

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6₍₆₁₀₎'2018

Head Editor

A. I. Vladimirov – Cand. Eng. Sci., prof.

Associate Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

I. P. Karlin – Dr. Chem. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

V. A. Ryabov – Director General of the Oil Refiners and Petrochemists Association

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Publisher— ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

С. О. Бороздин,

А. Д. Остудин

Адрес редакции:

119991, ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65. РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина, редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 507-80-45
e-mail: htm@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в ООО ИПФ «СТРИНГ»
424006, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 95

Contents

TECHNOLOGIES

- L. A. Gulyaeva, V. A. Khavkin, O. I. Shmelkova, N. Ya. Vinogradova, G. V. Bitiev, L. A. Krasilnikova, A. V. Yusovskii, P. A. Nikulshin. Hydrogenation of Oil Residues to Produce Low-Sulfur Marine Fuel 3

KINETICS AND CATALYSIS

- R. A. Gazarov, S. V. Mesheryakov, K. R. Gazarov, V. R. Mkrtychan. Study of Acid Characteristics of Solid Oxocomplexes Catalysts for Isomerization of Pentane-Hexane Fraction 7

- A. N. Varakin, A. V. Fosler, S. P. Verevkin, A. A. Pimerzin, P. A. Nikulshin. Hydrodeoxygenation of Oleic Acid on Bulk and Supported (Ni)MoS₂ Catalysts to Produce Green Diesel 13

- V. A. Salnikov, P. P. Minaev, A. V. Mozhaev, P. A. Nikulshin. Influence of the Effect of the Coking of Carriers of CoMoS Catalysts on the Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Model Compound of Bio-Oil 20

RESEARCH

- D. M. Grigoryeva, F. G. Jagfarov, M. V. Kulikova, A. M. Gulmaliev. Thermodynamics of Hydrocarbon Synthesis Based on the Steam Conversion of Methane 28

- R. N. Magomedov, A. V. Pripahaylo, T. A. Maryutina. Effect of Solvent Phase State on Solvent Deasphalting of Vacuum Residue with *n*-Pentane 32

- E. Yu. Kozhevnikova, M. A. Bychenko, A. Yu. Trofimov, M. S. Kotelev, I. A. Tiunov, V. A. Vinokurov. Production of Cellulose-Based Radiation-Grafted Polymer Materials 40

- A. P. Semenov, R. I. Mendgaziev, A. S. Stoporev, Yu. F. Gushchina, B. M. Anikushin, P. A. Gushchin, V. N. Khlebnikov. Synergism of Methanol and Magnesium Chloride in Thermodynamic Inhibition of Methane Hydrate 43

ECOLOGY

- O. A. Kulikova, E. A. Mazlova, D. I. Bradiuk, E. P. Kudrova. Chemical Reagents Based on Surfactants for Oil-Contaminated Soils Treatment 47

REVIEWS

- M. H. Sosna, I. A. Golubeva, A. A. Kononenko, V. A. Zaichenko, I. N. Grishina, E. V. Korolev. Prospects for the Production of Base Oils Based on GTL Technologies in Russia 52

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF OIL AND GAS

- L. A. Gulyaeva, V. A. Khavkin, O. I. Shmelkova, T. N. Mitusova, M. A. Ershov, M. M. Lobashova, P. A. Nikulshin. The Technology of Producing Low-Sulfur High-Viscosity Marine Fuel 57

- A. F. Tumanyan, N. A. Shcherbakova, Felicia Toussaint, A. P. Seliverstova, N. V. Tyutyuma. The Content of Heavy Metals in Soils and Vegetables of Russia 62

- Qiannan Yu, Yikun Liu, Shuang Liang, Shuai Tan, Chenghan Chen. Seepage Flow Patterns of Fractured Thin and Poor Reservoir Based on Experiments on Artificial Core Plate Models 65

- Yan Zhou, Chunsheng Wang, Qiji Sun. A New Prediction Method for Heavy Oil Production Wells Flashing by Steam Flooding 71

- Fu Cheng, Zhu Tingting, Huang Bin, Zhang Wei, Wang Ying. Numerical Simulation of Air Injection Effect in Low Permeability Reservoir 75

- Dongyu Li, Zhengxi Yang, Kanghui Zhong, Xianxing Wu, Xiaodong Chen. Late Paleozoic Tectonic Analysis and Zircon SHRIMP U-Pb Geochronology Evidence 79

- Zhongxi Zhu, Yingjin Zhang, Wanneng Lei, Aiguo Dai. Study on Temperature Field and Borehole Wall Stress Field of Gas Drilling 86

- Dong Tang, Li yong Zhao. Effects of Electronic Waste Powder on the Properties of Asphalt Binder 91

- Jinlin Liu, Zhufu Shao, Xuebing Zhang. Development of High-Strength Soluble Aluminum Alloy and its Application in Oil Pressure Cracking 96

- Zhao Xiaojiao, Qu Zhan, Fan Heng, Xu Xiaofeng. New model of shale fracture pressure under multi field coupling 100

*Л. А. Гуляева¹, В. А. Хавкин¹, О. И. Шмелькова¹, Н. Я. Виноградова¹,
Г. В. Битиев¹, Л. А. Красильникова¹, А. В. Юсовский¹, П. А. Никульшин^{1,2}*

¹АО «ВНИИ НП»,

²Самарский государственный технический университет

GulyaevaLA@vniinp.ru

Получение низкосернистого высоковязкого судового топлива гидропереработкой нефтяных остатков

В статье представлены результаты испытаний разработанной системы катализаторов деме­таллизации и обес­серивания нефтяных остатков с получением малосернистого судового топлива. Применен стационарный слой катализаторов. Подобраны оптимальные условия процесса гидрогенизационной обработки сырья: давление 15 МПа, температура процесса 360–420°С, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹. Успешно проведены длительные испытания разработанной системы.

Ключевые слова: нефтяные остатки, низкосернистое высоковязкое судовое топливо, стационарный слой катализатора, деме­таллизация, гидрообес­серивание.

L. A. Gulyaeva¹, V. A. Khavkin¹, O. I. Shmelkova¹, N. Ya. Vinogradova¹, G. V. Bitiev¹,

L. A. Krasilnikova¹, A. V. Yusovskii¹, P. A. Nikulshin^{1,2}.

¹All-Russia Research Institute of Oil Refining, JSC,

²Samara State Technical University

Hydrogenation of Oil Residues to Produce Low-Sulfur Marine Fuel

The article presents the test results of the developed system of catalysts for demetallization and desulfurization of oil residues to produce low-sulfur marine fuel. A stationary catalyst bed was applied. The optimum process conditions for hydroprocessing of feedstock: 15 MPa pressure, process temperature 360-420°C, the space velocity 1 h⁻¹. Long-term tests of the developed system have been successfully carried out.

Key words: residues, atmospheric residue, low-sulfur high-viscosity marine fuel, catalyst, stationary bed, demetallization, hydrodesulfurization,.

Р. А. Газаров, С. В. Мещеряков, К. Р. Газаров, В. Р. Мкртычан

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

gazarov_ra@mail.ru

Исследование кислотных характеристик оксокомплексных катализаторов изомеризации пентан-гексановой фракции

Разработан новый тип катализаторов для изомеризации легких углеводородов на основе впервые синтезированных неорганических суперкислот оксокомплексного строения. С этой целью синтезирован ряд смешанных гетерополикомплексов с модифицированной структурой Кеггина, содержащей различные переходные металлы (в том числе и платиноиды). Разработана технология получения нанесенных суперкислотных катализаторов с покрытием из модифицированных гетерополикомплексов Кеггиновского ряда на различных типах носителей. Исследованы брэнстедовские и льюисовские кислотные центры разработанного суперкислотного оксокомплексного катализатора нанесенного типа на различных типах носителей.

Ключевые слова: изомеризация, углеводороды, катализатор, оксокомплексы, кислотность, центры Бронстеда, центры Льюиса.

R. A. Gazarov, S. V. Mesheryakov, K. R. Gazarov, V. R. Mkrtychan.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Study of Acid Characteristics of Solid Oxocomplexes Catalysts for Isomerization of Pentane-Hexane Fraction

The new catalyst for isomerization process of light hydrocarbons based on novel synthesized inorganic superacids has been developed. With this purpose synthesized a number of mixed heteropolyanions with a modified Keggin structure containing different transition metals (including platinum group metals). Developed the technology of preparation of superacid catalysts with a coating of modified heteropolycomplexes on different carriers. We investigate the Bronsted and Lewis acid characteristics of the developed superacid catalysts on different carriers.

Key words: isomerization, light hydrocarbons, catalyst, Bronsted acidity, Lewis acidity, oxocomplexes.

A. N. Varakin¹, A. V. Fosler¹, S. P. Verevkin¹, A. A. Pimerzin¹, P. A. Nikulshin^{1,2}

¹Самарский государственный технический университет,

²АО «ВНИИ НП»,

p.a.nikulshin@gmail.com

Гидродеоксигенация олеиновой кислоты на массивных и нанесенных катализаторах

(Ni)MoS₂ с целью получения грин-дизеля

Приготовлены нанесенные катализаторы MoS₂/Al₂O₃ и NiMoS₂/Al₂O₃ методом пропитки оксида алюминия по влагоемкости соответствующими водными растворами 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной и цитрата никеля. Массивные катализаторы получили путем вытравливания носителя из MoS₂/Al₂O₃ с помощью плавиковой кислоты (Et-MoS₂), а также путем термического разложения тетрамолибдата аммония (Ref-MoS₂). Активность катализаторов в процессе гидродеоксигенации уменьшается в ряду NiMoS₂/Al₂O₃ ≈ Et-MoS₂ > MoS₂/Al₂O₃ > Ref-MoS₂. В то же время селективность в отношении гидрирования олеиновой кислоты имела несхожий порядок: Et-MoS₂ > MoS₂/Al₂O₃ ≈ Ref-MoS₂ > NiMoS₂/Al₂O₃. Массивный катализатор Et-MoS₂ в процессе гидродеоксигенации проявил близкую к NiMoS₂/Al₂O₃ активность и самую высокую селективность, что указывает на практически полное протекание гидродеоксигенации по маршруту гидрирования без образования CO и CO₂, проявляющих сильные ингибирующие свойства и оказывающие отрицательное воздействие на окружающую среду.

Ключевые слова: гидродезоксигенирование, селективность, олеиновая кислота, массивные катализаторы, массивный MoS₂.

A. N. Varakin¹, A. V. Fosler¹, S. P. Verevkin¹, A. A. Pimerzin¹, P. A. Nikulshin^{1,2}.

¹All-Russia Research Institute of Oil Refining, JSC,

²Samara State Technical University

Hydrodeoxygenation of Oleic Acid on Bulk and Supported (Ni)MoS₂ Catalysts to Produce Green Diesel

Supported and unsupported catalysts were prepared by a conventional incipient wetness impregnation method with an appropriate aqueous solution of a 12-molybdophosphoric heteropolyacid and cobalt or nickel citrate. Unsupported molybdenum disulfide catalysts were synthesized by leaching of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, and also by thermal decomposition of ammonium tetrathiomolybdate. The catalytic properties were studied in hydrodeoxygenation (HDO) of oleic acid (OA) at hydrogen pressure in the autoclave. The activity of catalysts in the HDO decreases in the series:

$\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Et-MoS}_2 > \text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ref-MoS}_2$. At the same time, the selectivity of the hydrogenation of the route OA had dissimilar order: $\text{Et-MoS}_2 > \text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ref-MoS}_2 > \text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. The bulk Et-MoS₂ catalyst showed activity close to $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the highest selectivity (0.94), what indicate that HDO go through hydrodeoxygenation route without any formation of CO and CO₂ exhibiting strong inhibitory properties.

Key words: *hydrodeoxygenation, selectivity, oleic acid, unsupported catalysts, bulk MoS₂.*

В. А. Сальников¹, П. П. Минаев², А. В. Можжев¹, П. А. Никульшин^{1,2}

¹Самарский государственный технический университет,

²АО «ВНИИ НП»

Victor.salnikov89@gmail.com

Влияние эффекта зауглероживания носителей катализаторов CoMoS

в гидродеоксигенации гваякола как модельного соединения бионефти

Приготовлены катализаторы $\text{CoMoS}/\text{C}_x/\text{Sup}$ с использованием 12-молибдофосфорной гетерополикислоты и цитрата кобальта. В качестве носителя применяли Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и зауглероженные (2 и 6% мас. углерода) на их основе подложки C_x/Sup . Изучены каталитические свойства в процессе гидродеоксигенации гваякола в условиях микропроточной установки. Показано, что с возрастанием содержания углерода в носителях линейный размер и число слоев MoS_2 в упаковке возрастают во всех образцах, по-видимому, вследствие снижения силы взаимодействия частиц с более инертной зауглероженной поверхностью. Кроме того, заметно отличается дисперсность молибденовых частиц на поверхности катализаторов, содержание промотора в частицах активной фазы CoMoS и степень промотирования ребер кристаллитов. Рассмотрены причины наблюдаемых закономерностей и возможные взаимосвязи активности в процессе гидродеоксигенации гваякола с характеристиками катализаторов и наноразмерных частиц активной фазы.

Ключевые слова: гваякол, бионефть, катализаторы CoMoS, гидродеоксигенация.

V. A. Salnikov¹, P. P. Minaev², A. V. Mozhaev¹, P. A. Nikulshin^{1,2}.

¹All-Russia Research Institute of Oil Refining, JSC,

²Samara State Technical University

Influence of the Effect of the Coking of Carriers of CoMoS Catalysts on the Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Model Compound of Bio-Oil

CoMoS/C_x/Sup catalysts were prepared using 12-molybdophosphoric heteropolyacid and cobalt citrate, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 and carbonized (2 and 6% by weight of carbon) based on C_x/Sup were used as a support. The synthesized catalysts were investigated by the methods of low-temperature nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), NH_3 -TPD, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The catalytic properties were investigated using a bench-scale flow reactor in hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol at

temperatures of 260 and 300°C, hydrogen pressure 3 MPa, flow rate of feed 80 h⁻¹, and an H₂/feedstock ratio of 500 nL/L. It is shown that with an increase in carbon content in carriers, the linear size and the number of MoS₂ layers in the package increase in all samples, apparently due to a decrease in the force of interaction of particles with a more inert carbonized surface. In addition, the dispersion of molybdenum particles on the surface of the catalysts, the content of the promoter in the particles of the CoMoS active phase and the degree of promotion of the edges of the crystallites are noticeably different. The reasons for the observed patterns and possible relationships of activity in the hydrodeoxygenation of guaiacol with the characteristics of catalysts and nanoscale particles of the active phase are discussed.

Key words: guaiacol, bio-oil, CoMoS catalysts, hydrodeoxygenation.

Д. М. Григорьева¹, Ф. Г. Жагфаров¹, М. В. Куликова², А. М. Гюльмалиев²

¹РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

Gyulmaliev@ips.ac.ru

Термодинамика синтеза углеводородов на основе паровой конверсии метана

В работе проведен анализ термодинамических аспектов получения синтез-газа конверсией метана и синтеза углеводородов различных классов на его основе. Методами химической термодинамики был проведен анализ равновесного состава системы при заданных условиях. Проведенные термодинамические исследования показывают, что соотношения H₂/CO при конверсии метана существенно зависят как от температуры и давления реакции, так и от природы и количества окислителя. Рассчитана термодинамическая вероятность образования различных классов соединений в зависимости от состава синтез-газа.

Ключевые слова: синтез-газ, паровая конверсия метана, синтез Фишера — Тропша, химическая термодинамика.

D. M. Grigoryeva¹, F. G. Jagfarov¹, M. V. Kulikova², A. M. Gulmaliev².

¹Gubkin Russian state university of oil and gas,

²A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS

Thermodynamics of Hydrocarbon Synthesis Based on the Steam Conversion of Methane

In the work was analyzed the thermodynamic aspects of synthesis gas production by methane conversion and the synthesis of various hydrocarbon classes on its basis. The analyze of the equilibrium composition of the system under given conditions was carried out by methods of chemical thermodynamics. Conducted thermodynamic studies show that the ratio of H₂/CO by methane conversion significantly depends on both the temperature and pressure of the reaction, and on the nature and amount of oxidizer. The thermodynamic probability of formation of various classes of compounds was calculated depending on the synthesis gas composition.

Key words: synthesis gas production, steam methane conversion, Fisher – Tropsh synthesis, chemical thermodynamics.

Р. Н. Магомедов, А. В. Припахайло, Т. А. Марютина

Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный
pripakhaylo.av@cet-mipt.ru

Влияние фазового состояния растворителя на сольвентную деасфальтизацию гудрона *n*-пентаном

*Топливное направление реализации процесса сольвентной деасфальтизации (СДА), позволяющее получать высокие выходы деасфальтизата приемлемого качества для его последующей переработки в каталитических процессах крекинга, в частности, гидрокрекинга, становится все более актуальным в настоящее время. В работе проведено экспериментальное исследование процесса СДА гудрона *n*-пентаном при различных температуре и давлении экстракции, позволившее определить влияние фазового состояния растворителя на выход, состав и свойства образующихся продуктов разделения. Показано, что перевод пентана из жидкого фазового состояния в область суб- и сверхкритического флюида позволяет увеличить растворимость компонентов гудрона и выход деасфальтизата при фиксированных значениях плотности растворителя. Несмотря на некоторое ухудшение качества деасфальтизата в случае реализации сверхкритической экстракции при температуре близкой к критической температуре растворителя (220°C) фазовое состояние пентана незначительно влияет на содержание металлов в продуктах, коксуюемость деасфальтизата и температуру размягчения асфальта при заданных значениях выходов.*

Ключевые слова: сольвентная деасфальтизация, асфальтены, деасфальтизат, асфальт, гудрон, *n*-пентан, сверхкритические флюиды, сверхкритическая экстракция.

R. N. Magomedov, A. V. Pripakhaylo, T. A. Maryutina.

Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

Effect of Solvent Phase State on Solvent Deasphalting of Vacuum Residue with *n*-Pentane

*Fuel direction of the implementation of solvent deasphalting (SDA) process, which makes it possible to obtain high yields of acceptable quality deasphalted oil (DAO) for its subsequent refining in cracking processes, in particular, hydrocracking, is becoming increasingly important nowadays. In this paper, an experimental study of SDA of vacuum residue (VR) using *n*-pentane at different extraction temperatures and pressures, which allowed us to determine the influence of the phase state of the solvent on the yield, composition and properties of the separation products, was carried out. It was shown that the transfer of pentane from the liquid phase state to the region of the subcritical fluid and then supercritical fluid (SCF) increases the solubility of VR components and DAO yield at fixed values of the solvent density. Despite a slight decrease in the quality of DAO in the case of supercritical extraction at temperatures close to the critical temperature of the solvent (220°C), the phase state of pentane insignificantly effects on the metal content in the products, carbon residue content of DAO and the softening point of asphalt for given yield values.*

Key words: solvent deasphalting, asphaltenes, deasphalted oil, asphalt, vacuum residue, *n*-pentane, supercritical fluids, supercritical fluid extraction.

Е. Ю. Кожевникова, М. А. Быченко, А. Ю. Трофимов, М. С. Котелев, И. А. Тиунов, В. А. Винокуров

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

tiunov.i@gubkin.ru

Получение радиационно-сшитых полимерных материалов на основе целлюлозы

Изучен процесс радиационной прививки полимерных материалов к целлюлозе в присутствии красителей. Обнаружено, что из ряда испытанных красителей наилучшей стойкостью к γ -облучению обладает родамин 6Ж. Полученный с родамином 6Ж радиационно-сшитый сополимер характеризуется высокой стойкостью окраски, сохраняющейся даже при длительной экстракции водой и углеводородами на аппарате Сокслета. Испытанный способ получения радиационно-сшитых материалов может применяться для получения биоразлагаемых окрашенных упаковочных материалов.

Ключевые слова: пересаженная целлюлоза, радиационная прививка, радиационная стойкость.

E. Yu. Kozhevnikova, M. A. Bychenko, A. Yu. Trofimov, M. S. Kotelev, I. A. Tiunov, V. A. Vinokurov.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Production of Cellulose-Based Radiation-Grafted Polymer Materials

The process of radiation grafting of polymeric materials to cellulose in the presence of dyes was studied. We found that rhodamine 6G has the best resistance to γ -irradiation from a number of tested dyes. The radiation-grafted copolymer with rhodamine 6G is characterized by a high color stability, which persists even after prolonged Soxhlet extraction with water and hydrocarbons. The tested method of obtaining radiation-grafted materials can be used to obtain biodegradable colored packaging materials.

Key words: regenerated cellulose, radiation grafting, radiation resistance.

A. П. Семенов¹, Р. И. Мендгазиев¹, А. С. Стопорев^{1,2,3}, Ю. Ф. Гущина¹,

Б. М. Аникушин¹, П. А. Гущин¹, В. Н. Хлебников¹

¹РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск,

³Новосибирский государственный университет,

semenov.a@gubkin.ru

Синергизм метанола и хлорида магния при термодинамическом ингибировании гидрата метана

Изучены смеси хлорида магния и метанола в качестве смешанных термодинамических ингибиторов гидратообразования. С помощью изохорного метода определены равновесные P,T-условия разложения гидрата метана в присутствии бинарных растворов вода — метанол, вода — хлорид магния и тройных растворов вода — метанол — хлорид магния с использованием автоклава с перемешиванием. Измерения были проведены для диапазона давлений 3,5–9,5 МПа, концентрации метанола 0–25% мас. Содержание соли в водных растворах было постоянным (5% мас). Из полученных результатов следует, что смешанные образцы, содержащие одновременно метанол и хлорид магния, обеспечивают больший термодинамический сдвиг равновесных кривых гидратообразования по сравнению с образцами, содержащими метанол при одинаковой суммарной массовой доле ингибитора. Больший термодинамический сдвиг связан с синергетическим эффектом совместного действия хлорида магния и метанола в водном растворе.

Ключевые слова: газовые гидраты, ингибиторы гидратообразования, метанол, хлорид магния.

A. P. Semenov¹, R. I. Mendgaziev¹, A. S. Stoporev^{1,2,3}, Yu. F. Gushchina¹, B. M. Anikushin¹, P. A. Gushchin¹, V. N. Khlebnikov¹.

¹ Gubkin Russian State University of Oil and Gas,

² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,

³ Novosibirsk State University

Synergism of Methanol and Magnesium Chloride in Thermodynamic Inhibition of Methane Hydrate

In this work blends of magnesium chloride and methanol as mixed thermodynamic inhibitors of hydrate formation were studied. Equilibrium P,T-conditions of methane hydrate decomposition in the presence of binary solutions of water – methanol, water – magnesium chloride, and ternary solutions of water – methanol – magnesium chloride were determined by isochoric method using stirred autoclave. Measurements were carried out for a pressure range of 3.5–9.5 MPa, methanol concentration of 0–25 mass %. The salt content in aqueous solutions was constant (5 mass %). From the results obtained, it follows that mixed samples containing both methanol and magnesium chloride provide a greater thermodynamic shift of hydrate equilibrium curves in comparison with samples containing only methanol with the same total mass fraction of the inhibitor. A greater thermodynamic shift is associated with the synergistic effect of magnesium chloride and methanol in an aqueous solution.

Key words: gas hydrates, hydrate formation inhibitors, methanol, magnesium chloride.

О. А. Куликова, Е. А. Мазлова, Д. И. Брадик, Е. П. Кудрова

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

mazlovaea@gmail.com

Использование реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки почв от нефтяного загрязнения

Целью работы являлось определение эффективности различных реагентов на основе поверхностно-активных веществ и выявление зависимостей между эффективностью реагента и типом очищаемой почвы, концентрацией рабочего раствора реагента, его щелочностью. Установлено, что наиболее эффективными являются реагенты, в составе которых содержатся анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества, с высокими показателями pH рабочих растворов. Однако, данный параметр не является определяющим как в отношении нефтяных углеводородов, так и природных органических соединений. Изучено влияние сорбирующей способности почвенных матриц на эффективность реагентной очистки почв: сорбция молекул загрязняющих веществ и молекул поверхностно-активных веществ существенно снижает общую эффективность вымывания органического вещества из почв.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, гуминовые вещества, нефтяное загрязнение, нефтезагрязненные почвы, реагентная обработка почв.

О. А. Kulikova, E. A. Mazlova, D. I. Bradik, E. P. Kudrova.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Chemical Reagents Based on Surfactants for Oil-Contaminated Soils Treatment

The determination of the effectiveness of various chemical reagents based on surfactants is an aim of the study. The investigation also includes the identification of the correlation between the effectiveness of the chemical reagent and the washed soil type, the concentration the treatment solution, and its alkalinity. It is established that anionic and non-ionic surfactants with high pH values are the most effective. However, this parameter isn't decisive for both

petroleum hydrocarbons and natural organic compounds. The soil matrices sorption capacity and the efficiency of chemical reagent washing of the soils are interconnected so the sorption of molecules of pollutants and surfactants significantly reduces the overall efficiency of the soil treatment.

Key words: *surfactant, chemical reagent, surface-active substance, humic substances, oil contamination, oil-contaminated soil, soil treatment.*

М. Х. Сосна, И. А. Голубева, А. А. Кононенко, В. А. Зайченко, И. Н. Гришина, Е. В. Королев

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

dr.michael.sosna@gmail.com

Перспективы создания производства базовых масел на основе технологии GTL в России

В статье рассмотрены возможности создания производства базовых масел на основе технологии GTL в России. Проведен анализ качества базовых масел, производимых в настоящее время на российских предприятиях. Рассмотрена возможность получения базовых масел процессом GTL с учетом анализа данных по производству синтез-газа различными методами конверсии и опыта применения процесса GTL на зарубежных предприятиях. Проанализирован опыт применения различных типов реакторов синтеза Фишера — Тропша, на основе полученных данных даны рекомендации по их применению в России.

Ключевые слова: базовые масла, процесс GTL, синтез-газ, синтез Фишера — Тропша, синтетические масла.

M. H. Sosna, I. A. Golubeva, A. A. Kononenko, V. A. Zaichenko, I. N. Grishina, E. V. Korolev.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

Prospects for the Production of Base Oils Based on GTL Technologies in Russia

The article discusses the possibility of creating the production of base oils based on GTL technology in Russia. The analysis of the quality of base oils produced now in Russian enterprises. The possibility of producing base oils GTL process based on the analysis of data for the production of synthesis gas by various methods of conversion and experience in the application of GTL process for foreign enterprises. The experience of using different types of Fischer-Tropsch synthesis reactors is analyzed and recommendations on their application in Russia are given on the basis of the obtained data.

Key words: *basic oil, GTL process, synthesis gas, technology of Fischer – Tropsch, reactors, synthetic oil.*

Л. А. Гуляева¹, В. А. Хавкин¹, О. И. Шмелькова¹, Т. Н. Митусова¹,

М. А. Ершов¹, М. М. Лобашова¹, П. А. Никульшин^{1,2}

¹АО «ВНИИ НП»,

²Самарский государственный технический университет

GulyaevaLA@vniinp.ru

Технология получения низкосернистых высоковязких судовых топлив

В статье представлена новая технология получения малосернистого высоковязкого судового топлива путем косвенного гидрооблагораживания мазута, а именно гидроочистки смеси вакуумного газойля и тяжелого газойля коксования, полученных при переработке мазута, на NiW/Al₂O₃ катализаторе, синтезированном

с использованием гетерополикислоты структуры Кеггина в качестве прекурсора и лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента. Показано, что гидроочистка смешанного сырья с содержанием вторичного компонента 10–20% мас. при температуре 360°C, давлении 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ и соотношении водород/сырье 800 нм³/м³ обеспечивает получение компонента судового топлива марки RMB 30 с содержанием серы менее 0,1% мас.

Ключевые слова: низкосернистое высоковязкое судовое топливо, гидроочистка, катализатор, вакуумный газойль, тяжелый газойль коксования.

L. A. Gulyaeva¹, V. A. Khavkin¹, O. I. Shmelkova¹, T. N. Mitusova¹, M. A. Ershov¹, M. M. Lobashova¹, P. A. Nikulshin^{1,2}.

¹All-Russia Research Institute of Oil Refining, JSC,

²Samara State Technical University

The Technology of Producing Low-Sulfur High-Viscosity Marine Fuel

The paper presents the new technology for low-sulfur high-viscosity marine fuel production via indirect hydroprocessing of atmospheric residue as follows: hydrotreating of vacuum gasoil and heavy coking gasoil mixture, obtained from atmospheric residue processing, over NiW/Al₂O₃ catalyst synthesized with Keggin heteropolyacid as a precursor and citric acid as a chelating agent. Hydrotreating of mixed feed with 10–20 wt. % of secondary component at 360°C, 5 MPa hydrogen pressure, 1 h⁻¹ LHSV and 800 nm³/m³ H₂/feed ratio allowed to produce RMB 30 marine fuel component contained lower than 0.1 wt. % sulfur.

Key words: low-sulfur high-viscosity marine fuel, hydrotreating, catalyst; vacuum gasoil, heavy gasoil of coking.

A. Ф. Туманян¹, Н. А. Щербакова², Фелисия Тусаинт¹, А. П. Селиверстова², Н. В. Тютюма²

¹Российский университет дружбы народов,

²Прикаспийский научно-исследовательский институт аридного земледелия

aftum@mail.ru

Содержание тяжелых металлов в почвах и овощах юга России

В статье приведены результаты исследований по содержанию тяжелых металлов в светло-каштановых почвах юга Российской Федерации. Проанализированы данные по накоплению тяжелых металлов в биомассе овощных культур, в частности в луке репчатом, корнеплодах свеклы, моркови и клубнях картофеля выращенных в условиях капельного орошения на данном типе почвы.

Ключевые слова: светло-каштановая почва, тяжелые металлы, овощные культуры, свекла, столовая морковь, картофель, лук репчатый, фитомасса, аридная зона.

A. F. Tumanyan¹, N. A. Shcherbakova², Felicia Toussaint¹, A. P. Seliverstova², N. V. Tyutyuma².

¹Peoples' Friendship University of Russia

²Caspian Scientific Research Institute of Arid Agriculture

The Content of Heavy Metals in Soils and Vegetables of Russia

The article presents the results of research on the content of heavy metals in the light chestnut soils of the south of the Russian Federation and the data on the accumulation of heavy metals. In the biomass of vegetable crops, in particular, in onion bulb, beet roots, carrots and potato tubers grown in drip irrigation on this type of soil.

Key words: *light chestnut soil, heavy metals, vegetable crops, beets, carrots, potatoes, onions, phytomass arid zone.*

Qiannan Yu¹, Yikun Liu¹, Shuang Liang¹, Shuai Tan², Chenghan Chen³

¹School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China,

²School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, China,

³Biomass Energy Technology Research Center, Biogas Institute

of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu, China,

canaan184@163.com

Seepage Flow Patterns of Fractured Thin and Poor Reservoir Based on Experiments

on Artificial Core Plate Models

Artificial core plate models of fractured thin and poor reservoirs are designed and made, and then experiments for seepage flow patterns can be carried out. Pressure gradient distribution is revealed, and sketch maps of seepage flow sections are drawn to study on seepage flow patterns of fractured thin and poor reservoir qualitatively and quantitatively. Experiments show that seepage flow patterns in fractured thin and poor reservoir are influenced by permeability, heterogeneity and cracks, cracks have greater influence. Fracturing can reduce the negative influence of low permeability and strong heterogeneity. Thin and poor reservoirs can be divided into three seepage flow sections. The no flow section is reduced by at least 72% by fracturing, and the proportion of quasi linear flow section raise by over 86%.

Key words: *artificial core plate model, thin and poor reservoir, seepage flow pattern, pressure gradient, displacement experiments.*

Yan Zhou, Chunsheng Wang, Qiji Sun

School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China

sunqiji@nepu.edu.cn

A New Prediction Method for Heavy Oil Production Wells Flashing by Steam Flooding

Flashing is a new problem in the production process of heavy oil steam flooding production wells, and it may cause pump air lock, tubing and pump damage, the amount of fluid production drop and other problem. But the difficult point of the flashing prediction is the temperature and pressure calculation of the bottom accurate or not. Based on the heat transfer, fluid Mechanics Computation establish wellbore temperature distribution model, stress distribution model, partial loss of pressure drop calculation model when the liquid flows fixed valve pump, combining the oil-water mixture correction of saturated steam critical temperature – pressure curve, establishing a heavy steam flooding production Wells braising prediction model. According to the fluid, moisture content, temperature and other production and wellbore structure parameters on the bottom and flashing situation inside pump achieves real-time monitoring. Test was carried out by Jin 45-22 - K281 Wells, for example, through the comparative analysis of calculation results and the measured results, prove flashing prediction model can accurately forecast for bottom

fluid. At the same time, the influencing factors of flashing is analyzed, may provide theoretical basis for prevention of flashing.

Key words: *flash prediction, heavy oil, steam flooding, wellbore temperature, wellbore pressure.*

Fu Cheng^{1,2}, Zhu Tingting¹, Huang Bin¹, Zhang Wei¹, Wang Ying¹

¹College of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China,

²Post-doctoral Research Station of Daqing Oilfield, Daqing, China,

huangbin502a@163.com

Numerical Simulation of Air Injection Effect in Low Permeability Reservoir

The numerical simulation of air injection is carried out to further exploit the residual oil in low permeability reservoir. The software CMG-STARs is used to establish 3D reservoir numerical simulation model of air injection to compare with the development effect of waterflooding and air injection. The influence of different factors with well pattern, oil group and well spacing on the development effect of air injection is studied, and the mechanism of improving the recovery of air injection is analyzed. The results showed that the effect of air injection on oil recovery is more obvious than that of waterflooding. The best development effect of air injection is produced by 9-point well pattern, simultaneous injection of oil group S32II and S32IV and 250m well spacing, respectively. It is determined that air injection is an effective way to improve development effect and enhance oil recovery in low permeability reservoirs. It will have reference significance for the formulation and optimization of air injection and EOR development plan.

Key words: *numerical simulation, air injection, well pattern, oil group, well spacing.*

Dongyu Li¹, Zhengxi Yang¹, Kanghui Zhong¹, Xianxing Wu³, Xiaodong Chen²

¹Chengdu University of Technology School of Earth Science, China,

²Chengdu University of Technology School of Energy, China,

³Geological environment monitoring station, Loudi, China,

Late Paleozoic Tectonic Analysis and Zircon SHRIMP U-Pb Geochronology Evidence

Sinkiang Hami Redstone Copper is a superlarge volcanic hydrothermal deposit of low temperature, which experienced a multi-stage secondary tectonic activity along with regional Hercynian period tectonic movement. The paper conducts in-depth and elaborate research of geomechanics nature on fracture structure planes from different directions in the trenches, and obtains the age of Hercynian detrital zircon U-Pb in the trenches through the SHRIMP particle zircon dating technique, revealing strong tectonic events in Redstone mine lot 286 -218Ma and the main mineralization stage of 285-270Ma. The research results show four developmental fault zones with different properties in Redstone copper: the first stage is of nearly EW and NWW-directional extensional fault zones in the upper Carboniferous formation, meanwhile, they are simultaneous basement faults, which are the main ore-controlling structure in ore mines; the second is the nearly SN tensional faults formed between upper Carboniferous formation and low Permian formation, which inherit and develop mineralization effect; the third is the NE and NEE pressure shear fractures formed in upper Permian formation; and the fourth is NE pressure shear fractures in low Triassic formation which are mainly broken ore structure. The regional tectonic stress in mine lot

respectively are: NNE tension; EW tension; one pair of levorotary SN horizontal shears and a pair of NNE horizontal shears; one pair of dextral SN horizontal shear and tension in EW direction.

Key words: *hercynian tectonic movement, fracture structure plane, geomechanics, SHRIMP particle zircon dating, regional tectonic stress.*

Zhongxi Zhu¹, Yingjin Zhang¹, Wanneng Lei², Aiguo Dai³

¹National Engineering Laboratory of Petroleum Drilling Technology,
Leak Resistance & Sealing Technology Research Department, Yangtze University, China,

²Xinjiang Tazhong western oilfield co. LTD., Korla,

³China's oil and gas exploration and development company, Beijing, China,

zhuzhongxi@126.com

Study on Temperature Field and Borehole Wall Stress Field of Gas Drilling

Air drilling is a technology improving penetration and strengthen wellbore stability in some cases. Annulus gas temperature is usually regarded the same as the formation temperature during gas drilling. However, gas temperature is greatly influenced by pressure and in-situ velocity in fact because of the gas compressibility. Meanwhile, when gas go through the bit nozzles, Joule-Thomson expansion and cooling effect happens, which results in a large difference between the gas temperature and the formation temperature. Pressure-temperature coupling calculation method is applied to figure out the temperature and pressure distribution of the whole wellbore in this paper. Considering the heat exchange between the wellbore fluid and formation, the radial and tangential thermal stress are figured out. Then the wellbore collapse pressure under the co-influence of these above factors is worked out, and then an analysis of the stability of wellbore wall under thermal stress is conducted. Based on the calculation of crustal and thermal stress, the low temperature of the bottom results in a tensile stress around the wall, thus the shearing stress of rock, the effective stress of the wellbore wall and the collapse pressure is reduced, which is helpful for bottom hole to strengthen the stability of wellbore wall.

Key words: *gas drilling, pressure and temperature coupling calculated model, thermal stress, stability of borehole wall, collapse pressure.*

Dong Tang, Li yong Zhao

School of Transportation, Southeast University, Nanjing, China,

13951023995@139.com

Effects of Electronic Waste Powder on the Properties of Asphalt Binder

Modified asphalt binders were prepared by melt blending with different contents of electronic waste powder. The effects of electronic waste powder on the physical properties, the high temperatures storage stability, the dynamic rheological properties and the low temperature cracking resistance properties of asphalts were studied, respectively. In addition, fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy was used to test the effects of electronic waste powder on chemical properties of asphalt binder. Experimental results indicated that there is no chemical reaction occurred between asphalt and electronic waste powder. The physical properties test showed that electronic waste powder can improve the high-temperature performance of the original asphalt. The storage stability test indicated that the

electronic waste powder modified asphalt was very stable when the electronic waste powder content was less than 20%. With the increasing of electronic waste powder, the complex modulus of modified asphalt increased gradually and phase angle decreased significantly. However, the electronic waste powder cannot improve the low temperature performance of asphalt binder according to the BBR test result.

Key words: *electronic waste, modified asphalt, DSR, BBR, performance.*

Jinlin Liu^{1,2}, Zhufu Shao^{1,2}, Xuebing Zhang³

¹School of Earth Sciences, Northeast Petroleum University, Daqing, China,

²Key Laboratory of Mineral sedimentary mineralization in Shandong Province and Sedimentary, Qingdao, China,

³School of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Wulumuqi, China,

liuwade@126.com

Development of High-Strength Soluble Aluminum Alloy and its Application in Oil Pressure Cracking

Multi-layer multi-stage partial pressure combined mining technology is the most efficient technology for hydraulic fracturing and exploitation of tight oil and gas resources. The high-strength sealing ball is the key component to realize multi-layer multi-stage fracturing, but after the fracturing operation is completed, all the sealing balls need to be recycled or destroyed to ensure the smooth recovery of the oil and gas pipeline and improve the oil and gas production efficiency. At present, the commonly used sealing ball is a steel ball or a high-molecular lightweight ball. The density of the steel ball is difficult to return, and the polymer ball is easily deformed, and the ball is difficult to return, which seriously affects the oil and gas production efficiency. In response to this problem, this project combines the principle of aluminum alloy strengthening and electrochemical corrosion mechanism based on the design idea of in-situ dissolution and no backflow, and developed a new aluminum alloy material with excellent mechanical properties and solubility. The sealing ball for fracturing prepared by the material can effectively carry the working pressure in the fracturing process, and can be dissolved in situ after the completion of the fracturing, without returning the row, thereby significantly improving the completion efficiency and avoiding the risk of the ball. To improve oil and gas production. At the same time, making full use of this material has the characteristics of high mechanical properties and solubility properties, and can develop new tools for different fields, which has broad application prospects.

Key words: *soluble properties, aluminum alloy, fracturing; dissolution.*

Zhao Xiaojiao^{1,2,4}, Qu Zhan^{1,2,4}, Fan Heng², Xu Xiaofeng³

¹School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China,

²School of Electronic Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, China,

³Standardization and Information Center of CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an,

⁴The key laboratory of well stability and fluid and rock mechanics in Oil and gas reservoir of Shanxi province, Xi'an, China

New model of shale fracture pressure under multi field coupling

In this paper, we set up a model to calculate the shale fracture pressure on the basis of Huang's model by the theory of elastic-plastic mechanics, rock mechanics and the application of the maximum tensile stress criterion, which takes

into account such factors as the crustal stress field, chemical field, temperature field, the porosity of shale and seepage of drilling fluid. Combined with the experimental data of field fracturing and the experimental results of three axis compression of shale core with different water content, the results show that the error of the model in the present study is 3.85%, which is close to the measured fracture pressure and provides technical support for drilling engineering. We also obtain the relation curve between water contents and the tensile strength, the relation curve between water contents and the fracture pressure. Results show that both the fracture pressure and the tensile strength decrease with the increase of water contents, it is due to the reduction of the mechanical properties of rocks by hydration.

Key words: *fracture pressure, hydration stress, temperature variable stress, water content, seepage.*