024x - 2,150$	0,975	3,93	1,024	$16,3 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \cdot 10^{-3}$
2,0	$y = 0,565x - 1,891$	0,986	1,43	0,565	$29,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2,2	$y = 0,568x - 1,845$	0,986	1,47	0,568	$32,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Эффективность действия фурагина в торможении радикальных процессов термоокисления МДАЦ волокон, по-видимому, определяется подвижностью атома водорода амидной группы гидантоинового цикла, которая усиливается благодаря наличию в химической структуре этого соединения сильнополярной NO<sub>2</sub>-группы.

### Выводы

Установлено, что ДАЦ волокна, модифицированные фурагином, по термоокислительной устойчивости в изотермических условиях в диапазоне 180-210 °С значительно превосходят обычные волокна.

Кинетические зависимости термодеструкции МДАЦ волокон при 200 °С удовлетворительно описываются логарифмической функцией.

Показано, что МДАЦ волокна, имеющие в составе 2 % фурагина, характеризуются минимальным значением константы скорости  $K$  реакции терморазложения при 200 °С.

### Список литературы

1. Малинин Л.Н. Этропы// Энциклопедия полимеров. Редакция: В.А.Кабанов (глав. ред.) - М.: Советская энциклопедия, 1977. - Т. 3. - С. - 1030-1032.
2. Авт. свид. 313830 СССР МПК С 08 в 27/68. Способ модификации сложных эфиров целлюлозы/ Л.А. Вольф, Б.О. Полищук, В.В. Котецкий, С.В. Виноградов, В.К.Беляков, Л.Н. Малинин (СССР); № 1348351/23-5; заявл. 14.VII.1969. опубл. 07.IX.1971, бюл. № 27.
3. Патент на изобретение № 2155831 РФ, МПК<sup>6</sup> D01 F 2/28. Формовочный раствор для получения термостабилизированных волокон из триацетата целлюлозы/ Б.О. Полищук (РФ); Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет». - № 97120388/04; заявл. 10.12.1997; опубл. 10.09.2000, бюл. № 25.
4. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. Под ред. докт. хим. наук Н.И.Кленковой. - Л.: Химия, 1974. - 208 с.
5. Эгерт В.Е., Страдынь Я.П., Шиманская М.В. Методы аналитического определения соединений 5-нитрофуранового ряда. Под. ред. акад. С.А.Гиллера. - Рига: Издательство «Зинатне», 1968. - 175 с.
6. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. - М.: МГУ, 1972. - 54 с.

### Сведения об авторах

**Полищук Б.О.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452)68-27-20

**Мезина Т.В.**, аспирант, кафедра «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 68-27-20

**Polyschuk B.O.**, Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department "Textile Manufacture", Tyumen Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20

**Mezina T.V.**, graduate student at Department «Textile Manufacture» of the Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20

УДК 665.666.6

### ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ МЕТОДОВ ДОБЫЧИ НА СОСТАВ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ УСИНСКИХ НЕФТЕЙ

**Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко**  
(Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г.Томск)

*Тяжелые нефти, добыча, тепловые методы, азотистые соединения, состав*

*Heavy oils, oil production, thermal methods, nitrogen compounds, composition*

UDC 665.666.6

**Thermal recovery methods effect on the composition of nitrogen compounds in oils of Usinsk field.** Gerasimova N.N., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T.A.

The distribution and composition of nitrogen-organic compounds in heavy oils of Usinsk field produced without applying oil recovery enhancement methods and using steam thermal treatment are studied. The specific feature of crude oil nitrogen compounds undergone the impact of steam is an increase in the content of weak-base components, in a quantity of low-molecular bases including nitrogen-oxygen containing compounds. The composition of weak and strong bases of such oil is characterized by an increased fraction of polycyclic naphteno-aromatic structures. Fig.1, table 4, ref. 8.

Увеличение доли высоковязких высокосмолистых нефтей в общем объеме добываемого углеводородного сырья требует применения технологий нефтедобычи и нефтепереработки, эффективных по отношению к тяжелым нефтяным системам. Одним из широко применяемых методов извлечения тяжелых нефтей является паротепловое воздействие (ПТВ) на пласт в виде пароциклической обработки добывающих скважин и стационарной закачки перегретого пара через нагнетательные скважины [1]. Известно, что при высоких температурах и давлениях водяной пар может выступать в качестве теплоносителя, растворителя и реагента, способного участвовать в химических превращениях [2]. В связи с этим важной задачей является изучение влияния тепловых методов повышения нефтеотдачи на качественный состав добываемых нефтей.

В работе представлены результаты сравнительного исследования азотистых соединений (АС) тяжелых нефтей пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения (республика Коми) [ЗТПУ], добываемых на естественном режиме (скв. 8145) и с применением стационарной закачки пара (зона ПТВ-3) [1].