УДК 542.943.7

Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ

А.Г. АХМАДУЛЛИНА, Р.М. АХМАДУЛЛИН, С.И. АГАДЖАНЯН, А.Р. ЗАРИПОВА

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Демеркаптанизация лёгкого углеводородного сырья

Очистка лёгких углеводородов от меркаптанов производится их экстракцией щелочным раствором (1) с регенерацией щёлочи окислением меркаптидов до дисульфидов (2) в присутствии катализатора:

$$NaOH + RSH \leftrightarrow RSNa + H_2O; \quad (1)$$

$$2RSNa + 0{,}5O_2 + H_2O = RSSR\uparrow + 2NaOH. \quad (2)$$

Образующиеся дисульфиды нерастворимы в щелочном растворе. Их удаляют из регенерированной щёлочи экстракцией бензином.

При использовании растворённых в щёлочи гомогенных катализаторов образование дисульфидов продолжается и вне регенератора — в трубопроводах или в самом экстракторе. Образующиеся при этом дисульфиды переходят в экстракторе из циркулирующего щелочного раствора в очищаемое сырьё, повышая содержание общей серы в очищенном продукте.

Так, в бутан-бутиленовой фракции (ББФ) Ново-Уфимского НПЗ, очищенной на установке демеркаптанизации в присутствии щелочного раствора сульфофталоцианина кобальта до остаточного содержания меркаптановой серы 5-12 ppm, содержание общей серы в ББФ составляло 63-89 ppm из-за наличия около 0,0195% мас. дисульфидов в регенерированном растворе щёлочи, поступающем в экстрактор.

Такая же картина наблюдалась на Рязанском НПЗ при демеркаптанизации ББФ, осуществляемой в присутствии щелочного раствора катализатора ИВКАЗ (КТК) [1]. В ББФ, очищенной от меркаптановой серы до 0,0002% мас., присутствовало до 0,002% мас. дисульфидной серы. Обследованием блока демеркаптанизации было установлено, что в регенерированном растворе КТК непосредственно после узла отмывки от дисульфидов содержание меркаптидов на 30-50% выше, чем на входе КТК в экстрактор. Это подтверждает протекание процесса окисления меркаптидов в щелочном растворе КТК за пределами регенератора (в трубопроводах перед экстрактором).

Аналогичные результаты при использовании процесса с водорастворимым гомогенным катализатором были получены и в работе [2]. В демеркаптанизированных до ≤5 ppm пропановой и бутановой фракциях Иранского НПЗ содержание общей серы, найденное по международному стандарту EN 589-2008, составляло 50 ppm. Для снижения содержания общей серы до ≤35 ppm эти фракции были вынуждены подвергать адсорбционной доочистке на цеолитах [2].

В связи с ужесточением норм на содержание серы в автомобильных топливах до ≤50 ppm по Евро-4 и до ≤10 ppm по Евро-5 [3], а также в высокооктановых добавках к ним, синтезируемых из сжиженных газов, регенерацию щелочного раствора целесообразно вести на гетерогенном катализаторе, стационарно закреплённом в регенераторе.

Для этого разработан полимерный катализатор КСМ, изготовленный в виде насадочных элементов с развитой поверхностью. Активные компоненты катализатора КСМ прочно закреплены на полимер-

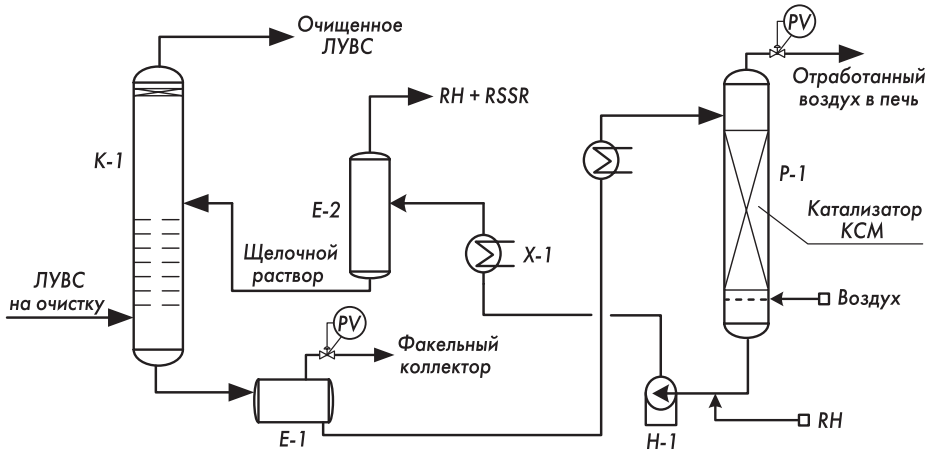

Рис. 1. Процесс демеркаптанизации лёгкого углеводородного сырья — «Демер-ЛУВС»:
К-1 — экстрактор; Е-1 — дегазатор экстрагента; Е-2 — отстойник; Р-1 — регенератор; Н-1 — насос; Т-1 — нагреватель; Х-1 — охладитель

ном носителе, что исключает их попадание в циркулирующий щелочной раствор и образование дисульфидов вне регенератора [4].

С использованием этого катализатора разработан процесс «Демер-ЛУВС» для очистки газов **(рис. 1)**, который внедрён на Мажейкском, Московском, Уфимском, Лисичанском, Омском НПЗ для демеркаптанизации ББФ, на Ново-Ярославском и Нижнекамском НПЗ — для очистки пропан-бутан-бутиленовой фракции (ПББФ) и в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» — для очистки бутановой фракции (БФ).

Опыт промышленной эксплуатации на НПЗ показал значительные преимущества процесса «Демер-ЛУВС» перед гомогенно-каталитическими процессами [5,6]:

- снижение содержания общей серы в очищаемом продукте до менее 10 ppm за счёт исключения его загрязнения дисульфидами;
- сокращение эксплуатационных затрат за счёт повышения срока службы щелочного раствора с трёх месяцев до 1 года и срока службы катализатора с трёх месяцев до 10 лет;
- улучшение экологических показателей блоков демеркаптанизации за счёт сокращения объёмов СЩС, снижения концентрации свободной щёлочи и исключение попадания солей тяжёлых металлов в стоки.

Так, в ББФ, очищенной от меркаптанов методом «Демер-ЛУВС» в ОАО «ТАИФ-НК», содержание меркаптановой серы составляет 1-5 ppm, а общей серы — не превышает 10 ppm. Такие же результаты получены и в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»: содержание меркаптановой серы в БФ — менее 5 ppm, а общей серы, найденной на приборе «ANTEK», менее 10 ppm [7].

Сероочистка керосиновых фракций

С пуском установок гидрокрекинга на ряде НПЗ появились значительные ресурсы обессеренной керосиновой фракции. Это даёт возможность увеличить выпуск дефицитного авиатоплива за счёт вовлечения части прямогонного керосина в изготовление смесевого топлива ТС-1 или Джет А-1. Для вовлечения всего объёма прямогонного керосина в состав смесевых авиатоплив потребуется его очистка от меркаптановой серы, содержание которой в прямогонном керосине в 4-10 раз превышает норму, допустимую для авиатоплив — 0,003% мас.

В этой связи становится актуальным внедрение процесса селективной демеркаптанизации керосина окислением коррозионно-активных меркаптанов в инертные дисульфиды в щелочной среде при 40-60°С. По оценкам фирмы «Мерикем» капитальные затраты на гидроочистку керосина, по сравнению с щелочной демеркаптанизацией, превышают в 10-20 раз, а эксплуатационные затраты — в 20-50 раз.

Препятствием для широкого внедрения известных процессов щелочной демеркаптанизации керосина с применением катализаторов на угольной основе является их многостадийность и неэкологичность [8-10]. Из-за непрочности адсорбционного взаимодействия пористого угля с щелочным раствором КТК происходит его постоянное вымывание из пор носителя. Это вызывает необходимость постоянной подпитки угля и отмывки очищаемого топлива от КТК, что ведёт к многостадийности с образованием отходов на всех стадиях очистки керосина **(рис. 2)**:

1 — щелочная форочистка керосина от кислых примесей — 18 л СЩС/т;

2 — водная промывка керосина от унесённого КТК — расход воды 18 л/т:

3 — солевая осушка керосина от влаги и следов КТК — расход соли 0,26 кг/т;

4 — очистка отбеливающей глиной от следов КТК и смол ≈95 т/год в отвал.

Взамен перечисленных процессов предлагается двухстадийный регенеративный малоотходный процесс очистки керосина «Демер-КСП», проводимый на полимерном катализаторе КСМ в комплексе с

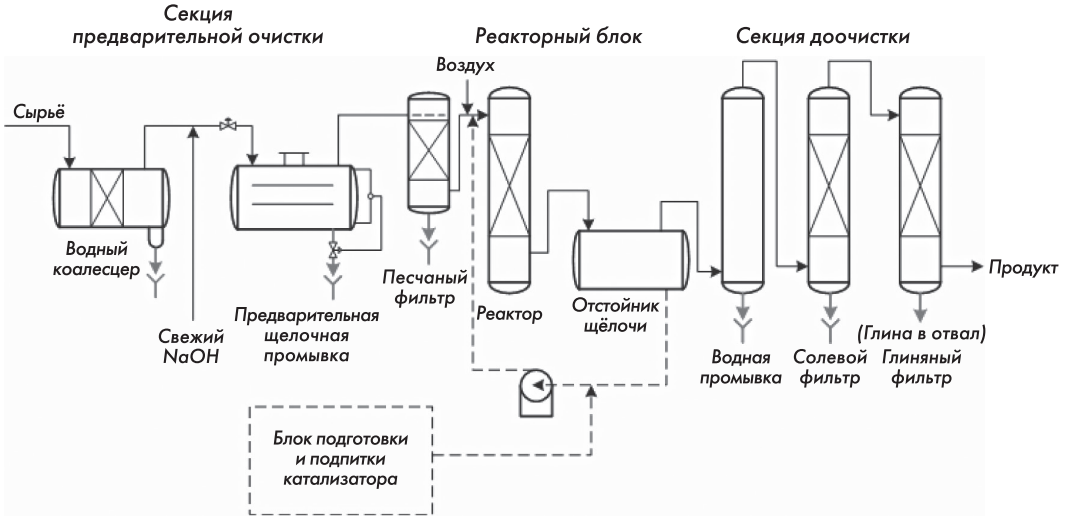

Рис. 2. Типовой процесс демеркаптанизации керосина на угольном катализаторе

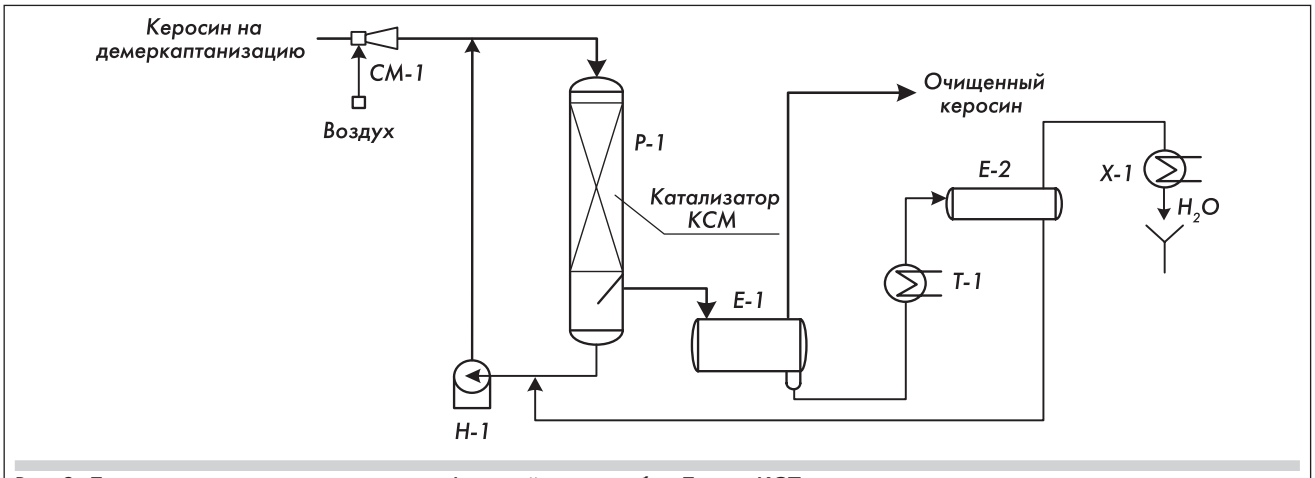

Рис. 3. Демеркаптанизация керосиновых фракций по способу «Демер-КСП»:
Р-1 — реактор; Е-1 — отстойник; Е-2 — испаритель; Н-1 — насос; Т-1 — нагреватель; Х-1 — охладитель; СМ-1 — смеситель

разработанным щелочным промотором окисления КСП, способным количественно отстаиваться от керосина в течение 60-90 мин [11,12]. При этом одновременно с демеркаптанизацией в одном реакторе происходит извлечение промотором содержащихся в керосине кислых примесей, а также части реакционной и растворённой влаги, которые затем выделяются в процессе регенерации щелочного промотора **(рис. 3)**.

Существенными преимуществами процесса «Демер-КСП» на катализаторе КСМ и промоторе КСП по сравнению с перечисленными процессами на угольном катализаторе являются:

1. Снижение капитальных и эксплуатационных затрат на очистку за счёт исключения из схемы демеркаптанизации керосина следующих узлов:

- предварительной щелочной очистки керосина от кислых примесей;
- водной отмывки демеркаптанизированного керосина от КТК;
- солевой осушки керосина от унесённой влаги;
- адсорбционной доочистки керосина глинами от солей меди.

2. Улучшение экологической обстановки на предприятии за счёт устранения перечисленных источников образования токсичных щелочных стоков с нафтенатами, солями кобальта и шлама глины.

Опытная партия прямогонного керосина, очищенного на пилотной установке Московского НПЗ по способу «Демер-КСП» [11], успешно прошла квалификационные испытания во ВНИИ НП. С тремя ведущими НПЗ России заключены лицензионные договоры на внедрение этого процесса.

Демеркаптанизация газоконденсатов и лёгких нефтей

При гидроочистке (ГО) высокомеркаптанистого астраханского газоконденсата было установлено [13], что присутствие меркаптанов в сырье приводит к значительному сокращению межрегенерационного пробега установки ГО. Причиной этого является интенсивное образование коксовых отложений за счёт термического разложения меркаптанов с полимеризацией продуктов их деструкции на катализаторе ГО. На долю таких продуктов приходится до 60% от массы коксовых отложений [13].

Приведённые данные свидетельствуют о целесообразности предварительной демеркаптанизации высокомеркаптанистого сырья ГО. Такая схема привлекательна и с точки зрения снижения коррозионной активности данного сырья за счёт удаления меркаптанов, вызывающих интенсивную коррозию оборудования установок АВТ и ГО в зонах нагрева вследствие низкого порога термостабильности меркаптанов (140-170°С).

На долю меркаптановой серы ряда месторождений приходится от 14 до 67% от содержания в них общей серы [14] **(табл. 1)**.

В используемых сегодня процессах окислительной или экстракционной демеркаптанизации нефти водно-щелочными растворами КТК [2,14] решается только задача их дезодорации окислением содержащихся в нефти лёгких меркаптанов C_1-C_2 до дисульфидов для приведения нефти в соответствие с требованиями ГОСТ Р 51858-2002 и обеспечения приемлемых условий её транспортирования при поставке потребителям РФ и на экспорт. Образующиеся при этом дисульфиды остаются в нефти, т.е. содержание серы в нефти не изменяется **(табл. 2)**.

Из данных табл. 2 видно, что при использовании окислительной демеркаптанизации в нефти полностью окисляются только метил- и этилмеркаптаны. Более тяжёлые пропилмеркаптаны окисляются при этом на 70%, а бутилмеркаптаны — на 20%. Остальные меркаптаны и образовавшиеся дисульфиды остаются в нефти, вызывая коррозию и коксоотложения при последующей высокотемпературной переработке на установках АВТ или ГО, поскольку дисульфиды тоже обладают низкой термостабильностью, разлагаясь на меркаптаны и сероводород при нагреве до ≥200°С.

Для облегчения последующей переработки высокомеркаптанистых газовых конденсатов (ГК) и лёгких нефтей и рационального использования

Таблица 1

Содержание общей и меркаптановой серы в нефтях и газоконденсатах ряда месторождений

Сырьё	[S], % мас.	$[S_{RSH}]$, % мас.	$[S_{RSH}]$, % отн.	S_{CH_3SH}, % мас.	$S_{C_2H_5SH}$, % мас.
Конденсаты:					
астраханский	1,38	0,19	13,8	0,0010	0,0160
оренбургский	1,25	0,84	67,2	0,0005	0,0010
карачаганакский	0,67	0,16	23,9	0,0022	0,0105
Картер-Крик (США)	0,64	0,185	28,9	0,0100	0,0200
катарский (Аравийский полуостров)	0,26	0,17	65,4	0,0017	0,0313
Нефти:					
ямаши (Татарстан)	3,16	0,14	4,4	0,0002	0,0068
жанажольская (Казахстан)	0,47	0,18	38,3	0,0012	0,0063
новолабитская (Ульяновская область)	4,58	0,35	7,6	0,0025	0,0225
марковская (Иркутская область)	1,0	0,41	41,0	0,0035	0,0085
дугласская (Великобритания)	0,40	0,13	32,5	0,00005	0,00005
тенгизская (Казахстан)	0,66	0,08	12,1	0,0150	0,0200

Таблица 2

Состав сернистых соединений в тенгизской нефти до и после очистки методом окислительной демеркаптанизации [14]

Компоненты	$T_{кип.}$, °С при 760 мм рт.ст.	Концентрация, ppm		Остаточное содержание, S, % отн.
		до очистки	после очистки	
Сероводород	-60,4	1,63	0	0
Метилмеркаптан	6,0	57,0	0,26	0,50
Этилмеркаптан	35,00	74,32	1,39	1,87
изо-Пропилмеркаптан	52,56	42,72	13,28	31,09
н-Пропилмеркаптан	67,60	16,46	4,26	25,88
Трет-бутилмеркаптан	64,22	5,82	5,44	93,47
Втор-бутилмеркаптан	84,98	39,40	31,40	79,70
Диметилсульфид	37,50	1,86	1,8	96,77
Метилэтилсульфид	66,65	1,27	1,27	100,0
Диметилдисульфид	109,74	21,47	33,06	153,98
Метилэтилдисульфид	58 (57 мм рт.ст)	17,38	82,08	472,27
Диэтилдисульфид	154,10	2,96	26,5	895,53

Таблица 3

Сравнительный анализ эффективности извлечения меркаптанов экстрагентом «Демерус» и водно-щелочным раствором

Очищаемый продукт	$[S_{RSH}]_{исх.}$, % мас.	Экстрагент «Демерус»		20 %-й КОН	
		$\eta_{экстр.}$, %	$\tau_{отстоя}$, мин	$\eta_{экстр.}$, %	$\tau_{отстоя}$, мин
ШФЛУ оренбургского ГК	0,28	97,4	1,0	45,0	3,0
2-Метилпропантиол в декане	0,21	99,1	0,5	97,0	1,0
Бензин карачаганакского ГК	0,35	94,3	7,0	37,1	20,0
Пермский конденсат	0,25	68,0	75,0	13,1	240,0*
Карачаганакский конденсат	0,23	67,4	90,0	13,0	300,0*

*Водная вытяжка в присутствии фенолфталеина окрашена.

содержащихся в них природных меркаптанов был разработан процесс **«Демерус»** [12], отличительной особенностью которого является использование специального экстрагента, способного извлекать меркаптаны из высококипящих углеводородов. Время отстоя экстрагента от очищаемого ГК не превышает 90 мин. Водно-щелочной раствор в этих условиях не отстаивается и за 300 мин **(табл. 3)**.

Как видно из данных табл. 3, из бензиновой фракции в процессе «Демерус» извлекается до 94 % меркаптанов (против 37% — при обычной щелочной экстракции), а из ГК — до 67% меркаптанов (про-

Таблица 4

Влияние технологии очистки на содержание меркаптановой и общей серы в оренбургском газовом конденсате

Технология очистки	S_{RSH} исх., % мас.	S_{RSH} остат., % мас. (отн.)	$S_{ОБЩ}$ исх, % мас.	$S_{ОБЩ}$ остат, % мас. (отн)
Экстракция 15%-м NaOH	0,6	0,3 (50)	1,81	1,51 (83,4)
Экстракция ГК экстрагентом «Демерус»	0,6	0,14 (23)	1,81	1,35 (74,6)
Процесс Демер-КСП ($\tau_{окисл}$ = 120 мин)	0,6	≤0,005 (0,8)	1,81	1,81 (100)
«Демерус», затем Демер-КСП ($\tau_{окисл}$ = 60 мин)	0,6	≤0,005 (0,8)	1,81	1,35 (74,6)

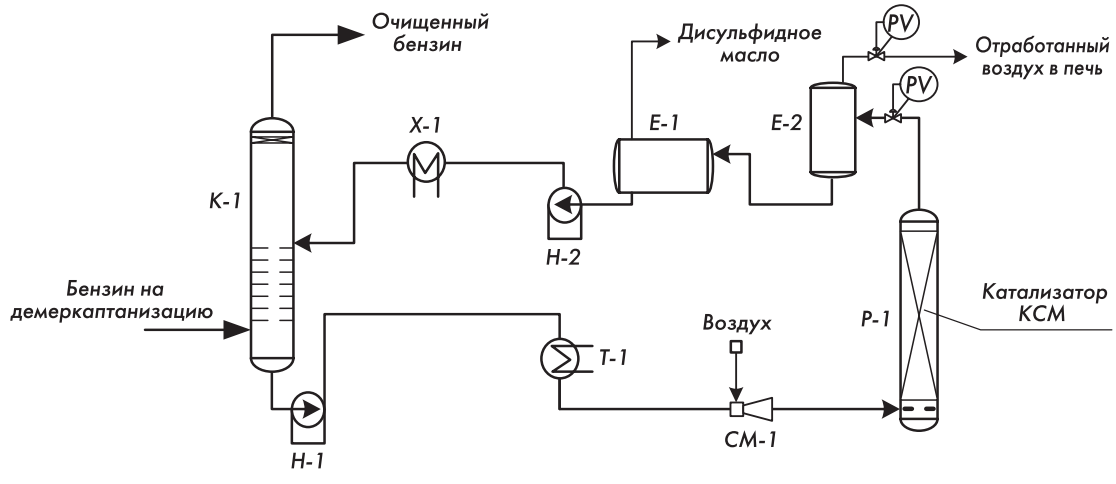

Рис. 4. Процесс демеркаптанизации бензиновых фракций «Демерус»:

К-1 — экстрактор; Е-1 — отстойник; Е-2 — дегазатор; Р-1 — регенератор; Н-1,2 — насосы; Т-1 — нагреватель; Х-1 — охладитель; СМ-1 — смеситель

тив 13%). За счёт извлечения меркаптанов снижается содержание общей серы в ГК **(табл. 4)**.

Регенерация экстрагента проводится окислением содержащихся в нём меркаптидов до дисульфидов на катализаторе КСМ **(рис. 4)**.

При этом решается не менее важная задача попутного получения из высокомеркаптанистого сырья дисульфидного масла — ценного нефтехимического продукта, являющегося эффективным осерняющим агентом катализаторов гидрогенизационных процессов и ингибитором коксообразования в процессах пиролиза углеводородов.

С учётом изложенного представляется целесообразной следующая схема очистки высокомеркаптанистого углеводородного сырья:

- физическая стабилизация высокомеркаптанистых бензинов, лёгких нефтей или ГК в режиме дебутанизации, обеспечивающем практически полный перевод сероводорода из них в газы стабилизации;
- очистка газов стабилизации от сероводорода с получением элементарной серы одним из известных способов (МДЭА или хелатным комплексом железа), а затем от меркаптанов — по способу «Демер-ЛУВС» (см. рис. 1);
- извлечение меркаптанов из подготовленного сырья экстрагентом «Демерус» с его окислительной регенерацией на катализаторе КСМ;
- фракционирование демеркаптанизированного ГК или нефти с последующей гидроочисткой выделенных фракций.

Процесс локального окислительно-каталитического обезвреживания стоков — ЛОКОС

Суть процесса ЛОКОС заключается в окислении кислородом воздуха содержащихся в стоках токсичных сульфидов в менее вредные кислородсодержащие соединения — тиосульфат и сульфат натрия или аммония, а меркаптидов — в инертные дисульфиды и далее в алкилтиосульфонаты по реакциям [15,16]:

$$5Na_2S + 6O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + 4NaOH, \quad (3)$$

$$RSNa + O_2 \rightarrow RSO_2Na. \quad (4)$$

В отличие от исходных сульфидов и меркаптидов образующиеся тиосульфат, сульфат и алкилтиосульфонаты натрия лишены неприятного запаха и имеют значительно большие значения ПДК на биологические очистные сооружения (БОС), легко достигаемые за счёт фактического разбавления окисленных сернисто-щелочных стоков (СЩС) общезаводскими стоками до их поступления на БОС.

Процесс ЛОКОС идёт в присутствии полимерного катализатора КСМ при температуре 70-80°С и давлении 0,5 МПа. После полного окисления токсичной сульфидной и меркаптидной серы часть стоков возвращается на блок защелачивания для доиспользования регенерированной по реакции (3) щёлочи, а балансовая часть окисленных СЩС направляется на узел нейтрализации перед сбросом на БОС **(рис. 5)**.

Для сокращения водопотребления и обеспечения оборотного водоснабжения целесообразно предус-

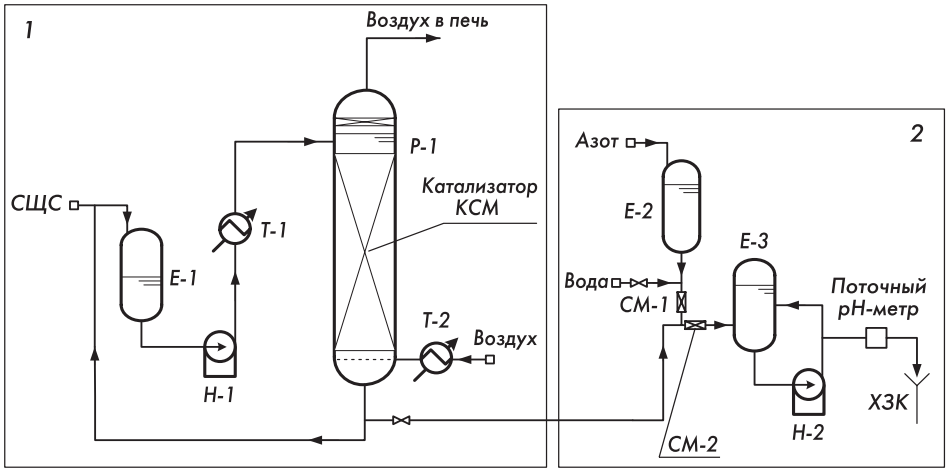

Рис. 5. Узел обезвреживания сернисто-щелочных стоков:

1 — окисление сульфида натрия; 2 — нейтрализация обезвреженных щелочных стоков. Е-1 — ёмкость хранения СЩС; Е-2 — ёмкость хранения концентрированной серной кислоты; Е-3 — ёмкость нейтрализации; Р-1 — реактор; Т-1,2 — подогреватели; Н-1,2 — насосы; СМ-1,2 — смесители

Таблица 5

Результаты очистки СЩС с установки концентрирования пропилена Московского НПЗ

Катализатор	S_{Na_2S}, % мас.		Степень очистки, %	S_{RSNa}, % мас.		Степень очистки, %		
	$\tau = 0$	$\tau = 60$ мин		$\tau = 0$	$\tau = 60$ мин	Всего	В том числе окислено	Отдув
КС-2	0,63	Следы	99,0	0,74	Отсутствие	100,0	96,0	4,0
КС-2	0,78	Следы	99,0	0,53	Отсутствие	100,0	89,0	11,0
КС-2	0,31	0,032	89,6	0,68	0,032	95,3	86,7	8,6
УВКО	0,62	0,150	76,0	0,53	0,14	73,6	52,8	20,8
УВКО	0,28	0,059	78,9	0,37	0,026	93,0	71,9	21,1
Без катализатора	0,72	0,240	66,7	0,69	0,53	23,2	2,9	20,3

мотреть обессоливание окисленных и нейтрализованных стоков известными методами, например, методом обратного осмоса [15].

В отличие от процессов карбонизации СЩС или метода ЖФО [17,18], процесс ЛОКОС не требует большого расхода тепла и реагентов и не загрязняет атмосферу выбросами сероводорода или диоксида серы. Щелочной характер реакционной среды и относительно низкая температура процесса дают возможность использовать в технологической схеме аппараты из углеродистых сталей. Использование катализатора КСМ в процессе ЛОКОС позволяет значительно увеличить эффективность процесса обезвреживания СЩС по сравнению с углеволокнистым катализатором окисления (УВКО) или некаталитическим обезвреживанием [16]:

- снизить температуру и сократить продолжительность окисления сульфидов и меркаптидов натрия кислородом воздуха;
- обеспечить более глубокое окисление сернистых соединений с понижением их химической потребности в кислороде примерно на 75 %.
- снизить содержание токсичных меркаптанов в отработанном воздухе.

В **табл. 5** приведены данные по сравнительной активности гетерогенных катализаторов КС-2 и УВКО в процессе обезвреживания СЩС Московского НПЗ, загрязнённых токсичными сульфидами и меркаптидами натрия [16], а также данные очистки этих стоков без катализатора.

Как видно из табл. 5, УВКО менее эффективен при окислении меркаптидов в СЩС, чем КС-2. При использовании УВКО содержание меркаптанов в отработанном воздухе втрое больше, чем в присутствии КС-2.

При обезвреживании сульфидов в водных технологических конденсатах (ТК) в присутствии катализатора УВКО наблюдается образование элементарной серы. По этой причине на Рязанском НПЗ, где используется этот катализатор [19], приходится периодически проводить паровую продувку клапана от отложений серы на выходе отработанного воздуха из реактора из-за забивки. На установках обезвреживания сульфидных ТК с установок каткрекинга Павлодарского, Мажейкского, Омского, Уфимского НПЗ, работавших на катализаторе серии КС [16], образования элементарной серы не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговской А.И.* Внедрение процесса демеркаптанизации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1987. — № 12. — С. 14-15.

2. *Копылов А.Ю.* Технологии подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов: Автореф. дис. докт. техн. наук. — Казань, 2010. — С. 12.

3. Постановление Правительства РФ от 30.12.2008 № 1076 «О внесении изменений в Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118».

4. *Ахмадуллина А.Г., Кижаев Б.В., Нургалиева Г.М., Шабаева А.С., Тугуши С.О., Харитонов Н.В.* Гетерогенно-каталитическая демеркаптанизация легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1994. — № 2. — С. 39-41.

5. *Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Смирнов В.А., Титова Л.Ф., Егоров С.А.* Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 3. — С. 15-17.

6. *Шарипов А.Х.* Окислительное обессеривание меркаптансодержащего сырья // ХТТМ. — 1998. — № 4 — С. 9-13.

7. *Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И., Васильев Г.Г., Гаврилов Н.В.* Демеркаптанизация бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2012. — № 3. — С. 12-13.

8. *Щербаченко В.И., Баженькин П.М., Точилов В.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1979. — № 6. — С. 23-27.

9. *Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф.* Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов // Нефтехимия. — 1999. — Т. 39, № 5. — С. 371-378.

10. *Шарипов А.Х., Кириченке Ю.Е.* Демеркаптанизация керосиновых фракций с помощью полифталоцианина кобальта // ХТТМ. — 1998. — № 1. — С. 15-18.

11. *Самохвалов А.И., Шабалина Л.Н., Булгаков В.А., Ахмадуллина А.Г., Нургалиева Г.М., Шабаева А.С.* Демеркаптанизация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе // ХТТМ. — 1998. — № 2. — С. 43-45.

12. *Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М.* О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья // ХТТМ. — 2008. — № 6. — С. 3-8.

13. *Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.И.* и др. Гидроочистка меркаптансодержащего газоконденсатного сырья // ХТТМ. — 2002. — № 3. — С. 8-10.

14. *Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Копылов Ю.П.* Ресурсы меркаптансодержащих нефтей и газовых конденсатов и особенности их переработки // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. — 2004. — С. 67-72.

15. *Павлов Д.В., Вараксин С.О., Колесников В.А.* Оборотное водоснабжение промышленных предприятий // Сантехника. — 2010. — № 2. — С. 30-35.

16. *Ахмадуллина А.Г., Кижаев Б.В., Хрущева И.К., Абрамова Н.М., Нургалиева Г.М., Бекбулатова А.Т., Шабаева А.С.* Опыт промышленной эксплуатации гетерогенных катализаторов в процессах окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков и водных технологических конденсатов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1993. — № 2. — С. 19.

17. *Ахмадуллина А.Г., Орлова Л.Н., Хрущева И.К.* и др. Превращения меркаптидов в процессе каталитического окисления молекулярным кислородом в водно-щелочных растворах // Журнал прикладной химии. — 1989. — № 1. — С. 53-57.

18. *Мурзакин А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.* и др. Промышленные методы очистки сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 1. — С. 38-40.

19. *Вильданов А.Ф., Луговской А.И., Архиреева И.А., Ващенко П.М., Логинов С.А., Аюпова Н.Р., Мазгаров А.М.* Новый катализатор процесса очистки сернисто-щелочных сточных вод // ХТТМ. — 1990. — № 10. — С. 32.

УДК 665.63.001.7

Определение и регулирование устойчивости нефтяных дисперсных систем

О.Ф. ГЛАГОЛЕВА

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Очень важной проблемой в технологии переработки нефти и нефтяных остатков, а также в приготовлении товарных нефтепродуктов путём смешения различных компонентов, добавления присадок, модификаторов и т.д. является стабильность, или совместимость. Её определяют также как агрегативную и кинетическую устойчивость, или устойчивость к коагуляции и к расслоению на фазы, т.е. способность системы сохранять свою однородность во времени.

Проблема устойчивости особенно важна для асфальтеносодержащих продуктов, представляющих собой полидисперсные нефтяные системы, — от нефтей до нефтяных остатков различных процессов переработки нефтяного сырья. Известно, что асфальтены являются самыми высокомолекулярными соединениями нефти. Они растворимы в ароматических углеводородах и нерастворимы в нормальных алканах. На этом основан процесс пропановой или бензиновой деасфальтизации гудрона. В парафинистой лиофобной дисперсионной среде асфальтеновые частицы дисперсной фазы коагулируют, образуют флокулы, которые выпадают в виде рыхлого осадка. Происходит фазовое расслоение системы, что