

Химия и технология топлив и масел

1⁽⁵⁴⁵⁾'2008

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Учредители

Министерство
промышленности и энергетики
Российской Федерации

Российский государственный
университет нефти и газа
им. И. М. Губкина

Ассоциация
нефтепереработчиков
и нефтехимиков

Всероссийский
научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Главный редактор
А. И. Владимиров

Редакционная коллегия

И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
Г. И. Коледова
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин
Б. П. Туманян
(зам. главного редактора)
И. Г. Фукс

Издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- С. А. Карпов.* 3
Актуальные аспекты производства топливного этанола
в России и за рубежом

ТЕХНОЛОГИЯ

- С. П. Яковлев, В. А. Болдинов.* 6
Селективная очистка масляных дистиллятов
с использованием пульсационной аппаратуры
- В. Р. Нигматуллин, Р. Р. Мухаметова, И. Р. Нигматуллин.* 10
Окислительное обессеривание
масляных дистиллятов
- Г. Г. Гарифзянова.* 12
Синтез этилена и ацетилена из тяжелого остатка
высоковязкой высокосернистой нефти с использованием
низкотемпературной плазмы

АППАРАТУРА

- Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева, И. М. Либерзон,
Ч. А. Халилов, В. Г. Соловкин, В. П. Яскин, В. П. Ермаков.* 14
Модернизация оборудования реакторного блока
на установке каталитического крекинга
Рязанской нефтеперерабатывающей компании

ХИММОТОЛОГИЯ

- Ю. В. Политанский, С. Ю. Политанский.* 17
Антидетонационная присадка нового поколения
- Ю. Б. Заварухина, Л. А. Смирнова, С. Т. Башкатова.* 20
Влияние поверхностной активности присадок
на степень дисперсности и эксплуатационные свойства
топливной дисперсной системы
- Н. Н. Тупотилов, В. В. Остриков, А. Ю. Корнев.* 23
Мелкодисперсные минералы
как противозносные добавки к маслам
- В. Ф. Пичугин, Д. А. Соболев.* 26
Трение и изнашивание металлических пар
в среде синтетических смазочных материалов

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, Д. С. Сазонов, С. А. Самойленко.* 29
Влияние условий озонирования на превращение компонентов
легкого газойля каталитического крекинга
- В. А. Любименко, И. Н. Гришина,
Р. А. Гизатуллин, И. М. Колесников.* 34
Связь индукционного периода окисления бензиновой фракции
с концентрацией антиокислителя
- Г. Н. Гурбанов, Ф. А. Кули-заде, М. А. Мамедьяров.* 36
Термоокислительная стабильность
эфиров циклических многоатомных спиртов

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- Г. Н. Абаев, А. В. Дубровский, Р. Г. Абаев.* 40
Определение температур начала и конца кипения нефтепродуктов
в процессе минидистилляции
- О. В. Молчанов, С. В. Старый.* 44
Определение массовой концентрации паров автомобильных бензинов
- Ю. Л. Шишкин, И. В. Язынина, Е. В. Овчар.* 47
Исследование кристаллизации и плавления
твердых парафинов фотометрическим и термическим методами

ЭКОЛОГИЯ

- В. Л. Чечулин.* 51
К объяснению механизма электрохимической переработки
некоторых органических отходов

ОБЗОРЫ

- С. Л. Хилько, Е. В. Титов.* 52
Топливные угольные суспензии

ИНФОРМАЦИЯ

- Третья Всероссийская конференция по проблемам
производства и применения дорожных битумных материалов. 33

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

1 (545) '2008

Свидетельство о регистрации
№ 01441.

Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Редактор:

С. Е. Шанурина

Компьютерный набор,
графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

для визитов: Москва,
Ленинский просп., 65,
корп. 2, этаж 7.

Телефон/факс: (499) 135-8875
e-mail: htm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.
Бумага мелованная и офсетная.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7.
Заказ .
Тираж 1000 экз.

Contents

CURRENT PROBLEMS

- S. A. Carпов. 3
Current Aspects of Manufacturing Fuel Ethanol in Russia and Abroad

TECHNOLOGY

- S. P. Yakovlev and V. A. Boldinov. 6
Selective Treatment of Oil Distillates with Pulsating Equipment
- V. R. Nigmatullin, R. R. Mukhametova, and I. R. Nigmatullin. 10
Oxidative Desulfurization of Oil Distillates
- G. G. Garifzyanova. 12
Synthesis of ethylene and acetylene based on a heavy resid of high viscous and high sour crude oil with the low temperature plasma

EQUIPMENT

- B. Z. Solyar, L. S. Glazov, E. A. Klimtseva, I. M. Liberzon, 14
Ch. A. Khalilov, V. G. Solovkin, V. P. Yaskin, and V. P. Ermakov.
Revamping of the Reacting Block Equipment at the Catcracking Unit of the Ryazan Refinery Company

CHEMMOTOLOGY

- Yu. V. Politanskii and S. Yu. Politanskii. 17
Antiknock Additive of New Generation
- Yu. B. Zavaruhina, L. A. Smirnova, and S. T. Bashkatova. 20
Influence of Surface Activity of Additives on a Dispersion Degree and Running Ability of Fuel Disperse System
- N. N. Tupotilov, V. V. Ostrikov, and A. Yu. Kornev. 23
Fine Dispersated Minerals as Antiwear Additives to Oils
- V. F. Pichugin and D. A. Sobol'. 26
Friction and Wear of Metal Pairs in the Synthetic Lube Environment

RESEARCH

- N. M. Likhterova, V. V. Lunin, D. S. Sazonov, and S. A. Samoilenko. 29
Effect of the Ozonation Conditions on Component Transformation of Catcracking Light Solar Oil
- V. A. Lyubimenko, I. N. Grishina, R. A. Gizatullin, and I. M. Kolesnikov. 34
Relation of the Oxidation Induction Period of a Gasoline Cut and the Antioxidant Concentration
- G. N. Gurbanov, F. A. Kuli-zade, and M. A. Mamed'yarov. 36
The Thermal-Oxidative Stability of Ethers of Cyclic Polyatomic Alcohols

METHODS OF ANALYSIS

- G. N. Abaev, A. V. Dubrovskii, and R. G. Abaev. 40
Determination of the Initial Boiling Point and the End Point of Petroleum Products in the Minidistillation Process
- O. V. Molchanov and S. V. Staryi. 44
Determination of the Mass Concentration of the Motor Gasoline Vapour
- Yu. L. Shishkin, I. V. Yazynina, and E. V. Ovchar. 47
Research of crystallization and Melting of Solid Alkanes with the Photometric and Thermal Methods

ECOLOGY

- V. L. Chechulin. 51
Explanation of the Electrochemical Processing Mechanism of Some Organic Waste

REVIEWS

- S. L. Khil'ko and E. V. Titov. 52
The Fuel Coal Suspensions

INFORMATION

- The third All-Russia Conference on the Problems of Manufacture and Use of Road Pitch Materials. 33

Актуальные аспекты производства топливного этанола в России и за рубежом

Новый век преподносит много проблем. Важнейшими из них являются дефицит энергоресурсов и загрязнение окружающей среды. Решение второй в значительной степени определяется решением первой. Передовые технологии позволили разработать альтернативные возобновляемые экологически безопасные источники энергии. Один из таких источников — этанол.

Этанол получают брожением и перегонкой крахмалоносных культур, превращающихся в моносахариды. Сырьевым материалом для данного топлива являются зерновые культуры — рожь, ячмень, кукуруза, пшеница. Кроме того, могут быть использованы картофель, сахарный тростник, топинамбур и другие сельскохозяйственные культуры. Возможно также использование растительных отходов и отходов, образующихся при производстве пищевых продуктов и напитков.

Из целлюлозы, которая содержится как в древесине, так и в стеблях кукурузы, рисовой шелухе и просе, получают так называемый биоэтанол.

Процесс производства этанола является весьма энергосберегающим. Из этанола вырабатывается на 34% больше электроэнергии, чем затрачивается на его получение [1].

Производство этанола может в значительной степени способствовать подъему уровня сельского хозяйства и экономики в целом, улучшению состояния окружающей среды. Благоприятное влияние на развитие сельского хозяйства выражается в

увеличении объемов выработки продуктов, идущих на получение этанола. За рубежом многие фермеры инвестируют строительство предприятий по производству этилового спирта, устанавливая более высокие цены на зерновые культуры, принимают участие в распределении прибыли.

В большинстве случаев этанол применяют для повышения октанового числа бензина. При этом из состава бензина удаляются канцерогенные вещества, вызывающие раковые заболевания. Топливо с примесью этанола поглощает влагу и очищает систему его подачи в двигателе. При сжигании такого топлива значительно снижается выделение угарного газа, часто являющегося причиной образования смога и представляющего угрозу для людей с респираторными заболеваниями, например астмой.

В последние 20 лет уровень потребления и производства эта-

нола значительно вырос, что обусловлено следующими помимо уже названных факторами:

- высокими эксплуатационными характеристиками автомобильного топлива с этанолом и конкурентоспособностью его цен с ценой обычного бензина;
- ослаблением зависимости стран — потребителей нефти от ее импорта, сокращением дефицита топливного баланса, надежностью данного источника топливных ресурсов;
- возросшим спросом на зерновые культуры, что позволяет фермерам стабилизировать цены на них.

Во многих странах либо осуществляются крупномасштабные производство и потребление этанола, либо принимаются меры по стимулированию их расширения. В **таблице** приведены данные о годовом производстве этанола в ряде стран. Наибольшими объ-

Страна	Объем (млн л) производства этанола в год			
	2003	2004	2005	2006
США	10900	13950	16141	19975
Бразилия	14428	15338	16001	17002
Китай	3400	3650	3801	3851
Индия	190	2000	1700	1900
Франция	817	830	909	950
Германия	280	270	432	765
Россия	745	760	750	650
Канада	204	245	231	580
Испания	304	420	352	464
ЮАР	404	409	390	388
Таиланд	250	280	299	353
Великобритания	410	400	348	280
Украина	284	290	246	270
Саудовская Аравия	350	340	121	200
Италия	240	210	151	162

емами производства располагают США и Бразилия, на их долю приходится почти 75% мирового производства этанола [2, 3].

В 1930–1970 гг. в СССР была создана гидролизная промышленность (более 40 гидролизных и биохимических заводов), использующая в качестве сырья отходы деревоперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, сельскохозяйственные отходы, а также некоторые отходы пищевой продукции.

Сегодня Россия располагает всеми необходимыми мощностями для производства этанола [4]. Половина из них предназначена для использования сырья из возобновляемых источников. Наша страна — единственная в мире обладает многолетним промышленным опытом получения этанола по гидролизным технологиям [5]. Его выпуск осуществляется по ГОСТ 18300 и ТУ 242-117-00151727–98. Таким образом, для развития производства топливного этанола в России имеются необходимые научно-технологические и промышленные предпосылки [6].

На топливную добавку на основе этанола разработана и зарегистрирована в Минэкономразвития РФ нормативно-техническая документация. С 1 июля 2002 г. введен ГОСТ Р 51866–2002 (EN 228–99), предусматривающий выпуск автомобильных бензинов с содержанием спирта до 5%. Разработаны и утверждены ГОСТ Р 52201–2004 «Топливо моторное этанольное для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием» и ГОСТ Р 52501–2004 «Топливо моторное этанольное для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. Бензолы». Последний позволяет производить и использовать топливо, содержащее до 10% об. этанола, и устанавливает общие требования к такому топливу.

Суммарные производственные мощности по выпуску топливной добавки на основе этанола составляют 140 тыс. т/год, что соответствует 2800 тыс. т/год экологически «улучшенного» автомобильного бензина. Существующая технология производства на гидролизных заводах и наличие квалифицированных кадров обеспечивают ее выпуск без значительных дополнительных затрат.

Однако ужесточение режима потребления спирта для технических целей — квотирование, лицензирование, получение специальных разрешений на поставку и т.д. ведет к резкому снижению объемов его сбыта, а следовательно, к сворачиванию производства и неизбежному росту себестоимости. Буквально единицы предприятий в этих условиях сохраняют рентабельность производства.

Вступивший в силу в 2006 г. измененный Федеральный закон №102-ФЗ «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции» существенно ограничивает использование топливного этанола.

В стране сложилась ситуация, которая привела к появлению невостребованных (избыточных) мощностей производства технического спирта, включая гидролизный и синтетический, что, в свою очередь, может привести к негативным последствиям социального характера. Перевод большей части спиртовых производств на выпуск топливного этанола сможет обеспечить полную загрузку производственных мощностей. Это также решит социальную проблему в отрасли и на прилегающих территориях.

Одним из факторов, сдерживающих применение этанола в топливе, является его стоимость, которая достаточно высока по

сравнению со стоимостью традиционного топлива. Последние достижения в области биотехнологии позволяют выйти на качественно новый уровень экономики производства. При этом возможно использование в качестве сырья сельскохозяйственных отходов или древесины.

Основные потенциальные производители смесевых бензинов — нефтеперерабатывающие заводы не заинтересованы в их производстве при существующем соотношении цен на спирт и товарный бензин. Себестоимость этанолсодержащего топлива для обеспечения его конкурентоспособности должна быть не выше себестоимости товарных бензинов. Новый закон на продукцию, содержащую этанол, устанавливает акцизное обложение в размере 21,5 руб./л при его производстве и 159 руб./л спирта, содержащегося в добавке. При этом сам этанол без НДС стоит 17–19 руб./л.

Такое положение практически исключает рыночную востребованность этанола. Дело в том, что при отказе взимания акцизов на спирт и спиртосодержащую продукцию, используемые в качестве добавок в автомобильное топливо, цена 1 л бензина с добавкой (АИ-95Э) будет почти на 1 руб. меньше цены обычного бензина без добавок (АИ-95), а при взимании акцизов — почти в 2 раза больше.

С 1 июля 2006 г. в России запрещена розничная продажа алкогольной продукции индивидуальными предпринимателями. Впервые законом установлен жесткий перечень денатурирующих веществ (бензин, керосин, кротоновый альдегид, битрекс), который позволяет не допустить использование безакцизной спиртосодержащей продукции в пищевых целях.

Введено лицензирование оптового оборота спиртосодержащей непищевой продукции. Детализированы механизм и

процедура выдачи лицензий, установлен исчерпывающий перечень требований к соискателям лицензий. Запрещена сдача в аренду оборудования для производства не только этанола и алкогольной продукции, но и спиртосодержащей продукции.

С 1 января 2008 г. вводится требование к производителям,

запрещающее полную переработку или утилизацию барды — основного отхода производства этанола. Вступает в силу прямой запрет на продажу алкогольной продукции, изготовленной в домашних условиях. Вводится Единая государственная автоматизированная информационная система учета объемов произ-

водства и оборота этанола, алкогольной и спиртосодержащей продукции.

Таким образом, в России сложилась ситуация, когда законодательство стало препятствием для успешного использования этанола в качестве топлива. В 2006 г. не выпущено ни одной тонны бензина с этанолом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sedlacek D.* Ethanol, a Renewable Fuel. Renewable Fuels Association (RFA), 2002. — P. 26.
2. From Niche to Nation. Ethanol Industry Outlook 2006, RFA. — 24 p.
3. Building New Horizons. Ethanol Industry Outlook 2007, RFA. — 26 p.
4. *Рассказчикова Т. В., Капустин В. М., Карнов С. А.* — ХТТМ. — 2004. — №4. — С. 3–7.
5. *Дорфман Е. А.* Топливный этанол и гидролизные технологии. — СПб.: ОАО «ВНИИГидролиз», 2002. — С. 52
6. *Онойченко С. Н.* Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. — М.: Техника, 2003. — 64 с.

Защищены диссертации...

...Докторские

ТЫЩЕНКО В. А.

Научные основы создания маловязких и гидравлических масел для систем управления ракетно-космической техники

Выполнена в ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке».

*Защищена в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.
23.10.2007 г.*

Создана новая методология изучения основных процессов старения гидравлических масел типа РМ при хранении и эксплуатации в автономных гидроприводах систем управления ракетно-космической техники. На базе химмотологических исследований разработан новый подход к созданию маловязких гидравлических масел специального назначения.

Показано, что основными процессами старения, определяющими изменение качества масла РМ в условиях его эксплуатации, являются окисление, радиолиз и химическая трибодеструкция смазочной пленки в узлах трения.

Установлен ряд убывания противоизносной эффективности различных групп углеводородов в условиях граничного трения скольжения: полициклические арены > алкилбензолы > изоалканы > моноциклоалканы > *n*-алканы > бициклоалканы > полициклоалканы.

Впервые созданы математические модели окисления маловязких деароматизированных основ масел РМ и МГ-7-Б, положенные в основу прогнозирования гарантированных сроков эксплуатации указанных масел. Предложен методический подход к изучению окисляемости гидравлических масел типа РМ при высокой температуре (120–140°C), позволяющий значительно сократить объем экспериментальных исследований и снизить материальные затраты при разработке масел нового поколения.

Определен оптимальный групповой углеводородный состав гидравлических масел для автономных гидроприводов, обес-

печивающий высокий ресурс работы.

На базе гидрокаталитических процессов разработана технология получения маловязкого деароматизированного низкотемпературного гидравлического масла МГ-7-Б — аналога масла РМ из массовых нефтей России. Эффективность разработанного подхода к технологии подтверждена промышленным освоением производства масла МГ-7-Б в ЗАО «НПЦ Спецнефтьпродукт» (АООТ «Редкинский опытный завод») из основы, полученной в ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

По результатам стендовых, эксплуатационных и ускоренных климатических испытаний в серийных натуральных изделиях ракетно-космической техники масло МГ-7-Б, на которое выпущена соответствующая гарантийная документация, допущено к производству и применению с гарантированным сроком эксплуатации 15–20 лет.

В. А. Трофимов

С. П. Яковлев, В. А. Болдинов
ООО «ВОКСТЭК»

Селективная очистка масляных дистиллятов с использованием пульсационной аппаратуры

Исследована возможность применения пульсационной аппаратуры, показавшей высокую эффективность в различных областях химической технологии, в процессах экстракционной очистки селективными растворителями масляных дистиллятов — сырья для получения базовых масел.

Одним из наиболее перспективных направлений применения пульсационной аппаратуры является интенсификация процесса жидкостной экстракции*.

Результаты многочисленных исследований в лабораторных условиях и на пилотных установках, а также эксплуатации в различных процессах химической технологии

показали высокую эффективность этой аппаратуры.

Особый интерес представляет возможность ее применения для экстракционной очистки

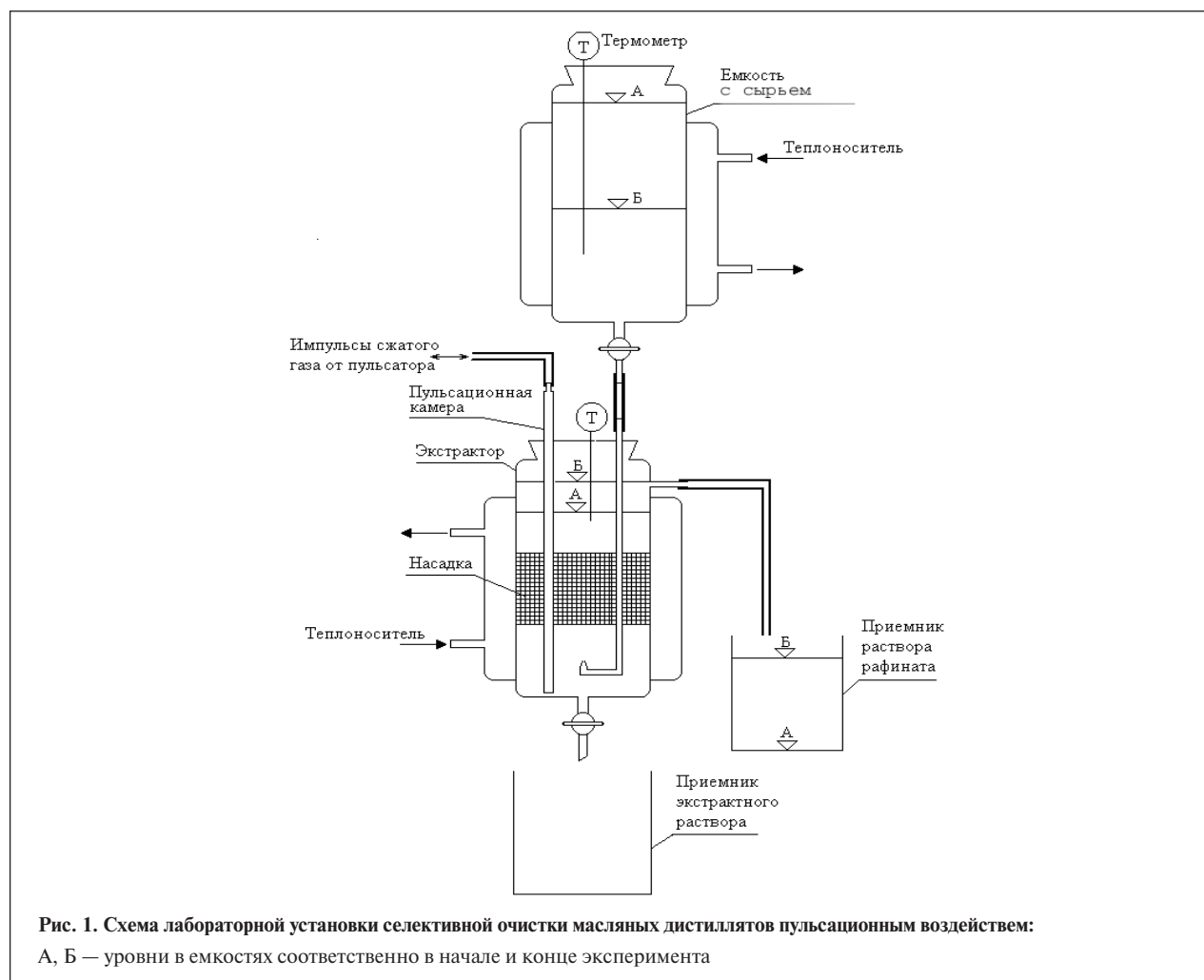


Рис. 1. Схема лабораторной установки селективной очистки масляных дистиллятов пульсационным воздействием:
А, Б — уровни в емкостях соответственно в начале и конце эксперимента

* Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. — М.: Химия, 1983. — 224 с.

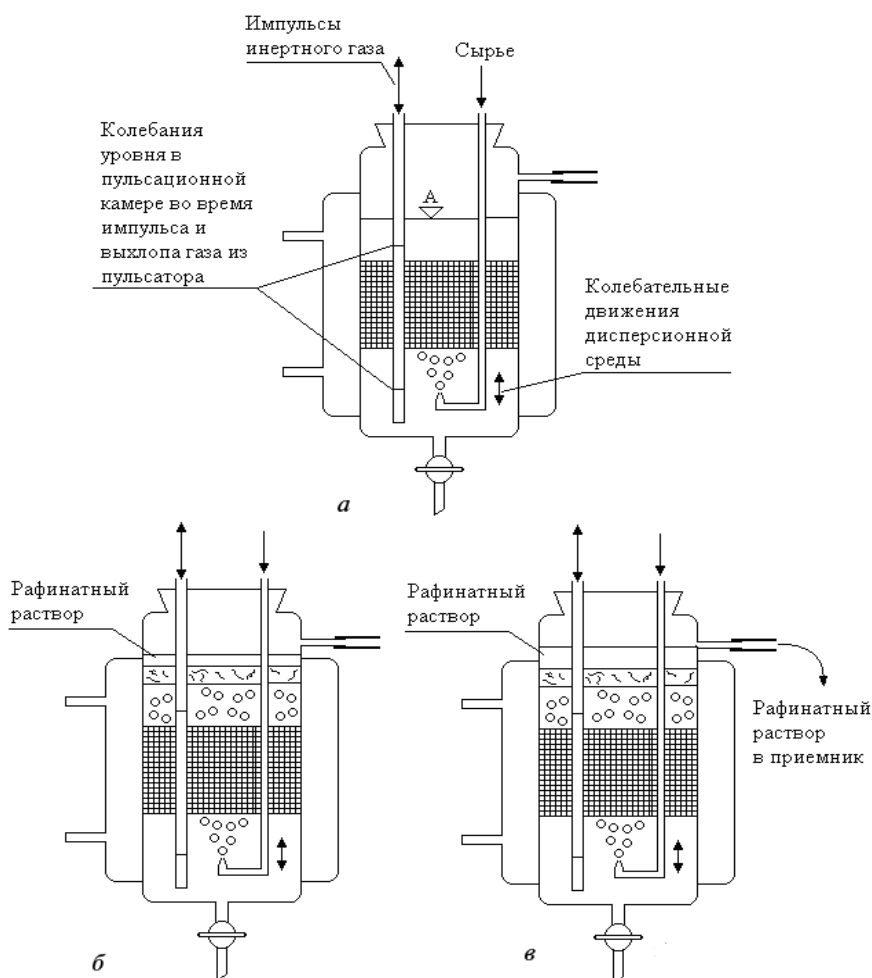


Рис. 2. Стадии работы экстрактора:

a — начало подачи сырья; *б* — коалесценция дисперсной фазы и образование слоя рафинатного раствора; *в* — непрерывный отбор рафинатного раствора в приемник

масляных дистиллятов — сырья для получения базовых масел с использованием современных селективных растворителей.

Для исследования такой возможности была создана специальная пилотная установка периодического действия (рис. 1) для однократной экстракции. Масляный дистиллят заливали в сырьевую емкость и разогревали до требуемой температуры циркулирующим по наружному кожуху горячим теплоносителем, температуру которого задавали в термостате.

В экстрактор с насадкой в виде колец Рашига заливали подогретый до температуры процесса экс-

тракции растворитель — N-метилпирролидон (N-МП). Температуру последнего также поддерживали циркулирующим через внешний кожух и термостат горячим теплоносителем. Начальный уровень А растворителя был на 5–6 см ниже уровня сливного патрубка.

После достижения в сырьевой емкости и экстракторе заданной температуры вниз экстрактора с определенным постоянным расходом подавали сырье, капли которого, поднимаясь, проходили через насадку. При контакте с сырьем растворитель обогащается би- и полициклическими ароматическими углеводородами и смолами. В сырьевой фазе при

этом повышается концентрация парафино-нафтяных и моноциклических ароматических углеводородов.

В верхней части экстрактора образуется граница раздела фаз — между растворителем и очищенным сырьем. Рафинатный раствор — раствор очищенного сырья по мере накопления в верхней части экстрактора перетекает по сливному патрубку в приемную емкость.

Описанные стадии работы экстрактора схематично показаны на рис. 2.

Подачу сырья после достижения определенного его количества, постоянного по отношению к

количеству залитого в экстрактор растворителя, прекращали. Растворитель, обогащенный би- и полициклическими ароматическими углеводородами и смолами, — экстрактивный раствор сливали через нижний кран в приемную емкость до момента исчезновения границы раздела фаз. Оставшуюся в экстракторе легкую фазу — раствор рафината сливали в его приемную емкость.

После взвешивания полученных растворов и отмывки растворителя горячей водой определяли материальный баланс процесса экстракции.

Для оценки влияния пульсации и оптимизации ее параметров на процесс массопередачи опыты проводили по схеме, аналогичной описанной, дополнительно создавая пульсационное воздействие на смесь в экстракторе. При изменении частоты пульсации и отношения продолжительности импульса к продолжительности выхлопа размах колебаний жидкости в пульсационной камере поддерживали постоянным путем изменения давления инертного газа, подаваемого в пульсатор.

При исследованиях использовали масляный дистиллят 330–420°С со следующими физико-химическими характеристиками:

Показатель	
преломления n_D^{50}	
при 50°С.....	1,4918
Вязкость при 100°С,	
мм ² /с.....	4,75
Плотность при 20°С,	
кг/м ³	880
Цвет, ед. ЦНТ.....	2,5
Содержание углеводородов,	
% мас.	
ароматических.....	44,54
моноциклических.....	21,6
бициклических.....	18,43
три- и поли-	
циклических.....	4,51
парафиновых.....	9,67
изостроения.....	2,44
нормального	
строения.....	7,23

Применяемый растворитель — N-метилпирролидон по физико-химическим характеристикам соответствовал ТУ 6-02-1049–76.

На первом этапе исследований была поставлена цель — определить степень влияния пульсационного воздействия на процесс экстракции при различных частотах пульсации и отношении продолжительностей импульса и выхлопа. Начальный объем растворителя в экстракторе — 1,5 л, объем сырья, подаваемого с постоянной скоростью из питательной емкости в течение 1 ч, — 1,5 л.

Таким образом, объемная кратность растворителя к сырью составляла 1:1, т. е. была характерной для селективной очистки средневязких дистиллятов N-метилпирролидоном. Экстракцию проводили при температуре 60°С.

Поскольку растворитель, а затем, по мере проведения процесса экстракции, и экстрактивный раствор являются условно неподвижными фазами (при наличии колебательного движения, обусловленного пульсационным воздействием), удельная нагрузка в экстракторе была рассчитана по движущейся фазе — сырью. Она составила 30 м³/(м²·ч), т. е. ее значение находилось в пределах загрузки, принятых для промышленных насадочных колонн селективной очистки масел.

На рис. 3, а–г приведены результаты обработки экспериментальных данных. При отношении продолжительностей импульса и выхлопа 30:70% увеличение частоты пульсации от 0,5 до 1,5 с⁻¹ сопровождается сначала спадом, а потом резким повышением выхода рафината (см. рис. 3, а). Таким же образом изменяется показатель преломления n_D^{50} рафината (см. рис. 3, б). Экстремумы на кривых зависимостей отбора би- и полициклических ароматических углеводородов в экстракт от потенциального содержания

в сырье (см. рис. 3, в) совпадают с экстремумами на кривых зависимостей отбора рафината и его показателя преломления. С повышением частоты пульсации растёт и отбор в рафинат парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов (см. рис. 3, г).

Из приведенных данных следует, что при отношении продолжительностей импульса и выхлопа 30:70% увеличение частоты пульсации до 1 с⁻¹ приводит к росту выхода рафината на 5% мас. по сравнению с его выходом при экстракции без пульсационного воздействия (см. рис. 3, а).

При этом наблюдаются максимальный отбор в экстракт би- и полициклических ароматических углеводородов (см. рис. 3, в) и незначительный отбор в рафинат парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов. В результате достигается максимальный отбор рафината с n_D^{50} , аналогичным показателю преломления рафината, получаемого при экстракции без пульсации (рис. 3, а и б).

Увеличение частоты пульсации до 1,5 с⁻¹ сопровождается снижением селективности процесса: повышается отбор в рафинат парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов при резком сокращении выхода би- и полициклических ароматических углеводородов в экстракт.

При отношении продолжительностей импульса и выхлопа 40:60% увеличение частоты пульсации приводит к росту выхода рафината при снижении его показателя преломления (см. рис. 3, а и б). Но максимальный отбор би- и полициклических ароматических углеводородов приходится на минимальные значения отбора парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов в рафинат (см. рис. 3, в и г).

При отношении продолжительностей импульса и выхлопа 50:50% характер зависимостей

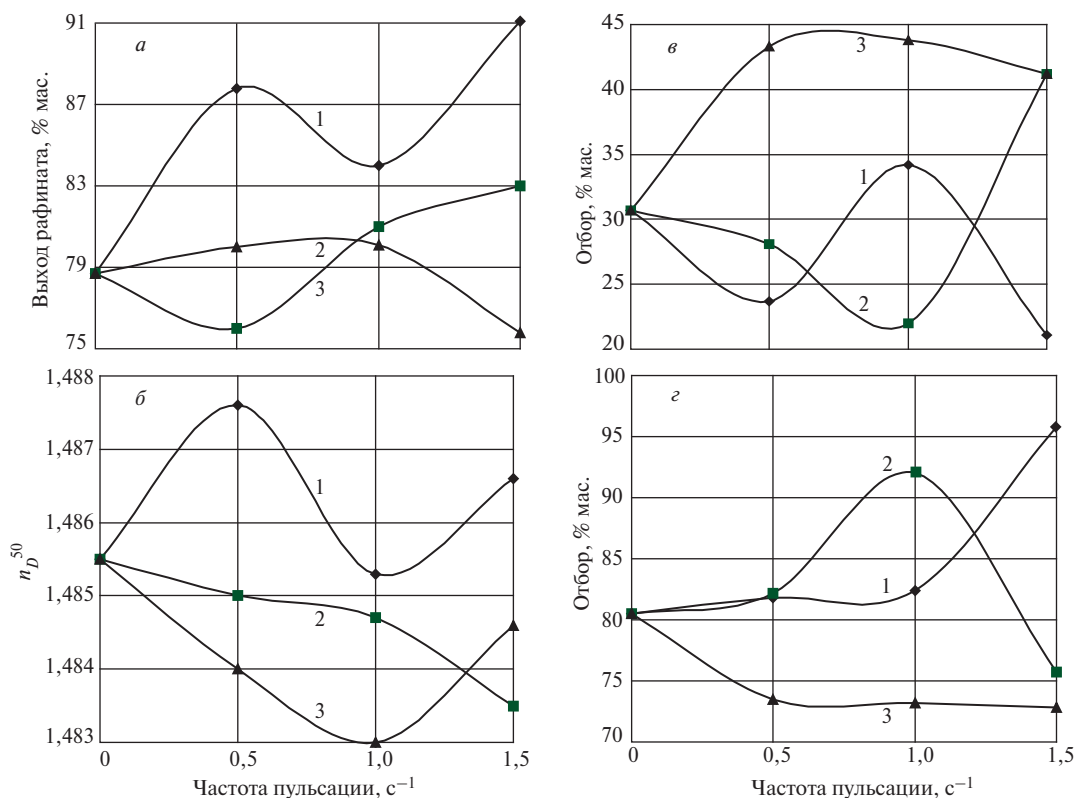


Рис. 3. Влияние частоты пульсации:

a, б — соответственно на выход и показатель преломления n_D^{50} при 50°C рафината; *в* — на отбор би- и полициклических ароматических углеводородов в экстракт; *з* — на отбор парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов в рафинат; 1, 2, 3 — при отношении продолжительностей импульса и выхлопа соответственно 30:70, 40:60 и 50:50%

становится более плавным. Выход рафината при увеличении частоты пульсации с 0,5 до 1 c⁻¹ изменяется незначительно с дальнейшим понижением (см. рис. 3, *a*). Наименьшие значения показателя преломления приходятся на частоту 1 c⁻¹ (см. рис. 3, *б*).

Динамика изменения отбора би- и полициклических ароматических углеводородов в экстракт и парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов в рафинат незначительна (см. рис. 3, *в* и *з*). Снижение выхода и повышение показателя преломления рафината при увеличении частоты пульсации до 1,5 c⁻¹ (см. рис. 3, *a* и *б*) можно объяснить уменьшением селективности процесса экстракции нежелательных компонентов, состав которых на приведенных графиках не отражен.

Таким образом, максимальный выход рафината, аналогичного по качеству рафинату, получаемому при экстракции без пульсации, достигается при частоте пульсации 1 c⁻¹ и отношении продолжительностей импульса и выхлопа 30:70% (см. рис. 3, *a* и *б*).

Наибольшая степень очистки рафината обеспечивается при частоте пульсации 1 c⁻¹ и отношении продолжительностей импульса и выхлопа 50:50% (см. рис. 3, *б*). Выход рафината при этом остается на уровне, соответствующем экстракции без пульсации (см. рис. 3, *a*), и находится в полном соответствии с максимальными отборами би- и полициклических ароматических углеводородов в экстракт и парафиновых и моноциклических ароматических углеводородов в рафинат (см. рис. 3, *в* и *з*).

Таким образом, увеличение продолжительности встречного движения экстракционного раствора к восходящему потоку сырья во время выхлопа (при низком отношении продолжительностей импульса и выхлопа — 30:70%) в случае средней частоты пульсации приводит к росту выхода рафината при его неизменном качестве. Сокращение же продолжительности этого периода (при повышении отношения продолжительностей импульса и выхлопа до 50:50%) приводит к значительному росту селективности процесса экстракции без снижения выхода рафината.

Приведенные результаты применения пульсационной аппаратуры в процессе селективной очистки масел показывают перспективность этого направления.

В. Р. Нигматуллин, Р. Р. Мухаметова, И. Р. Нигматуллин
 ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

Окислительное обессеривание масляных дистиллятов

Проблема производства малосернистых масел заметно обострилась с увеличением доли переработки сернистых нефтей. Трудности получения масел с низким содержанием серы по традиционным технологиям возникают из-за ограниченности выбора сырья, изменения его состава и особенно в отсутствие на заводе процесса гидроочистки.

Способ селективной очистки масляных дистиллятов избирательными растворителями позволяет удалять из них нежелательные ароматические, смолистые и сероорганические соединения и получать рафинат желаемого качества [1]. Однако данный способ эффективен только при очистке масляных дистиллятов из малосернистых нефтей.

В рафинате в основном остаются сульфиды и тиофены. По литературным данным, их содержание в значительной степени влияет на эксплуатационные свойства масел. Сульфиды в минимальных (0,01—0,03% мас.) количествах играют роль антиокислителей, однако их эффект снижается в присутствии в маслах одновременно полициклических и серосодержащих ароматических соединений.

Объясняется это образованием ассоциатов, не обладающих ингибирующей способностью. В больших количествах сульфиды способствуют снижению термохимической стабильности (образованию твердой фазы при повышенной температуре) и усилению коррозионной агрессивности [2].

Малая эффективность процесса селективной очистки обус-

ловлена близкой полярностью соединений серы и находящихся в смеси с ними углеводов [3].

Решение проблемы производства малосернистых масел из сернистых и высокосернистых нефтей заключается, как показывают исследования последних лет, в разработке принципиально новых технологических процессов, базирующихся на окислительных реакциях.

Предлагаемый способ очистки масляных дистиллятов, полученных из сернистых и высокосернистых нефтей, основан на окислении сероорганических соединений в сульфоксиды и сульфоны и отделении последних вместе с нежелательными компонентами (ароматическими и смолистыми соединениями) от углеводов экстракцией избирательным растворителем.

На первой стадии сульфиды, содержащиеся в масляных фракциях, окисляются водным раствором пероксида водорода до сульфоксидов, которые, в свою очередь, окисляются с образованием небольшого количества (0,1—0,3% мас.) сульфонов. На второй стадии образовавшиеся

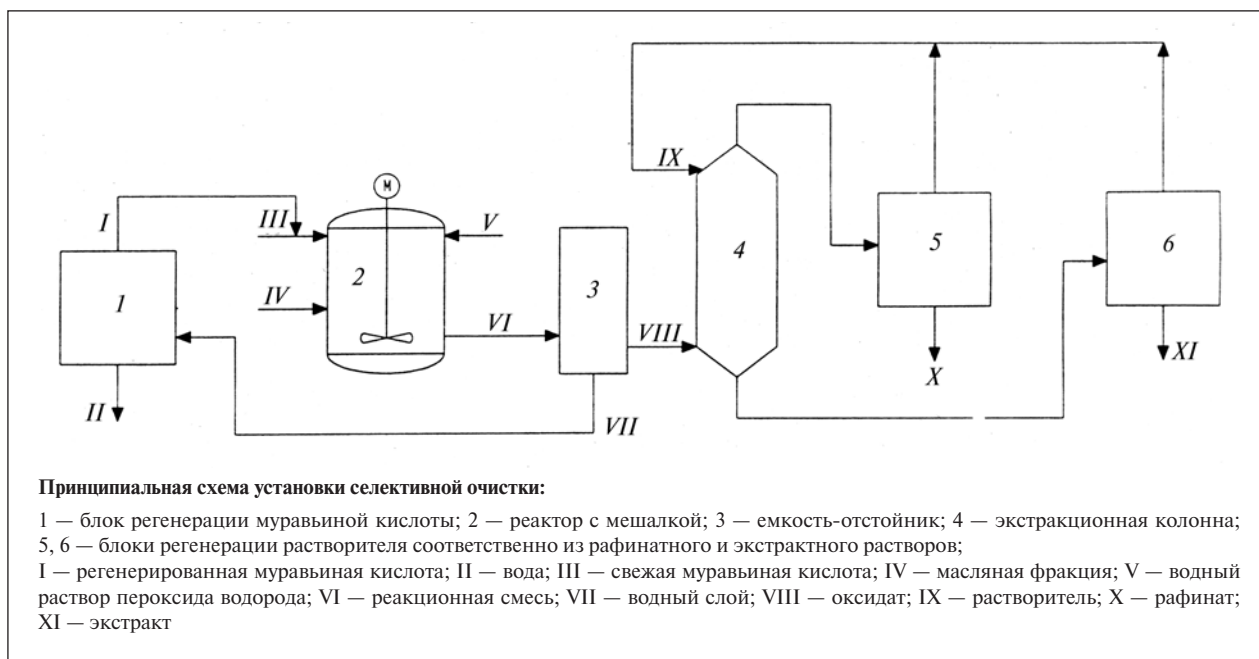
сульфоксиды и сульфоны извлекаются из оксидата экстракцией избирательным растворителем.

В результате окисления резко изменяется полярность серо-содержащих соединений, что позволяет отделить сульфиды и тиофены в виде сульфоксидов и сульфонов совместно с другими нежелательными компонентами от углеводородной части сырья. Полученный оксидат содержит более полярные сероорганические соединения, преимущественно переходящие в экстракционную фазу при селективной очистке. При этом содержание общей серы в рафинате существенно снижается.

Для повышения степени окисления сульфидов процесс (по методике [4]) проводили в присутствии катализатора — муравьиной кислоты.

Рассмотрим в качестве примера результаты очистки предлагаемым способом III масляной фракции N-метилпирролидоном (см. таблицу). Окисление проводили водным раствором пероксида водорода в присутствии 0,03% мас. муравьиной кислоты на сырье. Образовавшиеся органическую

Показатели	III масляная фракция	Рафинат		
		III масляной фракции		оксидата обр. 2 III масляной фракции
		обр. 1	обр. 2	
Кратность сырья к растворителю	—	1:6	1:4	1:4
Выход рафината, % мас.	—	15,5	36,8	31,5
Показатель преломления при 50°C	1,4841	—	1,4495	1,4480
Вязкость при 50°C, мм ² /с	6,85	—	6,11	6,01
Плотность при 20°C, кг/м ³	888	—	830,7	831
Содержание общей серы, % мас.	1,38	0,24	0,4	0,12



(оксидат) и водную фазы разделяли отстаиванием в течение 30 мин при температуре 60°C.

Экстракцию N-метилпирролидоном сырья — III масляной фракции и ее оксидата проводили по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера в трех экстракторах. В первом случае — при температурах 52, 57 и 62°C, во втором — при 54, 59 и 64°C.

Как видно из таблицы, содержание общей серы в рафинате, полученном экстракцией предварительно окисленного сырья, в 2–3 раза ниже, чем в рафинате, полученном из исходного сырья, при такой же кратности сырья к растворителю.

Приведенные результаты свидетельствуют об эффективности предварительного окисления при очистке масляного дистиллята от сероорганических соединений.

Предложенная технология может служить альтернативой процессу гидроочистки. Однако в

отличие от гидроочистки она проводится без использования водорода, при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 70°C. Для ее реализации необходимо установить селективную очистку N-метилпирролидоном дополнить блоком окисления-отстаивания и блоком регенерации катализатора из водного раствора. На рисунке приведена принципиальная схема такой установки.

Процесс окисления сульфидов масляной фракции представляет собой гетерогенную реакцию между двумя несмешивающимися жидкостями. Поэтому на скорость окисления помимо температуры и природы катализатора большое влияние оказывает поверхность соприкосновения фаз.

В качестве основного аппарата блока окисления предложено использовать реактор с перемешивающим устройством, для отделения органического слоя от

водного — емкость-отстойник. Водный слой, состоящий из 70% воды и 30% муравьиной кислоты, направляется в блок регенерации катализатора, который представляет собой колонну азеотропной ректификации. Регенерированная кислота повторно вовлекается в процесс.

С включением этого процесса в технологические схемы действующих НПЗ значительно повысится избирательность процесса, смягчатся условия переработки сырья. При этом отбор масла требуемого качества сохранится на уровне, соответствующем переработке малосернистых фракций.

Предлагаемый процесс характеризуется высокой эффективностью и низкими эксплуатационными затратами. Капитальные затраты на внедрение блока окисления несоизмеримо малы по сравнению с затратами на строительство установки гидроочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
2. Чертков Я. Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. — М.: Химия, 1964. — 177 с.
3. Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р. — ХТТМ. — 2006. — № 1. — С. 38–40.
4. Шарипов А. Х., Масагутов Р. М., Сулейманов З. А. и др. — Нефтехимия. — 1989. — Т. 29. — № 4. — С. 551.

Г. Г. Гарифзянова

Центр новых информационных технологий Казанского государственного технологического университета

Синтез этилена и ацетилена из тяжелого остатка высоковязкой высокосернистой нефти с использованием низкотемпературной плазмы

Нефтехимической переработке подвергают около 7% мас. легкой фракции нефти. Ресурсы этого сырья постепенно сокращаются. В связи с этим исследована возможность синтеза этилена и ацетилена из тяжелого остатка высоковязкой высокосернистой нефти (ВВН) — дополнительного источника сырья для нефтехимической промышленности. Тяжелый остаток был получен при легком каталитическом гидропирилизе ВВН*. Его выход составил ~30% мас. на нефть.

Цель данной работы — исследование синтеза этилена и ацетилена в процессе плазмохимического пирилиза тяжелого остатка с использованием различных катализаторов: технического углерода (ТУ), К-24И и глинозема Al_2O_3 .

Пирилиз проводили в плазмаагрегате (см. рисунок), состоящем из плазмотрона, плазмохимического реактора и закалочного устройства. В электродуговом плазмотроне, состоящем из катода, анода и разрядной камеры, происходит нагревание плазмообразующего газа до 3000–4000 К. Реактор не охлаждается, внутри футерован графитом.

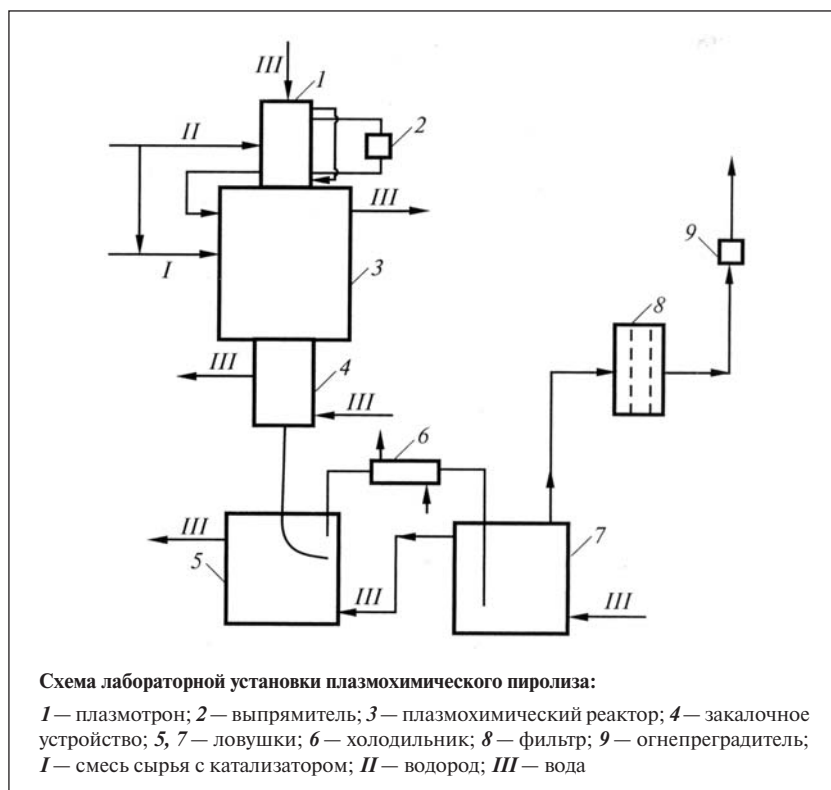
Сырье вводится в реакционную зону перпендикулярно направлению плазменной струи через форсунку, в которую пода-

ется распыливающий газ — водород. Закаливание газообразных продуктов пирилиза происходит в теплообменнике.

Пиригаз после выхода из закалочного устройства проходит через систему водоохлаждаемых ловушек для улавливания жидких смол пирилиза и сбрасывается через фильтр и огнепреградитель в атмосферу. После фильтра осуществляется отбор пробы для анализа.

Катализаторы К-24И и глинозем перед добавлением в сырье измельчали в шаровой мельнице до частиц размером 0,14 мм. Сырье с катализатором перемешивали мешалкой непосредственно перед проведением эксперимента.

Пирилиз проводили на стендовой установке при следующих режимных параметрах: полезная мощность плазмотрона — 9,8–12,4 кВт; подача водорода в плазмотрон — 3–4 м³/ч;



*Гарифзянова Г. Г., Гарифзянов Г. Г. — ХТТМ. — 2006. — № 1. — С. 10–12.

Таблица 1

Показатели	Пиролиз сырья с катализатором				
	2% ТУ	К-24И			5% Al ₂ O ₃
		1%	2%	5%	
Расход сырья, кг/ч	23,1	23,1	19,7	23,1	23,1
Температура на входе в реактор, °С	95	100	110	110	110
Полезная мощность плазмотрона, кВт	9,8–10,3	10,7	11,7	10,4	10,4
Состав* пирогаза, % об.					
СН ₄	21,6–23,4	21	22,8	20,1–21	21,8–21,9
С ₂ Н ₆	1,4–1,5	1,2	1,7	1,5	1,4
С ₂ Н ₄	17,5–17,8	17,6	22,4	18,4–19,7	18,9–19,6
С ₂ Н ₂	48,6–52,6	52,4	45,5	50,1–51	50,3–52,6
С ₃ Н ₆	3,3–4,5	3,9	3,1	3–4,7	1,1–3,9
С ₃ Н ₈	0,1–0,14	0,12	0,13	0,14–0,15	0,14–0,15
С ₄ Н ₆	1,8	1,9	1,9	1,9–2	1,9–2
С ₄ Н ₈	0,5–0,6	0,5	0,5	0,7	0,5
С ₅ Н ₁₀	0,06	0,08	0,07	0,08–0,09	0,05–0,06
С ₆ Н ₆	0,74–0,75	0,7	1,02	0,67–0,76	0,64–0,66
толуол	Отсутствует		0,02	0,01	0–0,02
жидкие продукты	0,41–0,45	0,51	0,98	0,44–0,46	0,16–0,17

*Без водорода

Таблица 2

Сырье с катализатором	Расход сырья, кг/ч	Удельные затраты энергии, кВт·ч/кг		Степень превращения сырья, % мас.	Выход* ацетилена и этилена, % мас.
		на расщепление сырья	на получение ацетилена и этилена		
2% ТУ	23,1	0,43–0,44	0,63–0,65	70–70,2	68,6–72,1
К-24И					
1%	23,1	0,46	0,64	78	71,71
2%	19,7	0,56	0,8	83,4	70,2
5%	23,1	0,45	0,62–0,65	81,3–81,4	69,5–72,9
5% Al ₂ O ₃	23,1	0,45	0,60–0,64	80,3–80,7	70,9–75,2

* На органическую массу за вычетом жидких продуктов пиролиза, катализатора и серы.

расход водорода на распыливание сырья — 2,7–3,25 м³/ч; подача сырья в реактор — 19,7–23,1 кг/ч. Удельные энергозатраты на разложение сырья составляли 0,44–0,56 кВт·ч/кг в зависимости от расхода сырья и полезной мощности плазмотрона.

Результаты пиролиза приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 2, выход этилена и ацетилена составляет до 75% мас. При расщеплении сырья сажа не образуется. С увеличением энергозатрат на разложение 1 кг сырья до 0,56 кВт·ч степень

разложения сырья и удельные затраты энергии на получение этилена и ацетилена незначительно повышаются.

Степень превращения сырья при добавлении в него от 1 до 5% мас. катализатора повышается до 83,4%. Основными компонентами пирогаза являются ацетилен, этилен, метан, пропилен, пропан и др.

Коэффициент полезного действия плазмотрона составил 0,7–0,8%.

Таким образом, подтверждена возможность синтеза олефинов из

тяжелого остатка гидропиролиза ВВН с использованием катализаторов совместно с низкотемпературной плазмой.

При добавлении в сырье до 5% мас. катализаторов степень газификации увеличивается до 81% и более, а удельные энергозатраты на получение непредельных углеводородов сохраняются на том же уровне (0,62–0,8 кВт·ч/кг).

При незначительном снижении (до 19,7 кг/ч) расхода сырья в реактор степень превращения сырья повышается до 83,4% мас.

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева, И. М. Либерзон,
Ч. А. Халилов, В. Г. Соловкин, В. П. Яскин, В. П. Ермаков

ООО «Автотехпроект», ЗАО «РНПК»,
ОАО «ТНК-ВР», ОАО «ВНИИНП»

Модернизация оборудования реакторного блока на установке каталитического крекинга Рязанской нефтеперерабатывающей компании

Описана модернизация реакторного блока установки каталитического крекинга с внедрением комплекса передовых разработок, позволившая существенно повысить эффективность и надежность работы установки, создать необходимые условия для ее перевода на трех- и четырехлетние межремонтные пробеги.

Реакторный блок установки каталитического крекинга (КК) ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания» был сооружен в 2002 г. по лицензии одной из зарубежных компаний при реконструкции действующей установки 1А/1М. Его характерной особенностью является равновысотное расположение реактора и регенератора.

Схема реакторного блока в соответствии с исходным проектом включала следующие основные узлы:

- наружный прямоточный реактор, оборудованный радиальными сырьевыми и шламовыми форсунками;
- спаренные циклоны грубого разделения на конце прямоточного реактора с отрицательным давлением (давление внутри циклонов ниже, чем в сепарационной камере реактора), оборудованные пылевозвратным стояком с затворным клапаном;
- одноступенчатые высокоэффективные циклоны, непосредственно соединенные с выводными патрубками циклонов грубого разделения и образующие с последними замкнутую систему циклонов;

- отпарную секцию реактора, оборудованную каскадными коническими тарелками и кольцевыми парораспределителями;

- напорный стояк отработавшего катализатора, оборудованный системой аэрации и шибберной задвижкой;

- транспортную линию отработавшего катализатора, состоящую из горизонтального и вертикального участков, оборудованную на конце (внутри регенератора) распределительным устройством;

- воздучораспределительное устройство регенератора, состоящее из трехсекционного трубчатого воздучораспределителя и двух кольцевых воздучораспределителей;

- двухступенчатые циклоны регенератора;

- напорную камеру, соединенную с регенератором наклонным перетоком, и напорный стояк регенерированного катализатора, оборудованный системой аэрации и шибберной задвижкой.

При эксплуатации установки и ревизии оборудования реакторного блока в период капитального ремонта были выявлены следующие недостатки:

- низкий и нестабильный перепад давления на шибберной задвижке отработавшего катализатора, что ограничивало скорость циркуляции катализатора и дестабилизировало технологический режим установки;

- неоднократное «зависание» катализатора в пылевозвратном стояке циклонов грубого разделения на стадии наладки циркуляции катализатора при пуске установки с последующим его уносом в основную ректификационную колонну;

- неоднородная регенерация катализатора;

- эрозионный износ накопника сырьевых и шламовых форсунок;

- эрозионный износ нефутерованной коллекторной трубы и ниппелей основного кольцевого парораспределителя отпарной секции реактора;

- эрозионный износ тройника в месте сочленения напорного стояка и транспортной линии отработавшего катализатора с образованием обширных отверстий в его корпусе;

- эрозионный износ ниппелей трубчатого воздучораспределителя.

Для устранения отмеченных недостатков был разработан проект модернизации оборудования реакторного блока, предусматривающий выполнение следующих технических мероприятий:

- установку новых высокоэффективных сырьевых форсунок и эрозионно стойких наконечников шламовых форсунок;
- переоборудование циклонов грубого разделения;
- установку кольцевых парораспределителей отпарной секции реактора и трубчатого воздухораспределителя регенератора усовершенствованной конструкции;
- замену тройника транспортной линии отработавшего катализатора.

Вышеперечисленный комплекс работ был реализован во время капитального ремонта установки в 2007 г.

В новых сырьевых форсунках осуществляется трехстадийное диспергирование сырья последовательно в паровом дробителе (диспергаторе), модифицированном сопле Вентури и щелевом наконечнике*.

В паровом дробителе проводится предварительное диспергирование сырья под воздействием высокоскоростных струй водяного пара, направляемых на твердую поверхность перпендикулярно потоку сырья. Модифицированное сопло Вентури предупреждает коалесценцию капель сырья, образовавшихся в паровом дробителе. Окончательное распыление сырья в поток катализатора осуществляется через щелевой наконечник форсунки, который формирует плоскую веерообразную струю, способствующую более равномерному распределению сырья по поперечному сечению прямооточного реактора.

Форсунки обеспечивают тонкое и однородное распыление сырья с образованием капель

*Пат. 2078115 (РФ).

размером менее 100 мкм, причем их эффективная работа сохраняется в широком диапазоне варьирования производительности установки (60–120% от номинальной).

При разработке нового наконечника шламовых форсунок акцент сделан на предупреждение его эрозионного изнашивания. Эта проблема решается путем правильного выбора конфигурации отверстия наконечника и скорости истечения парожидкостной струи из него. В то же время в конструкции шламовых форсунок учитывается необходимость мелкодисперсного распыления шлама для исключения коксовых отложений на корпусе и внутреннем оборудовании реактора.

Наблюдаемое до модернизации реакторного блока «зависание» катализатора в пылевозвратном стояке циклонов грубого разделения при пуске установки было обусловлено конструктивными особенностями этих циклонов, отличающихся более низким внутренним давлением, чем давление в сепарационной зоне реактора. В связи с этим цель переоборудования циклонов заключалась в создании в них более высокого давления, чем в сепарационной камере реактора.

Переоборудование циклонов грубого разделения предусматривало демонтаж затворного клапана на конце пылевозвратного стояка, удлинение пылевозвратного стояка с погружением его в псевдоожиженный слой отпарной секции, изменение конструкции и расположения узла ввода водяного пара из отпарной секции в замкнутую систему циклонов реактора (см. рисунок).

Кроме того, для повышения эффективности отпарки катализатора непосредственно под пылевозвратными стояками циклонов грубого разделения смонтированы кольцевые парораспределители предварительной отпарки.

Как показало обследование работы установки, проведенное до ее модернизации, причина низкого и нестабильного перепада давления на шибберной задвижке отработавшего катализатора заключалась в повышенном увлечении водяного пара в напорный стояк с образованием в нем пузырей большого размера.

Для предупреждения этого явления в отпарной секции реактора вместо основного парораспределителя установлены два новых кольцевых парораспределителя

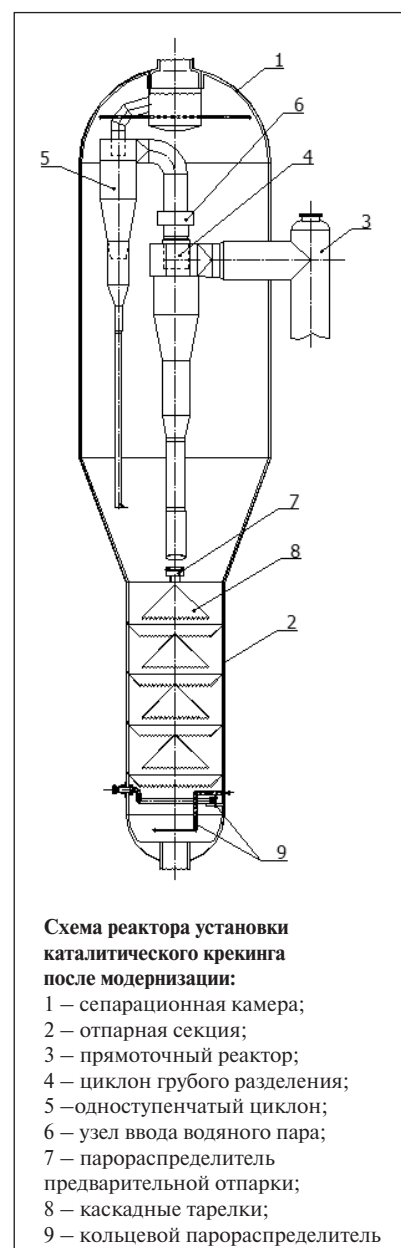


Схема реактора установки каталитического крекинга после модернизации:

- 1 – сепарационная камера;
- 2 – отпарная секция;
- 3 – прямооточный реактор;
- 4 – циклон грубого разделения;
- 5 – одноступенчатый циклон;
- 6 – узел ввода водяного пара;
- 7 – парораспределитель предварительной отпарки;
- 8 – каскадные тарелки;
- 9 – кольцевой парораспределитель

(см. рисунок). Расположение этих парораспределителей и распределение водяного пара по ним выбраны таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить однородное псевдооживление в зоне ввода катализатора в напорный стояк, а с другой стороны, существенно сократить увлечение водяного пара катализатором, поступающим в напорный стояк. Новые парораспределители покрыты снаружи эрозионно стойкой футеровкой и снабжены ниппелями усовершенствованной конструкции.

Ревизия оборудования установки в период капитального ремонта выявила сильный эрозионный износ примерно трети ниппелей трубчатого воздухораспределителя регенератора. При эксплуатации установки отмечалась неоднородная регенерация катализатора, выражаемая в присутствии заметного количества частиц темного цвета с повышенным содержанием кокса в регенерированном катализаторе.

Указанные недостатки были обусловлены пониженным газодинамическим сопротивлением трубчатого воздухораспределителя и несовершенной конструкцией его ниппелей.

Вновь установленный трубчатый воздухораспределитель, как и прежний, состоит из трех распределительных секций. Его отличают от прежнего более высокое (оптимальное) газодинамическое сопротивление и более совершенная конструкция ниппелей.

Ниппель представляет собой цилиндрический патрубок с каналом переменного сечения. Короткий входной участок канала (диафрагма) обеспечивает требуемое для равномерного распределения воздуха по сечению псевдооживленного слоя газодинамическое сопротивление воздухораспределителя. Расширенный удлиненный выходной участок канала обеспечивает полное расширение воздушной струи и снижение скорости ее истечения, что предотвращает подсос катализатора на периферию струи, способствующий эрозионному изнашиванию канала ниппеля, а также сводит к минимуму истирание катализатора. Наружная поверхность воздухораспределителя покрывается эрозионно стойкой футеровкой толщиной 25 мм, наносимой на S-образные армирующие анкера.

Для повышения эксплуатационной надежности тройника транспортно линии отработавшего катализатора разработано новое оригинальное его устройство, отличающееся усовершенствованным узлом смешения катализатора и транспортирующего воздуха, а также более прочным креплением вертикальной и горизонтальной обечаек корпуса.

Конструкция узла смешения катализатора и транспортирующего воздуха обеспечивает плавное соединение двух потоков, что способствует уменьшению эрозионного износа корпуса тройника.

До и после модернизации оборудования реакторного блока на установке перерабатывали гидроочищенный вакуумный газойль со следующими характеристиками: плотность при 20°C — 885 кг/м³, пределы выкипания — 300–520°C, коксуемость (по Конрадсону) — 0,02% мас., содержание серы — 800 мг/кг.

В результате внедрения комплекса технических мероприятий исключено «зависание» катализатора в пылевозвратном стояке циклонов грубого разделения при пуске установки, обеспечен стабильный перепад давления на шиберной задвижке отработавшего катализатора и повышена его величина с 0,02–0,025 до 0,04–0,045 МПа, получена более однородная регенерация катализатора.

Кратность циркуляции катализатора увеличена на 15% отн., что позволило повысить конверсию сырья на 1,7% мас., выход бензина — на 0,8% мас., октановое число бензина по моторному и исследовательскому методам — соответственно на 1 и 1,2 пункта.

Содержание механических примесей в остатке, отводимом снизу ректификационной колонны, сохранилось на уровне менее 0,1% мас.

Модернизация оборудования реакторного блока установки создала необходимые условия для перевода ее на трех- и четырехлетние межремонтные пробеги.

Вниманию специалистов

Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина

СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

В книге рассмотрены современные и перспективные требования к качеству дизельных топлив. Особое внимание уделено смазывающей способности дизельных топлив, методам ее оценки и способам улучшения.

Представлены экспериментальные данные влияния физико-химических показателей качества дизельных топлив на эффективность противоизносных присадок. Рассмотрены вопросы совместимости этих присадок с маслами и присадками различного функционального назначения.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

Антидетонационная присадка нового поколения

Предложена антидетонационная присадка, представляющая собой смесь ароматического амина, антиокислителя, прямогонной бензиновой фракции нефти нафтено-ароматического основания, хлор- и изопарафинов.

Антидетонационную активность присадке придают, пропуская ее через катализатор — марганец при температуре кипения и атмосферном давлении. В концентрации 0,03–0,2% мас. присадка повышает октановое число по моторному методу низкооктановых моторных топлив на 5–14 пунктов.

На территории РФ запрещены к производству и применению бензины с тетраэтилсвинцом (ТЭС), а также с присадками на основе марганца и железа. Бензины с ТЭС токсичны, с марганецсодержащими присадками нестабильны, а с железосодержащими присадками увеличивают износ двигателя. Кроме того, марганец- и железосодержащие присадки отравляют катализаторы нейтрализации выхлопных газов.

По нашему мнению, ранее занимаемую металлсодержащими присадками нишу в производстве автомобильных бензинов могут заполнить принципиально новая антидетонационная присадка и ее последующие аналоги.

Действие этой присадки основано на ранее не известном физико-химическом явлении: приобретении антидетонационной активности определенной смесью компонентов после ее обработки металлическим марганцем. Предлагаемая присадка соизмерима по антидетонационной активности с металлсодержащими присадками. При добавлении к 1 дм³ эталонной смеси, состоящей из 70% об. изооктана и 30% об. н-гептана, 0,7–1,2 см³ присадки ее октановое число по моторному методу (ОЧ по ММ) повышается на 12–17 пунктов. Срок хранения такой присадки без существен-

ного снижения активности — не менее года.

По аддитивности токсикометрических характеристик компонентов присадка имеет ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) от 18 до 28 мг/м³. В зависимости от содержания хлорпарафина и ароматического амина она относится к IV классу малоопасных веществ по ГОСТ 12.1.005–88.

Присадка представляет собой бесцветную прозрачную легкоподвижную жидкость плотностью 720±10 кг/м³ при 20°C с легким запахом амина. Ее температура застывания — не выше –60°C, пределы выкипания — от 75±8 до 155±15°C. Она неограниченно растворима в углеводородах, не растворима в воде, не вымывается подтоварной водой из бензина, не оказывает коррозионного воздействия на конструкционные материалы топливной системы двигателей внутреннего сгорания.

Способ производства присадки защищен патентом 2402349 (РФ) и ноу-хау. Все компоненты присадки являются продуктами крупнотоннажных отечественных производств. В качестве базового компонента используется либо бензиновая фракция, полученная из нефти нафтено-ароматического основания, либо скипидар.

По физико-химическим свойствам присадка соответствует следующим требованиям:

Антидетонационная активность (ГОСТ 511–82):
повышение октанового числа эталонной смеси,
не менее12
Давление насыщенных паров (ГОСТ 1756–52),
Па (мм рт. ст.),
не более46 663 (350)
Содержание механических примесей и воды (ГОСТ 2084–82) Отс.
ПрозрачностьПрозрачная
Цвет Бесцветная
Плотность (ГОСТ 3900–81) Не регламентируется,
определение обязательно

В табл. 1 и 2 приведены составы опытных партий топливных композиций (автомобильных бензинов) с присадкой на основе соответственно прямогонной бензиновой фракции и скипидара.

С присадкой на основе бензиновой фракции было выработано около 530 т автомобильных бензинов всех марок, в том числе около 100 т бензина АИ-98 на основе бензина АИ-95. Присадка незаменима для производства экологически малоопасных автомобильных бензинов для городов с миллионным населением.

Таблица 1

Компонент	Содержание (% мас.) в топливной композиции							
	1		2		3		4	
	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой
Прямогонная бензиновая фракция	100	99,93	—	—	—	—	—	—
Бензин А-76	—	—	93	92,97	94	93,91	91	90,82
МТБЭ	—	—	7	6,998	5	5	9	8,98
Экстралин	—	—	—	—	1	1	—	—
Присадка на основе бензиновой фракции	—	0,07	—	0,03	—	0,1	—	0,2
ОЧ (по ММ)	62,2	76,1	78,1	85,3	79,6	88,3	81,4	88,7
Прирост ОЧ (по ММ)	—	13,9	—	7,2	—	8,7	—	7,3

Примечание. Октановое число (по ММ) бензина А-76 — 76,3, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) — 102.

Таблица 2

Компонент	Содержание (% мас.) в топливной композиции							
	1		2		3		4	
	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой
Бензин А-76	100	99,93	91	90,97	87	86,91	87	86,826
МТБЭ	—	—	8	8	12	11,99	12	11,976
Экстралин	—	—	1	1	1	1	1	0,998
Присадка на основе скипидара	—	0,07	—	0,03	—	0,1	—	0,2
ОЧ (по ММ)	76,8	82,2	81,6	85,3	82,608	88,7	82,608	88,5
Прирост ОЧ (по ММ)	—	5,4	—	3,7	—	6,1	—	5,9

Примечание. Октановое число (по ММ) МТБЭ — 101,6.

Исследованиями установлено, что при добавлении 0,03–0,3% мас. этой присадки к тяжелой (плотность 930–980 кг/м³) парафинистой нефти при атмосферной перегонке ее из колбы с дефлегматором суммарный выход светлых фракций н.к.–360°С увеличивается на 10–20% отн.

Принципиальная схема получения присадки приведена на рисунке. В стандартный смеситель в заданном соотношении непрерывно подаются прямогонный нефтяной бензин, изооктан, ароматический амин, хлорпарафин и антиокислитель. Все компоненты в рабочих соотношениях полностью взаиморастворимы без существенного теплого эффекта. Поэтому растворение проводят без подогрева или охлаждения.

Полученная жидкая смесь непрерывно испаряется в испарителе, откуда пары поступают в контактор под слой катализатора. Контакттор представляет собой стандартный вертикальный цилиндрический аппарат с поддерживающей решеткой для слоя катализатора. Обработка смеси катализатором проводится при атмосферном давлении и температуре кипения присадки 139–145°С в зависимости от ее компонентного состава и давления. На антидетонационную активность присадки повышение или понижение температуры ее кипения при изменении давления в контакторе не влияет.

Уровень кипящей жидкости в контакторе должен быть выше слоя катализатора. Тепло в кон-

тактор подводится от испарителя, включенного по схеме термосифона. Пары присадки сверху контактора поступают в конденсатор, часть дистиллята — поток VI возвращается в контактор, другая часть — товарная присадка после охлаждения — поток VII направляется в сборник. Кратность циркуляции присадки через катализатор — отношение количеств потоков VI, возвращаемого в контактор, и VII, выводимого в качестве товарной присадки, составляет 1–10.

Определение содержания марганца в полученной присадке по ГОСТ Р 51105–97, п. 7.2, а также рентгенофлуоресцентным методом на приборе СПАРК-М показало, что соединения марганца в ней отсутствуют. Это доказывает,

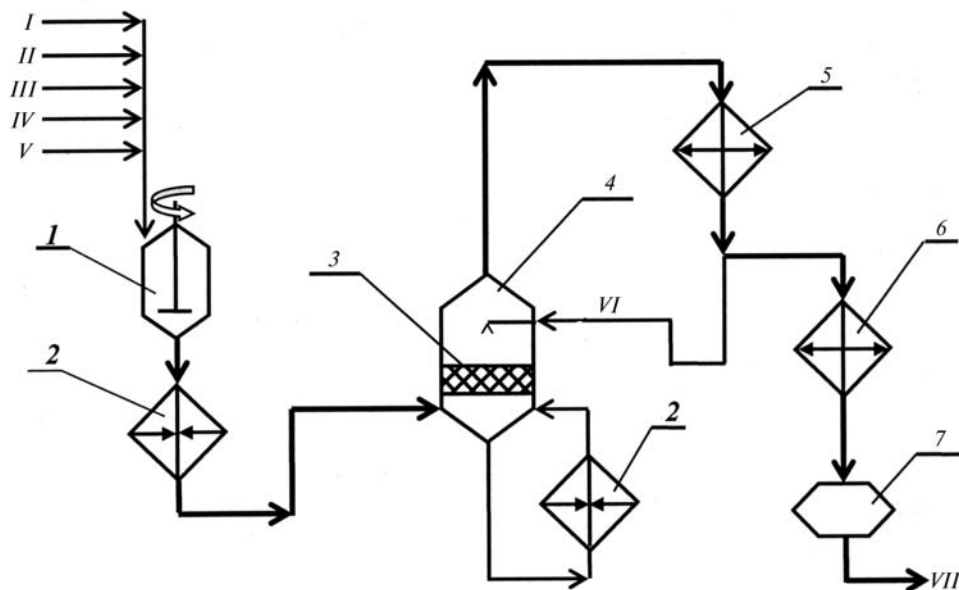


Схема синтеза антидетонационной присадки:

1 — смеситель; 2 — испаритель; 3 — катализатор; 4 — контактор; 5 — конденсатор; 6 — холодильник; 7 — сборник.

I — прямогонная бензиновая фракция; II — изооктан; III — ароматический амин; IV — хлорпарафин; V — антиоксидант; VI — рециркулят; VII — присадка

что марганец в данном случае является истинным катализатором.

Установка взрыво- и пожароопасна. Сырье и товарная продукция умеренно и малоопасны. Газовые выбросы (диоксид углерода) не превышают 15 кг на 1 т присадки. Жидкие отходы и сточные воды отсутствуют. Твердые отходы — металлический марганец, потерявший каталитическую активность, принимают к переработке сталелитейные предприятия по оптовой цене на марганец (ГОСТ 6008–90).

Технологический процесс протекает в герметичном оборудовании и может быть полностью авто-

матизирован с помощью типовых средств КИПиА. Такой процесс относится к технологическим процессам с нормальными условиями труда. Установка может быть размещена на этажерке в производственном помещении площадью 18×18 м, высотой не более 12 м.

Для создания производства присадки мощностью 1000 т/год, эквивалентного производству 1–1,2 млн т/год автомобильных бензинов, потребуется не более 7 млн дол. капиталовложений (в том числе в разработку и утверждение нормативной документации на присадку и исходных данных для технико-экономического

обоснования и рабочего проектирования опытно-промышленной установки).

Длительность наработки опытных партий присадки, испытаний присадки и бензинов с ней по полной программе для получения технических условий — не более 18 мес., проектирования установки 6–8 мес., ее строительства и ввода в эксплуатацию — 8–10 мес.

Ориентировочная себестоимость 1 т присадки — ~2,8 тыс. долл. При оптовой цене 1 т присадки ~31 тыс. долл. годовая прибыль составит не менее 17 млн долл.

Вниманию специалистов

Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

Ю. Б. Заварухина, Л. А. Смирнова, С. Т. Башкатова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Влияние поверхностной активности присадок на степень дисперсности и эксплуатационные свойства топливной дисперсной системы

Исследовано влияние цетаноповышающей, противоизносной, депрессорно-диспергирующей и многофункциональной присадок на показатели качества летнего дизельного топлива (ДТ). Высокоэффективная многофункциональная присадка «Европрис» позволяет улучшить одновременно пять показателей. Это позволило на базе ДТ марки «Л» (ГОСТ 305–82) получить топливо, отвечающее требованиям европейского стандарта EN 590.

Одна из важнейших задач современной нефтепереработки — улучшение эксплуатационных свойств дизельных топлив (ДТ). Улучшения можно достичь как повышением качества топливной основы, так и добавлением присадок. Максимальный эффект достигается при использовании одновременно обоих способов.

В России при производстве ДТ, соответствующих европейскому уровню качества, предусмотрено обязательное использование присадок различного функционального назначения: депрессорно-диспергирующих, противоизносных, цетаноповышающих и др. Однако из-за отсутствия отечественной индустрии присадок, несмотря на имеющиеся разработки, предприятия вынуждены закупать присадки отдельных типов за рубежом.

Дизельные топлива представляют собой топливные дисперсные системы (ТДС) со всеми характерными для классических дисперсных систем признаками, а присадки обладают свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поэтому можно предположить, что механизм действия присадок в этих системах аналогичен механизму действия ПАВ в классических дисперсных системах [1, 2].

Следовательно, механизм действия присадок в ДТ должен определяться повышением в их присутствии стабильности ТДС вследствие увеличения степени ее дисперсности. Иными словами, присадки, вероятно, способствуют уменьшению среднего размера частиц дисперсной фазы в ТДС и, как следствие, улучшению эксплуатационных характеристик топлив.

Цель настоящей работы — исследование влияния поверхностной активности различных присадок на степень дисперсности и показатели качества ТДС.

Для исследования были выбраны гидроочищенное ДТ марки «Л» с 0,035% мас. серы по ГОСТ 305–82 и присадки, повышающие цетановое число (ЦЧ), смазывающую способность, седиментационную устойчивость при отрицательных температурах хранения и улучшающие низкотемпературные свойства.

Эффективность цетаноповышающей присадки А определяли путем сравнения значений цетанового числа ДТ без присадки и в ее присутствии. Противоизносные свойства (смазывающую способность) малосернистого ДТ без присадок и в присутствии противоизносной присадки В оценивали по скорректированному диаметру $D_{и}$ пятна износа при 60°С.

Об улучшении низкотемпературных свойств ДТ в присутствии депрессорно-диспергирующей присадки С судили по снижению предельной температуры $t_{ф}$ фильтруемости и температуры $t_{з}$ застывания, а также по сохранению седиментационной устойчивости (устойчивости к расслаиванию) в процессе хранения при отрицательных температурах.

Установлено, что в присутствии 0,1% мас. присадки А цетановое число топлива повышается с 45 до 51 ед., т. е. на базе стандартного ДТ возможно получение ДТ европейского уровня качества, соответствующего требованиям ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590: 2004): ЦЧ — не менее 51 ед. Повышение концентрации присадки А до 0,2 и 0,3% мас. приводит к получению топлива с ЦЧ соответственно 53 и 55 ед., т. е. обеспечивает запас по этому показателю.

Исследуемое ДТ без противоизносной присадки В имеет $D_{и} = 570$ мкм, что превышает норму этого показателя для топлива европейского качества — не более 460 мкм. Диаметр пятна износа более 460 мкм характерен для малосернистых, т. е. с содержанием серы 0,035% мас. и менее, топлив.

Как известно, ДТ теряют смазывающую способность с понижением содержания в них соеди-

Таблица 1

Концентрация присадки С, % мас.	Низкотемпературные характеристики ДТ			
	t_{ϕ} , °С	t_3 , °С	Δt_n^* , град	Δt_{ϕ}^* , град
0	-8	-13	-5	-7
0,02	-13	-28	-2	-1
0,05	-20	-30	-1	-1
0,1	-22	-31	-1	-1

*Разница в показателях до и после выдерживания ДТ на холоде.

нений серы [3, 4]. В такие топлива для повышения смазывающей способности вводят противоизносную присадку. Ее эффективность оценивают по $D_{и}$, значение которого должно составлять не более 460 мкм, согласно EN 590: 2004 и новому ГОСТ Р 52368–2005.

Введение в малосернистое топливо противоизносной присадки В в концентрациях 0,005; 0,01; 0,02 и 0,03% мас. способствует снижению $D_{и}$ с 570 до соответственно 500, 454, 410 и 392 мкм. Таким образом, уже при концентрации присадки 0,01% мас. ДТ удовлетворяет по смазывающей способности европейские требования.

В табл. 1 показано влияние концентрации депрессорно-диспергирующей присадки С на низкотемпературные свойства ДТ. Как видно, с введением в ДТ 0,02% мас. присадки С его t_{ϕ} понижается с -8 до -13°С, а t_3 — с -13 до -28°С. Таким образом, на базе ДТ марки «Л» возможно получение топлива, соответствующего по t_{ϕ} европейскому топливу сорта «В». Повысив концентрацию присадки до 0,05% мас., можно получить отвечающее европейским требованиям ДТ сорта «F» с $t_{\phi} = -20$ °С, предназначенное для применения в арктическом климате.

Как известно, депрессоры, несмотря на высокую эффективность, часто не могут обеспечивать топливу седиментационную устойчивость при отрицательных температурах в условиях хранения [5]. Поэтому вместо депрессоров все чаще используют депрессорно-диспергирующие присадки, которые не только улучшают низкотемпературные свойства, но и

предохраняют топливо от расслаивания при отрицательных температурах в процессе хранения.

Седиментационную устойчивость исследуемого ДТ оценивали по методике фирмы «BASF ARIAL» [5]. Согласно этой методике, температуры t_n помутнения и t_{ϕ} измеряли до и после выдерживания на холоде в течение 16 ч. Топливо, выдержавшее тест на седиментационную устойчивость, должно иметь разницу в значениях t_n и t_{ϕ} до и после выдерживания на холоде не более -2°.

Полученные данные (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что присадка С в концентрации 0,02–0,10% мас. обеспечивает седиментационную устойчивость ДТ, предохраняя его от расслаивания при хранении на холоде. Топливо без присадки такой устойчивостью не обладает.

В табл. 2 приведены результаты испытаний в ДТ отечественной многофункциональной присадки «Европрис». Как видно, эта присадка при концентрации 0,03% мас. позволяет одновременно повысить ЦЧ до 53 ед., понизить t_{ϕ} до -20°С и $D_{и}$ до 370 мкм, а также обеспечить седиментационную устойчивость при отрицательных температурах.

Таким образом, многофункциональная присадка позволяет на базе топлива сорта «С» получить

Таблица 2

Концентрация присадки «Европрис», % мас.	Характеристики дизельного топлива					
	ЦЧ	t_{ϕ} , °С	t_3 , °С	$D_{и}$, мкм	Δt_n^* , град	Δt_{ϕ}^* , град
0	45	-8	-13	570	-5	-7
0,02	50	-19	-38	400	-1	-1
0,03	53	-20	-40	370	-1	-1

*Разница в показателях до и после выдерживания топлива на холоде.

топливо сорта «F», одновременно обеспечив выполнение европейских требований и по ЦЧ, и по противоизносным свойствам. Более того, в ее присутствии наблюдается синергизм: присадка при меньшей концентрации улучшает качество ДТ одновременно по пяти показателям, т. е. обладает большей эффективностью, чем ранее исследованные присадки монофункционального назначения.

Механизм действия исследуемых присадок в ДТ мы попытались объяснить с позиций классической коллоидной химии, рассматривая топливо как дисперсную систему, а присадки — как ПАВ [2]. Согласно известным представлениям химии дисперсных систем, ПАВ-присадки стабилизируют ТДС. Если это так, то они должны понижать поверхностное натяжение системы, причем тем больше, чем больше поверхностная активность присадки. Известно, что поверхностная активность определяется как способность вещества, в частности ПАВ, понижать поверхностное натяжение и входит в уравнение адсорбции Гиббса:

$$A = Kc = -(c/RT) (d\sigma/dc), \quad (1)$$

где A — величина адсорбции; K — константа Генри; c — концентрация ПАВ, моль/м³; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; $d\sigma/dc = g$ — поверхностная активность, Н·м²/моль; σ — поверхностное натяжение, Н/м.

Согласно закону Генри, в области малых значений c поверхностное натяжение σ линейно уменьшается с увеличением c . После разделения

Таблица 3

Концентрация присадки, % мас.	σ , Н/м	Концентрация присадки, % мас.	σ , Н/м
ТДС с присадкой			
А (86,6)		С (376)	
0,1	63	0,02	50,21
0,2	62,8	0,05	49,2
0,3	62	0,1	49
В (376)		«Европрис» (1564,3)	
0,01	49	0,02	33,67
0,02	48,8	0,03	33
0,03	48,1	0,2	31,73

Примечания: 1. Для ТДС без присадки $\sigma = 66,93$ Н/м. 2. В скобках — поверхностная активность (Н·м²/моль) присадки.

Таблица 4

Присадка	g , Н·м ² /моль	r , мкм	Δr	
			мкм	%
А	86,6	96,4	6	5,86
В	376	80,3	22,1	21,58
С	376	91	11,4	11,13
«Европрис»	1564,3	75,82	26,58	25,95

Примечания: 1. Средний радиус r частиц в ТДС без присадок — 102,4 мкм. 2. Δr — разница между значениями радиуса r в ТДС присадок и в их присутствии.

переменных в уравнении (1) и интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 - KR\tau c,$$

где σ , σ_0 — поверхностное натяжение на границе раздела с воздухом соответственно раствора ПАВ и чистого растворителя (воды).

В области больших значений c зависимость $\sigma = f(c)$ нелинейная. В обоих случаях g определяется как тангенс угла наклона прямой, или касательной, проведенной к кривой данной зависимости, с обратным знаком. Обычно малая растворимость неионогенных ПАВ в воде, к которым относятся и исследуемые присадки, проявляется в положительных значениях g [2].

В табл. 3 приведены значения g для исследуемых присадок, опре-

деленные по зависимости поверхностного натяжения σ топливной системы от типа и концентрации c присадок. Как видно, все присадки понижают σ , но в разной степени. Снижение тем больше, чем больше значение g .

Таким образом, все исследуемые присадки стабилизируют ТДС. Наибольшее снижение σ наблюдается в присутствии присадки «Европрис», которая по сравнению с другими присадками обладает наибольшей поверхностной активностью и, как показали испытания, проявляет в ДТ максимальную эффективность.

Естественным следствием повышения стабильности ТДС должно быть повышение степени ее дисперсности, т. е. уменьшение

среднего радиуса r частиц дисперсной фазы.

Радиус r частиц в ТДС без присадок и в присутствии присадок определяли оптическим методом [6]. Ранее [7] уже установлено влияние депрессоров на повышение степени дисперсности системы. Нами радиус r определен в присутствии цетаноповышающей (А), противоизносной (В), депрессорно-диспергирующей (С) и многофункциональной («Европрис») присадок. Все исследуемые присадки способствуют уменьшению r , причем тем больше, чем выше их поверхностная активность.

В табл. 4 приведены значения среднего радиуса r частиц в ТДС в зависимости от типа и поверхностной активности g содержащейся в ней присадки. Как видно, максимальное снижение r происходит в присутствии присадки «Европрис», поверхностная активность которой среди исследуемых присадок наибольшая. По сравнению с другими присадками монофункционального назначения «Европрис» проявляет в ДТ максимальный эффект при меньшей концентрации.

Таким образом, чем больше поверхностная активность ПАВ-присадок, тем в большей степени они способствуют повышению степени дисперсности ТДС и улучшению ее эксплуатационных свойств.

Данные о зависимости степени дисперсности конкретных ТДС от поверхностной активности присадок позволяют прогнозировать эффективность различных присадок в этих ТДС. Это дает возможность грамотно подбирать и разрабатывать новые присадки для улучшения качества дизельных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Альянс, 2004. — 464 с.
3. Гришина И. Н., Башкатова С. Т. — Технологии нефти и газа. — 2006. — №5. — С. 10–13.
4. Гришина И. Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 247 с.
5. Овчинникова Т. Ф., Хвостенко Н. Н., Митусова Т. Н. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1998. — №6. — С. 20–23.
6. Нестеров А. Н., Хайдура Х. М., Мережко Ю. И. и др. — ХТТМ. — 1988. — №5. — С. 31–32.
7. Смирнова Л. А., Башкатова С. Т., Винокуров В. А. и др. — ХТТМ. — 2003. — № 1–2. — С. 55–56.

Н. Н. Тупотилов, В. В. Остриков, А. Ю. Корнев
Всероссийский научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
по использованию техники и нефтепродуктов
(ВИИТН)

Мелкодисперсные минералы как противоизносные добавки к маслам

Разработка добавок для придания маслам высоких противоизносных и антифрикционных свойств обусловлена необходимостью как снижения потерь при трении, так и решения проблемы «безызносности». Согласно молекулярно-механической теории [1, 2], сила трения определяется деформационной и адгезионной составляющими. Первая обусловлена взаимным внедрением микронеровностей контактирующих тел, вторая — образованием и разрушением адгезионных связей.

Роль смазочного материала при граничной смазке заключается в обеспечении максимально быстрого сглаживания поверхностей и снижения адгезионного взаимодействия. Это взаимодействие может быть уменьшено при образовании смазочным материалом прочных полимолекулярных граничных слоев (пленок), разделяющих трущиеся поверхности.

Реализовать такой механизм снижения трения и износа, т. е. смазочное действие, можно различными способами. Сглаживание поверхностей трения достигается либо быстрым изнашиванием имеющихся микровыступов, либо облегчением их пластической деформации под действием эффекта Ребиндера или химического модифицирования, либо заполнением микровпадин легко пластически деформируемым материалом.

Образование на поверхностях трения прочных полимолекулярных граничных слоев, надежно

разделяющих поверхности трения, — процесс малоизученный. Хорошо приработанные поверхности, не разделенные граничным слоем, подвергаются адгезионному изнашиванию, а неприработанные поверхности, даже разделенные значительным по толщине граничным слоем, могут изнашиваться в результате неустраненного деформационного взаимодействия.

Смазочное действие масел может быть усилено различными способами, но в пределах фундаментальных представлений о необходимости реализации сдвига в полимолекулярном граничном слое, образуемом смазочным материалом на предварительно хорошо приработанной поверхности.

Подбором жидких пленкообразующих добавок, изменяющих вязкостно-температурные характеристики масляных смесей, можно в допустимых пределах влиять и на смазывающую способность этих смесей, т. е. на процессы изнашивания смазываемых деталей. Заметное влияние таких добавок может наблюдаться только при реализации гидродинамической или эластогидродинамической видов смазки.

При граничной смазке вязкостные свойства смазочного материала не столь значительно влияют на процессы изнашивания в узлах трения. В этом случае главную роль играют процессы, связанные с образованием на поверхностях трения граничных слоев, ответственных за процессы изнашивания смазываемых деталей.

Наиболее часто реализуемыми процессами при формировании таких граничных слоев являются физическая адсорбция и хемосорбция трущимися поверхностями специальных соединений из среды смазочного материала. Для увеличения смазывающей способности работающих масел проведен подбор соединений природного и искусственного происхождения, способных не только улучшать смазывающие свойства масел путем воздействия на их вязкостные характеристики, но и образовывать граничные пленки.

Из подобранного большого числа соединений, способных улучшать противоизносные свойства смазок, но пока не используемых из-за отсутствия технологии в качестве добавок к эксплуатируемым моторным и гидравлическим маслам, необходимо было выбрать доступные и дешевые, уже зарекомендовавшие себя как соединения, положительно влияющие на смазывающую способность масел. С этой точки зрения наиболее интересны ремонтно-восстановительные составы (РВС).

Такие составы активно разрабатывают на основе геоактиваторов, способных образовывать на поверхности трения металло-керамические пленки, не только снижающие трение и износ, но и частично восстанавливающие геометрические размеры деталей.

РВС этого класса представляют собой многокомпонентные мелкодисперсные смеси минералов, преимущественно слоис-

Таблица 1

Добавка (2%)	D_n , мм	
	при 20°C	при 150°C
Масло М-10Г2к		
Без добавки	0,29	0,26
РВС-гель	0,22	0,20
Оксид магния	0,24	0,25
Тальк	0,18	0,17
Асбест	0,20	0,18
Масло И-30А		
Без добавки	0,30	0,35
Тальк	0,29	0,23
Асбест	0,27	0,23
РВС-гель	0,26	0,22

Примечание. Длительность испытания — 3 ч, нагрузка — 150 Н.

тых силикатов: серпентинитов, хлоритов, каолинитов, шунгитов и др. Среди обширного комплекса технологических свойств данных минералов наименее изучены триботехнические. Этим и обусловлена достаточно малая степень их практического использования в системах смазки. Единственными минералами, общеизвестными в качестве смазывающих средств, являются тальк, графит, молибденит и алмаз.

Цель данной работы — оценить вклад в снижение износа трущихся поверхностей отдельных составляющих геоактиваторов и их аналогов.

Обобщенная химическая формула рассматриваемых РВС — $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. В их состав могут входить примеси Fe, Ca, Ni, Li, Cr, Cu, Pt и др. в виде оксидов и других соединений. По количественному составу оксиды приблизительно можно распределить в следующий ряд: MgO — 40%, SiO_2 — 40%, H_2O — 10–20%, Fe_2O_3 — 3%, FeO — 1%, Al_2O_3 — 1%, SiO — 1% и др.

На четырехшариковой машине трения (ЧШМТ) при нормальной (20°C) и повышенной (150°C) температурах было оценено изменение диаметра D_n пятна износа стальных шариков в минеральных маслах. В них содержатся добавки, аналогичные по составу

геоактиваторам: оксид магния — MgO, тальк — $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, асбест — $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и РВС-гель, полученный на основе шунгита — породы, представляющей собой композит, матрицу которого образует углерод.

В углеродной матрице равномерно распределены мелкодиспергированные частицы силикатов. Ее обобщенный химический состав, %: SiO_2 — 57; H_2O — 4,2; MgO — 1,2; FeO — 2,5; Al_2O_3 — 4; C — 29%; Na_2O , CaO, TiO_2 — остальное.

Как оказалось (табл. 1), мелкодиспергированные индивидуальные добавки — аналоги составных частей геомодификаторов (тальк, асбест) способны заметно снижать диаметр пятна износа стальных шариков ЧШМТ до значения, сопоставимого с наблюдаемым в случае масла с РВС-гелем, изготовленным на основе малораспространенного и более дорогостоящего минерала шунгита.

Дальнейшие исследования показали, что аналоги геомодификаторов — тальк и асбест, являющиеся недорогими продуктами производства местной промышленности, обеспечивают заметный рост смазывающей способности в концентрациях около 1%. Но при такой концентрации они начинают влиять и на другие эксплуатационные характеристики базовых масел (табл. 2).

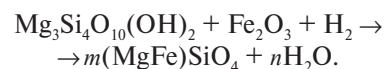
Смазывающее действие талька, с одной стороны, можно объяснить его трехслойным строением. Два наружных слоя состоят из поликремниевой кислоты, средний — из гидроксида магния (бруцита). Слои прочно соединены в пакеты, между которыми действуют уже слабые силы, что и объясняет «смазывающее» действие талька. С другой стороны, снижение износа в присутствии масел с добавками талька, асбеста и оксида магния может быть связано с активизацией этими добавками окислительно-восстановительных реакций в зоне

трения. Это приводит к изменению структуры трущихся металлических поверхностей, как при воздействии геоактиваторов.

Предполагается, что для создания в трибосистемах устойчивого равновесия окислительно-восстановительных реакций в зону трения необходимо ввести гидроксиды, содержащие ионы-катализаторы металлов переменной валентности. Такие условия препятствуют образованию свободных радикалов и выходу их из координационной сферы. Благодаря этому ионы металлов остаются в зоне трения, чем и препятствуют изнашиванию поверхностей.

Предполагается также, что побочным продуктом окислительно-восстановительных реакций при колебаниях скорости их протекания является вода. Образующаяся таким образом гидрофаза участвует далее в снижении силы трения и износа трибосистемы.

В исследуемых в качестве добавок гидросиликатах металлов (тальке, асбесте) имеются связи Si—O—Si, Si—O—O—Me и др. При механическом и тепловом воздействии часть связей обрывается. В результате могут происходить образование промежуточных соединений с освободившимися связями типа Si—O—, Si—O—O—, выделение воды, получаемой вследствие адсорбирования водорода из металла, и освобождение кристаллизационной воды из минерала. Возможны замещение связей за счет адсорбирования водорода и образование новых связей: Si—O—Fe, Si—O—OH и др., что может приводить к следующим реакциям между тальком и кристаллами фаз металла:



Это подтверждается выделением измеримого количества воды и результатами фазового анализа поверхностей после взаимодействия с данным геоактиватором. Можно предполагать, что на трущихся

Таблица 2

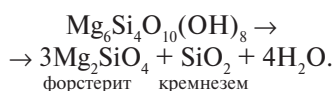
Показатели	Масло И-20А							Масло М-10Г ₂ к			
	без добавки	с тальком, %			с асбестом, %			без добавки	с 1% добавки		
		0,01	0,1	1	0,01	0,1	1		талька	асбеста	РВС-геля
Вязкость, мм ² /с											
при 100°С	5,1	511	511	5,2	5,1	5,1	5,2	11,1	11,2	11,3	11,3
при 40°С	31,6	32	33,1	38,2	32	32	37,6	—	—	—	—
Щелочное число, мг КОН/г	—	—	—	—	—	—	—	6,1	6,1	6,1	5,9
Кислотное число, мг КОН/г	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	1,9	1,9	1,9	1,9
Температура, °С											
вспышки (в открытом тигле)	190	190	190	195	190	190	195	213	215	215	215
застывания	−16	−16	−15	−15	−16	−15	−14	−20	−16	−16	−17
Термоокислительная стабильность при 250°С, мин	50	50	50	50	50	50	50	90	90	90	80
Цвет, баллы	2	2	2,5	4	2,5	3	3,5	4,5	4,5	5	4
Смазывающие свойства (ЧШМТ): диаметр пятна износа, мм											
при 20°С	0,32	0,36	0,34	0,31	0,35	0,34	0,32	0,29	0,18 (0,2)	0,20 (0,21)	0,25
при 150°С	0,33	0,30	0,26	0,24	0,31	0,27	0,27	0,25	0,17 (0,19)	0,18 (0,2)	0,22

Примечания: 1. Коррозионная агрессивность обоих масел без добавок и со всеми исследуемыми добавками на пластинах из меди соответствует баллу 1а. 2. В скобках — при концентрации добавки 0,1%.

деталей образуются поверхности метасиликатов. Все это способствует значительному снижению коэффициента трения, так как силы, необходимые для сдвига слоев геоактиватора, меньше сил связи с металлом.

Снижению силы трения способствует также наличие расположенной слоями гидрофазы (в структуру геоактиватора входит вода). В результате на поверхностях сопряжений образуется прочный гидратированный слой, соединенный жидкостной прослойкой. Все это заметно сказывается на смазывающей способности масел с геоактиватором.

Доказательством термического преобразования серпентинов (к которым можно причислить и тальк) служит реакция, протекающая при 60°С:



Выделяющиеся форстерит и кремнезем образуют на поверх-

ностях трения металлосиликатную пленку, которая в комплексе с выделяемой водой влияет на трибологические свойства трущихся поверхностей, снижая коэффициент трения.

Подтверждают это и результаты оценки диаметра пятна износа шариков ЧШМТ, смазываемых экспериментальным маслом при повышенной температуре (150°С). Как видно из табл. 2, повышение температуры эксперимента для масел, содержащих аналог геоактиватора (тальк, асбест), приводит к более значительному уменьшению диаметра пятна износа, чем для масел без данных добавок.

Увеличение температуры должно приводить к резкому возрастанию силы трения и повреждению поверхностей [1], что свидетельствует о разрушении граничного смазочного слоя. Если в смазочном материале присутствуют только поверхностно-активные вещества, такое разру-

шение связано с дезориентацией и десорбцией их молекул. В присутствии же химически активных добавок повышение температуры приводит к возникновению на поверхностях трения химически модифицированных слоев, обеспечивающих снижение трения и износа, что и наблюдается при добавлении к маслам талька и является подтверждением его химической активности по отношению к трущимся поверхностям.

Таким образом, результаты экспериментов показали возможность использования в смазочных композициях для восстановления или улучшения их эксплуатационных свойств доступных минеральных добавок — талька и асбеста. Эти добавки, восстанавливая утраченные в ходе применения смазывающие свойства масел и частично изношенные трущиеся поверхности, на 1/3 продлевают сроки службы этих смазочных материалов и эксплуатируемой техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хебда М. Справочник по триботехнике. Теоретические основы. Т. 1. — М.: Машиностроение, 1989. — С. 193–196.
- Буяновский И. А., Караулов А. К., Лукин М. Ю. и др. — ХТТМ. — 1989. — № 12. — С. 34–35.

Трение и изнашивание металлических пар в среде синтетических смазочных материалов

Исследовано влияние удельной нагрузки на процессы трения и изнашивания металлических пар в присутствии синтетических смазочных материалов: диэфирного масла и масла на основе сложных эфиров многоатомных спиртов. Показано влияние этих материалов на контактную выносливость тел качения. Диэфирное масло способствует снижению коэффициента трения стальных пар с повышением удельной нагрузки от 4 до 20 МПа.

С привлечением послыоного Оже-спектрального метода исследованы состав и строение пленок вторичных структур поверхностного слоя стального образца, изношенного в диэфирном масле. В процессе взаимодействия триады трения зона трения насыщается атомарным углеродом, под которым находится зона карбидов железа.

П Проблема увеличения срока службы трибосопряжений машин и оборудования имеет большое значение, так как наряду с расходами на ремонт и техническое обслуживание возрастает потребность в конструкционных и смазочных материалах на восстановление подвижных сопряжений и обеспечение их работоспособности. Повышенный износ подвижных сопряжений нарушает герметичность рабочего пространства и нормальный режим смазывания, приводит к потере кинематической точности механизма и, как следствие, к повышенной вибрации машин и ударам в трибосопряжении.

Синтетические смазочные материалы находят широкое применение в подвижных сопряжениях различных приборов, механизмов и машин, работающих в тяжелых условиях. Их используют в качестве гидротормозных жидкостей, компонентов смазочно-охлаждающих технологических сред, пластичных смазочных материалов, а также в составе морозостойких смазочных композиций.

Из синтетических смазочных материалов наиболее распространены сложные эфиры карбоновых кислот и многоатомных спиртов.

По некоторым показателям они превосходят нефтяные масла. Однако, по данным анализа технической литературы, влияние таких материалов на процессы трения и изнашивания металлических пар трения не изучено.

Нами исследованы основные закономерности этих процессов в присутствии диоктилсебацата (ДОС) [1] и синтетического масла Б-3В на основе сложных эфиров пентаэритрита и жирных кислот [2] на машине трения СМЦ-2 по схеме вал—частичный вкладыш (ролик—колодка). Изучено также влияние этих смазочных материалов на контактную выносливость тел качения на четырехшариковой машине (ЧШМ) «Плент» (США). Материал колодок и роликов — сталь 40ХН ($HRC = 47-50$), шероховатость Ra их поверхностного слоя — соответственно 0,53 и 0,75 мкм.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные о влиянии удельной нагрузки на интенсивность изнашивания пары колодка—ролик в присутствии исследуемых смазочных материалов при скорости скольжения 1 м/с на пути трения 2000 м. Как видно, с увеличением нагрузки от 4 до 20 МПа интенсивность

изнашивания трибосопряжений повышается. Однако при нагрузке 4 МПа в присутствии ДОС и масла Б-3В она различается мало, при нагрузке же 16 МПа различие становится значительным: в масле Б-3В — $116 \cdot 10^{-9}$, в ДОС — $51 \cdot 10^{-9}$.

Необходимо отметить, что при изнашивании подвижных сопряжений в масле Б-3В в иссле-

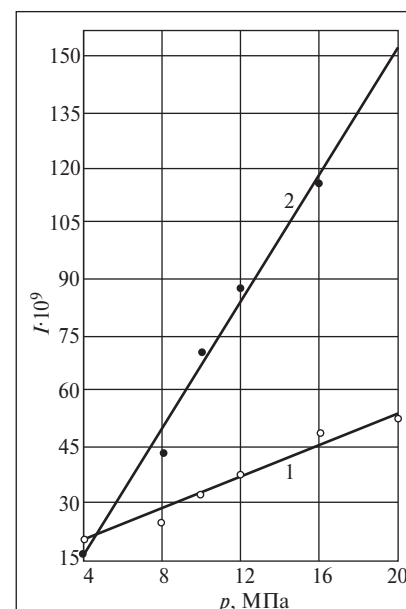
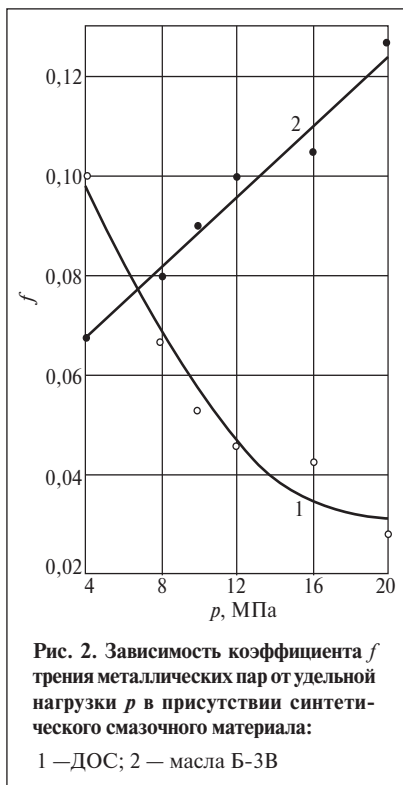


Рис. 1. Зависимость интенсивности I изнашивания пары колодка — ролик от удельной нагрузки p в присутствии синтетического смазочного материала: 1 — ДОС; 2 — масла Б-3В



дуемом диапазоне нагрузок массы ролика и колодки уменьшаются. Основной вклад в интенсивность изнашивания трибосопрежений в присутствии ДОС вносит изнашивание колодки. Масса ролика в этом диапазоне нагрузок увеличивается. При удельной нагрузке 25 МПа интенсивность изнашивания подвижных сопряжений в ДОС резко возрастает.

На **рис. 2** приведены зависимости коэффициента трения пары колодка—ролик от удельной нагрузки при скорости скольжения 1 м/с на пути трения 2000 м для исследуемых смазочных материалов. Как видно, характер этих зависимостей различается. В присутствии масла Б-3В коэффициент трения с повышением нагрузки от 4 до 20 МПа увеличивается от 0,067 до 0,127, а в присутствии ДОС снижается от 0,1 до 0,028. Следует отметить, что с дальнейшим повышением нагрузки до 25 МПа в присутствии ДОС он резко увеличивается.

При осмотре поверхностей трения, изношенных в ДОС,

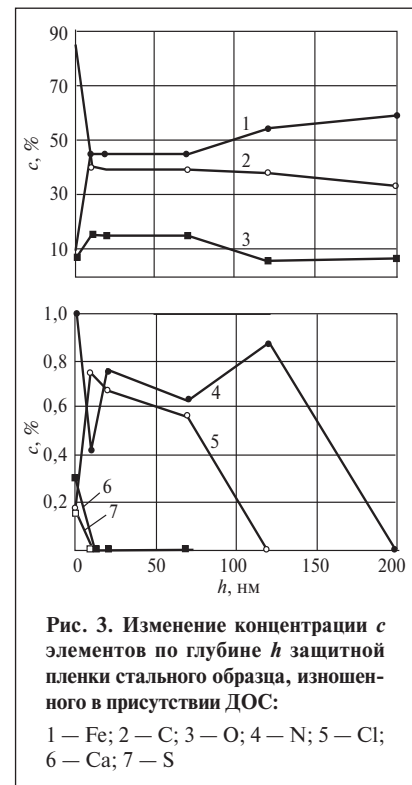
отмечены темные полосы в направлении скольжения. Следов взаимодействия масла Б-3В с поверхностью металла визуально не обнаружено.

На ЧШМ «Плинт» исследования выполнены при нагрузке на шпиндель машины 4000 Н и частоте вращения верхнего шара из стали ШХ-15, равной 10 000 мин⁻¹. Начало усталостных выкрашиваний на дорожке качения шара фиксировалось автоматически. На табло отмечалось время работы узла трения. В качестве критерия влияния смазочного материала на контактную выносливость тел качения было принято число циклов нагружения до усталостных разрушений на дорожке качения верхнего шара. В присутствии ДОС оно составило 121,5·10³ циклов, в присутствии Б-3В — 96·10³ циклов.

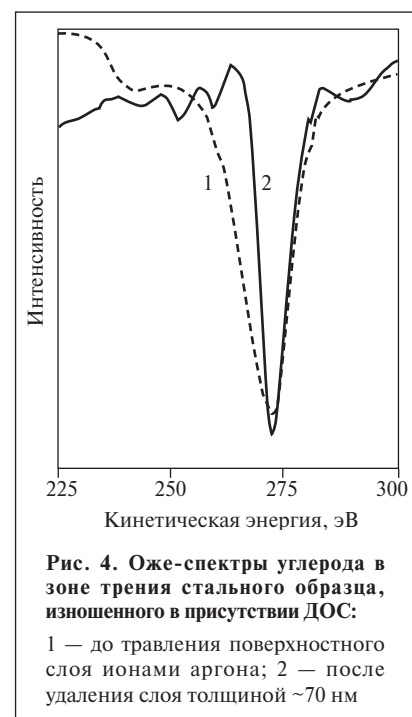
Оценка микрогеометрии изношенных поверхностей трения с использованием профилографа-профилометра показала, что ее характеристики для ДОС меньше, чем для масла Б-3В. Аналогичные результаты получены при оценке шероховатости, волнистости и гранности тел качения на приборах «Тейлеронд» и «Цензор».

Для оценки элементного состава, строения и толщины защитных пленок, формирующихся на поверхностях трения при работе с ДОС, были выполнены послойные ОЖЕ-спектральные исследования зоны трения на приборе MAS-2 фирмы «Ribet» (США), оснащенный сверхвысоковакуумной камерой UNI-150A этой же фирмы. Для послойного исследования зоны трения осуществляли травление ионами аргона. Площадь зондирования составляла 0,5—1 мкм².

Данные об изменении концентрации элементов по глубине зоны трения стального образца, работавшего с ДОС, приведены на **рис. 3**. Как видно, поверхностный слой до травления ионами аргона



представлен в основном углеродом. Послойное травление зоны трения способствует снижению концентрации углерода и повышению концентрации железа, а также кислорода в поверхностном слое. Концентрация железа



в зоне трения после удаления слоя толщиной ~75 нм увеличивается, концентрация кислорода снижается.

В состав защитной пленки, сформировавшейся в зоне трения, наряду с углеродом и кислородом входят хлор и азот. Необходимо отметить, что железо в составе защитной пленки не связано с кислородом. Толщина пленки на стальном образце, изношенном в присутствии ДОС, порядка 200 нм.

На рис. 4 приведены ОЖЕ-спектры углерода в зоне трения стального образца, изношенного в ДОС. До ионного травления форма спектра соответствует ис-

ключительно аморфной фазе, на глубине ~20 нм она становится характерной для карбида железа [3].

Поскольку в диапазоне удельных нагрузок 4–20 МПа коэффициент трения пары колодка — ролик, работающей в ДОС, снижается, можно предположить, что интенсивность формирования пленок вторичных структур на поверхностях трения с повышением нагрузки будет увеличиваться. При нагрузке выше 20 МПа разрушение защитных пленок опережает их образование.

Повышение интенсивности изнашивания трибосопряжений в присутствии ДОС с увеличени-

ем удельной нагрузки связано, видимо, с начальным периодом взаимодействия триады трения до формирования на поверхностях трения защитных пленок вторичных структур.

На основе полученных результатов можно отметить, что в процессе взаимодействия подвижных сопряжений, работающих с ДОС, происходят насыщение поверхностного слоя металлических пар углеродом с образованием зоны карбидов железа толщиной ~50 нм и формирование в этой зоне пленки аморфного углерода толщиной ~20 нм. Такая пленка выполняет при трении функции твердого смазочного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В. В., Панок К. К. Смазочные масла современной техники. — М.: Наука, 1965. — 130 с.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник / Под ред. В. М. Школьников. — М.: Химия, 1989. — 432 с.
3. Sriwardane H., Pringle O. A., Newkirk J. W. et al. Microstructure of Thin Iron Carbide Films Prepared in a Glow Discharge // Thin Solid Films. — 1996. — V. 279. — P. 155–161.

Защищены диссертации...

...Кандидатские

ОВЧАР Е. В.

Ингибирование образования асфальто-смоло-парафиновых отложений в нефтях

Научный руководитель: к.т.н.

Л. В. Иванова.

Выполнена и защищена в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

13.11.2007 г.

Разработаны подходы к выбору класса и эффективной концентрации ингибиторов АСПО для улучшения низкотемпературных свойств нефтей с различным содержанием парафинов. Впервые получены количественные зависимости влияния каждой из групп высокомолекулярных компонентов нефти (твердых парафинов, смол и асфальтенов) на ее низкотемпературные свойства с

использованием методов математического моделирования.

Предложен экспресс-метод определения содержания *n*-парафинов в нефтях методом ГЖХ. Возможно использование этого метода как для практических и исследовательских целей, так и в учебном процессе в курсе «Химия нефти».

Разработан хроматографический метод количественного определения *n*-парафинов в нефти с использованием эйкозана в качестве репера.

Установлено, что наиболее эффективны для высокопарафинистых нефтей ингибиторы полимерного типа в концентрациях 0,01–0,5% мас. в зависимости от содержания парафина в нефти.

Депрессорный эффект исследованных ингибиторов АСПО обусловлен снижением температуры начала массовой кристаллизации парафинов.

Предложен способ выбора минимальной эффективной концентрации депрессора в нефти на основе определения температуры начала массовой кристаллизации парафина.

На примере использования ингибитора Basoflux показано, что эффективность ингибирования АСПО при применении ионогенного полимерного ингибитора в нефти с содержанием 10–50% пластовой воды на 15% выше, чем в безводной нефти.

В. А. Трофимов

Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, Д. С. Сазонов, С. А. Самойленко

Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Влияние условий озонирования на превращение компонентов легкого газойля каталитического крекинга

Приведены результаты комплексных исследований превращения углеводородов легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) под действием озона при разных условиях озонирования. Установлено, что в результате электрофильного 1,3-присоединения озона к компонентам ЛГКК протекают реакции низкотемпературного окислительного крекинга и реакции окислительной поликонденсации.

Температура вспышки образцов снижается, и концентрация адсорбционных смол растет.

Наибольшей активностью к взаимодействию с озоном обладают олефиновые углеводороды.

Выбраны оптимальные условия озонирования ЛГКК.

В нефтеперерабатывающей отрасли России до конца не решены проблемы рационального использования углеводородного сырья. Так, например, легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), выкипающий в характерных для дизельных фракций температурных пределах, вовлекается в состав топочных мазутов марки М-100 либо используется в качестве второго компонента (как правило, не более 15–20% об.) сырья гидроочистки дизельного топлива при условии проведения процесса на катализаторах последнего поколения зарубежных фирм-лицензиаров: «Axens», «Haldor Topsoe», «Albemarle» [1]. Таким образом, тратятся ресурсы для производства дизельного топлива (ДТ), спрос на которое, согласно оценкам экспертов, неуклонно растет [2].

По данным научно-технической литературы, ЛГКК без предварительного гидрооблагораживания не может быть вовлечен в состав товарных ДТ в связи с низкой химической стабильностью его компонентов (олефинов, полициклических аренов и др.) [3]. Гидрооблагораживание его на отечественных катализаторах

при давлении 5 МПа осложняется процессами полимеризации олефинов и, как следствие, закоксуыванием катализатора [4, 5].

В этой связи становится актуальной разработка альтернативных методов переработки ЛГКК с целью перевода выщепяемых его компонентов в органические соединения других классов [6–8] — кетоны, альдегиды, кислоты и др. Эти соединения более легко превращаются на катализаторах гидрооблагораживания или благодаря наличию функциональных групп могут быть удалены физическими способами, такими как экстракция и адсорбция [9].

К таким методам может быть отнесен и процесс озонирования ЛГКК озонсодержащими газами. Сведения об исследовании озонирования ЛГКК с последующим удалением продуктов озонирования физическими (адсорбция, экстракция) и химическими (гидроочистка) методами в научно-технической литературе отсутствуют.

В данной статье подробно рассмотрены результаты влияния условий озонирования на процессы смоло- и осадкообразования,

а также на изменение группового углеводородного состава ЛГКК после адсорбционной очистки. Методики озонлиза топливных фракций описаны в работе [10]. В ходе опытов варьировали температуру процесса от 18 до –9°C и глубину озонирования легкого газойля в интервале 2–8 г O₃/кг сырья. Непосредственно после озонирования определяли при 20°C кинематическую вязкость легкого газойля, его плотность, показатель преломления, а также содержание адсорбционных смол по методикам, описанным в работах [11, 12]. Кроме того, образовавшиеся осадки, образцы озонированного легкого газойля, а также углеводородную составляющую после адсорбционной очистки на силикагеле исследовали с помощью ИК-спектроскопии на приборе Spesord M-80. Групповой углеводородный состав был определен с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Адсорбционную очистку озонированных образцов ЛГКК проводили на силикагеле марки АСК по методике, разработанной во ВНИИ НП [13]. Адсорбцию высокомолекулярных и смолистых соединений до и после озонирова-

ния осуществляли для определения изменения углеводородного состава ЛГКК под действием озона и выявления возможности удаления продуктов озонирования с помощью адсорбентов.

В качестве исходного сырья был использован ЛГКК Московского НПЗ со следующими физико-химическими характеристиками:

Плотность при 20°С, кг/м ³	950
Массовая доля серы, %.....	0,63
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с.....	5,70
Содержание адсорбционных смолов, мг/100 см ³	1557
Температура застывания, °С.....	-15
Показатель преломления n_D^{20}	1,5591
Групповой углеводородный состав, % мас.:	
олефиновые.....	9,43
парафиновые.....	4,66
ароматические:	
моноциклические.....	0,54
бициклические.....	52,82
трициклические.....	17,61
неконденсированные бициклические.....	14,94

Ранее при исследованиях озонирования прямогонной дизельной фракции отмечалось образование в ходе процесса осадков различного происхождения [5]. По этой причине с целью определения образования осадков все полученные образцы легкого газойля были профильтрованы на мембранном фильтре «Владипор». Выход осадка определяли по методике, изложенной в работе [5]. Результаты исследований приведены в **табл. 1**.

Как видно, количество осадка практически не зависит от времени озонирования (удельного расхода озона). По-видимому, в осадок могут выпадать продукты озонирования смол, слабо растворимые в низкомолекулярных углеводородах. Образование таких

продуктов возможно в результате озонирования полициклических ароматических фрагментов смол и гетероатомов, входящих в их состав. Содержание смол в исходных образцах легкого газойля при проведении опытов в разных условиях оставалось постоянным, что и приводило к одинаковому выходу осадков. Смолы, образовавшиеся из углеводородов ЛГКК, хорошо растворимы в углеводородах, как и все остальные продукты озонирования.

Влияние температуры озонирования оказывает обратный эффект: с ее понижением выход осадка увеличивается, что, по-видимому, связано с процессами кристаллизации и стеклования высокомолекулярных углеводородов в составе ЛГКК, а также с увеличением глубины озонирования компонентов ЛГКК. Осадки с целью выяснения их природы были исследованы методом ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров показал, что в состав осадков входит большое количество продуктов окисления и озонидов, образующихся в ходе реакции. С увеличением глубины озонирования и понижением температуры происходит резкое увеличение интенсивности полос поглощения в области кислородсодержащих соединений: 1780–1680 (карбонильные соединения или озониды); 1730–1700; 1650; 1180–1130; 950 см⁻¹. Это хорошо согласуется с данными научно-технической литературы. При понижении температуры отмечено повышение устойчивости молекул озона и скорости присоединения его к

олефинам ($k = 10^5$ л/моль·с) [6, 7] и ароматическим структурам ($k = 10^2-10^4$ л/моль·с).

В случае присоединения озона к олефинам могут образовываться карбонильные соединения после распада озонидов либо полимерные озониды.

Присоединение озона к полициклическим ароматическим соединениям приводит к раскрытию ароматического кольца или дальнейшему образованию полиозонидов, которые могут быть плохо растворимы в углеводородах, кристаллизоваться при отрицательной температуре и выпадать в осадок [7].

Интенсивность полос поглощения, соответствующих соединениям окисленной серы — сульфоксидам и сульфонам (группа S=O — 1025, 1050 см⁻¹; группа =SO₂ — 1160, 1290 см⁻¹), практически не изменяется. Это объясняется меньшей скоростью присоединения озона к сернистым соединениям ($k = 10^2-10^3$ л/моль·с) [6] по сравнению со скоростью его присоединения к олефиновым и полициклоароматическим углеводородам и низкой концентрацией соединений серы в ЛГКК. Таким образом, благодаря высоким концентрациям реакционноспособных компонентов (олефинов и полициклических аренов) взаимодействие озона с ЛГКК идет более интенсивно, чем с прямогонной и гидроочищенной дизельными фракциями. В прямогонных и гидроочищенных дизельных фракциях [5] озон в первую очередь присоединяется к серосодержащим соединениям и полициклическим аренам.

Таблица 1

Температура озонирования, °С	Выход (% мас.) осадка при удельном расходе озона, г/кг			
	2	4	6	8
18	0,1769	0,1763	0,1832	0,1840
0	0,2114	0,2160	0,2157	0,2140
-9	0,2513	0,2410	0,2414	0,2450

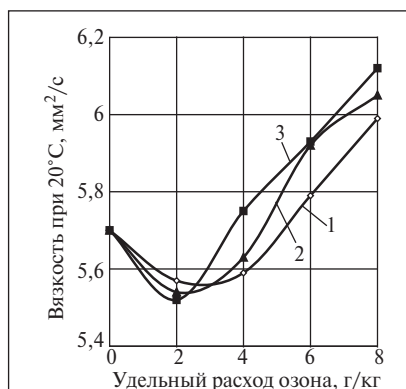


Рис. 1. Влияние удельного расхода озона на кинематическую вязкость ЛГКК при температуре озонирования:

1 — 18°C; 2 — 0°C; 3 — минус 9°C

В образцах после озонирования были определены следующие физико-химические характеристики: содержание адсорбционных смол, кинематическая вязкость и температура вспышки. После обработки экспериментальных данных построены зависимости, представленные на **рис. 1 и 2**.

Данные **рис. 1** показывают, что зависимость вязкости озонированных образцов ЛГКК от удельного расхода озона носит нелинейный характер с четко выраженным минимумом в точке 2 г/кг. Снижение вязкости образцов при малых расходах озона обусловлено процессом деструкции в ходе озонирования и образованием преимущественно низкомолекулярных продуктов. Деструкция обусловлена деалкилированием ароматических структур. Подоб-

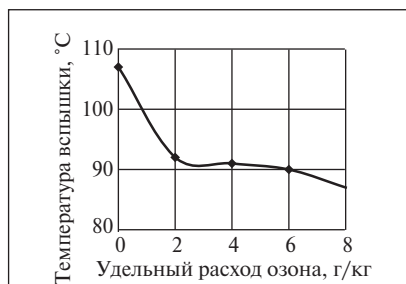


Рис. 2. Влияние удельного расхода озона на температуру вспышки ЛГКК при температуре озонирования 18°C

ные явления отмечены в ходе озонирования индивидуальных углеводородов [7].

Увеличение времени озонирования способствует увеличению глубины процесса и образованию полиозонидов, за счет которых резко увеличивается доля высокомолекулярных соединений. Последние и определяют высокую вязкость образцов при повышении удельного расхода озона до 8 г/кг (см. **рис. 1**). Температура процесса оказывает меньшее влияние на образование высокомолекулярных соединений. Снижение ее с 18 до -9°C приводит к увеличению кинематической вязкости лишь на 0,13–0,15 мм²/с

Полученные данные об изменении вязкости хорошо согласуются с данными изменения температуры вспышки в закрытом тигле (см. **рис. 2**).

В ходе озонирования зафиксировано уменьшение температуры вспышки от 107°C в исходном ЛГКК до 87°C при глубине озонирования 8 г/кг. Это обусловлено образованием низкомолекулярных углеводородов в результате деструкции молекул исходной газойля под действием озона. Известно, что на температуру вспышки нефтяных фракций оказывает влияние даже незначительное количество (менее 1% мас.) низкомолекулярных углеводородов, т. е. минимальное изменение фракционного состава продукта. С другой стороны, известно, что с увеличением времени озонирования в системе образуются полиозониды: высокомолекулярные продукты электрофильного присоединения озона к протоненасыщенным связям молекул олефиновых и полиароматических углеводородов.

На **рис. 3** приведены экспериментальные данные о содержании адсорбционных смол в ЛГКК в зависимости от условий процесса. С увеличением удельного расхода озона наблюдается повышение

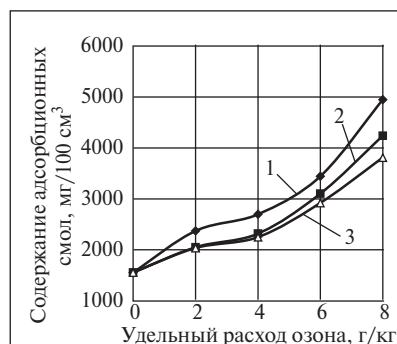


Рис. 3. Влияние удельного расхода озона на содержание адсорбционных смол в ЛГКК при температуре озонирования:

1 — 18°C; 2 — 0°C; 3 — минус 9°C

содержания адсорбционных смол. Температура озонирования оказывает незначительное влияние на этот показатель.

Удаление продуктов озонирования адсорбцией на силикагеле с последующей ИК-спектроскопией очищенных образцов показало, что независимо от условий озонирования ИК-спектры очищенных образцов полностью совпадают, т. е. являются малоинформативными. В то же время результаты определения показателя преломления n_D^{20} для очищенных образцов (**рис. 4**) показали, что в ходе очистки резко изменяется углеводородный состав ЛГКК.

Представленные на **рис. 4** зависимости носят нелинейный характер с минимумом в интерва-

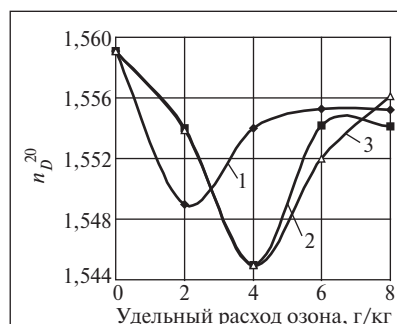


Рис. 4. Влияние удельного расхода озона на показатель преломления n_D^{20} ЛГКК после озонирования при разной температуре и адсорбционной очистки:

1 — 18°C; 2 — 0°C; 3 — минус 9°C

Таблица 2

Условия озонирования		Групповой углеводородный состав озонированного ЛГКК после адсорбционной очистки, % об.					
		ароматические				парафиновые	олефиновые
Температура, °С	Удельный расход озона, г/кг	моно-	би-	три-	неконденсированные бициклические		
До озонирования		0,54	52,82	17,61	14,04	4,66	9,46
18	2	1,87	54,27	18,66	13,88	4,86	5,29
	4	2,34	51,20	19,02	17,31	5,59	3,95
	6	1,31	55,23	15,40	18,39	4,97	4,09
	8	2,72	53,93	15,68	18,21	5,43	3,45
0	2	1,06	53,39	17,26	18,09	5,24	4,12
	4	3,12	52,69	16,45	19,11	4,93	3,68
	6	3,86	55,10	14,97	17,27	5,03	3,68
	8	3,39	51,39	16,46	20,55	5,05	3,11
-9	2	2,12	54,43	17,24	17,48	5,01	3,71
	4	3,15	56,14	16,81	17,36	3,92	3,19
	6	3,31	54,63	16,48	17,98	4,75	2,85
	8	3,40	55,68	16,02	17,63	4,66	2,71

ле поглощения озона от 2 до 4 г/кг. Полученные данные хорошо согласуются с данными изменения вязкости и температуры вспышки озонированного ЛГКК. Это подтверждает предположение о протекании параллельных процессов окислительной деструкции, конденсации и полимеризации под действием озона с образованием низкомолекулярных углеводородов и высокомолекулярных соединений.

Таким образом, при озонировании ЛГКК в системе в основном происходят одновременно окислительная деструкция в результате деалкилирования и распада озонидов с образованием альдегидов и кетонов меньшей молекулярной массы и образование высокомолекулярных соединений — полиозонидов и продуктов глубокого окисления смолистых веществ [6, 7].

После адсорбционной очистки образцы ЛГКК были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 2).

Обобщенные полученные данные показывают, что в первую очередь наблюдается резкое снижение количества олефиновых углеводородов (с 9,46 до 2,71% об.) даже при минимальной глу-

бине озонирования. При этом чем ниже температура, тем меньше содержание олефиновых углеводородов в образце.

Аналогичная тенденция, но в меньшей степени наблюдается и для трициклических аренов. Однако в отличие от олефиновых углеводородов их содержание при температуре -9°C не изменяется. Превращение полициклических аренов под действием озона подтверждается ростом содержания моно- и неконденсированных бициклических аренов. Это связано с раскрытием центрального бензольного кольца трициклических аренов с образованием карбонильных соединений.

Согласно данным ИК-спектроскопии, выявлено протекание процесса 1,3-электрофильного присоединения озона к сернистым соединениям с образованием сульфоксидов и сульфонов. Последние хорошо растворимы в углеводородах и, видимо, по этой причине в процессе адсорбции на силикагеле остаются в углеводородах. Так, содержание серы в зависимости от режима озонирования варьировалось от 0,50 до 0,59% мас. при ее содержании в исходном газойле 0,63% мас.

Обобщение всего массива экспериментальных данных показало, что наибольшее влияние на превращение олефиновых углеводородов оказывает удельный расход озона. Было установлено, что при удельном расходе озона 4 г/кг независимо от температуры процесса степень взаимодействия олефиновых углеводородов с озоном максимальная (см. табл. 2). Дальнейшее увеличение удельного расхода озона мало влияет на групповой углеводородный состав газойля. В отличие от олефиновых углеводородов полициклические ароматические углеводороды взаимодействуют с озоном в большей степени при удельном расходе выше 4 г/кг. При этом снижение температуры в реакционной зоне до -9°C отрицательно сказывается на взаимодействии трициклических аренов с озоном. Концентрация их в ЛГКК не изменяется.

Суммируя результаты исследований процессов смолообразования и удаления олефиновых и полициклических ароматических углеводородов, можно выбрать оптимальные условия процесса озонирования ЛГКК. Этот процесс эффективно протекает при удельном расходе озона 4–6 г/кг и температуре 18°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рассадин В. Г., Дуров О. В., Васильев Г. Г. и др.* — ХТТМ. — 2007. — №1. — С. 3.
2. *Митусова Т. Н., Полина Е. В., Калинина М. В.* Современные дизельные топлива и присадки к ним. — М.: Техника, 2002. — 64 с.
3. *Саблина З. А.* Состав и химическая стабильность моторных топлив. — М.: Химия, 1972. — 280 с.
4. *Осипов Л. Н., Хавкин В. А. и др.* Разработка ОАО «ВНИИНП» технологий производства экологически чистых дизельных топлив и автомобильного бензина на предприятиях отрасли по современным требованиям. Материалы совещания, Москва, 21 апреля 1999. — С. 5, 25, 30, 36.
5. *Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н. и др.* — ХТТМ. — 2006. — №4. — С. 18–21.
6. *Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.: Наука, 1974. — С. 322.
7. *Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д.* Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. — Луганск, 2004. — С. 272.
8. *Levy R. E.* Oxidative Desulfurization is an Attractive Option for Producing ULS Products. Excerpt from Presentation at ERTS 7th Annual Meeting, November. — Paris, France, 2002. — 12 p.
9. *Лунин В. В., Французов В. К., Лихтерова Н. М.* — Нефтехимия. — 2002. — Т. 42. — № 3. — С. 195–202.
10. *Кирсанов А., Суслина В.* — Прикладная химия. — 1935. — В. VIII. — № 2. — С. 277.
11. *Рыбак Б. М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. — Баку: Азнефтеиздат, 1948. — 607 с.
12. *Гуреев А. А., Серегин Е. П., Азев В. С.* Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. — М.: Химия, 1984. — 198 с.
13. *Кузьмина А. В. и др.* — В кн.: Труды ВНИИНП. Вып. XVIII. Методы анализа нефтей и нефтепродуктов. — М., 1976. — С. 70.

Информация

Третья Всероссийская конференция по проблемам производства и применения дорожных битумных материалов

В октябре 2007 г. в г. Перми состоялась Третья Всероссийская конференция по проблемам производства и применения дорожных битумных материалов. Ее организаторами выступили: правительство Пермского края и администрация г. Перми, Федеральное дорожное агентство Минтранса России, Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков России, ОАО «ЛУКОЙЛ», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтепродукт».

В работе конференции приняли участие представители основных российских предприятий — производителей и потребителей дорожных битумов, а также ведущих научных коллективов. Было заслушано и обсуждено около 30 докладов и сообщений, отмечены низкие по сравнению с мировыми показатели удельных объемов производства нефтяных битумов в России, их несоответствие размерам территории и численности населения страны.

Участники конференции отметили достаточно высокий уровень требований ГОСТ 22245–90 по сравнению с требованиями нормативных документов других стран. В то же время недостатком сложившегося в России нормирования свойств дорожных битумов является отсутствие требований к параметрам, связанным с моделированием реального воздействия на битумы в ходе технологических процессов и в период эксплуатации. Отмечена необходимость унификации терминологии в сфере производства и применения дорожных битумов.

В ходе конференции обсужден положительный опыт модернизации битумных производств на ряде предприятий российских нефтяных компаний — «Роснефть», «ТНК-ВР», «Татнефть», «Славнефть» и «ЛУКОЙЛ» с целью обеспечения стабильного выпуска современной и перспективной продукции.

В результате анализа поднятых на конференции проблем в области производства и применения дорожных битумных материалов ее участники приняли решение:

- сформировать в течение 3 месяцев Межведомственную комиссию (МВК) и поручить ей в качестве первоочередной задачи разработать Программу повышения качества дорожных битумных материалов и материалов на их основе;

- одобрить инициативу Межправительственного совета дорожников стран СНГ по разработке межгосударственного стандарта, регламентирующего требования к вязким дорожным битумам, отметив участие в этой работе всех заинтересованных сторон;

- одобрить инициативу Российского Союза научных и инженерных общественных организаций по проведению компетентной и независимой сертификации производств битумных материалов в соответствии с современными требованиями по стабильности и качеству, а также предложения о целесообразности расширения зоны такой сертификации на страны СНГ. Информацию о такой сертификации довести до всех производителей и потребителей дорожных битумных материалов.

Связь индукционного периода окисления бензиновой фракции с концентрацией антиокислителя

Товарные бензины с октановым числом (ОЧ) 80, 92, 95 и 98 по исследовательскому методу (ИМ) состоят из бензиновых фракций прямой перегонки нефти и вторичных процессов — риформинга низкооктановой фракции 85–180°C и каталитического крекинга вакуумного газойля, мазута или их смесей. Следовательно, они содержат углеводороды четырех классов: *n*- и изопарафиновые, нафтеновые, алкилароматические и непредельные. Эти углеводороды при хранении бензинов подвергаются окислению кислородом воздуха с образованием кислородсодержащих соединений и смол.

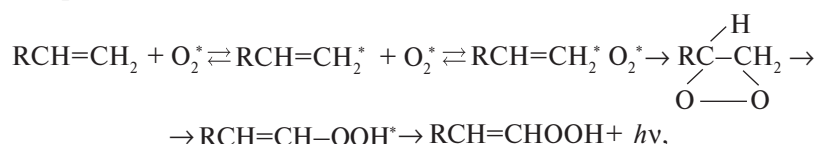
Для предотвращения окислительных процессов в воздушной «подушке» над бензином, находящимся в резервуаре, используют антиокислительные присадки типа Агидол-1 (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) или Агидол-12. В качестве антиокислителей эффективны также получаемые сухой перегонкой древесины пиролизные смолы, в состав которых входят двух- и полиатомные фенолы.

В бензиновой фракции под действием растворенного кислорода последовательно идут процессы окисления углеводородов в кислородсодержащие соединения и смолы как конечные продукты. Молекулы кислорода при нормальных температурах находятся в триплетном, т. е. электронно-возбужденном, состоянии O_2^* [1]. Молекулы углеводородов для участия в реакции окисления,

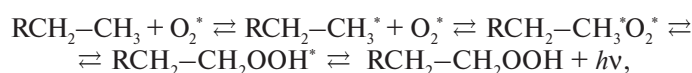
согласно Обобщенному квантово-химическому принципу, также должны находиться в возбужденном состоянии [2].

Схемы реакций окисления углеводородов различных классов можно представить следующим образом:

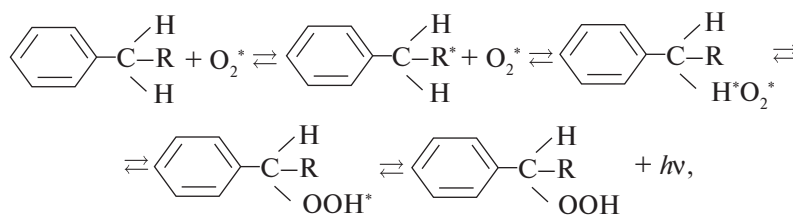
• *олефиновых*



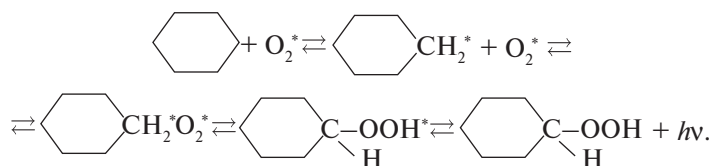
• *парафиновых*



• *алкилароматических*



• *нафтеновых*

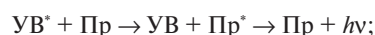


В этих схемах выделена предварительная стадия электронного возбуждения молекул углеводородов разных классов. Следует отметить, что электронное возбуждение определяет механизм перехода электронов с верхней заполненной молекулярной орбитали (МО) π_{pp}^2 , σ_{pp}^2 или σ_{sp}^2 на нижние вакантные МО — π_{pp}^0 , σ_{pp}^0 или σ_{sp}^0 .

Можно допустить, что после первоначального инициирования процесса окисления углеводородов бензиновой фракции кислородом воздуха развивается цепной процесс, который и приводит к накоплению в бензиновой фракции смол и кислородсодержащих соединений.

Для ингибирования процесса окисления применяют присадки (Пр), молекулы которых выполняют следующие функции:

• снимают возбуждения с молекул углеводородов (УВ) с переводом электронов с $\pi_{pp}^{*\uparrow}$ -МО на $\pi_{pp}^{*\downarrow}$ -МО, с $\sigma_{pp}^{*\uparrow}$ -МО на $\sigma_{pp}^{*\downarrow}$ -МО, с $\sigma_{sp}^{*\uparrow}$ -МО на $\sigma_{sp}^{*\downarrow}$ -МО по схеме:





c , % мас.	Период индукции, мин	$\tau - \tau_0$	$1/c_0 - 1/c$	k	k_{cp}	$(\tau - \tau_0)_{расч}$
0	200	0	—	—	—	—
0,180	620	420	—	—	—	—
0,330	1050	850	2,52	337	351,5	886
0,418	1240	1040	3,16	329		1109
0,550	1580	1380	3,73	373		1310
0,670	1690	1490	4,05	367		1421

- разлагают возбужденные молекулы гидропероксидов углеводородов до спиртов, кислот и альдегидов;

- обрывают цепи, сталкиваясь с радикалами $R\cdot$, по схеме



- снижают скорость образования высокомолекулярных продуктов конденсации олефинов, альдегидов, ароматических углеводородов и других соединений.

Присадки в товарном бензине увеличивают период индукции — отрезок времени, по истечении которого начинается интенсивное окисление углеводородов бензиновой фракции при 100°C в атмосфере кислорода под начальным давлением $0,7$ МПа.

Длительность индукционного периода окисления зависит от

природы бензиновой фракции и присадок. На рисунке приведены данные об ингибировании окисления бензиновой фракции крекинга с увеличением концентрации присадки 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол от 0 до 0,67% мас. [3]. Как видно, без присадки индукционный период τ окисления составляет 200 мин, однако уже в присутствии 0,05% мас. антиокислителя он резко возрастает и продолжает увеличиваться с повышением его концентрации.

Повышенная ингибирующая активность присадки, проявляющаяся в непрерывном росте индукционного периода τ окисления с увеличением концентрации $c_{пр}$ присадки, может быть выражена функциональной зависимостью $\tau = \tau(c_{пр})$. На рисунке тангенс угла наклона касательной к кривой этой зависимости имеет положительный знак, поэтому производная τ по $c_{пр}$ больше нуля: $d\tau/dc > 0$.

Процесс обрыва цепей при окислении углеводородов бензиновой фракции проходит по механизму бимолекулярного торможения, поэтому параметрическое уравнение можно представить в виде:

$$d\tau/dc = k/c^2,$$

где k — константа скорости реакции.

Разделив переменные и проинтегрировав полученное выражение от τ_0 до τ и от c_0 до c , получим уравнение

$$\tau - \tau_0 = k(1/c_0 - 1/c).$$

Так как $c_0 < c$, то $\tau - \tau_0 > 0$ (где c_0 и τ_0 — начальные значения параметров). Результаты расчетов по этому уравнению, приведенные в таблице, адекватно описывают опытные данные. Отклонение расчетных значений индукционного периода от опытных составляет в среднем 4,3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коулсон Ч. Валентность. Пер. с англ. /Под ред. Н. Д. Соколова. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
2. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. — М.: Техника, 2004. — 400 с.
3. Саблина З. А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. — М.: Химия, 1972. — С. 148–149.

Вниманию специалистов

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

Г. Н. Гурбанов, Ф. А. Кули-заде, М. А. Мамедьяров

Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана

Термоокислительная стабильность эфиров циклических многоатомных спиртов

Изучено влияние химической структуры сложных эфиров — 2,2,5,5-тетраметилолциклопентанола, 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанола, 1,1-диметилолциклогексена-3 и 2,2-диметилолбицикло(2,2,1)гептена-5 на основе алифатических монокарбоновых кислот C_3-C_8 , а также их фосфор- и кремнийсодержащих производных на термоокислительную стабильность.

Установленные закономерности позволяют проводить синтез эфиров целенаправленно и селективно, предложив их в качестве основы и компонентов перспективных смазочных масел.

Одним из факторов, определяющих эксплуатационные характеристики смазочных масел, является термоокислительная стабильность, которая непосредственно связана с химической структурой их молекул [1–3].

Термоокислительная стабильность (ТОС) масел сложноэфирного типа зависит прежде всего от числа и места расположения эфирных групп, длины и строения кислотных и спиртовых фрагментов, от вида функциональных групп или гетероатомов, входящих в состав сложных эфиров, а также от вида и конформационного состояния циклических фрагментов и других факторов.

С этой точки зрения большой интерес представляет исследование зависимости между химической структурой и термоокислительной стабильностью эфиров на базе циклических неополиолов и циклических норборненовых диолов.

Взаимодействием циклических неополиолов — 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанола А [4], 2,2,5,5-тетраметилолциклопентанола Б [5], циклических диолов — 1,1-диметилолциклогексена-3 — В и 2,2-диметилолбицикло(2,2,1)гептена-5 — Г [6] с алифатическими

монокарбоновыми кислотами C_3-C_8 , а также СЖК C_5-C_6 синтезирован ряд сложных эфиров, их фосфор- и кремнийсодержащих производных [7–9]. Проведен сравнительный анализ качества этих эфиров.

Эфиры А и Б с СЖК C_5-C_6 успешно испытаны в качестве дисперсионной среды высокотемпературных пластичных смазок взамен эфира пентаэритрита в смазке ЛЗ-31 (НПО «МАСМА», г. Киев), а также компрессорных масел, используемых в производстве полиэтилена высокого давления (СПО «АЗОТ», г. Северодонецк), взамен импортного масла «Ондина».

Для исследования зависимости «структура — свойство» данных эфиров определяли ТОС в объеме по ГОСТ 25175–79 при 200°C в течение 10 ч, а также испаряемость по ГОСТ 20354–74. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, эфиры А и Б достаточно стабильны при окислении в объеме: нерастворимые в бензоле и изооктане осадки отсутствуют. Незначительная коррозия обнаружена на алюминиевом сплаве АК-4 и стали ШХ-15.

Эти же эфиры характеризуются низкой испаряемостью:

0,02–0,9%. Их свойства после окисления, как и ожидалось, несколько ухудшаются. Однако для пентаэфиров А-II и Б-V прирост вязкости не превышает соответственно 17,66 и 10,73% против 34,9% для промышленного эфира пентаэритрита СЖК C_5-C_6 . Длина кислотных радикалов (C_4H_9 , C_7H_{15}) не оказывает существенного влияния на термоокислительную стабильность образцов II и III.

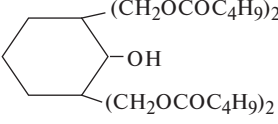
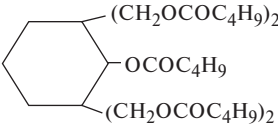
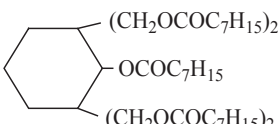
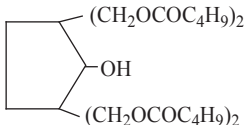
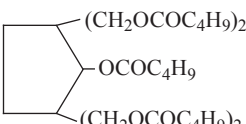
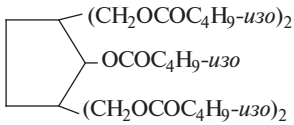
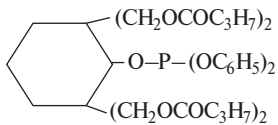
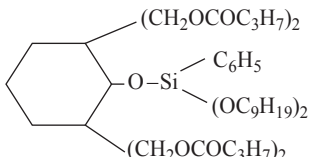
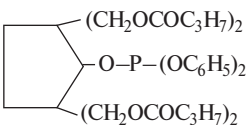
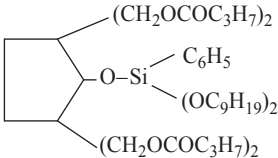
Тетраэфиры А-I и Б-IV по всем параметрам ТОС уступают пентаэфирам II и V. Объясняется это тем, что находящаяся в положении I тетраэфира свободная гидроксильная группа легко превращается при высоких температурах в другие оксосоединения. В результате вязкость и кислотное число эфира повышаются и он темнеет.

Худшую ТОС эфира VI с кислотным остатком в изостроении, чем эфира V с нормальным кислотным остатком, можно объяснить склонностью кислот изостроения к окислению и разложению при высоких температурах в присутствии кислорода.

С введением в молекулы эфиров гетероатомов, в частности Р и Si, ТОС значительно улучшается. Гетероатомсодержащие эфиры А-VII, VIII и Б-IX, X обладают

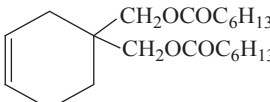
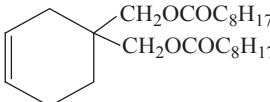
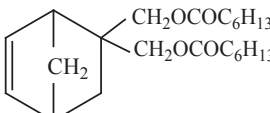
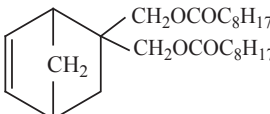
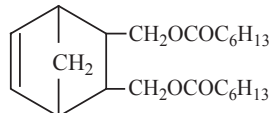
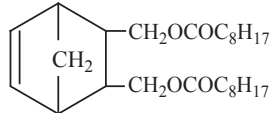
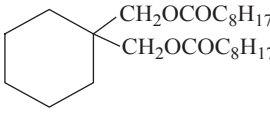
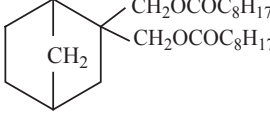
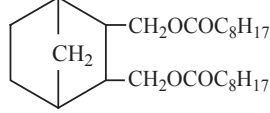
Исследования

Таблица 1

Эфиры А и Б		Вязкость при 100°C, (после окисления), мм ² /с	Увеличение вязкости, %	Кислотное число, мг КОН/г	Коррозия, мг/см ²		Испаряе- мость, % мас.
номер образца	химическая формула				АК-4	ШХ-15	
I		8,46	18	2,1	Отс.	0,15	0,9
II		11,86	17,66	1,30	Отсутствует		0,4
III		11,63	13,9	1,58	«		0,52
IV		8,89	16,71	1,93	0,18	0,15	0,05
V		9,17	10,73	0,96	0,11	Отс.	0,02
VI		10,82	12,12	2	0,08	«	0,07
VII		8,12	18,36	1,6	Отс.	0,23	0,38
VIII		5,78	8,46	0,12	Отсутствует		0,11
IX		7,53	10,28	0,9	0,02	0,02	0,09
X		6,61	6,02	0,11	Отсутствует		0,02

Исследования

Таблица 2

номер образца	Эфиры В и Г химическая формула	Вязкость при 100°C (после окисления), мм ² /с	Кислотное число, мг КОН/г	Осадок, нерастворимый в изооктане, % мас.	Коррозия, мг/см ²		Испаряемость, % мас.
					АК-4	ШХ-15	
XI	 <chem>C1=CCCCC1COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1</chem>	5,42	3,96	0,028	0,05	0,1	0,6
XII	 <chem>C1=CCCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	6,46	4,58	0,041	0,08	0,18	0,6
XIII	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1</chem>	5,70	6,96	0,03	0,07	0,09	0,7
XIV	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	6,72	8,46	0,045	0,12	0,21	0,8
XV	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCC1CCCC1</chem>	5,93	7,03	0,022	0,03	0,16	0,55
XVI	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	6,42	7,6	0,02	0,04	0,18	0,6
XVII	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	6,38	4,28	0,028	0,1	0,15	0,5
XVIII	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	5,68	7,6	0,03	0,08	0,16	0,7
XIX	 <chem>C1CCC(CC1)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC1CCCC1</chem>	5,26	6,42	0,026	0,05	0,08	0,5

значительным преимуществом перед исходными эфирами I и IV соответственно. Кремнийсодержащие эфиры VIII и X имеют ряд преимуществ по сравнению с соответствующими фосфорилированными эфирами VII и IX. Это объясняется специфическими природными особенностями кремния, придающего молекуле термическую стойкость и термоокислительную стабильность.

При равных условиях гетероатомсодержащие эфиры А уступают эфирам Б, что можно объяснить влиянием конформационного состояния циклического фрагмента. В данном случае циклопентановое кольцо имеет более выгодное энергетическое положение, точнее — более стабильное, чем циклогексановое [10, 11].

Сравнительная ТОС эфиров В и Г приведены в табл. 2. Как видно, эти эфиры обладают средним уровнем вязкости при 100°C после окисления (5,42—6,72 мм²/с), небольшим кислотным числом (3,96—8,46 мг КОН/г) и осадком, нерастворимым в изооктане, составляющим 0,2—0,045% мас. Незначительная коррозия наблюдается на алюминиевом сплаве АК-4 (0,04—0,12 мг/см²) и стали

ШХ-15 (0,1—0,21 мг/см²). Они обладают низкой испаряемостью: 0,5—0,8% мас.

Изучено влияние различных факторов на ТОС эфиров данного ряда: конформации циклических фрагментов, длины кислотных радикалов, числа и месторасположения эфирных групп, двойных связей и других. Установлено, что с увеличением длины кислотных радикалов в какой-то степени возрастают все параметры ТОС: образцы XI—XVI.

Диэфиры Г-ХIII, XIV, эфирные группы которых расположены в гем-положении, уступают эфирам XV, XVI с группами в вицинальном положении. Этот факт можно объяснить следующим: поскольку обе эфирные группы находятся у одного атома углерода, то их связь с четвертичным атомом углерода в цикле ослабляется их взаимодействием между собой. В результате эфирные группы легче поддаются окислению, что отражается на качестве масел: кислотное число, природное вязкости, осадкообразование и коррозия металлов возрастают.

Изучено также влияние двойных связей, находящихся в цикле, на качество сложных эфиров. Для этого эфиры были подвергнуты

гидрированию и проведено их сравнение с исходными продуктами [12, 13].

После гидрирования двойных связей в цикле ТОС эфиров XVII—XIX в некоторой степени улучшается [14]. Однако это улучшение дает возможность констатировать, что двойные связи, находящиеся в цикле, неравнозначны алифатическим двойным связям. По активности первые уступают вторым, и это ярко выражается в их поведении в различных химических процессах — окислении, присоединении и др.

Эфиры, имеющие двойные связи в цикле, ведут себя инертно по отношению к окислителям, в результате их качество мало отличается от качества гидрированных эфиров. Поэтому их можно применять, не подвергая гидрированию, которое требует дополнительных расходов [15].

Таким образом, установлена зависимость между химической структурой и термоокислительной стабильностью эфиров циклических полиолов. Найдены и подтверждены некоторые закономерности структурной корреляции, которые позволяют прогнозировать свойства эфиров, зная их химическую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гундерсон Р. С., Харт А. В. Синтетические смазочные материалы и жидкости. Пер. с англ. / Под ред. Г. В. Виноградова. — М.: Химия, 1965. — 385 с.
2. Динцес А. И., Дружинина А. В. Синтетические смазочные масла. — М.: Гостоптехиздат, 1958. — 350 с.
3. Мамедьяров М. А. Химия синтетических масел. — Л.: Химия, 1989. — 236 с.
4. А. с. 819087 (СССР).
5. А. с. 1104131 (СССР).
6. Пат. И 20000001 (Азербайджан).
7. Гурбанов Г. Н., Мамедьяров М. А. — ХТТМ. — 1992. — № 10. — С. 28—30.
8. Гурбанов Г. Н., Мамедьяров М. А. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2004. — № 3. — С. 37—41.
9. Гурбанов Г. Н. — Азербайджанский химический журнал. — 2005. — № 4. — С. 100—103.
10. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1. Пер. с англ. / Под ред. А. Н. Несмеянова. — М.: Мир, 1978. — С. 129—130.
11. Потапов В. М. Стереохимия. — М.: Химия, 1976. — С. 328—332.
12. Bensalem A., Verduras F. B. — React. Kinet. and Catal. Lett. — 1997. — V. 60. — N 1. — P. 71—78.
13. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Попов Н. И. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2002. — № 7. — С. 30—34.
14. Гурбанов Г. Н. — Доклады НАН Азербайджана. — 2004. — № 3—4. — С. 102—107.
15. Гурбанов Г. Н. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2003. — № 1. — С. 23—25.

Определение температур начала и конца кипения нефтепродуктов в процессе минидистилляции

Постепенная перегонка нефтепродуктов (ГОСТ 2177, ASTM D 86) широко используется для достаточно оперативной оценки их фракционного состава.

Ранее [1–3] установлено, что этот процесс описывается уравнениями

$$dv/d\tau = kv(1-v)/\tau, \quad (1)$$

$$v = a\tau^k / (1 + a\tau^k), \quad (2)$$

где v — доля отгона; $\tau = (T - T_{н.к}) / (T - T_{к.к})$ — безразмерная температура разгонки; T , $T_{н.к}$, $T_{к.к}$ — температура соответственно текущая, начала и конца кипения; k — коэффициент интенсивности разгонки при $T = T_{ср}$; a — коэффициент симметричности разгонки.

Для процесса постепенной перегонки и его описания на основе математической модели важна аддитивность свойств нефтепродуктов. Аддитивность позволяет перейти от менее информативной постепенной перегонки к кривым ИТК, детально характеризующим состав нефтепродуктов, а также определять фракционный состав нефтей и нефтепродуктов, в том числе выкипающих при температуре выше 400°C без применения вакуума, т.е. значительно расширить границы использования традиционного метода постепенной перегонки.

Следующим шагом в развитии метода постепенной перегонки стало использование минидистилляции, позволяющей в 5–10

раз сократить длительность фракционного анализа нефтепродукта. Сочетание минидистилляции с компьютерной обработкой позволяет решать различные аналитические и технологические задачи при различных вариантах приборного и аппаратурного оформления процесса.

При определении фракционного состава по методу постепенной перегонки важное место отводится определению температур начала и конца кипения нефтепродукта. «Старые» методы и приборы для их определения, несмотря на четкий регламент проведения постепенной перегонки по стандартам, дают искажения, связанные с инерционностью измерений, обусловленной применением стеклянного термометра, инерционного термометра сопротивления, определением начала и конца кипения нефтепродукта по первой и последней капле перегонки или по максимальной температуре паров.

Вследствие этого температуры начала и конца кипения нефтепродукта по ГОСТу являются весьма условными, относительными и плохо повторяемыми, а в стандартах допускаются значительные отклонения на их сходимость и воспроизводимость. Допустимые погрешности определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ зависят от широты фракционного состава нефтепродукта, поскольку, чем уже фракционный состав продукта и чем меньше изменяется его температура при перегонке, тем

меньше искажений вносит инерционность метода в определение $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$.

При перегонке чистого продукта в течение 30–40 мин инерционность датчика температуры может искажать измерения только первые несколько минут, в дальнейшем температура будет оставаться постоянной, равной температуре кипения нефтепродукта. В процессе минидистилляции, осуществляемой за 3–5 мин, требования к инерционности датчиков соответственно возрастают.

Точные, неискаженные инерционностью измерения температуры особенно необходимы при любых интерпретациях постепенной перегонки на основе моделирования, тем более при определении фракционного состава нефти и тяжелых нефтепродуктов. При этом текущую молекулярную массу перегоняемого нефтепродукта необходимо определять по специально разработанному методу [4].

В условиях минидистилляции единственно возможным датчиком температуры становится малоинерционная термопара, располагаемая непосредственно в жидкости. В этом случае обеспечивается минимальная инерционность измерения.

Для учета закономерностей и особенностей регистрации начала и конца кипения в условиях минидистилляции нами были использованы малоинерционный датчик температуры на основе термопары типа ХК (хромель-копель), обра-

зец «сложного» нефтепродукта широкого фракционного состава, полученного смешением бензина с дизельным топливом ($\Delta T \sim 200^\circ$), и «чистые», медленно перегоняемые продукты — вода, имеющая высокую теплоту испарения, толуол и изоктан.

При перегонке как «чистых» продуктов, так и продукта широкого фракционного состава давление в перегонной колбе не может служить точной характеристикой начала и конца кипения, поскольку является вторичным параметром, в той или иной степени искажающим характе-

ристику процесса и зависящим от молекулярной массы, летучести и симметричности — показателя a в уравнении (2) постепенной перегонки продукта.

На рис. 1, *a–в* представлены результаты разгонки воды, изоктана и толуола. Как видно, изменение давления в перегонной колбе может отставать от окончания кипения или даже опережать начало вскипания всего объема нефтепродукта в силу особенностей физических характеристик.

Тем не менее для всех «чистых» продуктов четко видны области резкого изменения температуры

перегонки, т.е. области начала и окончания данного процесса. Эти области можно зафиксировать по поведению второй производной (T'') температуры по времени. В зонах начала и конца кипения происходит резкое изменение теплового баланса постепенной перегонки вследствие возникновения (или исчезновения) новой, существенной составляющей — теплоты испарения продукта.

Появление или исчезновение в тепловом балансе значительной составляющей затрат на интенсивное испарение (кипение) нефтепродукта при постоянной

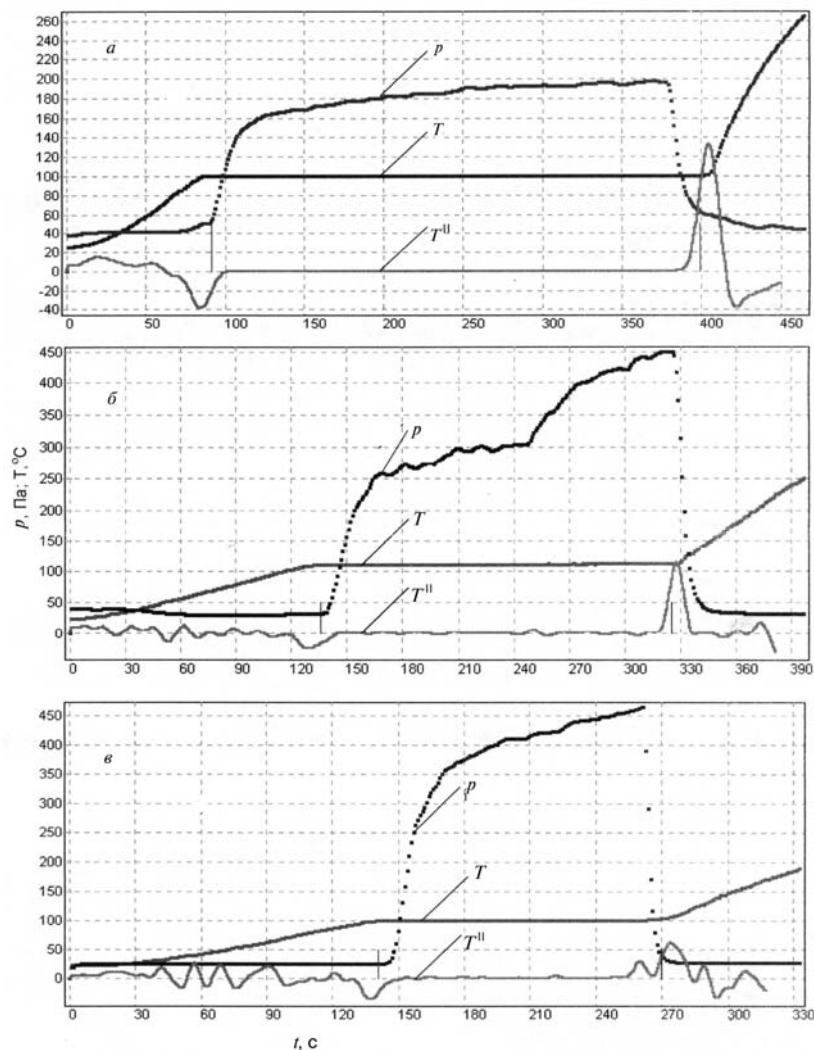


Рис. 1. Диаграммы фракционной разгонки «чистых» продуктов:

a — воды; *б* — изоктана; *в* — толуола; *p* — давление паров в колбе; *T* — температура жидкости; T'' — вторая производная температуры по времени t

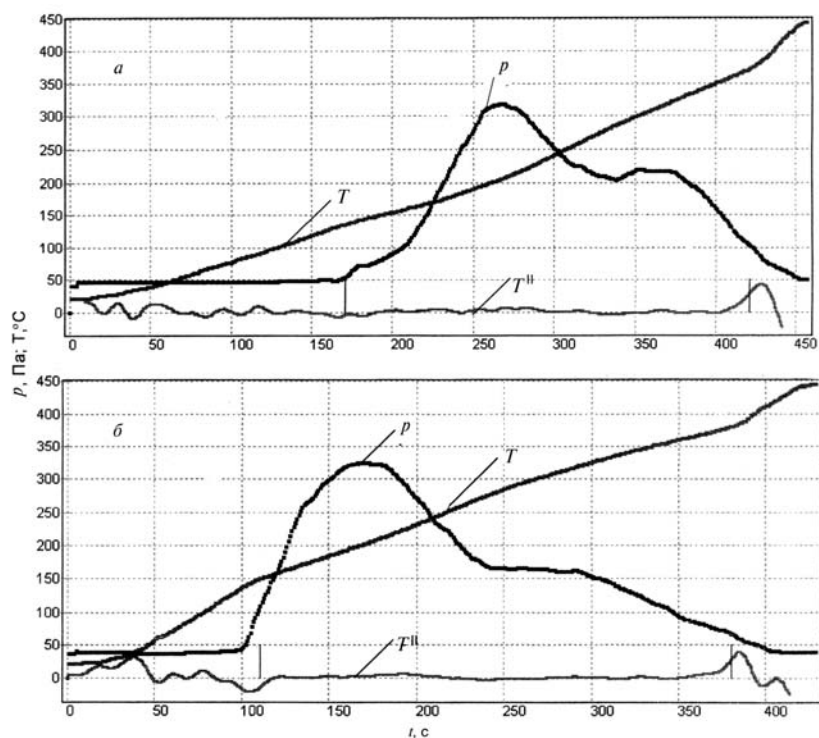


Рис. 2. Диаграммы фракционной разгонки нефтепродукта при постепенно увеличивающемся (а) и высоком постоянном (б) нагревании; обозначения см. к рис. 1

интенсивности подвода тепла вызывает изменение первой и второй производных температуры по времени. В зонах начала и конца кипения вторая производная dT^2/dt_1^2 проходит через экстремумы: минимум — в момент начала кипения и максимум — в

зоне окончания разгонки. Такое поведение температуры в начале и конце перегонки при малоинерционном измерении и стало предметом последующих исследований.

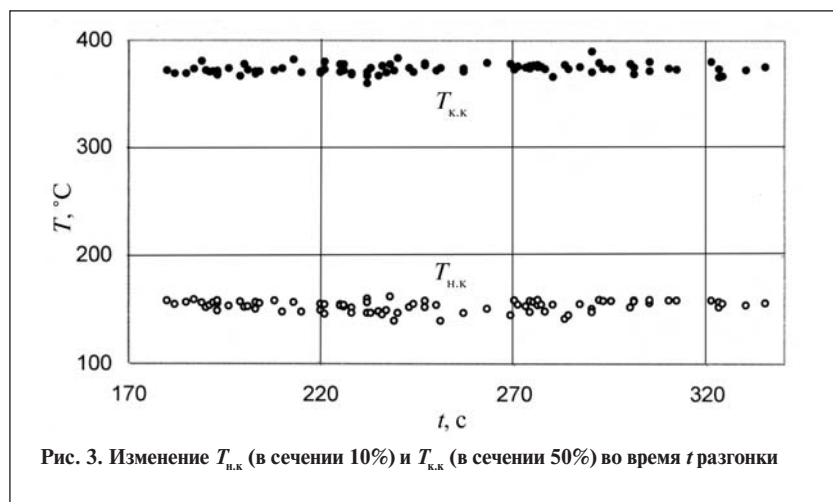
При постепенной перегонке использовали различные вари-

анты нагревания перегоняемого продукта. Типичные картины перегонки исследуемого «сложного» нефтепродукта приведены на рис. 2, а и б.

Из рис. 2, б видно, что высокий постоянный режим нагревания в начале разгонки дает возмож-

Условия проведения серии опытов		Число опытов в серии	Среднее время перегонки по сериям t_{cp} , с	Среднее отклонение температуры, град.							
напряжения питания, В	режим нагревания			в начале кипения в сечении				в конце кипения в сечении			
				10%	50%	70%	100%	10%	50%	70%	100%
<i>Исследуемый нефтепродукт</i>											
246	Переменный	20	219	4 (150,6)	2,8 (147,7)	3,1 (142,6)	4,8 (136,6)	4,3 (358,4)	3,5 (373,1)	3,3 (376,1)	3,8 (383)
246	«	21	273	4,2 (150,8)	4,3 (146,9)	4,8 (145,5)	5,7 (143)	6,7 (366,3)	2,9 (375,3)	3,4 (378,2)	5,3 (384,9)
246	Постоянный	15	198	2,4 (154,7)	2,6 (149,5)	2,7 (147,3)	2,9 (139,2)	2,6 (365,8)	2,2 (371,9)	2,3 (374,7)	4,8 (382,6)
220	«	15	251	1,8 (156,9)	1,9 (152,1)	2,2 (150,4)	3,1 (144,4)	7 (362,1)	4,3 (373,3)	4,4 (376,1)	5,1 (383,6)
220	Двухступенчатый	14	308	1,6 (157,5)	1,2 (153,8)	1,3 (152,1)	2,2 (146,4)	6,4 (365,5)	3,2 (374,6)	4,2 (378)	4,9 (384,9)
<i>Бензин А-76</i>											
220	«	12	214	1,1 (57,9)	1,2 (56,6)	1,3 (55,2)	1,7 (52,1)	2,6 (151,7)	1,7 (163,8)	1,8 (166,4)	2,7 (175,8)

Примечание. В скобках — средняя температура по сериям, °С.



ность более четко зафиксировать начало кипения нефтепродукта по изменению T'' в этой зоне. Такое наблюдение следует из того факта, что при более интенсивном нагревании все процессы, связанные с нарушением теплового баланса перегонки, протекают более выразительно.

Важно было установить сечения зон экстремумов на кривых, наиболее точно отражающие начало и конец кипения нефтепродуктов. При их установлении исходили из постулата: **если температуры начала и конца кипения**

нефтепродукта — это его физические характеристики, то они должны повторяться при повторении перегонки одного и того же продукта с наименьшими погрешностями.

Поэтому следовало определить те сечения экстремумов на кривых, для которых погрешность минимальна. Предварительно для нефтепродукта с большим ΔT необходимо было установить, существует ли зависимость характеристик перегонки от времени разгонки.

Результаты испытаний представлены в **таблице** и на **рис. 3**.

В таблице показано распределение погрешности при определении $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ в сечениях экстремумов — 10, 50, 70 и 100% в зависимости от времени $t_{ср}$ перегонки исследуемого продукта.

Как видно из таблицы и рис. 3, при перегонке продукта в течение 180–330 с какая-либо зависимость погрешности в определении $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ малоинерционным датчиком от времени разгонки отсутствует. Этот вывод сделан на основе данных повторяющихся измерений и подтвержден данными разгонки бензина А-76.

Наименьшие погрешности определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ получены для сечений соответственно 10 и 50%, что свидетельствует о наибольшей ответственности данных сечений за эти физические характеристики продукта.

Таким образом, для точного определения $T_{н.к}$ и $T_{к.к}$ необходимо использовать малоинерционную термопару, горячий спай которой располагается в жидкой фазе. Само определение необходимо вести в зонах экстремумов на кривой второй производной температуры по времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абаев Г. Н., Спиридонов А. В., Жаркова О. Н. и др.* — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 1999. — № 4. — С. 16–18.
2. *Dimudu I. A., Jarkova O. N., Abaev G. N.* — Inzynieria Chemiczna i Procesowa. — 1996. — Т. 17. — Р. 635–644.
3. *Димуду И. А., Абаев Г. Н., Спиридонов А. В.* — ХТТМ. — 1995. — № 5. — С. 38–40.
4. *Абаев Г. Н., Дубровский А. В.* — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2003. — № 9. — С. 22–23.

Вниманию специалистов

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 384 с.

Определение массовой концентрации паров автомобильных бензинов

Описан метод определения массовой концентрации паров автомобильных бензинов с заданием эталонной газовой смеси для градуировки ИК-газоанализаторов. Установлены средний состав паров бензинов, их молекулярная масса и состав эталонной газовой смеси.

Хранение нефтепродуктов связано с их потерями в результате испарения и выбросов паров из атмосферных резервуаров. Для учета количественных потерь, прогнозирования взрывоопасного состояния объекта нефтепродуктообеспечения и загрязнения парами окружающей природной среды необходимо с достаточной точностью определять величину выбросов. Измерение массы выбросов включает определение их объема и массовой концентрации в них паров нефтепродуктов.

В общей сумме потерь более 90% приходится на нефтепродукты с высоким давлением насыщенных паров — автомобильные бензины. В состав бензинов входят низкокипящие углеводороды, что обуславливает их склонность к интенсивному испарению. Для измерения высоких (до 1200 г/м³) концентраций паров бензинов в выбросах наиболее перспективен метод ИК-спектроскопии. Однако применяемые для измерения анализаторы горючих газов градуируют с использованием поверочных смесей с одним определяемым компонентом из ряда предельных углеводородов.

Это не позволяет учитывать влияние поглощения других углеводородов, входящих в состав паров бензинов, что вносит в результат измерения значительную (до 30%) дополнительную погреш-

ность [1]. Для приготовления градуировочных смесей используют газогенераторы и газосмесительные установки с заданием их концентрации в объемных единицах, так как государственные стандартные образцы паров бензинов и методы определения их массовой концентрации отсутствуют.

Для повышения достоверности результатов измерения массовой концентрации паров автомобильных бензинов в 25 ГосНИИ разработан метод с градуировкой газоанализаторов в единицах массовой концентрации вещества и обоснована эталонная поверочная смесь. Этот метод включает два основных этапа градуировки ИК-газоанализаторов [2]:

1 — получение эталонной газовой смеси индивидуальных углеводородов с воздухом (азотом) в единицах массовой концентрации в лабораторных условиях или подготовку эталонных поверочных газовых смесей из баллонов (газогенераторов, газосмесительных установок) в единицах объемной концентрации;

2 — определение массовой концентрации поверочной смеси паров автомобильных бензинов в реальных условиях окружающей среды.

Сущность получения эталонной газовой смеси в единицах массовой концентрации состоит в следующем:

- рассчитывают давление p (в Па) газа (индивидуального углеводорода), соответствующее заданной массовой концентрации c_m анализируемого компонента, по формуле

$$p = \frac{c_m}{M} RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура газа, К; M — молекулярная масса газа;

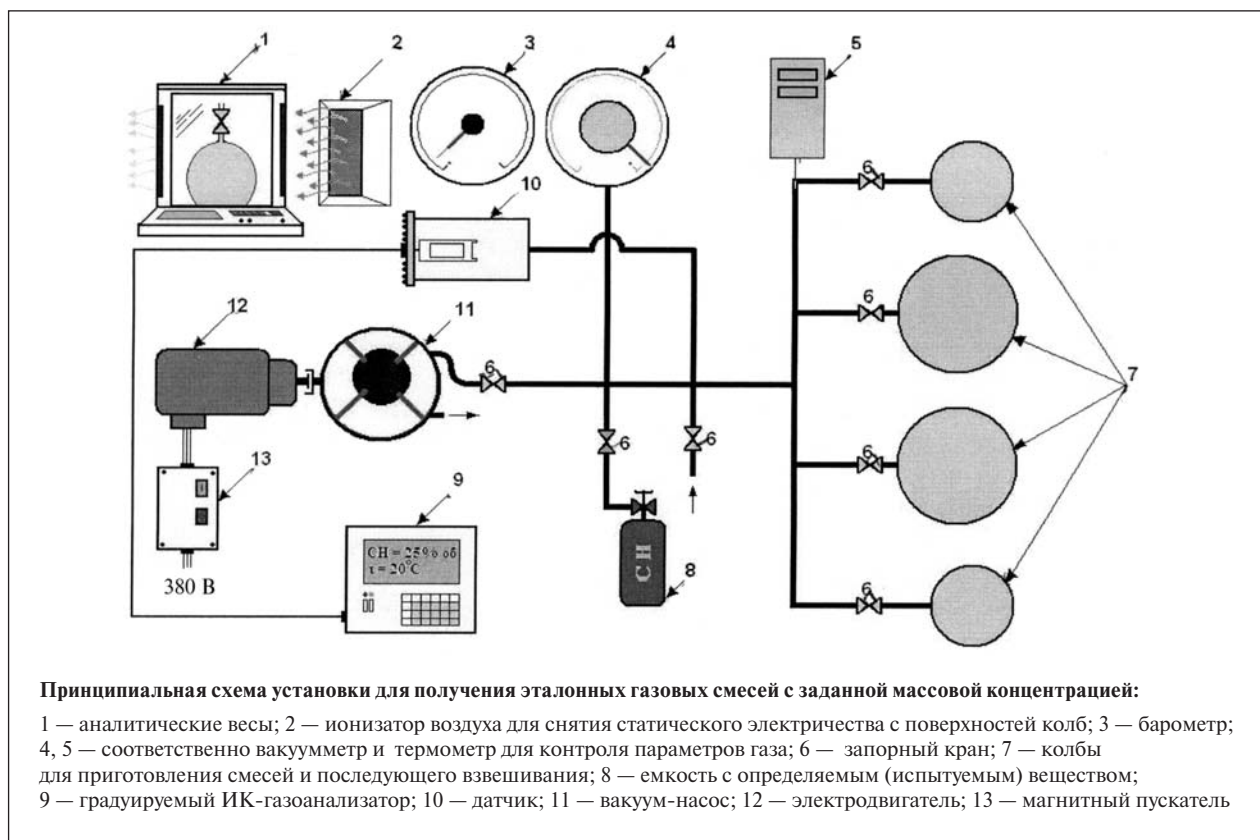
- вакуумируют колбу известного объема, измеряют ее массу на аналитических весах, в полость колбы подают в изотермическом режиме газ до создания установленного давления, взвешивают колбу с газообразным компонентом на аналитических весах и определяют действительное значение массовой концентрации компонента по формуле

$$c_m = \frac{m_k - m_0}{V_k},$$

где m_k , m_0 — масса колбы соответственно с анализируемым веществом и после вакуумирования, кг; V_k — внутренний объем колбы, м³;

- вводят в полость герметичной колбы газ-разбавитель до достижения атмосферного давления.

Метод реализуется на установке, схема которой приведена на рисунке.



Для перевода градуировочных характеристик с эталонных паров на пары автомобильного бензина необходимо было экспериментально определить поправочный коэффициент K , учитывающий различную степень поглощения ИК-излучения углеводородами, входящими в состав паров бензина.

После выражения объемных концентраций эталонного и анализируемого газов через показания газоанализатора получено выражение для определения массовой концентрации $c_{м.а}$ паров автомобильных бензинов:

$$c_{м.а} = \frac{c_{м.э} M_a}{K M_э},$$

где $c_{м.э}$ — массовая концентрация эталонного углеводорода; M_a , $M_э$ — молекулярная масса соответственно анализируемого газа (паров автомобильных бензинов) и эталонного углеводорода; K — поправочный коэффициент.

Используя эталонную газовую смесь из баллонов или получен-

ную газогенератором, при необходимости уточняют объемную концентрацию $c_{об}$ и определяют скорректированное значение массовой концентрации паров автомобильных бензинов по формуле

$$c_{м.а} = \frac{p_{атм} c_{об.э} M_a}{KRT},$$

где $p_{атм}$ — атмосферное давление, Па.

С целью получения эталонной газовой смеси для градуировки газоанализаторов паров бензинов в единицах массовой концентрации было проведено определение среднего состава паров бензинов, их молекулярной массы и коэффициентов относительного

Компонент	Содержание в парах автомобильных бензинов	
	% об.	среднее, % отн.
Пропан	1–7	3,9
Изобутан	9–18	13,8
<i>n</i> -Бутан	24–45	31,2
Изопентан	10–26	21,6
<i>n</i> -Пентан	3–18	11,4
<i>n</i> -Пентен	0,4–3,2	1,9
Изопентен	0,5–9	4
Изогексан	1,5–4,5	6,7
<i>n</i> -Гексан	0,7–3,5	2,2
Циклопентан	0,5–1,5	0,9
Бензол	0,2–1,8	1
Толуол	0,5–3	1,4

поглощения паров и входящих в их состав углеводородов.

Как следует из результатов экспериментов (см. таблицу), в среднем паровоздушная смесь автомобильных бензинов на 95% состоит из смеси 12 углеводородов C_3-C_6 с содержанием от 0,7% об. и выше [3]. Эти углеводороды хорошо идентифицируются ИК-детекторами в диапазоне длин волн 3,3–3,6 мкм. Интенсивность их поглощения пропорциональна числу групп CH_3 и CH_2 . Средняя молекулярная масса паровоздушной смеси — 72.

Для снижения дополнительной погрешности измерения концентрации ИК-газоанализатором была экспериментально оценена степень относительного поглощения ИК-излучения парами автомобильных бензинов и основными индивидуальными углеводородами, входящими в состав паровоздушной смеси. Это позволило определить состав эталонной смеси с поправочным коэффициентом K , максимально приближенный по оптическим свойствам к среднему составу паров автомобильных бензинов.

По результатам экспериментов в качестве эталонной смеси, адекватно воспроизводящей пары бензинов товарных марок, с поправочным коэффициентом $K = 1,034$ принята газовая смесь с одним определяемым индивидуальным углеводородом — *n*-бутаном [2].

Разработанный метод определения массовой концентрации паров автомобильных бензинов и установка для получения эталонных газовых смесей позволяют повысить достоверность измерения на 18%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов О. В., Серeda А. В., Старый С. В. — Транспорт и хранение нефтепродуктов. — 2005. — № 12. — С. 21–25.
2. Молчанов О. В., Старый С. В. — В кн.: Сборник докладов на Международной научно-практической конференции по проблемам государственного материального резерва, Москва, 14–15 сентября 2006 г. — М.: Издательство Ипполитова, 2006. — С. 216–219.
3. Молчанов О. В., Красная Л. В., Приваленко А. Н. и др. — Труды 25 ГосНИИ. — 2006. — № 53. — С. 125–133.

Защищены диссертации...

...Кандидатские

ГОЛОВАНОВ М. Л.

Разработка энергосберегающей технологии ректификации продуктов каталитического крекинга

Научный руководитель: д.т.н.

А. В. Тимошенко.

Выполнена и защищена в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

13.11.2007 г.

Выявлены два направления структурного совершенствования существующих абсорбционных газофракционирующих установок (АГФУ) нефтеперерабатывающих заводов: переход к полностью ректификационной схеме разделения или интеграция тепловых и материальных потоков в АГФУ.

Впервые проведена интеграция тепловых и материальных потоков фракционирующего абсорбера и ректификационной колонны и продемонстрирована эффективность такого решения.

Приведен анализ энергетической эффективности десяти схем ГФУ и АГФУ. Наиболее энергетически эффективные решения достигаются путем интеграции тепловых и материальных потоков. Установлена возможность использования в качестве абсорбента фракции C_{5+} углеводородов.

Предложено несколько вариантов модернизации существующей технологической схемы. Изменение последовательности выделения продуктовых фракций и переход от четырехколонной схе-

мы к трехколонной позволят снизить энергозатраты на 10%. Схема с частично связанными тепловыми и материальными потоками по сравнению с существующей схемой обеспечивает снижение энергозатрат на разделение на 16%.

Установлено, что теплоинтеграция колонн при значительной исходной разнице их рабочих давлений становится неэффективной.

При реконструкции АГФУ целесообразно сохранить фракционирующий абсорбер и провести его интеграцию с пропановой колонной, что обеспечит снижение энергозатрат на 13,24% при относительно небольших капитальных вложениях.

В. А. Трофимов

Ю. Л. Шишкин, И. В. Язынина, Е. В. Овчар
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследование кристаллизации и плавления твердых парафинов фотометрическим и термическим методами

Фотометрическим методом зеркального отражения (ЗО) в сочетании с термическим методом определены температуры кристаллизации и плавления индивидуальных парафинов и их смесей. В области фазовых переходов на кривых нагревания индивидуальных парафинов наблюдаются площадки, на кривой ЗО — ступеньки. В случае смесей парафинов площадки на кривых нагревания отсутствуют, а ступеньки на кривых ЗО сохраняются. Высокая чувствительность фотометрического метода позволила с достаточно высокой точностью определить указанные температуры и в отсутствие площадок на кривых нагревания. Принцип ЗО, положенный в основу метода, позволяет изучать широкий круг объектов различной природы: прозрачных и непрозрачных, смесей и разбавленных растворов. Благодаря автоматизации метода возможны быстрая обработка данных, их наглядное представление и архивация.

Парафины, в частности твердые технические, представляющие собой чаще всего смесь углеводородов от $C_{22}H_{46}$ до $C_{28}H_{58}$, являются важнейшей составной частью средне- и высокопарафинистых нефтей. Они придают нефти ряд нежелательных свойств: повышенную вязкость, склонность к застыванию и выделению кристаллических осадков в шахтных стволах и магистральных трубопроводах. Это создает проблемы при ее добыче и транспортировании.

Для исключения кристаллизации парафинов при температурах использования нефти и нефтепродуктов применяют химические добавки — депрессоры, способные существенно понизить температуру начала выпадения кристаллов парафинов. Изучению механизма действия и условий применения депрессоров посвящено много работ, но полной ясности в данном вопросе не достигнуто из-за большого числа трудно контролируемых факторов, влияющих на эффективность депрессора.

Сама нефть содержит природные депрессоры в виде смол и

асфальтенов, поэтому добавление в нее синтетических депрессоров часто не приводит к желаемым результатам. Следует отметить также отсутствие надежной теоретической и экспериментальной базы для изучения столь сложной многофакторной проблемы, как растворение и кристаллизация твердых парафинов в таких сложных многокомпонентных углеводородных смесях, как нефть и нефтепродукты — масла, топлива, мазуты и т. д.

Данное сообщение посвящено изучению особенностей кристаллизации/плавления индивидуальных парафинов с числом атомов углерода в молекуле от 17 до 24, этих же парафинов в индивидуальных растворителях, их смесях и с добавлением в растворы синтетических и природных депрессоров с целью облегчения выбора наиболее эффективных депрессоров для различных нефтей и нефтепродуктов.

Исследования проводили ранее разработанным нами [1] методом зеркального отражения (ЗО) в сочетании с термическим. Этот метод позволяет достаточно точ-

но определять ряд термических свойств объекта в ходе одного опыта за 15–20 мин. Он основан на регистрации интенсивности света, зеркально отраженного от поверхности образца или от дна кюветы с образцом в ходе его охлаждения или нагревания.

При исследовании прозрачных образцов осадок, выпавший в момент фазового перехода, например кристаллизации, затеняет дно кюветы. В результате интенсивность света, отраженного от дна кюветы, ослабляется и на кривой ЗО наблюдается ступенька вниз. Температура, при которой это происходит, является температурой начала выпадения кристаллов из расплава или раствора.

При исследовании полностью непрозрачных образцов свет зеркально отражается не от дна кюветы, а от поверхности самого образца. В этом случае выпавшие кристаллы делают его поверхность мутной и интенсивность отраженного света ослабляется, как и в первом случае.

Таким образом, метод позволяет изучать как прозрачные, так и полностью непрозрачные

объекты, т. е. очень удобен для решения широкого круга задач, в том числе перечисленных выше. Кроме того, метод полностью компьютеризирован, что позволяет быстро проводить обработку данных, их представление в удобной форме и архивацию (создание баз данных).

Для опытов использовали кювету в виде чашки из алюминия диаметром 16 мм и высотой 8 мм, заполняемую образцом массой 0,35–0,40 г. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 град/мин. Источником света в фотометре отражения служит красный светодиод, работающий на длине волны 660 нм, приемником отраженного света — фототранзистор, включенный в мостовую схему.

Результаты опыта выводятся на экран монитора в виде кривой ЗО вместе с кривой охлаждения/нагревания. В качестве примера на рис. 1, а приведены кривые для

эйкозана $C_{20}H_{42}$. Температурная кривая состоит из трех участков (циклов): нагревания от 14 до 50°C, охлаждения от 50 до –12°C и вновь нагревания от –12 до 50°C.

При температуре плавления $T_{пл}$ чистого эйкозана, равной 36,6°C [2], на кривой ЗО наблюдаются резкие скачки — ступеньки: вверх при нагревании (плавлении) и вниз при охлаждении (кристаллизации), что согласуется с изложенным выше. На кривых охлаждения/нагревания появляются площадки.

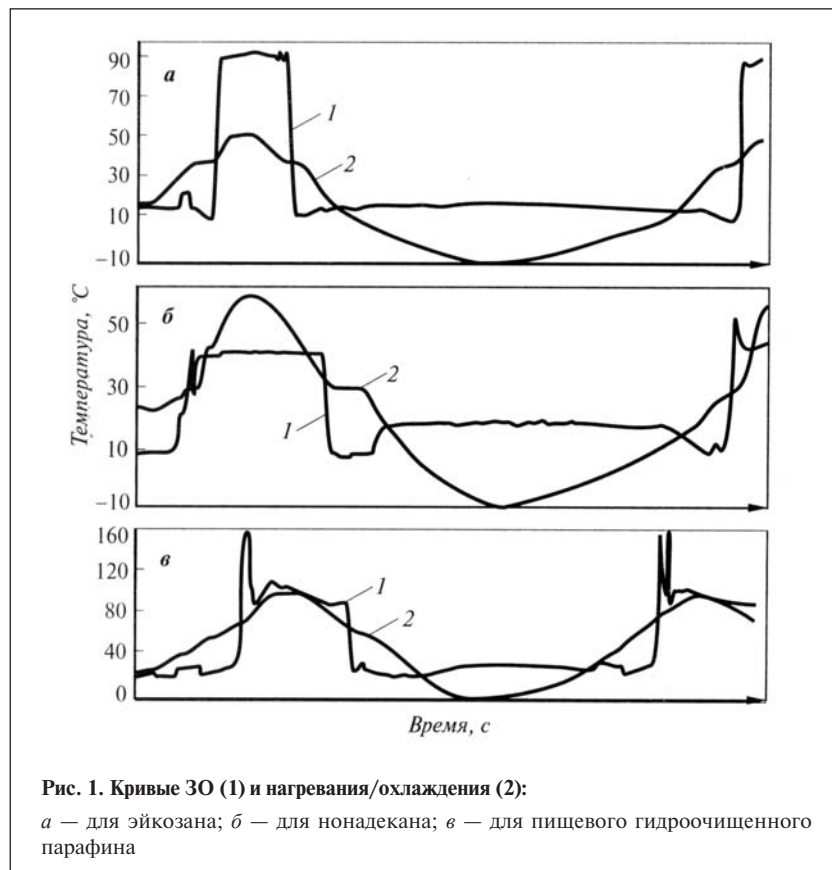
Их появление при нагревании обусловлено поглощением скрытой теплоты плавления — все подаваемое тепло тратится на разрушение кристаллической решетки, поэтому температура образца остается неизменной до его полного расплавления. При охлаждении, напротив, запасенное при плавлении тепло выделяется (рассеивается в окружающую среду), поддерживая температуру образца неизменной

до его полного затвердевания. После завершения тепловыделения образец получает возможность дальнейшего охлаждения.

Из рис. 1, а видно, что интенсивность зеркального отражения (ИЗО) резко снижается при кристаллизации, что соответствует началу площадки на кривой охлаждения и обусловлено мгновенным и равномерным по объему выпадением зародышей кристаллизации, полностью затеняющих дно кюветы.

Далее зародыши растут в продолжение площадки на кривой, а ИЗО не изменяется или продолжает снижаться в более медленном темпе в зависимости от степени помутнения расплава и выходит на плато к середине площадки или несколько позже. Напротив, при плавлении образца ИЗО резко возрастает не в начале, а в конце площадки, что можно объяснить сохранением на поверхности плавающегося образца всплывающей непрозрачной пленки твердого парафина, вплоть до полного завершения процесса.

Как известно [2], плавление/кристаллизация парафинов C_{16} – C_{36} (за исключением C_{33}) является двухстадийным процессом. При кристаллизации расплава молекулы теряют поступательные степени свободы и образуют кристаллическую решетку, сохраняя вращательную степень свободы вокруг продольной оси. В результате при затвердевании образуется так называемая промежуточная воскоподобная твердая фаза (мезофаза). В ней, как и в жидкой фазе, молекулы продолжают вращаться вокруг продольной оси (газокристаллическое состояние). Вращение молекул прекращается при температуре $T_{вр}$, которая несколько ниже температуры $T_{кр}$ кристаллизации с дополнительным выделением тепла. Образец теряет воскоподобное состояние. Этот переход получил название ротационного (ротаторного),



а фаза с вращающимися молекулами — ротаторной.

Ротаторный переход чаще всего обратим — при нагревании парафина до температуры несколько ниже температуры $T_{пл}$ молекулы начинают вращаться вокруг продольной оси (с поглощением тепла) еще в твердой фазе. Только после этого происходит плавление — разрушение кристаллической решетки образовавшейся мезофазы.

Наиболее четко ротаторный переход выражен для парафинов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Для этих парафинов область существования мезофазы может доходить до 10°C , а температуры $T_{пл}$ и $T_{вр}$ могут различаться на $6-10^\circ$ (см. таблицу).

В качестве примера на рис. 1, б приведены кривые ЗО для наонадекана $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$. Этот парафин, имея $T_{пл} = 32^\circ\text{C}$ и $T_{вр} = 22,8^\circ\text{C}$ [2], при охлаждении должен образовать из расплава ротаторную мезофазу при $T_{кр} = 32^\circ\text{C}$. Действительно, согласно рис. 1, б, резкое снижение ИЗО происходит при $32,6^\circ\text{C}$ в результате внезапного выпадения зародышей кристаллизации и помутнения расплава.

Далее кристаллы растут при температуре $29,2^\circ\text{C}$, соответствующей горизонтальному участку ступеньки на кривой охлаждения. ИЗО при этом существенно не изменяется. При дальнейшем охлаждении образца ИЗО начиная

с $25,8^\circ\text{C}$ повышается (ступенька вверх) и выходит на постоянный уровень при $15,7^\circ\text{C}$.

Повышение ИЗО при этой температуре может быть связано с началом вращательного перехода молекул — потерей ими вращательной энергии по мере иммобилизации в диапазоне $25,8-15,7^\circ\text{C}$. Из хода кривой ЗО следует, что отражательная способность (блеск) неротаторной фазы выше, чем ротаторной.

Таким образом, температурная область существования мезофазы в чистом виде, т. е. без примесей исходного расплава или конечной твердой фазы, составляет $29,2 - 25,8 = 3,4^\circ$. В диапазоне $25,8 - 15,7 = 10,1^\circ$ существует смесь из мезофазы и конечной твердой фазы из невращающихся молекул. Средняя температура этого участка $20,7^\circ\text{C}$ близка к известной из литературы: $T_{вр} = 22,8^\circ\text{C}$.

Интересно отметить, что на кривой охлаждения вблизи 20°C имеется маленькая наклонная площадка, указывающая на замедление охлаждения в результате отдачи молекулами своей вращательной энергии по мере их иммобилизации. Малый размер площадки обусловлен незначительной теплотой перехода, что связано, очевидно, с заторможенным, т. е. низкоэнергетическим вращением молекул в данном случае.

Описанные фазовые переходы в целом обратимы. Об этом

можно судить по кривой нагревания, на которой видны как горизонтальная площадка, соответствующая началу вращения молекул в диапазоне $15-17^\circ\text{C}$ или образованию мезофазы, так и наклонная площадка в диапазоне $26-29^\circ\text{C}$, соответствующая ее плавлению. Эти температуры ниже полученных при охлаждении и кристаллизации расплава. Причина, вероятно, в том, что возникающая при нагревании мезофаза вносит в кристаллическую решетку твердой фазы дефекты, залечивание которых требует времени. Площадка образования мезофазы на кривой нагревания выражена более четко, чем площадка ее вымораживания на кривой охлаждения, а площадка плавления мезофазы, наоборот, — менее четко (более наклонная), чем на кривой охлаждения.

Из сравнения рис. 1, а и б следует, что для эйкозана с $T_{пл} = 36,6^\circ\text{C}$ и $T_{вр} = 36,2^\circ\text{C}$ вращательный переход выражен не столь четко, как для наонадекана, но тем не менее заметен по небольшому плавному росту ИЗО после снижения в цикле охлаждения и столь же плавному его уменьшению в цикле нагревания. Из хода кривой ЗО можно заключить, что мезофаза исчезает и образуется в широком диапазоне температур, хотя и в незначительном количестве.

Представляет интерес изучение методом ЗО термических свойств технических парафинов, являющихся смесью индивидуальных, поскольку температура плавления таких парафинов — важный технологический параметр, от которого зависит их практическое применение. На рис. 1, в приведены кривые ЗО и нагревания/охлаждения для пищевого гидроочищенного парафина, полученного на Новокуйбышевском НПЗ.

Как видно, площадки на кривой нагревания/охлаждения едва заметны, определение по ним соответствующих температур переходов

Парафин	Температура, $^\circ\text{C}$			
	по данным [2]		по данным метода зеркального отражения	
	$T_{пл}$	$T_{вр}$	$T_{кр}$	$T_{пл}$
Гептадекан	21,72	10,5	20,7–19,6/20,7–18,5	21,2–24,3/16,8–24,3
Октадекан	28,0	27,3	26,6–25,6/26,6–25	26,2–27,1/22,9–27,1
Нонадекан	32,0	22,8	32,6–29,6/32,6–28,8	27–28,1/24,4–28,1
Эйкозан	36,6	36,2	36,6–36/36,6–35,3	37,5–38,7/33,5–38,7
Тетракозан	50,6	48,1	49,3–47,2/49,3–47,2	44–46/43–46
Пищевой	—	—	64,4–59,7/64,4–56,4	65–72/—
Технический	—	—	59,7–59/59,7–56	58,6–61,6/53–61,6

Примечание. В числителе — определенная по кривой ЗО, в знаменателе — по температурной кривой.

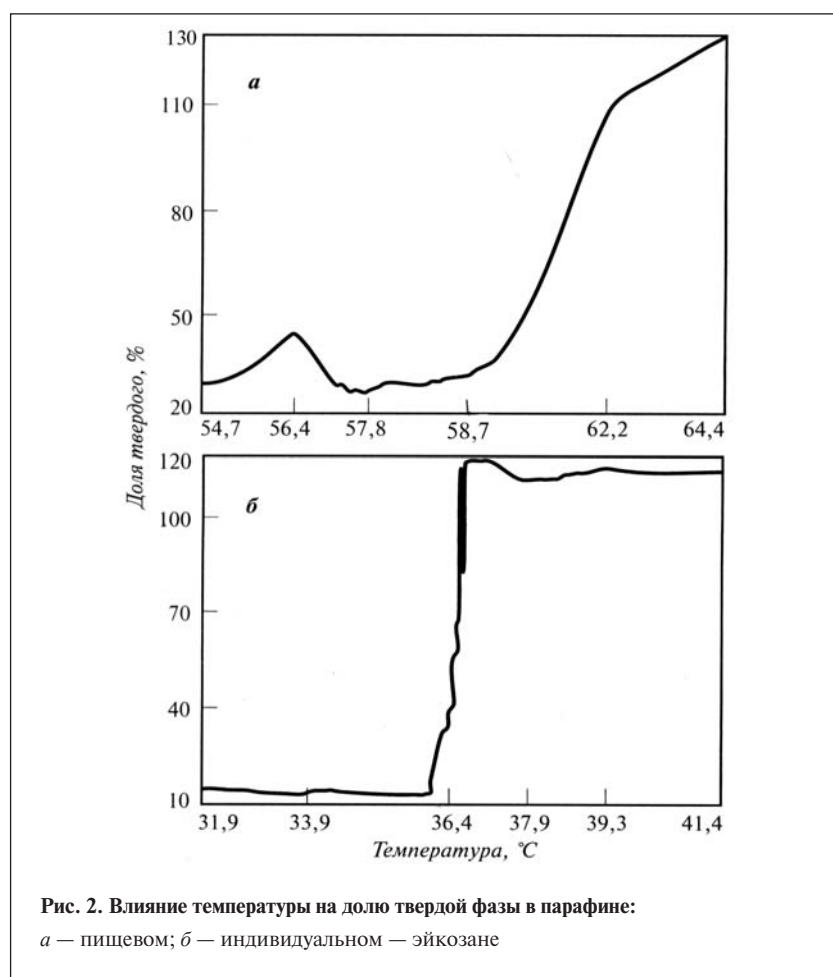


Рис. 2. Влияние температуры на долю твердой фазы в парафине: а — пищевом; б — индивидуальном — эйкозане

дов не представляется возможным. Однако кривые ЗО сохранили свой четкий характер резкого возрастания/падения в области плавления/замерзания образца. Это и позволило при использовании их совместно с температурной кривой достаточно точно определить температуры начала кристаллизации и конца плавления технического парафина.

По кривой ЗО иногда можно установить фазовую неоднородность образца. Например, на приведенной на рис. 1, в кривой ЗО в цикле нагревания видны два резких скачка (пика) вверх: один — при 65–72°C, второй — при 77,5–80°C. Второй скачок указывает на присутствие в образце примеси высокотемпературной фракции.

Для более наглядного представления опытные данные были пересчитаны в модуле «Зеркальное отражение» программы «Термо» [1] и представлены в виде графика зависимости доли твердой фазы от температуры (рис. 2).

При перемещении по графику от высоких температур к низким (справа налево), т. е. при охлаждении образца, видно, что кривая ЗО медленно снижается от 64,4°C и ускоренно от 62,2°C, а затем выходит на плато при 59,7°C. Можно предположить, что диапазон температур $\Delta T = 64,4 - 59,7 = 4,7^\circ$ соответствует кристаллизации полидисперсного парафина.

Этот диапазон не может быть установлен по кривой охлаждения из-за его размытости, но вполне

надежно фиксируется по кривой ЗО. В случае индивидуального парафина $C_{20}H_{42}$ зародыши кристаллизации образуются и растут в значительно более узком диапазоне: $\Delta T = 36,6 - 36,1 = 0,5^\circ$. Этот диапазон надежно фиксируется как по горизонтальной площадке на кривой охлаждения, так и по кривой ЗО в области, соответствующей данной площадке. В этом случае температуры переходов можно определить, используя только температурную кривую. Кривая ЗО позволяет лишь с повышенной точностью зафиксировать температуры начала кристаллизации (выпадения зародышей) и конца плавления наиболее высокоплавкой (чистой) фракции индивидуального или технического парафина.

Результаты исследования индивидуальных парафинов $C_{17}-C_{20}$ и C_{24} , а также пищевого и технического парафинов описанным методом приведены в таблице в сравнении с литературными данными [2]. Методом ЗО температуры плавления и кристаллизации определяли по температурам в начальной и конечной точках ступеньки на кривой ЗО и в точках начала и конца площадки на кривой охлаждения (при кристаллизации)/нагревания (при плавлении).

Ширина площадки на температурной кривой значительно больше ширины ступеньки на кривой ЗО. Объясняется это тем, что метод ЗО, будучи оптическим, определяет только начало кристаллизации и конец плавления, но не дает сведения о промежуточных состояниях образца. Термический метод более объективен, хотя и менее чувствителен. Он дает сведения о термических параметрах объекта и таких связанных с ними показателях, как степень чистоты, фракционный состав, полиморфные переходы и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин Ю. Л. — ХТТМ. — 2006. — № 1. — С. 48–52.
2. Богданов Н. Ф., Перевверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1961.

К объяснению механизма электрохимической переработки некоторых органических отходов

Теоретически обоснован процесс электрохимической переработки кислых гудронов — отходов сернокислотной очистки белых масел. Отмечена его общность с процессом переработки отходов в виде ненасыщенных углеводородов при электрической ионизации π -связей и их химическом насыщении.

Ориентация на безотходные технологии, особенно на замкнутые циклы воспроизводства, стала основой для развития, прежде всего, химической промышленности.

Опытным путем найден [1] способ электрохимической переработки отходов сернокислотной очистки белых масел, так называемых кислых гудронов, и опытным же путем разработана технология [2] получения при этом битума, в целом соответствующего ГОСТ 6617—76.

Ниже дано краткое теоретическое объяснение* (обоснование) механизма реакций при электрохимической обработке этих отходов.

Кислый гудрон представляет собой эмульсию в водном растворе серной кислоты достаточно высокомолекулярного органического вещества со значительной долей двойных связей между атомами углерода в молекулах.

В нормальном состоянии серная кислота в растворе не реагирует с органической частью смеси. Как известно, потенциал ионизации π -связи $C=C$, менее прочной, чем σ -связь [3, с. 38—39], составляет около 11 эВ [4, с. 67—69].

Согласно данным рисунка, для этилена, имеющего в молекуле двойную связь, первый потенциал ионизации, соответствующий удалению σ -электрона, составляет 10,51 эВ [4, с. 67, 79]^{2*}. Для ацетиленов, имеющего в молекуле тройную связь $C\equiv C$, потенциал ионизации чуть выше: около 11,41 эВ [4, с. 67—69].

Таким образом, π -связи в двойных связях молекул при ионизации потенциалом, превышающим первый потенциал ионизации, оказываются «разорванными» и реакционно-способными. В случае кислого гудрона к разомкнутым π -связям присоединяется кислотный остаток серной кислоты. Этим объясняется уменьшение кислотности кислого гудрона практически до нейтральной среды при электрохимической переработке, отмеченное в [1, 2].

Следовательно, общий механизм переработки органических отходов, содержащих соединения с двойными и тройными связями, заключается в электрической ионизации π -связей постоянным током соответствующего напря-

жения и насыщении их в реакциях присоединения.

Нахождение оптимального значения ионизирующего напряжения по максимуму эффекта при минимуме затрат электроэнергии — отдельная оптимизационная задача статистической обработки данных отлаженного технологического процесса.

Наибольший интерес представляет нейтрализация электрохимическим способом ароматических соединений до насыщения π -связей бензольного кольца (при переработке отходов производства анилиновых красителей, фенольных стоков и т.п.) с получением насыщенных углеводородов, гораздо менее агрессивных, чем ненасыщенные. Однако для определения потенциала ионизации π -связей бензольного кольца необходимы дополнительные эксперименты.



* В обсуждении статьи принимал участие проф. Ю. П. Кудрявский (ПермГТУ БФ).

^{2*} Данные из Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Bundle C. R. Molecular Photoelectron Spectroscopy. Publ. by John Wiley and Sons, New York, 1970.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова О. П., Лузев В. Ф. — Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2006. — Т. 49. — Вып. 9. — С. 58—61.
2. Филиппова О. П. — Там же. — Вып. 10. — С. 79—81.
3. Цветков Л. А. Органическая химия. — М.: Просвещение, 1978. — 208 с.
4. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. / Под ред. Л. А. Яновской. — М.: Мир, 1977. — 696 с.

Топливные угольные суспензии

Проанализированы особенности приготовления и использования топливных угольных суспензий трех основных видов: водо-, спирто- и масложугольных.

Проблема получения и использования суспензионных водо-, масло- и спиртоугольных топлив впервые возникла в середине 70-х годов XX в. во время нефтяного кризиса. В США, странах ЕС и Японии были предприняты экстренные поиски альтернативных топлив, в первую очередь в виде угольных суспензий.

Уголь является наиболее доступным топливом. Его запасы в природе значительно превосходят запасы нефти и газа. Во многих странах потребности в нем могут быть удовлетворены за счет разработки внутренних ресурсов, что обеспечивает независимость этих стран от поставок нефти [1, 2].

Во второй половине прошлого века твердое топливо оказалось неконкурентоспособным по сравнению с жидким и газообразным. Сегодня энергетика и химическая промышленность ориентированы почти полностью на нефть и природный газ, интенсивность добычи которых не соответствует их запасам. По оценкам экспертов ООН [1], уже в XXI в. могут возникнуть серьезные трудности в энергетике в связи с истощением запасов нефти и газа.

Угольные суспензии представляют собой системы на основе тонкоизмельченного угля, жидкости-носителя и специальных химических добавок. Их получение и применение является важным направлением научно-технического прогресса, так как именно в этом виде, не прибегая к химической переработке, уголь

можно использовать как альтернативный нефти и продуктам ее переработки жидкий энергоноситель.

Существуют два направления в развитии технологии транспортирования систем уголь — жидкость к месту сжигания или хранения [3, 4]. Первое направление — это перекачивание по трубам нестабильных смесей, быстро распадающихся на две фазы в состоянии покоя. Такие смеси транспортируют в турбулентном режиме со скоростью выше критической.

Требования к их свойствам минимальны (концентрация твердой фазы — 45–50% мас., допустимый размер частиц — до 2 мм), поскольку они представляют собой простые смеси двух фаз и могут не являться суспензиями, т. е. сбалансированными структурированными системами с определенными физико-химическими свойствами. Использование таких смесей возможно только после частичного обезвоживания непосредственно перед сжиганием.

Второе направление — транспортирование угольных суспензий либо по трубам в ламинарном режиме, либо железнодорожным или водным транспортом. В этом случае суспензионное топливо должно обладать высокой седиментационной устойчивостью и однородностью как при движении, так и в состоянии покоя. Только такие системы можно рассматривать в качестве жидкого котельного топлива, поскольку их можно использовать в кот-

лоагрегатах электростанций без удаления избытка жидкой фазы (обезвоживания) и без существенной реконструкции сооружений по приему, хранению и сжиганию топлива.

Рассмотрим проблему получения и использования трех основных видов топливных угольных суспензий.

Водоугольное топливо

При разработке технологий суспензионных топлив наибольшее внимание было уделено водоугольному топливу [1]. Высококонцентрированные водоугольные суспензии можно использовать как альтернативный жидкий энергоноситель. Использование в них в качестве жидкости-носителя воды предполагает их экономичность.

Водоугольное топливо в 2 раза дешевле мазута [5]. Такой вывод сделан на основе оценки экономичности процессов обогащения углей, разработки высоконадежных горелок, насосов и другого оборудования, а также после проведения длительных опытов по сжиганию водоугольного топлива в типовых котлах, рассчитанных на мазут. При этом учитывались расходы на транспортирование топлива на дальние расстояния и на очистку дымовых газов после его сжигания.

К.п.д. котельных установок при использовании разных водоугольных суспензий составляет 73,6–76% и может достигать 77–79% в случае высококонцентрированных (75–80% мас. и более) водных

суспензий из высокообогащенных (остаточная зольность — 1–3%) тонкоизмельченных (диаметр частиц ≤ 100 мкм) углей [5, 6].

Однако приготовление таких суспензий с физико-химической точки зрения весьма проблематично. Для получения высокодисперсных суспензий с концентрацией твердой фазы $\geq 80\%$ мас. необходимо использовать очень эффективные способы пластифицирования и стабилизации. Практически это зачастую невозможно, прежде всего, из-за особенностей коагуляционного структурообразования в дисперсных системах.

Для каждой дисперсной системы существует некоторый предел концентрации твердой фазы, превысить который не удается, даже при использовании эффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ). При достижении этого предела резко увеличиваются все реологические параметры, вследствие чего система теряет текучесть и переходит в пасту [7, 8]. Кроме того, эффективные ПАВ из-за высоких цен невыгодно применять при крупнотоннажном производстве топливных систем.

Анализ патентной и научной литературы показал, что максимальная концентрация твердой фазы, которая может быть достигнута при получении водоугольного топлива с использованием доступных химических добавок и имеющихся доступных технических возможностей измельчения твердых материалов, составляет 65–70% мас.

Для получения водоугольного топлива используют ПАВ различных видов [9]. В качестве пластифицирующих агентов предлагают ионогенные, чаще всего анионные, ПАВ. Среди таких ПАВ в патентной литературе наиболее широко представлены соли органических сульфокислот, алкилбензолсульфонаты, алкилнафталинсульфонаты [10],

сульфонаты амидов жирных кислот [11], соли низших аминов [12], алкиларилсульфонаты [13], которые содержат алкильные цепи с числом атомов углерода $n \geq 12$, а также соединения общей формулы $[R-O-(CH_2CH_2O)_nSO_3]_nM$, где R — насыщенный или ненасыщенный остаток алифатического углеводорода C_4-C_{22} , либо арил, замещенный алкилом C_4-C_{18} ; M — одно-, трехвалентный катион [14].

В качестве стабилизирующих добавок в состав водоугольного топлива вводят высокомолекулярные вещества, которые действуют как «коллоидная защита». В основе защитного действия этих веществ лежит образование механически прочного адсорбционного слоя на поверхности угольных частиц. Коллоидная защита широко используется в процессе приготовления водоугольного топлива, которое должно обладать устойчивостью во времени.

Для увеличения седиментационной и агрегативной устойчивости, а также для устранения тиксотропности и дилатантности в состав топлива предлагают вводить полимерные неионогенные ПАВ. Чаще всего — это полимеры на основе оксидов алкиленов высокой молекулярной массы [15, 16], природные полисахариды [17], растворимые в воде соли сополимеров олефина с малеиновой кислотой [18], полиэлектролиты на основе полиакриловой или полиметакриловой кислоты, поливиниловый спирт [19] и др.

Для стабилизации и разжижения водоугольного топлива часто предлагают использовать композиции химических добавок, например высоко- и низкомолекулярных ПАВ [20, 21]. Высокомолекулярные ПАВ обеспечивают высокую устойчивость суспензий, создавая на поверхности частиц прочный адсорбционный слой, низкомолекулярные ПАВ — снижение поверхностного межфаз-

ного натяжения, оказывая пластифицирующее (разжижающее) действие. Для регулирования свойств топлива предлагают также использовать композиции химических добавок, содержащие более двух компонентов [21, 22], с определением соотношения концентраций, при которых достигается устойчивый синергизм (взаимное усиление) действия компонентов.

Перспективным направлением является приготовление водоугольных топлив с использованием регулирующих химических добавок ПАВ, получаемых из отходов химической и лесохимической промышленности: например, дофена из отходов фенольного производства; КБМ, СДБ и технических лигносульфонатов из отходов целлюлозно-бумажной промышленности и др. [23–26]. Такое направление интересно с точки зрения как утилизации промышленных отходов, так и удешевления водоугольного топлива.

Для приготовления водоугольного топлива перспективно использовать также химические добавки на основе продуктов переработки дешевых и распространенных в природе бурных углей и торфа — солей гуминовых кислот. Для повышения эффективности этих ПАВ в структуру их молекул вводят ионогенные заряженные группы, чаще всего сульфогруппы. Последние значительно усиливают поверхностно-активные свойства природных гуминовых кислот.

Известны различные методы сульфирования этих веществ [27–29]. В работах [30, 31] предложен метод твердофазного синтеза сульфогуматов натрия, который позволяет получать ПАВ с высокой степенью сульфирования, высоким выходом и хорошими поверхностно-активными свойствами.

При исследовании регулирующих свойств сульфогуматов натрия было доказано, что эти

соединения проявляют хорошо выраженные пластифицирующие свойства в водоугольных суспензиях на основе суббитуминозных (марок Д, Г) и битуминозных (марок Т, А) углей [30–33]. Используя эти ПАВ, можно получать суспензии с концентрацией твердой фазы 60–70% мас. и течением, близким к вязкопластичному.

Основная проблема использования водоугольного топлива в теплоэнергетике связана с особенностями его горения. Согласно теплотехническим расчетам, при сжигании такого топлива на испарение каждые 10% входящей в него воды затрачивается примерно 1% угля [34]. Естественно, чем выше концентрация угля в суспензии, тем калорийнее топливо.

Однако, как отмечено выше, с физико-химической точки зрения проблематично приготовить суспензию с концентрацией угля $\geq 80\%$ мас. Поэтому суспензии, содержащие 60–70% мас. угля, целесообразно сжигать совместно с традиционными топливами (мазутом, пылевидным углем, газом), используя технологии «co-firing» [35–37]. При этом водоугольное топливо играет роль дополнительного или вспомогательного топлива.

Спиртоугольное и спиртоугольное топливо

В 1980 г. в Японии был создан консорциум с участием 19 фирм группы Митцуи с целью разработки технологии приготовления угольнометанольных суспензий для использования в энергетике в качестве нового жидкого топлива [38, 39]. Топливо такого вида по сравнению с водоугольным имеет следующие преимущества:

- является более калорийным;
- пригодно для транспортирования по трубопроводу (или другим способом) при низких температурах в северных районах [40, 41];

- в качестве компонентов жидкой фазы содержит отходы химической промышленности — низшие C_1 – C_4 и высшие спирты, жирные кислоты, эфиры и др., что способствует утилизации этих отходов [42–44].

Спиртоугольные и спиртоугольные суспензии отличаются от водоугольных большей стабильностью пламени, более высокой степенью конверсии углерода, меньшими тепловыми потерями на испарение влаги [45–47]. Благодаря этому при их сжигании к.п.д. котла в среднем увеличивается с 75 до 82%, а степень конверсии углерода — с 95 до 98%.

В качестве химических добавок к спиртоугольным суспензиям могут быть использованы ПАВ различных типов, растворимые в спиртах или их водных растворах. Чаще всего в патентной литературе предлагают для пластифицирования и стабилизации таких суспензий использовать катионактивные ПАВ: алкил-, алкенил- или гидроксилалкилзамещенные амины [48], алкил- или алкенилзамещенные четвертичные аммониевые соли [49] и др.

Из анионактивных ПАВ рекомендуют ненасыщенные алкилзамещенные карбоновые кислоты [50], лигносульфокислоты [51] и др. Для стабилизации спиртоугольных суспензий возможно использование различных полиэфирных ПАВ [52].

Реологические свойства угольных суспензий, содержащих в составе дисперсионной среды органические жидкости, при прочих равных условиях (типы угля и минеральной составляющей, гранулометрический состав, вид ПАВ и др.) зависят от природы и количества этих жидкостей.

В ряде работ [53–55] показано, что с увеличением концентрации спирта в жидкой фазе вязкость суспензий сначала резко увеличивается, достигая максимума

при определенной концентрации спирта (для метанола максимум вязкости наблюдается при его содержании в жидкой фазе 40–60%), а затем уменьшается. Это связано, прежде всего, с уменьшением полярности жидкой фазы, изменением гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности угольных частиц из-за адсорбции на них молекул спиртов и вследствие этого — степени гидратации поверхности твердой фазы.

Маслоугольное топливо

Первые опыты использования суспензий угольного порошка в жидких нефтепродуктах были предприняты еще в 1879 г., но не получили развития вплоть до начала 70-х годов XX в., когда нефтяной кризис и рост цен на нефть и нефтепродукты дали новый импульс для их разработки и применения. В 1974 г. в США корпорацией «General Motors» был создан консорциум, который объединил 26 компаний для разработки технологий получения и внедрения маслоугольного топлива [56]. В это время уголь стал приобретать все большее значение как топливо.

Предполагалось, что замена чистых котельных топлив на их смеси с углем позволит значительно (на ~40%) уменьшить расход нефтепродуктов [57]. Состояние технологии и оборудования для сжигания стандартного жидкого котельного топлива позволяло использовать суспензии угля в нефтепродуктах в качестве энергоносителя. Это давало возможность перевода части промышленных процессов на использование угля и позволяло уменьшить зависимость от импорта нефти [58].

Другим преимуществом такого суспензионного топлива является возможность использования в составе его жидкой и твердой фаз различных промышленных отходов, например отработавших нефтяных смазочных масел, ка-

менноугольной смолы, отходов производства пеностирола и др. [59, 60].

Необходимо учитывать некоторые особенности сжигания маслоугольного топлива, в частности менее устойчивый, чем в случае мазута, факел. Чтобы обеспечить полноту сгорания этого топлива, увеличивают его подачу в топку и создают избыток кислорода [61, 62]. Маслоугольные суспензии можно использовать в качестве котельного топлива в бытовых и промышленных установках, печах различного назначения, реакторах газификации и др. [63, 64].

С физико-химической точки зрения маслоугольные суспензии представляют наиболее трудный объект для пластифицирования и стабилизации. Это объясняется повышенной тенденцией к агрегированию частиц твердой фазы в неполярных средах из-за низкой диэлектрической проницаемости углеводородов и, следовательно, незначительной ионизацией и слабым развитием двойных электрических слоев вокруг частиц угля. В таких системах электростатический фактор устойчивости невыражен, основную роль в стабилизации обычно играют стерический фактор устойчивости и структурно-механический барьер, которые связаны с отталкиванием перекрывающихся адсорбционно-сольватных или гелеобразных адсорбционных слоев ПАВ [65–67].

Регулирование агрегативной и седиментационной устойчивости, а также пластифицирование маслоугольных суспензий осуществляют с помощью ПАВ различных классов, растворимых в жидкой углеводородной фазе. В патентной литературе наиболее часто предлагают использовать неионогенные и катионные ПАВ, а также их смеси.

Среди неионогенных ПАВ — полиэфирные соединения на основе полиэтиленоксидов высокой молекулярной массы (~10 000–100 000) [68]; полимеры акриловой кислоты, ее сополимеры со стиролом, винилацетатом, дивинилом и др. [69]; производные целлюлозы, крахмала и натуральных смол [70] и т.д. Катионные ПАВ чаще всего представлены растворимыми в топливном масле полиаминами, высшими N-алкиламинами [71] и др.

Для стабилизации маслоугольного топлива могут быть использованы некоторые отходы производства, например побочные продукты процесса ожижения угля или отработавшие смазки с загустителем типа двойного Al-мыла (бензоат-стеарат алюминия) [72].

Реологические свойства маслоугольного топлива определяются особенностями взаимодействия частиц угля и углеводородной фазы. Маслоугольные суспензии отличаются от водоугольных очень высокой структурной вяз-

костью при низких температурах вследствие значительной степени сродства между твердой дисперсионной фазой и жидкой дисперсионной средой, причем такое сродство допускает взаимное проникновение одной фазы в другую [73].

Добавление в них высокоэффективных ПАВ приводит к некоторому ослаблению взаимодействия частиц угля и снижению вязкости. Однако эффекты пластифицирования в маслоугольных суспензиях выражаются незначительно из-за невозможности проявления электростатического фактора устойчивости, который связан с образованием вокруг частиц двойных электрических ионных слоев и их отталкиванием при взаимном перекрывании [65–67].

Реологические свойства и стабильность маслоугольных суспензий при прочих равных условиях (марка угля, его концентрация, количество и природа минеральных примесей в угле, вязкость дисперсионной среды, тип ПАВ и др.) существенно зависят от внешних воздействий. Чтобы обеспечить текучесть и эффективное распыление таких топлив, необходим их предварительный подогрев в системах топливоподготовки до температуры $\geq 100^\circ\text{C}$ [61, 74]. Снижения вязкости маслоугольного топлива можно также достичь при вибрационном воздействии на систему [75].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарковская И. А.* Сто профессий угля. — Киев: Наукова думка, 1990. — 200 с.
2. *Липидус А. Л., Крылов А. Ю.* Уголь и природный газ — источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов. — М.: Знание, 1986. — 48 с.
3. *Perkins R. P., Manfred R. K.* — Chem. Eng. Progr. — 1985. — V. 81. — N 5. — P. 69–76.
4. *Олофинский Е. П.* — В кн.: Исследования гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. — М.: ВНИИПИГидротрубопровод, 1985. — С. 4–8.
5. *Зорина Г. И., Лепнина Е. В.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1985. — № 12. — С. 5–7.
6. *Papachristodouzos B., Trass C.* — Can. I. Chem. Eng. — 1987. — V. 65. — N 2. — P. 177–201.
7. *Урьев Н. Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем. — М.: Химия, 1988. — 256 с.
8. *Урьев Н. Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980. — 388 с.
9. *Кучер Р. В., Титов Е. В., Корженевская Н. Г. и др.* — Вестник АН УССР. — 1988. — № 1. — С. 41–50.
10. Пат. 4104035, 4302212 (США).
11. Заявка 56-80345 (Япония).
12. Заявка 56-30960 (Япония).

13. Пат. 2545096 (Франция).
14. Заявка 55-919334 (Япония).
15. Заявка 84/01957 (РСТ).
16. Заявка 58-19390 (Япония).
17. Заявка 58-49797 (Япония).
18. Заявка 59-6288 (Япония).
19. Заявка 57-51951 (Япония).
20. Заявка 56-122166 (Япония).
21. **Васильев В. В., Дегтяренко Т. Д., Третинник В. Ю. и др.** — Химия твердого топлива. — 1988. — № 2. — С. 123–127.
22. Заявка 60-269576 (Япония).
23. **Горская Т. П., Ильин В. К., Бубушян С. А.** — Химия твердого топлива. — 1986. — № 6. — С. 109–113.
24. **Дюу З., Хингхонг С., Тианзин К.** — Gas and Neat. — 1988. — V. 8. — N 6. — P. 2–13.
25. **Басенкова В. А., Филипенко Т. А., Крюкова Е. А.** О механизме действия реагентов-разжижителей в водоугольных суспензиях. Деп. в УкрНИИИТИ, № 2497-Ук87. — Киев, 1987.
26. **Макаров А. С., Дегтяренко Т. Д., Олофинский Е. П. и др.** — Химия твердого топлива. — 1987. — № 3. — С. 26–29.
27. **Таджиев А. Т., Рубинчик Г. Ф., Бескараваева Е. М. и др.** — Там же. — 1991. — № 6. — С. 53–58.
28. **Moschopedis S.** — Fuel. — 1970. — V. 49. — N 7. — P. 336–338.
29. **Moschopedis S., Speight J.** — Ibid. — 1971. — V. 50. — N 1. — P. 214–218.
30. А.с. 1829390 (СССР).
31. Пат. 5583 (Украина).
32. **Хилько С. Л., Титов Е. В.** — Коллоидный журнал. — 1995. — Т. 57. — № 6. — С. 877–878.
33. **Хилько С. Л., Титов Е. В., Башкатова И. Н. и др.** — Химическая промышленность Украины. — 1999. — № 4 (33). — С. 7–12.
34. **Ходаков Г. С., Горлов Е. Г., Головин Г. С.** — Химия твердого топлива. — 2005. — № 6. — С. 15–32.
35. «Penelec» co-fires coal-water slurry. — Coal. — 1995. — V. 100. — N 6. — P. 60–61.
36. **Ashworth R. A., Melick T. A., Morrison D. K.** — In: 23 International Technical Conf. «Coal Utilization & Fuel Systems». Clearwater, Florida, USA. March, 2002. — P. 719–730.
37. Utility applications for coal-water slurry co-firing («Penelec»). In: 20 International Technical Conf. «Coal Utilization & Fuel Systems». Clearwater, Florida, USA, March, 1995. — P. 524–534.
38. **Hideo S., Tsao K. J.** — Fuel Soc. Jap. — 1986. — V. 65. — N 11. — P. 943–949.
39. **Kazuhiko H.** — Ibid. — 1990. — V. 69. — N 9. — P. 848–851.
40. **Bayer A., Gruber K., Hentschel K. et al.** — Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochem. — 1982. — V. 35. — N 10. — P. 474–475.
41. **Белов К. А., Соколова Е. М., Устиновская С. А. и др.** Исследование влияния метанола и специальных добавок на теплоту сгорания суспензий, транспортируемых по магистральным трубопроводам. — Деп. в УкрНИИИТИ 03.02.86, № 384-Ук. Харьков, 1986.
42. Пат. 4762529 (США).
43. **Golovin G. S., Gorlov E. G., Vorovkova O. A.** — In: Int. Symp. Coal-Fired Power Gener., Ankara, 1995. — P. 207–217.
44. Пат. 4787915 (США).
45. Пат. 4249911 (США).
46. **Головин Г. С., Горлов Е. Г., Ланидус А. Л.** — Химия твердого топлива. — 1994. — № 3. — С. 3–9.
47. **Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S.** — Fuel. — 1985. — V. 64. — N 2. — P. 163–166.
48. Заявка 60-195194 (Япония).
49. Заявки 60-192794 и 60-192795 (Япония).
50. Заявка 60-195196 (Япония).
51. Пат. 4802891 (США).
52. Заявка 62-33270 (Япония).
53. **Ektmann Any C.** — Fuel. — 1984. — V. 3. — N 8. — P. 1182–1184.
54. **Ektmann Any C., Ektmann J.** — In: 6th Int. Symp. Coal Slurry Combust. and Technol. Orlando, Fla, June 25–27, 1984. Proc. Pittsburg. — P. 325–337.
55. **Басенкова В. Л., Антонова А. Л., Бутюгин А. В. и др.** — Химия твердого топлива. — 1988. — № 2. — С. 128–132.
56. **Bienstock D., Jamgochian E.M.** — Fuel. — 1981. — V. 60. — N 9. — P. 851–864.
57. **Viswanadham A. N., Saxena V. K., Reddy G. V.** — J. Inst. Eng. (India). — 1987. — V. 68. — N 1. — P. 3–6.
58. **Noll D. C.** — South. Pulp and Pap. Manuf. — 1979. — V. 42. — N 6. — P. 16–17.
59. **Toshio T., Akira O., Kiohiro S. et al.** — J. Jap. Petrol. Inst. — 1989. — V. 32. — N 2. — P. 82–86.
60. Заявка 54-58710 (Япония).
61. **Carmi S., Ghassemzadeh M.R.** — Fuel. — 1981. — V. 60. — N 6. — P. 529–533.
62. **De Michele G., Filla M.** — Riv. Combust. — 1981. — V. 35. — N 10–12. — P. 419–428.
63. Заявка 4-50958 (Япония).
64. Заявка 0115718 (ЕПВ).
65. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. — М.: Химия, 1979. — 384 с.
66. **Дерягин В. Н.** — Успехи химии. — 1979. — № 4. — С. 675–721.
67. **Толстая С. Н.** Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. — Успехи коллоидной химии. — Ташкент: ФАН, 1977. — С. 117–124.
68. Заявки 54-65708, 54-111506 и 54-52105 (Япония).
69. Заявка 52-51209 (Япония).
70. Заявка 53-50203 (Япония).
71. Пат. 4163644 (США).
72. Пат. 4149855 (США).
73. **Ильин В. К., Пименова Е. Н.** — Химия твердого топлива. — 1982. — № 5. — С. 56–59.
74. **Ghosh A.K., Bhattacharya S. N.** — Rheol. Acta. — 1984. — V. 23. — N 2. — P. 195–206.
75. **Урьев Н. Б., Ильин В. К., Черномаз В. Е.** — Коллоидный журнал. — 1985. — Т. 47. — № 2. — С. 355–358.