

Химия и технология топлив и масел

3⁽⁵⁴⁷⁾'2008

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

Учредители

Министерство 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
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

ТЕХНОЛОГИЯ

*И. М. Колесников, В. И. Зубер, Н. А. Сваровская,
С. И. Колесников.* 3
Риформинг бензиновой фракции
в псевдоожоженном слое катализаторов

*Н. М. Лихтерова, О. В. Дуров, И. Г. Накипова,
Г. Г. Васильев, Н. В. Гаврилов, А. Н. Осьмушников,
Е. С. Лобанкова, Д. В. Зинин.* 7
Повышение термостабильности дорожных битумов

*А. А. Осинцев, Э. А. Круглов, Р. Г. Зиганшин, Г. К. Зиганшин,
Н. А. Самойлов, К. Г. Зиганшин, И. В. Павлов,
Л. А. Поняев, С. П. Янбаев.* 17
Формирование сырьевой смеси для математического
моделирования процесса селективной очистки
деасфальтизата

АППАРАТУРА

Р. Г. Зиганшин, Н. А. Самойлов. 21
Структура потоков в процессе селективной очистки масел
в экстракционной колонне.
Математическое моделирование

ХИММОТОЛОГИЯ

В. Д. Суховерхов, В. В. Юдина, З. С. Яворская. 26
Моторное масло для тяжело нагруженной
дизельной техники

Н. С. Кязимова. 29
Термостабильный смазочный состав
на основе эфиров пентаэритрита

ИССЛЕДОВАНИЯ

Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Р. Н. Гимаев. 31
Влияние на реологические свойства высоковязких нефтей
неионогенных поверхностно-активных веществ
и магнитного поля

Г. А. Оразова. 34
Нефти Казахстана как источники сырья
для производства битумов

В. А. Курицын, Д. В. Арапов, А. М. Екимова, А. А. Якупов. 37
Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина
в крупнотоннажной печи типа SRT-VI

В. П. Шелохвостов, В. В. Остриков, Н. Н. Тупотиллов. 43
Влияние нанодобавок присадок на свойства моторных масел.
Теоретические предпосылки

Г. И. Волкова. 46
Очистка масел волокнистыми материалами

*В. М. Фиалко, С. Б. Борщевский, В. Л. Иванковский,
Г. Г. Котова.* 49
Влияние строения полиизобутиленов
на реакцию их присоединения к малеиновому ангидриду

Р. М. Мустафаева, З. Ч. Салаева. 51
Основные аспекты технологии получения стирола
и этилбензола на базе толуола и метанола

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

А. А. Мухин, В. Ю. Кащицкая, С. А. Потапова. 54
Лабораторный метод оценки эксплуатационных свойств
смазочных масел для газоперекачивающих агрегатов

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

3(547)'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.
Тираж 1350 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Contents

TECHNOLOGY

- I. M. Kolesnikov, V. I. Zuber, N. A. Svarovskaya,
and S. I. Kolesnikov.* 3
Naphtha Cut Reforming in the Fluidized Bed of Catalysts
- H. M. Lihterova, O. V. Durov, I. G. Nakipova, G. G. Vasil'ev,
N. V. Gavrilov, A. N. Osmushnikov,
E. S. Lobankova, and D. V. Zinin.* 7
Increase of Thermostability in Road Asphalt
- A. A. Osintsev, E. A. Kruglov, R. G. Ziganshin, G. K. Ziganshin,
N. A. Samoilov, K. G. Ziganshin, I. V. Pavlov,
L. A. Ponyaev, and S. P. Yanbaev.* 17
Formation of a Feedstock Mixture for Mathematical Modelling
of the -Free Oil Selective Treatment
-

EQUIPMENT

- R. G. Ziganshin and N. A. Samoilov.* 21
Structure of streams in the Selective Treatment of Oils in the Extraction Tower.
Mathematical Modelling
-

CHEMMOTOLOGY

- V. D. Sukhoverkhov, V. V. Yudin, and Z. S. Yavorskaya.* 26
Motor Oil for the Heavy-Loaded Diesel Engines
- N. S. Kyazimova.* 29
A Thermostable Lubricant Based on Pentaeritrite Ethers
-

RESEARCH

- R. N. Shiryaev, F. H. Kudasheva, and R. N. Gimaev.* 31
Influence of Non-Ionogenic Surfactants and Magnetic Field
on the Flow Properties of High-Viscosity Crudes
- G. A. Orazova.* 34
Kazakhstan Crudes as a Feedstock for the Asphalt Manufacture
- V. A. Kuritsyn, D. V. Arapov, A. M. Ekimova, and A. A. YJakupov.* 37
Modelling of the Straight-Run Naphtha Pyrolysis
in the SRT-VI Large-Capacity Furnace
- V. P. Shelokhvastov, V. V. Ostrikov, and N. N. Tupotilov.* 43
Influence of Nano-Volume Additives on the Motor Oil Properties.
Theoretical Suppositions
- G. I. Volkova.* 46
Oil Treatment with the Fibrous Materials
- V. M. Fialko, S. B. Borshchevsii, V. L. Ivankovskii, and G. G. Kotova.* 49
Influence of the Polyisobuten Structure
in the Addition Reaction to Maleic Anhydride
- R. M. Mustafaeva and Z. Ch. Salaeva.* 51
The Main Technology Aspects of the Styrene
and Ethylbenzene Manufacture Based on Toluene and Methanol
-

METHODS OF ANALYSIS

- A. A. Mukhin, V. Yu. Kashchitskaya, and S. A. Potapov.* 54
Laboratory method of the Functional Property Estimation
of the Lube Oils for the Gascompressor Units

И. М. Колесников, В. И. Зубер, Н. А. Сваровская, С. И. Колесников

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ОАО «Московский НПЗ»

Риформинг бензиновой фракции в псевдооживленном слое катализаторов

Исследованы новый процесс риформинга низкооктановых бензиновых фракций в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора и процесс переработки углеводородных газов конверсии бензиновой фракции и стабилизации риформата в ароматический концентрат на механической смеси пылевидных оксидных катализаторов.

Одним из важных направлений развития риформинга низкооктановых бензиновых фракций является проведение этого процесса в отсутствие водорода при атмосферном или невысоком давлении на металлооксидных катализаторах. Этому направлению посвящены работы [1,2], в которых описаны результаты превращения низкооктановой бензиновой фракции 85–180°C на проточной установке в неподвижном слое механических смесей катализаторов. Смесей состояли из цеолиталюмосиликатных, Al–Co–Mo–O- и Al–Ni–Mo–O-катализаторов, а также цеолитов типов ЦВК-Н и ЦВМ-Н. В присутствии этих катализаторов получены риформаты с октановым числом 76–84 по моторному методу (ММ). Катализаторы устойчиво работали в течение 3 ч. Затем их активность плавно снижалась вследствие накопления коксовых отложений. В то же время селективность по выходу риформата возрастала на 10–15% мас.

Закоксованную смесь катализаторов подвергали регенерации в потоке воздуха при температуре 450–500°C в течение 3 ч. В результате полностью восстанавливалась ее первоначальная активность.

Цель настоящей работы — изучение процесса риформинга бензиновой фракции в системе газ — твердое вещество в реакторе с псевдооживленным слоем смеси пылевидных катализаторов

Ц-10 и Al–Co–Mo–O для создания малогабаритных установок, работающих без остановки на регенерацию закоксованного катализатора. Это позволит исключить непроизводительные затраты времени на остановку и пуск установок, создать более благоприятные условия для их эксплуатации и управления.

В качестве сырья использовали гидрогенизат с установки гидроочистки ОАО «Московский НПЗ» со следующими физико-химическими характеристиками:

Фракционный состав, °С	
н.к.....	85
10%.....	96
50%.....	152
96%.....	162
к.к.....	180

Углеводородный состав, % мас.	
парафиновые C ₅ –C ₆	
нормального строения.....	
.....	18,1
.....	28,71
ароматические.....	9,14
нафтеновые.....	33,03
олефиновые.....	0,01
ΣC ₁₀₊	3,46
неидентифицированные.....	
.....	7,54

Показатель преломления n _D ²⁰	
.....	1,4150
Содержание серы, млн ⁻¹	
.....	0,5
Октановое число (по ММ).....	
.....	47,6

Как видно, этот гидрогенизат парафино-нафтенового основания с небольшим содержанием ароматических углеводородов.

Ниже приведены физико-химические характеристики исследуемых катализаторов:

Промышленный Al–Co–Mo–O	
Химический состав, % мас.	
MoO ₃	12
CoO.....	4
Na ₂ O.....	0,07
Fe ₂ O ₃	0,04
SO ₄ ²⁻	1,25
γ-Al ₂ O ₃	Ост.
Насыпная плотность, кг/м ³	
.....	655
Удельная поверхность, м ² /г.....	
.....	275
Объем пор, см ³ /г.....	
.....	0,58
Потери при прокаливании, % мас.....	
.....	1,48
Размер гранулы, мм	
высота.....	5,5
диаметр.....	2,7
Прочность гранулы на раздавливание, Н/мм ²	
.....	15–18,5

Цеолиталюмосиликатный Ц-10	
Содержание, % мас.	
редкоземельных элементов (РЗЭ).....	
.....	1,98
Na ₂ O.....	0,26
Fe ₂ O ₃	0,075
цеолита.....	10
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	5,9
Насыпная плотность, кг/м ³	
.....	620
Удельная поверхность, м ² /г.....	
.....	420

Таблица 1

Фракция, мкм	Содержание в смеси катализаторов, %	Фракция, мкм	Содержание в смеси катализаторов, %
>31,5	13,2	56–100	31
31,5–140	10,2	40–56	16,3
140–316	15,8	<40	2,3
100–140	10,8		

Потери при прокаливании, мас. доля.....0,02
 Селективность, % мас.81,8
 Стабильная активность по выходу бензина, % мас.53,8

Как видно, катализатор Ц-10 низко модульный, но отличается достаточно высокой стабильной активностью.

Фракционный состав смеси катализаторов приведен в табл. 1.

Процесс риформинга проводили в проточном реакторе объемом 1 л. В реактор загружали 800 см³ смеси катализаторов и нагревали ее в потоке воздуха до 520°C для удаления органических соединений и влаги. Затем температуру в реакторе понижали до температуры опыта и через слой катализатора пропускали сырье, предварительно нагретое до температуры выше 250°C для превращения его в парообразное состояние.

Пары бензиновой фракции, проходя через слой катализатора, приводили его в псевдооживенное состояние. Опыты проводили при температурах 460, 480 и 500°C, объемной скорости подачи сырья 1,25 ч⁻¹ и давлении в реакторе 0,55 МПа. Длительность пробега установки — 60 мин. Полученные газообразные и жидкие фракции анализировали хроматографическим методом.

Как видно из табл. 2, риформат, полученный при температуре 460°C, соответствует бензину марки Нормаль-80, а риформат, полученный при температуре

500°C, — товарному бензину с октановым числом, равным 92 (по исследовательскому методу). Выход углеводородного газа (УВГ) при 460°C немного превышает его выход на промышленных установках платформинга.

Индивидуальный углеводородный состав УВГ и риформата приведен в табл. 3.

С повышением температуры процесса от 460 до 500°C выход УВГ возрастает с 24,1 до 33,2% мас. (см. табл. 2), причем содержание в нем метана увеличивается от 1,7 до 3,7% мас. Следовательно, этот УВГ можно отнести к «жирным» газам. В таком газе содержание олефинов с повышением температуры увеличивается от 11,58 до 14,88% мас., *n*-парафиновых — от 45,08 до 47,87% мас., а изопарафиновых снижается от 12,69 до 9,19% мас.

По данным экспериментов (см. табл. 2 и 3), можно отметить следующие положительные стороны проведения процесса риформинга на механической смеси катализаторов.

С повышением температуры процесса в УВГ увеличивается со-

держание олефинов и *n*-парафинов (содержание последних наиболее высокое), снижается содержание изопарафинов. Этот «жирный» газ благоприятен для дальнейшей каталитической переработки в ароматический концентрат, октановое число которого может достигать 92–96 (по ММ).

Из табл. 3 следует, что риформат содержит такие высокооктановые углеводороды, как изопентан, изогексаны, изогептаны и изооктаны. В ароматической фракции содержатся бензол, толуол, этилбензол, смесь *o*-, *m*- и *n*-ксилолов, изопропилбензол и арены C₁₀. Содержание бензола составляет от 2,83 до 5,58% мас. Для его снижения в товарном бензине необходимо риформат разбавлять кислородсодержащими соединениями или фракциями с малым содержанием бензола.

В табл. 4 приведены составы газов конверсии бензиновой фракции и стабилизации риформата. В газах стабилизации отмечается самое высокое содержание пропана — от 30,43 до 31,32% мас. Содержание олефиновых углеводородов ниже суммарного содержания *n*- и изопарафиновых углеводородов. С повышением температуры процесса от 460 до 500°C оно возрастает от 11,98 до 17,98% мас. и превышает таковое в газах конверсии. Растворимость УВГ в риформате составляет 3,3–4,4% мас.

Таблица 2

Показатели	Риформат, полученный при температуре, °C		
	460	480	500
Химический состав, % мас.			
водород	0,5	1,02	1,31
углеводороды			
парафиновые C ₁ –C ₄	24,1	26,28	33,2
парафино-нафтяные C ₅₊	40,6	37,1	27,09
ароматические	34,8	35,6	48,4
Выход, % мас.	74,6	70,0	64,4
Октановое число (по ММ)	77,8	78,2	81,3

Таблица 3

Показатели	Сырье — бензиновая фракция	Продукты риформинга при температуре, °С		
		460 (1,96)	480 (2,04)	500 (2,09)
Индивидуальный углеводородный состав, % мас.				
CH ₄	—	0,07	0,09	0,11
C ₂ H ₆	—	0,02	0,04	0,05
C ₃ H ₈	—	1,64	1,93	1,63
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	—	2,13	1,9	1,55
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	0,01	2,56	2,2	1,82
Σ C ₄ H ₈	—	1,09	1,48	1,44
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	0,21	2,24	1,86	1,42
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	1,36	1,87	1,7	1,57
Σ C ₅ H ₁₀	—	0,91	1,06	0,97
ЦП	0,2	0,2	0,19	0,19
<i>изо</i> -C ₆ H ₁₄	5,6	3,56	2,82	1,85
<i>н</i> -C ₆ H ₁₄	5,01	2,48	2,73	2,41
Σ C ₆ H ₁₂	—	0,3	0,3	0,28
МЦП + ЦГ	2,96	0,96	0,92	0,69
<i>изо</i> -C ₇ H ₁₆	6,82	3,19	2,68	1,81
<i>н</i> -C ₇ H ₁₆	7,2	2,45	2,87	2,46
Σ C ₇ H ₁₄	—	0,13	0,17	0,12
МЦП	3,53	1,03	0,98	0,69
Σ нафтеновых C ₇	4,49	2,81	2,38	2,67
<i>изо</i> -C ₈ H ₁₈	7,15	3,72	3,42	2,69
<i>н</i> -C ₈ H ₁₈	6,79	2,05	2,37	2,06
Σ нафтеновых C ₈	6,77	5,58	5,41	4,9
<i>изо</i> - + <i>н</i> -нафтеновые C ₉	13,82	8,91	8,5	7,58
<i>н</i> -C ₉ H ₂₀	5,35	1,05	1,31	1,14
<i>изо</i> - + <i>н</i> -нафтеновые C ₁₀	7,51	5,84	5,68	5,14
<i>н</i> -C ₁₀ H ₂₂	2,22	0,32	0,39	0,37
<i>изо</i> - + <i>н</i> -нафтеновые C ₁₁	2,89	—	—	—
<i>н</i> -C ₁₁	0,31	—	—	—
бензол	0,38	2,83	3,62	5,58
толуол	1,54	13,51	15,14	18,98
этилбензол	0,7	2,39	2,48	2,68
<i>м</i> - и <i>п</i> -ксилолы	2,25	9,05	9,11	10,47
<i>о</i> -ксилол	0,98	2,82	2,8	3,22
ароматические				
C ₉	3,66	6,66	6,57	6,84
C ₁₀₊	0,29	5,63	4,87	5,22
Выход, % мас. на сырье	—	76,8	72,5	65,2
Октановое число (по ММ)	47,8	77,8	78,2	81,3

Примечания: 1. Обозначения: ЦП — циклопентан; МЦП — метилциклопентан; ЦГ — циклогексан. 2. В скобках — объемная скорость подачи сырья в ч⁻¹.

Полученный в процессе риформинга УВГ подвергали каталитической переработке в проточном реакторе при температуре 550°С и скорости его подачи 4 л/ч в течение 2 ч. В результате был получен ароматический концентрат с выходом 11,3% мас. на УВГ. Этот концентрат содержал 85,2% мас. ароматических углеводородов и имел октановое число, равное 95,1 (по ММ).

УВГ риформинга после каталитической переработки имел следующий состав, % мас.: H₂ — 5,89; CO₂ — 0,02; CH₄ — 41,87; C₂H₆ — 47,94; C₂H₄ — 0,62; C₃H₈ — 2,65; C₃H₆ — 0,45; C₄H₁₀ — 0,44; C₄H₈ — 0,12.

Как видно, в результате переработки углеводороды C₃–C₄ почти полностью преобразовались в ароматический концентрат.

В УВГ остались в основном метан и этан, которые можно направить в топливную сеть для обогрева печей малогабаритной установки. Выход сухих газов повысился с 15,9 до 95,7%, а выход «жирного» газа снизился с 84,1 до 4,28%. В каталитическую переработку можно направлять газы как конверсии бензиновой фракции, так и стабилизации риформата.

Таблица 4

Компонент	Содержание (% мас.) в газе, полученном при температуре в слое катализатора, °С		
	460	480	500
N ₂	15,92/1,47	11,90/0,35	8,47/0,91
H ₂	3,97/0,10	4,06/0,10	4,38/0,25
CH ₄	7,37/0,61	9,88/0,69	11,23/1,28
C ₂ H ₆	6,52/2,37	9,92/4,01	14,23/6,32
C ₂ H ₄	2,96/0,79	3,95/1,38	4,06/1,24
C ₃ H ₈	30,43/33,73	27,61/31,36	27,30/31,32
C ₃ H ₆	5,54/5,31	6,98/6,38	7,47/7,56
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	10,30/16,18	8,09/13,34	7,75/13,95
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	7,20/13,76	6,24/12,54	5,41/12,25
Σ C ₄ H ₈	2,76/4,44	3,34/6,96	3,07/7,48
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	2,39/4,46	1,89/4,60	1,44/3,89
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	0,93/1,74	0,91/2,52	0,93/2,31
Σ C ₅ H ₁₀	0,32/0,67	0,26/0,89	0,28/0,95
<i>изо</i> -C ₆ H ₁₄	0,67/1,82	0,32/1,53	0,17/1,20
<i>н</i> -C ₆ H ₁₄	0,44/0,91	0,28/1,15	0,21/0,98
Σ C ₆ H ₁₂	-/0,77	-/0,75	-/0,75
Бензол	0,50/3,24	1,87/3,23	1,17/2,59
Толуол	1,78/6,93	2,40/7,56	2,43/4,51
Ксилолы	-/0,70	-/0,66	-/0,26

Примечание. В числителе — при конверсии бензиновой фракции, в знаменателе — при стабилизации риформата.

Представленные экспериментальные данные могут быть использованы при создании установки для переработки в псевдооживленном слое катализатора низкооктановой прямогонной

бензиновой фракции или газового конденсата в высокооктановый компонент товарного бензина и установки по производству высокооктанового ароматического концентрата при переработке

углеводородных газов конверсии бензиновой фракции и газов стабилизации риформатов. Эти два процесса эффективно проходят на механической смеси катализаторов оксидного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Могалис М. А., Колесников С. И., Колесников И. М. — ХТТМ. — 2006. — №2. — С. 40–44.
2. Колесников С. И., Звягин В. О., Колесников И. М. — Там же. — 1999. — №2. — С. 10–12.

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.

Н. М. Лихтерова, О. В. Дуров, И. Г. Накипова,
Г. Г. Васильев, Н. В. Гаврилов, А. Н. Осьмушников,
Е. С. Лобанкова, Д. В. Зинин

ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез»,
Московская государственная академия
тонкой химической технологии

Повышение термостабильности дорожных битумов

Проведен сопоставительный анализ отечественной и зарубежной нормативно-технической документации на дорожные битумы. Разработан проект стандарта предприятия (СТП) ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» на битумы дорожные вязкие, полностью гармонизированный с зарубежными спецификациями.

Представлены данные опытно-промышленного пробега по выпуску товарного битума БНД, соответствующего требованиям проекта СТП и характеризующегося повышенными пластичностью и термостабильностью.

Уточнены составы сырья и товарного битума, а также технологические режимы процесса окисления гудрона.

Современная дорожная индустрия предъявляет высокие требования ко всем материалам, используемым при строительстве и ремонте автомобильных дорог, в том числе к дорожным битумам и другим вязущим материалам на их основе. Несмотря на огромное количество данных, опубликованных в научно-технической литературе, до сих пор ведутся споры об уровне качества вязких дорожных битумов, о перечне показателей качества и обоснованности норм на них.

Состояние дорог в нашей стране показывает, что практически повсеместно срок службы вновь построенных и капитально отремонтированных дорожных покрытий не выдерживается. По данным Воронежского НПЦ «РосДорНИИ», значительная эрозия и шелушение начинаются с первого года эксплуатации, тогда как за рубежом долговечность покрытия достигает 18 лет. Кроме того, остается нерешенной проблема гармонизации отечественных стандартов с зарубежными. Отсутствует взаимосвязь между требованиями к асфальтобето-

нам и показателями качества, включенными в нормативные документы на битум, требуют решения проблемы, связанные с технологией их получения.

Данная статья посвящена обобщению требований зарубежных стандартов к дорожным битумам и обоснованию необходимости изменения отечественных стандартов, а также гармонизации их с требованиями зарубежных стандартов. В ней также рассмотрены экспериментальные данные, полученные в промышленных условиях в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез», о повышении термостабильности (долговечности) битумов. Повышение термической стабильности товарных битумов достигается компаундированием перекисленного битума и сырья для его производства, а также оптимизацией состава сырья окисления.

На территории РФ действует ГОСТ 22245–90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие», который распространяется на битумы, предназначенные для использования в качестве вязущего материала при строительстве и ремонте

дорожных и аэродромных покрытий. Попытки внести изменения в существующий стандарт или создать новый делались неоднократно. Однако по-прежнему единым российским документом, нормирующим комплекс качественных характеристик дорожных битумов, остается ГОСТ 22245.

За прошедшие с момента принятия данного документа годы многое изменилось в требованиях к качеству дорожного строительства. Кроме того, изменились отдельные технологии и оборудование, ввиду чего назрела необходимость в доработке и уточнении существующего стандарта. Последний должен учитывать требования дорожной отрасли — основного потребителя битумной продукции. С этим утверждением согласны многие специалисты, о чем свидетельствует множество появившихся в последнее время публикаций на данную тему. Обязательные требования к качеству нефтяных дорожных вязких битумов изложены в **табл. 1**.

Все включенные в стандарт показатели качества битума, за исключением температуры вспышки, являются физико-

Таблица 1

Показатели	Требования ГОСТ 22245–90 к битумам									
	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 60/90
Глубина проникания иглы, 0,1 мм										
при 25°C	201–300	131–200	91–130	61–90	40–60	201–300	131–200	91–130	60–90	
при 0°C, не менее	45	35	28	20	13	24	18	15	10	
Температура, °C размягчения (по КиШ), не ниже	35	40	43	47	51	33	38	41	45	
хрупкости, не выше	–20	–18	–17	–15	–12	–14	–12	–10	–6	
вспышки, не ниже	220	220	230	230	230	220	230	240	240	
Растяжимость, см, не менее										
при 25°C	–	70	65	55	45	–	80	80	70	
при 0°C	20	6,0	4,0	3,5	–	–	–	–	–	
Увеличение температуры размягчения после прогрева, град., не более	7	6	5	5	5	8	7	6	6	
Индекс пенетрации	От –1 до +1					От –1,5 до +1				

механическими. В ГОСТе отсутствуют такие физико-химические характеристики, как кинематическая и динамическая вязкость, которые характеризуют компонентный состав и коллоидную структуру битума. Необходимо включения в ГОСТ кинематической вязкости при 135° С обусловлена требованиями технологии асфальтобетонов. Асфальтобетонные смеси (горячие и холодные) готовят по ГОСТ 9128–97 «Смеси асфальтобетонные, дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия» [1–3]. При этом учитывают не только пенетрацию битума и температуру приготовления смеси, но и условную вязкость товарного битума (табл. 2).

Следовательно, включение показателя «вязкость битума» в требования стандарта является обязательным условием для оценки эксплуатационных свойств битума при приготовлении асфальтобетонных смесей. Следующим по значимости показателем для потребителя является температура хрупкости битума, которую косвенно учитывает по маркам последнего для разных клима-

тических зон производитель асфальтобетона (табл. 3).

Пожаробезопасность производства асфальтобетонов определяется температурой вспышки товарного битума. Равномерное покрытие щебня пленкой битума (6% мас. на щебень) и ее высокая адгезионная способность учитываются только в требованиях стандарта для битума в разделе «Гарантии производителя». Технологией производства битумов гарантируется их адгезионная способность по ГОСТ 11508, метод А (сцепление с мрамором).

По сути этот метод весьма условно может гарантировать высокий уровень эксплуатац-

онных свойств битума в составе асфальтобетонов. Как показано в работах [1–4], на адгезию битумов в первую очередь влияет природа минеральной фазы. Для отечественной дорожной индустрии характерно использование щебня местных залежей, представляющих в подавляющем большинстве случаев кислые породы типа гранита.

Для выпускаемых отечественной промышленностью дорожных битумов характерны низкая способность сцепления с минеральными материалами кислой породы. Это приводит к послойному отделению водой битумного вяжущего, оголению и уносу

Таблица 2

Асфальтобетонная смесь	Температура (°C) приготовления в зависимости от показателя битума							
	глубины проникания иглы при 25°C, 0,1 мм					условной вязкости (по вискозиметру с отверстием 5 мм) при 60°C, с		
	40–60	61–90	91–130	131–200	201–300	70–130	131–200	
Горячая	150–160	145–155	140–150	130–140	120–130	–	110–120	
Холодная	–	–	–	–	–	80–100	100–120	

Примечания: 1. При использовании поверхностно-активных веществ или активированных минеральных порошков допускается снижение температуры горячих смесей на 20°. 2. Для высокоплотных асфальтобетонов и асфальтобетонов на основе полимерно-битумных вяжущих допускается увеличение температуры готовых смесей на 20° при соблюдении требований ГОСТ 12.1.005 к воздуху рабочей зоны.

Таблица 3

Дорожно-климатическая зона	Среднемесячная температура наиболее холодного времени, °С	Марка битума
I	До -20	БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300
II, III	От -10 до -20	БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300
II, III, IV	От -5 до -10	БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БН 90/130, БН 130/200, БН 200/300
IV, V	От +5	БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БН 60/90, БН 90/130

зерен минерального материала при эксплуатации асфальтобетона [1]. Кроме того, сцепление битума с минеральным материалом зависит от температуры приготовления смеси и продолжительности пребывания ее при данной температуре [2].

Температуру и продолжительность приготовления битумно-минеральной смеси необходимо выбирать, учитывая, прежде всего, природу минерального материала. При недостаточной продолжительности или недостаточной высокой температуре сцепление битума с минеральным наполнителем будет неудовлетворительным и асфальтовое покрытие разрушится [2].

Надежного метода определения показателя, характеризующего адгезию, не существует [1, 2, 4]. Нефтяные битумы представляют собой сложную дисперсную систему, состоящую из близких по молекулярному строению, но различных по степени ароматичности и полярности компонентов. Эта система склонна к перестройке под воздействием внешних факторов. Она стремится к термодинамическому равновесию (в данном случае — к максимальной жесткости при данном химическом составе). Таким образом, свойства битума — пенетрация (глубина проникания иглы), дуктильность (растяжимость), температура размягчения (по КиШ) определяются в большей степени состоянием его

структуры и могут колебаться в значительных пределах при практически постоянном составе.

В процессе приготовления асфальтобетона часть компонентов битума адсорбируется на поверхности наполнителя, что приводит к существенной перестройке структуры битума, а следовательно, к значительному изменению его свойств [1–3]. Извлечение минеральным наполнителем компонентов с наилучшими поверхностно-активными свойствами приводит к перестройке структуры битума, что неизбежно сказывается на таких его свойствах, как пенетрация (уменьшается) и температура размягчения (возрастает) [2].

В этой связи гарантии изготовителя на качество дорожных битумов не могут быть основаны на сцеплении битума с мрамором по ГОСТ 11508 (А). Анализ взаимосвязи ГОСТ 22245 и ГОСТ 9128 показывает, что последний должен учитывать весь комплекс физико-механических и химических свойств битумов, а в ГОСТ 22245 необходимо включить показатель «кинематическая вязкость битума». Оценку механических свойств битумов с использованием вискозиметра Энглера для определения их условной вязкости следует признать устаревшей, так как этот метод считали устаревшим уже 50 лет назад [5].

Множество публикаций [1, 6–9] по проблемам совершен-

ствования стандартов на дорожные битумы свидетельствует об актуальности этих проблем. Кроме того, весьма остро стоит проблема гармонизации отечественных стандартов на битумы с зарубежными спецификациями и разработки подходов к сертификации продукции на основе нефтяных битумов. В названных публикациях частично проанализировано соответствие требований отечественного стандарта и спецификаций США, Финляндии и Швеции. Однако ни в одной из них не представлен проект изменения ГОСТ 22245 в соответствии с зарубежными требованиями.

С целью разработки проекта СТП, гармонизированного с зарубежными требованиями, были рассмотрены спецификации на дорожные битумы Финляндии (табл. 4, 5), Японии (табл. 6), Израиля (табл. 7), США, Великобритании и Германии (табл. 8), а также Евросоюза (табл. 9).

Обобщение требований зарубежных спецификаций показало, что для твердых битумов маркировка в пределах одной марки по пенетрации не превышает 20 ед., температура размягчения на несколько градусов выше, чем для самой твердой отечественной марки 40/60 (не менее 51°С). При этом в подавляющем числе зарубежных спецификаций температура размягчения дается в определенных пределах. Последнее связано с тем, что этот показатель может иметь одинаковое значение для битумов, различающихся по пенетрации на несколько десятков единиц.

Пенетрация характеризует внутреннюю структуру битума и является лабильной величиной, так как зависит не только от состава битума, но и от предыстории (температурной, временной и др.) образца. Температура размягчения косвенно характеризует переход битума из вязкопластич-

Таблица 4

Показатели	Дорожные битумы Финляндии		
	В 35/50	В 50/70	В 70/100
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	35–50	50–70	70–100
Температура, °C			
размягчения	50–58	46–54	43–51
хрупкости, не выше	–5	–8	–10
вспышки (в открытом тигле), не ниже	240	230	230
Вязкость			
кинематическая при 135°C, мм ² /с, не менее	370	295	230
динамическая* при 60°C, Па·с, не менее	280	160	80
Растворимость в толуоле, % мас., не менее	99	99	99
После прогрева (RTOFT)			
потеря массы, %, не более	0,5	0,5	0,5
остаточная пенетрация, %, не менее	53	50	46
температура размягчения, °C, не ниже	52	48	45

* Значения динамической вязкости указаны в соответствии с требованиями спецификации финской фирмы «NESTE».

ного состояния в жидкое. Оба эти показателя напрямую связаны с фундаментальным показателем битумов — вязкостью.

Как следует из табл. 4–9, основополагающими для дорожных битумов являются показатели после длительного прогрева при 163°C, т. е. характеризующие их термическую стабильность. В зарубежных спецификациях термическая стабильность оценивается по методам ASTM D1754 и ASTM D 2872. Суть первого сводится к термостатированию битума в тонком слое при температуре 163°C в течение 5 ч в печи RTOFT. Второй является экспресс-методом, его суть заключается в термостатировании битума в колбе, оборудованной системой подачи воздуха, при температуре 163°C в течение 75 мин (используется в Германии). Между методами существует хорошая корреляция. Эти методы имитируют процессы старения битума под действием температуры (при хранении битума и приготовлении асфальтобетона), света и кислорода воздуха (при эксплуатации верхних слоев дорожного покрытия).

Метод определения термической стабильности RTOFT

более жесткий по сравнению с отечественным методом по ГОСТ 18180. Отечественная система оценки качества битумов не учитывает в полном объеме изменение их реологических свойств на стадии транспортирования и хранения. На предприятиях, выпускающих асфальтобетоны, до сих пор обезвоживание битумов осуществляют путем нагревания до 120–140°C при барботаже воздуха через битум в течение более

Таблица 5

Показатели	Требования спецификации фирмы «NESTE» к вязким битумам		
	BIT 45	BIT 65	BIT 80
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	35–50	50–70	70–100
Температура, °C			
размягчения, не ниже	56	52	48
хрупкости, не выше	–5	–10	–12
вспышки (в открытом тигле), не ниже	230	230	230
Вязкость			
кинематическая при 135°C, мм ² /с, не менее	360	280	200
динамическая при 60°C, Па·с, не менее	280	160	80
После прогрева (RTOFT)			
потеря массы, % мас., не более	0,3	0,3	0,3
остаточная пенетрация, %, не менее	75	70	65
вязкость при 60°C, Па·с, не менее	2000	1300	800
дуктильность при 25°C, см, не менее	15	25	50

24 ч [4]. В отечественном стандарте на битумы отсутствует также показатель «растворимость», который позволяет оценивать присутствие в битумах, полученных окислением, карбенов и карбоидов. Последние отрицательно влияют на деформационную устойчивость битумов. Мы полагаем, что этот показатель необходимо включить в отечественный стандарт.

В зарубежных стандартах отсутствуют требования к пенетрации и дуктильности при 0°C. Эти показатели, включенные в отечественный стандарт, являются избыточными. Несоответствие готовой продукции требованиям по этим показателям приводит порой к ее неоправданной отбраковке. Как уже отмечалось выше, в отечественный стандарт необходимо ввести фундаментальные показатели битумов: кинематическую при 135°C и динамическую при 60°C вязкость, которые в большей степени характеризуют эксплуатационные свойства битумов.

Так, кинематическая вязкость при 135°C позволяет оценить поведение битума при его смешении с минеральной фазой в процессе

Таблица 6

Показатели	Битумы (классификация по пенетрации) Японии			
	20–40	40–60	60–80	80–100
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	20–40	40–60	60–80	80–100
Температура, °C				
размягчения	50–65	47–55	44–52	42–50
вспышки (в открытом тигле), не ниже	260	260	260	260
Дуктильность, см, не менее				
при 15°C	–	10	100	100
при 25°C	50	–	–	–
Растворимость в толуоле, % мас., не менее	99	99	99	99
Плотность при 15°C, кг/м ³ , не ниже	1000	1000	1000	1000
После прогрева (RTOFT)				
потеря массы, %, не более	0,3	0,6	0,6	0,6
пенетрация при 25°C, % от первоначальной величины, не менее	–	58	55	50

приготовления асфальтобетона. По динамической вязкости при 60°C можно оценить деформационную устойчивость битума в составе дорожного покрытия в летнее время и косвенно характеризовать способность верхнего слоя дорожного покрытия к образованию колеи.

В разных климатических зонах в летнее время дорожные покрытия нагреваются до значительных температур, которые в центральной России могут достигать 60°C, а в южных зонах — 80°C. Термочувствительность битумов является комплексным показателем, значение которого оценивается пенетрацией при 25°C, динамической (при 60°C) и кинематической (при 135°C) вязкостью. Таким образом, эти показатели являются определяющими свойствами битумов при производстве асфальтобетонов и эксплуатации дорожных покрытий.

С учетом требований зарубежных спецификаций многие специалисты предлагают исключить из числа обязательных показателей ГОСТа индекс пенетрации [6]. По нашему мнению, этот показатель действительно следует исключить

из ГОСТ 22245, так как он малоинформативен. Пределы его изменения для всех марок битумов БНД одинаковы, что не позволяет ранжировать битумы по этому показателю. Имеется информация об использовании в дорожном строительстве битумов, не отвечающих требованиям ГОСТ 22245 по индексу пенетрации [6]. Однако дорожные покрытия на

основе этих битумов более долговечны, чем покрытия на основе битумов, индекс пенетрации которых соответствует требованиям стандарта [6].

Для оценки интервала пластичности битумов достаточно определить их температуры размягчения и хрупкости. Температура хрупкости соответствует фазовому переходу битума в упругохрупкое реологическое состояние. Учитывая многообразие климатических зон в России и длительный период эксплуатации дорожных одежд при низких температурах, этот показатель следует оставить в отечественном стандарте. Многократный изгиб тонкого слоя битума при одновременном понижении температуры образца (ГОСТ 11507) моделирует деформационные нагрузки, возникающие в покрытиях автомобильных дорог при резких перепадах температуры окружающей среды в условиях интенсивного движения автотранспорта.

Сопоставительный анализ требований отечественных стандартов и зарубежных спецификаций к дорожным битумам показал

Таблица 7

Показатели	Требования к битумам Изаэраэля спецификации				
	A 0003	A 0004	A 0005	A 0006	A 0007
Вязкость					
динамическая при 60°C, Па·с	1600–2400	2400–3600	1600–2400	2400–3600	3200–4800
кинематическая при 135°C, мм ² /с, не менее	300	350	300	350	400
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм, не менее	55	45	60	50	45
Температура, °C, не ниже					
размягчения	–	–	49	52	53
вспышки (в открытом тигле)	230	230	230	230	230
Растворимость в трихлорэтилене, % мас., не менее	99	99	99	99	99
После испытаний тонкой пленки в печи (RTOFT)					
дуктильность, см, не менее	50	40	50	40	25
динамическая вязкость при 60°C, Па·с, не более	10 000	15 000	10 000	15 000	20 000

Таблица 8

Показатели	Битумы							
	по ASTM D 946-82 (США)			по DIN 1995 (Германия)		по BS 3690 (Великобритания)		
	40/50	60/70	85/100	50/70	70/100	40/60	60/80	80/120
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	40–50	60–70	85–100	50–70	70–100	40–60	60–80	80–120
Температура, °C								
размягчения, не ниже	–	–	–	49–54	44–49	47–58	44–54	44–51
вспышки (в открытом тигле), не ниже	230	232	232	–	–	–	–	–
хрупкости, не выше	–	–	–	–8	–10	–	–	–
Растворимость, % мас.	99	99	–	99,5	–	99,5	–	–
Дуктильность, см, не менее	100	100	100	100	100	–	–	–
Содержание твердых парафинов (метод DIN/AFNOR), % мас., не более	–	–	–	2	2	–	–	–
После прогрева (RTOFT, 5 ч при 163°C)								
потеря массы, %, не более	–	–	–	1	1,5	0,2	0,2	0,5
пенетрация при 25°C, % от первоначальной величины, не менее	55	52	47	60	60	–	80	80
дуктильность при 25°C, см, не менее	–	50	75	50	50	–	–	–
увеличение температуры размягчения, град., не более	–	–	–	10	10	–	–	–

Таблица 9

Показатели	Битумы Евросоюза [10, 11]								
	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220	250/330
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	20–30	30–40	35–50	40–60	50–70	70–100	100–150	160–220	250–330
Температура, °C									
размягчения	55–63	52–60	50–58	48–56	46–54	43–51	39–47	35–43	30–38
то же средняя, не ниже	57	54	52	49	48	45	41	37	32
вспышки (в открытом тигле), не ниже	240	240	240	230	230	230	230	220	220
хрупкости	–	–5	–5	–7	–8	–10	–12	–15	–16
Растворимость, %, не менее	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Содержание парафина (максимальное), %, по методу									
DIN	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
AFNOR	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Вязкость (минимальная)									
при 60°C, Па·с	440	260	225	175	145	90	55	30	18
при 135°C, мм ² /с	530	100	370	325	295	230	175	135	100
После нагрева (RTOFT) в тонком слое									
потеря массы, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0
остаточная пенетрация, %, не менее	55	53	53	50	50	46	43	37	35
увеличение температуры размягчения, град., не более	8	8	8	9	9	9	10	11	11

Таблица 10

Показатели	Битумы нефтяные дорожные долговечные*		
	БНД-Д 40/60	БНД-Д 60/90	БНД-Д 90/130
Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм	40–60	60–90	90–130
Температура, °С			
размягчения (по КиШ), не ниже	51	48	44
вспышки (в открытом тигле), не ниже	230	230	230
хрупкости, не выше	–14	–16	–18
Растяжимость при 25°С, см, не менее	100	100	100
Растворимость (в толуоле), % мас.	99	99	99
Вязкость (не нормируется) ^{2*}			
кинematическая при 135°С, мм ² /с	325	245	190
динамическая при 60°С, Па·с	175	100	60
После прогрева при 163°С (ГОСТ 18180, EN 12607, ASTM D 1754)			
увеличение температуры размягчения, град, не более	4	5	5
потеря массы, %, не более	0,3	0,3	0,3
глубина проникания иглы при 25°С, % от первоначальной величины, не менее	60	65	65
температура хрупкости, °С, не выше	–12	–15	–17
растяжимость при 25°С, см, не менее	100	100	100

*Получены в ходе опытно-промышленного пробега.
^{2*} Определение обязательно, приведены ожидаемые значения.

принципиальные различия в критериях и методах оценки их деформационной устойчивости и термостабильности.

На основании проведенных исследований был разработан проект СТП (табл. 10) на битумы дорожные вязкие с улучшенными термостабильностью и пластическими свойствами. Основной целью его разработки являлось повышение качества дорожных битумов БНД наиболее твердых марок путем ужесточения норм их растяжимости в соответствии с требованиями зарубежных спецификаций и норм термостабильности. Испытания битумов на термостабильность следует проводить как по ГОСТ 18180, так и по EN 12607 и ASTM D 1754.

Наиболее часто нарекания со стороны организаций дорожного строительства Нижегородской области относятся к пластичности (растяжимости) дорожных битумов твердых марок:

БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, применяемых для создания верхних слоев дорожных одежд. Растяжимость битумов, выпускаемых ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез», после прогрева при 163°С снижается до 50 см (при 25°С), что, по мнению потребителя, неприемлемо. При окислении гудронов из товарной западносибирской нефти растяжимость битумов при 25°С в зависимости от степени окисления составляет для дорожных марок 70–95 см. Следовательно, товарный битум не имеет запаса качества по этому показателю [12].

На переработку в ОАО «ЛУКОЙЛ— Нижегороднефтеоргсинтез» поступают преимущественно нефти месторождений Западной Сибири. Следовательно, проблема улучшения качества товарных дорожных битумов на предприятии существует в полном объеме, несмотря на соот-

ветствие качества битумов ГОСТ 22245.

Другой целью разработки проекта СТП являлась максимальная гармонизация его с международными спецификациями. В этой связи в проект включены показатели деформационной стойкости битума — динамическая вязкость при 60°С и показатель реологических свойств битумов при его перекачке и смешении с минеральной фазой — кинематическая вязкость при 135°С. Указанные показатели определяют по ASTM D 2170 и ASTM D 2171. В проект СТП включен также показатель «растворимость в толуоле, % мас.» для контроля чистоты битума и наличия в нем карбенов и карбоидов. Из технических требований к битумам (см. табл. 10) исключены избыточные и малоинформативные показатели: глубина проникания иглы при 0°С, растяжимость при 0°С и индекс пенетрации.

В соответствии с требованиями методов EN 12607 и ASTM D 1754 в перечень показателей после прогрева включены: потеря массы образца, глубина проникания иглы при 25°С в процентах от первоначальной величины, температура хрупкости и растяжимость при 25°С. Нормы на эти показатели установлены в соответствии с действующими спецификациями в Евросоюзе и Финляндии.

Повышение пластических свойств и термической стабильности товарных битумов при ужесточении требований к этим показателям возможно двумя путями: оптимизацией состава сырья окисления и компаундированием переокисленных гудронов с исходным гудроном или с продуктами масляного производства. Идея эта является аксиомой и учтена в технологических схемах современных установок производства битумов [13, 14]. Однако исследования в этой области продолжаются

Таблица 11

Сырье	Условная вязкость при 80°С, с	Режим окисления			
		температура внизу ректора	расход, м ³ /ч		Воздух:сырье, м ³ /м ³
			сырья	воздуха (в нормальных условиях)	
Гудрон	55	Режим 1 250	20	2300	115
То же	35	Режим 2 233	20	1800	90
Смесь гудрона условной вязкостью 60 с при 80°С с 4% об. экстракта тяжелого дистиллята	—	Режим 3 257	20,8	2190	105
Смесь гудрона условной вязкостью 68 с при 80°С с 8,3% об. экстракта тяжелого дистиллята	—	Режим 4 238	32,5	2600	80
Смесь гудрона условной вязкостью 60 с при 80°С с 9% об. высоковязкого вакуумного дистиллята	—	Режим 5 259	21,8	2300	106

[15–31], что обусловлено огромным влиянием качества и природы перерабатываемых нефтей на качество гудронов и товарных битумов.

На битумные производства, построенные и пущенные в эксплуатацию в 1961–1975 гг., исходный гудрон поступает напрямую с установки вакуумной перегонки мазута [32]. На этих производствах отсутствуют аппараты для оптимизации состава сырья и готового продукта. Вследствие этого многие НПЗ вынуждены дооборудовать битумное производство дополнительными емкостями и узлами смешения компонентов. Подобного рода реконструкция была проведена, например, на Киришском НПЗ с участием итальянских фирм [33].

Битумное производство в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» проектной мощностью 1200 тыс. т/год было организовано в 1961–1965 гг. и, следовательно, по технологическим и техническим характеристикам относится к устаревшим производствам, хотя и подвергалось частичной реконструкции в 1997–1999 гг. Несмотря на значительные изме-

нения в технологии получения дорожных и строительных битумов, улучшение качества и расширение ассортимента товарной продукции, проблемы его совершенствования остаются в связи с ужесточением требований потребителей к дорожным битумам.

Для решения этих проблем в соответствии с проектом СТП были проведены в условиях промышленного производства (на установке 19/6) исследования с целью разработки технологии получения дорожных битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами. При этом исследовали возможность получения битумов с улучшенными показателями качества путем переокисления гудрона и подбора композиции его с исходным гудроном, а также путем оптимизации состава сырья окисления введением в него в разной концентрации тяжелого экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята или же вязкого вакуумного дистиллята.

В ходе исследований установка 19/6 работала при пяти режимах (табл. 11). Первые два были направлены на получение переокис-

ленного битума из гудронов с разным уровнем условной вязкости. Эти режимы окисления выбраны для уточнения пределов изменения технологических параметров процесса при изменении условной вязкости при 80°С исходного гудрона в пределах требований СТП 4.11–02: от 30 до 60 с.

Как следует из данных табл. 11, увеличение условной вязкости сырья (гудрона) при одинаковой производительности реактора окисления способствует повышению температуры с 233 до 250°С внизу реактора, а также увеличению расхода воздуха с 1800 до 2300 м³/ч и отношения воздух:сырье с 90 до 115 м³/м³. При режиме 1 получали переокисленный битум с температурой размягчения (по КиШ) 54°С и глубиной проникания иглы при 25°С 57·0,1 мм, при режиме 2 — с температурой размягчения 52°С и глубиной проникания иглы при 25°С 63·0,1 мм. Для получения товарного битума первый смешивали в аппарате с 15% мас. гудрона условной вязкостью 55 с при 80°С в течение 3 ч при 183°С, второй — в тех же условиях с 6% мас. гудрона условной вязкостью 70 с при 80°С.

Таблица 12

Показатели	Требования ГОСТ 22245 и проекта СТП к битуму			Опытно-промышленные образцы битума				
	БНД-Д 40/60	БНД-Д 60/90	БНД-Д 90/130	БНД-Д 60/90				БНД-Д 90/130 (4)
				1	2	3	5	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм								
при 25°C	40–60	61–90	91–130	70	82	76	84	97
при 0°C, не менее	13	20	28	22	22	22	24	28
Температура, °C								
размягчения (по КиШ), не ниже	51	48	44	52	48	49	47	47
вспышки (в открытом тигле), не ниже	230	230	230	278	272	276	266	274
хрупкости, не выше	–14	–16	–18	–20	–23	–23,8	–22	–22
Растяжимость, см, не менее								
при 25°C	100	100	100	85	139	>150	>59	>150
при 0°C	–	3,5	4	4,5	3,7	4,5	3,9	7,5
Индекс пенетрации	От –1 до +1	От –1 до +1	От –1 до +1	+0,1	–0,5	–0,4	–0,6	–0,3
Термическая стабильность (после прогрева по EN 12607, ASTM D 1754)								
увеличение температуры размягчения, град, не более	4	5	5	1	1	2	2	2
потеря массы, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,14	0,18	0,12	0,10	0,22
глубина проникания иглы при 25°C, % от первоначальной величины	60	65	65	76	85	68	75	79
температура хрупкости, °C, не выше	–12	–15	–17	–18	–23	–20	–23	–17
растяжимость при 25°C, см, не менее	100	100	100	85	137	150	59	150

Полученные опытные образцы — соответственно 1 и 2 товарных битумов (табл. 12) полностью соответствуют требованиям ГОСТ 22245 к битуму БНД 60/90, но обр. 1 не отвечает требованиям проекта СТП по пластичным свойствам после термостатирования по методу EN 12607, ASTM D 1754. Таким образом, для получения битума БНД 60/90, отвечающего повышенным требованиям к пластичным характеристикам и термической стабильности, предпочтительнее следует отдать схеме: переокисление сырья с меньшим значением условной вязкости — последующее смешение полученного битума с исходным гудроном в количестве до 6% мас.

Оптимизация сырья окисления — гудронов добавками экстракта селективной очистки тяжелого вакуумного дистиллята (смешение сырья осуществляли в потоке непосредственно в трубо-

проводе) привела к иной картине влияния условной вязкости сырья на параметры процесса (см. табл. 11). Увеличение вязкости с 60 до 68 с вызвало снижение температуры внизу реактора окисления с 257 (режим 3) до 238°C (режим 4) и отношения воздух: сырье. Увеличение расхода воздуха при работе реактора на режиме 4 обусловлено повышением производительности последнего с 20,8 до 32,5 м³/ч.

Испытания образцов, полученных при режимах 3 и 4 (см. табл. 11), показали, что они соответствуют товарным битумам БНД 60/90 (обр. 3) и БНД 90/130 (обр. 4), которые полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 22245 и проекта СТП к битуму повышенной термостабильности (см. табл. 12). При этом увеличение содержания тяжелого экстракта с 4 до 8,3% об. в исходном сырье способствует повышению производительности

реактора и получению битума более жидкой консистенции.

Смешение гудрона условной вязкостью 60 с при 80°C с 9% об. высоковязкого вакуумного дистиллята (см. табл. 11, режим 5) способствует повышению температуры внизу реактора окисления при таких же, как при режимах 1 и 2, производительности по сырью, расходе воздуха и отношении воздух: сырье. Полученный при этом битум БНД 60/90 — обр. 5 (см. табл. 12) не соответствует требованиям действующего стандарта по растяжимости при 25°C, которая составляет всего 59 см. Однако отмечена стабильность его показателей после испытаний по методу ASTM D 1754: после прогрева потеря массы составила всего 0,1%, глубина проникания иглы при 25°C снизилась всего лишь на 25%, а температура хрупкости и растяжимость при 25°C вообще не изменились (см. табл. 12).

Ухудшение пластичности этого битума обусловлено ростом концентрации гибридных высокомолекулярных углеводородов с длинными парафиновыми цепями. Последние при температуре 25°C находятся в кристаллическом состоянии, что резко снижает

когезию битума и уменьшает его растяжимость.

Таким образом, в результате комплексных исследований разработан проект СТП на битумы с высокими пластичными свойствами, морозоустойчивостью и термостабильностью. В ходе

опытно-промышленного пробега уточнены технологические параметры процесса окисления, оптимизированы составы сырья и битума, получены опытно-промышленные партии товарных битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худякова Т. С., Гурьянов В. В., Железняков М. А. и др. — ХТТМ. — 1995. — №2. — С. 6–8.
2. Розенталь Д. А. — Журнал прикладной химии. — 1995. — Т. 68. — Вып. 7. — С. 1057–1065.
3. Порадек С. В. — Наука и техника в дорожной отрасли. — 1999. — №3. — С. 30–32.
4. Порадек С. В. — В кн.: Материалы конференции «Современное состояние процессов переработки нефти». — Уфа: ГУП НХП, 2004. — С. 107–109.
5. Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — М.—Л.: Гостоптехиздат, 1951. — 271 с.
6. Кутыин Ю. А., Теляшев Э. Г., Викторова Т. Н. — Мир нефтепродуктов. — 2006. — №2. — С. 39–41.
7. Ипполитов Е. В., Федянин Н. П., Грудников И. Б. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1998. — №7. — С. 24–27
8. Кутыин Ю. А., Хайрудинов И. Р., Мингараев С. С. и др. — Там же. — 1998. — №9. — С. 20–24
9. Кутыин Ю. А., Теляшев Э. Г., Викторова Т. Н. и др. — В кн.: Материалы конференции «Современное состояние процессов переработки нефти». — Уфа: ГУП НХП, 2004. — С. 96–98.
10. Быстров Н., Гаман В. — Автомобильные дороги. — 2003. — №10. — С. 14–15.
11. Блумберг Т., Попов О. — Там же. — 1999. — №1. — С. 11–13.
12. Ахметова Р. С., Степанова Н. Г., Евдокимова Л. В. и др. — ХТТМ. — 1979. — №2. — С. 10–12.
13. Рудин М. Г., Соловьев В. Е., Фомин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика. — М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2004. — 336 с.
14. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. — М.: КолосС, 2007. — 334 с.
15. Таболина Л. С., Розенталь Д. А. — ХТТМ. — 1979. — №5. — С. 16–18.
16. Кутыин Ю. А., Хайрудинов И. Р., Мингараев С. С. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1998. — №9. — С. 20–24.
17. Белоконь Н. Ю., Компанец В. Г., Колпакова И. В. и др. — Там же. — 2001. — №1. — С. 19–23.
18. Кузоран Е., Гоготов А. Ф., Моисеев В. М. и др. — Там же. — №12. — С. 19–22.
19. Грудников И. Б., Пранович А. А., Ипполитов Е. В. и др. — Там же. — №4. — С. 34–36.
20. Рябов В. Г., Нечаев А. Н., Тресков Я. А. и др. — Там же. — 2003. — №3. — С. 18–21.
21. ВайнбENDER В. Р., Ливенцев В. Т., Железко Е. П. и др. — ХТТМ. — 2003. — №4. — С. 45–47.
22. Бегак О. Ю., Сыроежко А. М., Федоров В. В. — Журнал прикладной химии. — 2002. — Т. 75. — Вып. 6. — С. 1032–1036.
23. Бегак О. Ю., Сыроежко А. М. — Там же. — 2001. — Т. 74. — Вып. 4. — С. 675–678.
24. Евдокимова Н. Г., Кортянович К. В., Жирнов Б. С. и др. — Нефтегазовое дело. — 2004, <http://www.oglus.ru>.
25. Белогрудова М. О., Гуреев А. А. — В кн.: Материалы конференции «Современное состояние процессов переработки нефти». — Уфа: ГУП НХП, 2004. — С. 31–32.
26. Коновалова А. А. — Там же. — С. 38–39.
27. Валиев Э. А., Шикильдин А. Ф., Муфазалов Р. Ш. — Там же. — С. 101–102.
28. Кузора И. Е., Щербаченко С. Ю. — Там же. — С. 103–104.
29. Евдокимов И. Г. — Там же. — С. 120–121.
30. Коробкова В. М., Александрова С. Л., Хабибуллин С. Г. — Там же. — С. 121–122.
31. Котов С. В., Погуляйко В. А., Зиновьев Л. В. и др. — Там же. — С. 113–114.
32. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Ч. II. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 415 с.
33. Гуреев А. А., Чернышева Е. А., Коновалов А. А. и др. Производство нефтяных битумов. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 102 с.

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.

А. А. Осинцев, Э. А. Круглов, Р. Г. Зиганшин, Г. К. Зиганшин,
Н. А. Самойлов, К. Г. Зиганшин, И. В. Павлов, Л. А. Поняев, С. П. Янбаев

ООО «ИМПА Инжиниринг»,
Башкирский республиканский научно-исследовательский
экологический центр,
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»

Формирование сырьевой смеси для математического моделирования процесса селективной очистки деасфальтизата

Разработана модель IMPA-ModFD-2 сырьевой смеси для математического моделирования процесса селективной очистки деасфальтизата, что позволяет в комбинации с лабораторным моделированием на реальных смесях использовать преимущества обоих методов для разработки новых и совершенствования существующих процессов и аппаратов.

Представлены общее описание смеси и ее структурно-групповой состав. Особенность данной смеси — наличие серосодержащих компонентов. Это позволяет рассчитывать один из ключевых показателей очистки деасфальтизата — содержание серы, существенно ограничиваемое в рафинах селективной очистки.

Результаты математического моделирования показывают приемлемую сходимость с аналитическими данными.

Основным технологическим процессом производства нефтяных масел является экстракционная очистка масляных дистиллятов и деасфальтизатов селективными растворителями от полициклических ароматических и нафтено-ароматических с короткими боковыми цепями углеводородов, а также от смолистых, серо- и металлоорганических соединений. В этом процессе формируются такие важнейшие эксплуатационные свойства масел, как вязкостно-температурные и стабильность против окисления.

Одна из проблем получения высококачественных минеральных масел связана с увеличением доли переработки высокосернистых нефтей при существенном ограничении содержания серы в рафинах селективной очистки высоковязких дистиллятов и деасфальтизатов. Ее решению во многом способствует разработка новых и оптимизация существующих технологий селективной

очистки с помощью математического моделирования.

Первым и важным шагом математического моделирования процесса является определение состава сырья. Масляные дистилляты имеют сложный групповой химический состав. Они включают в себя большое число компонентов, многие из которых не поддаются идентификации. Поэтому при моделировании процесса в качестве сырья обычно используют модельные смеси [1] с набором характерных компонентов. От точности состава модельной смеси напрямую зависят результаты моделирования процесса.

Для определения группового химического состава деасфальтизата использовали современное аналитическое оборудование: жидкостный хроматограф «Градиент», газовый хроматограф G-800, прибор для определения элементного состава фирмы «Karlo Erba» (Италия),

хроматомасс-спектрометр «Трио-1000» фирмы VG (Великобритания). При этом учитывали основные классы углеводородов: *n*- и изопарафины, нафтены, алкилбензолы, производные нафталина, фенантрены, а также смолы, сероорганические и другие соединения. Каждый класс углеводородов был представлен определяющим его индивидуальным углеводородом, бруттоформулу которого определяли исходя из экспериментальных данных о молекулярной массе углеводородов соответствующей группы.

Методика определения группового химического состава сложных многокомпонентных систем включает [2]:

- определение группового химического состава каждой фракции методом градиентно-вытеснительной жидкостной хроматографии по четырем группам соединений: парафинонафтеновые, моноароматические,

Таблица 1

Группы соединений деасфальтизата	Элементный состав, %			Число колец		Число в боковой цепи групп	
	С	Н	S	ароматических	нафтеновых	СН ₂	СН ₃
Углеводороды							
<i>n</i> -парафиновые	85,20	14,80	—	—	—	27	2
изопарафиновые						9	11
нафтеновые	85,69	13,69	0,21	—	2,6	24,7	3,0
ароматические							
моноциклические	85,47	12,53	1,41	0,7	3,4	19,2	6,4
бициклические	85,16	11,39	2,77	1,6	3,1	14,0	4,6
трициклические	84,91	10,19	3,75	2,3	3,8	8,5	2,8
Смолы	83,62	9,11	3,83	2,2	4,5	0,9	2,8

полициклические углеводороды и смолы;

- препаративное выделение групп соединений тем же методом;

- определение содержания *n*-парафинов в парафино-нафтеновой фракции методом газовой хроматографии: выделение *n*-парафинов на молекулярных ситах и определение содержания изопарафинов и нафтенов в остатке;

- определение молекулярной массы каждой выделяемой криоскопическим методом группы соединений и элементного состава по углероду и водороду;

- расчет по полученным данным содержания каждой группы соединений в сырье и усреднение ее химической брутто-формулы.

В данной статье представлена модельная сырьевая смесь IMPA-ModFD-2, особенностью которой является наличие серосодержащих компонентов. В табл. 1 приведен групповой химический состав деасфальтизата, в табл. 2 — элементный состав сырья и продуктов процесса, в табл. 3 — структурно-групповой состав модельной сырьевой смеси.

Поскольку в масляных дистиллятах и деасфальтизате концентрируется большая часть сложных сероорганических соединений, характеризующихся высокими температурами выкипания, модельная сырьевая

смесь IMPA-ModFD-2 позволяет учитывать при моделировании очистки деасфальтизата один из ключевых его показателей — содержание серы. Это связано с тем, что основным процессом получения этих нефтяных фракций является процесс ректификации, позволяющий разделять компоненты смеси только по физическим свойствам. Данные соединения представляют собой гетероциклические углеводороды с конденсированными ароматическими и нафтеновыми кольцами типа бензтиофена, дибензтиофена, нафтотиофена и других серосодержащих соединений, включающих алифатические радикалы разной длины [3].

Селективная очистка масляного сырья позволяет разделить схожие по температурам выкипания вещества по их химической природе, при этом на четкость разделения существенно влияют селективность растворителя и общая эффективность взаимодействия фаз в экстракторе.

На рисунке приведены экспериментальная и рассчитанная по

разработанной модельной смеси кривые разгонки деасфальтизата по ASTM D 1160 при атмосферном давлении. Как видно, сходимость кривых приемлемая. Расчет адекватности кривых разгонки модельного и реального сырья выполнен по статистическому критерию *F* Фишера [4]:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (n-1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 / n},$$

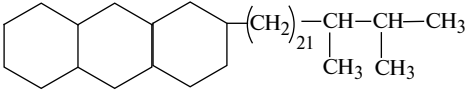
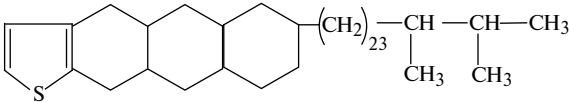
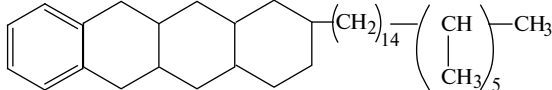
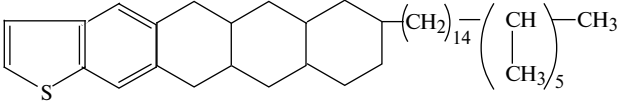
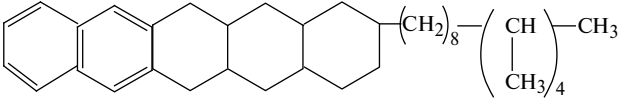
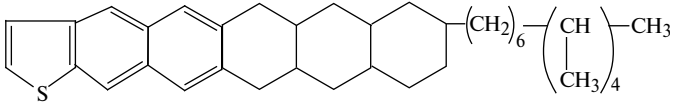
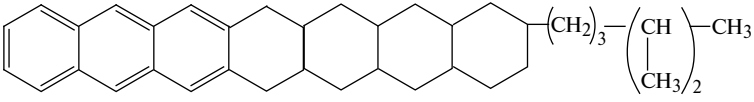
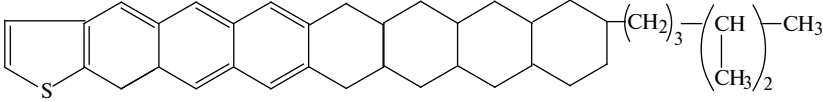
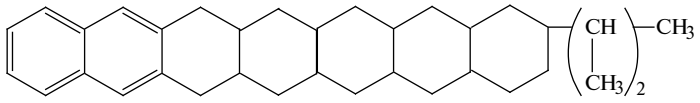
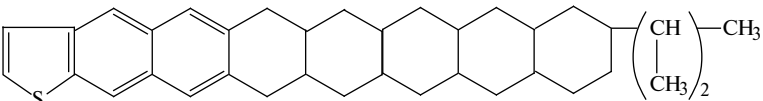
где *n* — число фракций; *y_i*, *ȳ_i* — соответственно экспериментальная и рассчитанная по модельному сырью температура выкипания *i*-й фракции, °С; *ȳ* — среднее значение экспериментальной температуры выкипания сырья, °С.

Расчетное значение критерия Фишера составило 3,29. Оно больше табличного — 2,5 [5], что подтверждает адекватность разработанной модели. Следует отметить расхождение опытной и расчетной кривых на начальном этапе разгонки при температурах 370—480°С. Расхождения можно избежать, если модельное сырье сформи-

Таблица 2

Химический элемент	Содержание, % мас.		
	в сырье	в рафинате	в экстракте
Углерод	80,73	81,60	83,4
Водород	15,57	16,71	13,2
Сера	2,13	0,85	2,8
Азот	0,2	0,2	0,2
Кислород	1,0	0,5	0,8

Таблица 3

Группа соединений модельной смеси IMPA-ModFD-2	Молекулярная масса	Структурная формула
Углеводороды		
<i>n</i> -парафиновые	408,8	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{27}-\text{CH}_3$
изопарафиновые	493,0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_{11}-\text{CH}_3$
нафтеновые	557,0	
серосодержащие нафтеновые	639,2	
моноароматические	619,1	
серосодержащие моноароматические	675,2	
биароматические	557,0	
серосодержащие биароматические	613,0	
триароматические	534,9	
серосодержащие триароматические	591,0	
Смолы	496,8	
Серосодержащие смолы	552,9	

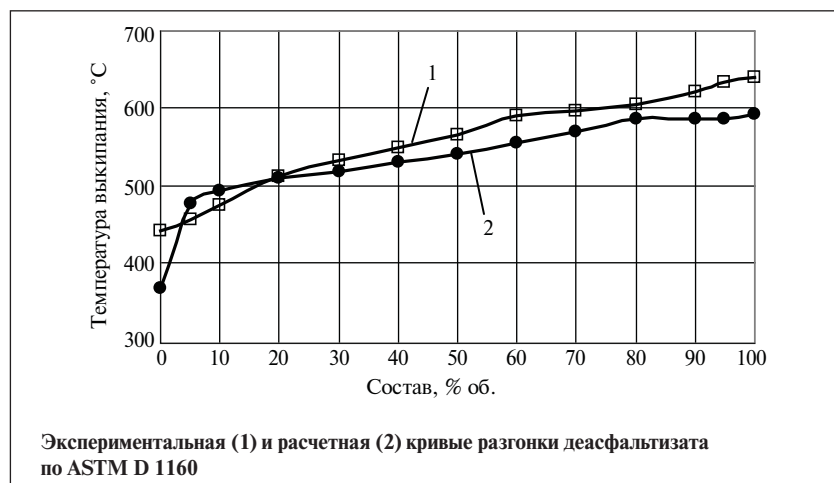


Таблица 4

Группа соединений	Содержание, % мас.		
	в сырье	в рафинате	в экстракте
Углеводороды			
<i>n</i> -парафиновые	8,5	16,6/17,2	5,82/5,58
изопарафиновые	14,5	24,6/25,7	7,09/6,72
нафтеновые	23,0	32,4/33,8	11,6/11,2
ароматические			
моноциклические	19,4	18,6/18,8	14,65/14,58
бициклические	4,8	2,42 / 1,95	6,65/6,95
трициклические	20,2	3,33/1,44	36,2/36,7
Смолы	9,5	2,00/0,93	17,9/18,3

Примечание. В числителе — аналитические данные, в знаменателе — расчетные.

ровать как совокупность двух-четырёх фракций, для каждой из которых выполнить полный групповой анализ по вышепри-

веденной методике. Однако это потребует увеличения объема экспериментов по формированию модели деасфальтизата.

В табл. 4 приведены результаты расчета процесса экстракции деасфальтизата фенолом по данным работы экстракционной колонны К-1А на установке А-37/3 селективной очистки масел в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Моделирование процесса экстракции проводили при трех теоретических ступенях очистки. Для расчета использовали фазовое равновесие модели NRTL и следующие параметры процесса: кратность растворитель (фенол):сырье — 2,8:1, температура вверх колонны — 74°C, вниз — 63°C. Удовлетворительная сходимость результатов моделирования процесса селективной очистки деасфальтизата с аналитическими данными свидетельствует об адекватности описания состава сырья.

Представленная модельная сырьевая смесь IMPA-ModFD-2 постоянно совершенствуется. В ООО «ИМПА Инжиниринг» ее используют в комбинации с лабораторным моделированием на реальных смесях. Это позволяет при разработке новых и совершенствовании существующих процессов и аппаратов установок селективной очистки масляного сырья сочетать преимущества обоих методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиганин Г. К., Корицкий Ю. В., Шестаков В. В. — В кн.: Сборник научных трудов Уфимского нефтяного института «Физико-математические проблемы и моделирование нефтепромысловых и нефтехимических процессов». — Уфа: Изд-во УНИ, 1992. — С. 125–134.
2. Зиганин Г. К., Осинцев А. А., Круглов Э. А. — В кн.: Тезисы докладов Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 96». — Краснодар: Изд-во КГУ, 1996. — С. 221–222.
3. Хайрудинов И. Р., Евдокимова Н. Г., Измайлов Р. Б. Технологии процессов деасфальтизации нефтяных остатков. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 1995. — 67 с.
4. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М.: Химия, 1971. — 496 с.
5. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. — Л.: Химия, 1971. — 824 с.

Структура потоков в процессе селективной очистки масел в экстракционной колонне. Математическое моделирование

Моделирование гидродинамики стационарного процесса взаимодействия фаз показало, что с увеличением расхода дисперсной фазы при фиксированном диаметре капель пропорционально увеличивается до определенного предела — перехода капельного режима всплытия в струйный режим межфазная поверхность.

Проанализированы три варианта формирования двухфазной структуры потоков в экстракционной колонне в динамических условиях при диспергировании одной из фаз. Установлено, что в экстракционной колонне с контактными устройствами в виде пакетов сетчатой насадки с турбулизаторами формируется структура потоков с наиболее развитой поверхностью раздела сплошной и дисперсной фаз.

Математическое моделирование закономерностей изменения параметров технологических систем и аппаратов имеет важное прикладное значение. Во-первых, это связано с быстрым и экономным решением поставленных задач и, во-вторых, — с возможностью варьирования этих задач в широких пределах изменения параметров. Одна из важнейших задач математического моделирования — исследование гидродинамической структуры потоков в аппарате, которая определяет время пребывания системы в аппарате и, как следствие, технологическую эффективность, а также особенности работы последнего. Например, изучены поля скоростей течения жидкости и деформационные нагрузки центробежных фракционирующих тарелок [1,2], характер течения жидкости через насадки и в низконапорных распределителях [1], особенности реализации барботажной системы [3].

При исследовании селективной очистки масел в экстракционных колоннах одной из важнейших составляющих работы аппаратов является фор-

мирование структуры потоков, обеспечивающей увеличение поверхности раздела фаз. Это объясняется тем, что из-за близких плотностей растворителя и очищаемого масла движущая сила процесса, обеспечивающая противоточное движение рафинатных и экстрактных растворов в колонне, невелика, а следовательно, относительная скорость движения фаз низкая.

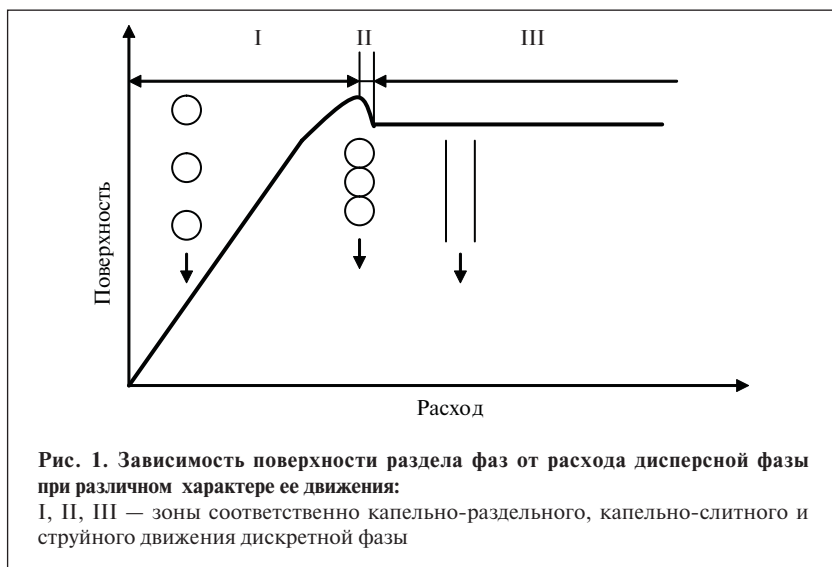
В данной работе при противоточном движении в колонне рафинатного и экстрактного растворов проанализированы статика капельного движения дисперсной фазы и динамика структуры потоков при отсутствии и наличии контактных устройств.

На первом этапе было рассмотрено влияние диаметра капель, расхода одной из фаз и изменения физических характеристик (вязкости, плотности) фаз на межфазную поверхность в процессе экстракции и скорость движения одиночных капель путем математического моделирования процесса на основе классических представлений о движении одиночной капли в сплошной среде по методу Лященко [4].

Первая моделируемая система как фрагмент экстрактора представляет собой емкость высотой 1 м и диаметром 36 мм, что позволило не учитывать пристеночный эффект. Емкость заполнена тяжелой фазой плотностью 1000 кг/м³. Снизу через распределитель подается легкая фаза плотностью 950 кг/м³. Диаметр отверстия распределителя варьировали от 0,1 до 6,8 мм.

Было изучено влияние диаметра капель на межфазную поверхность и скорость всплытия легкой фазы. Общая поверхность капель с увеличением их диаметра от 0,1 до 0,6 мм резко уменьшалась. Гидродинамические режимы движения капель рассчитывали в зависимости от диаметра отверстий распределителя легкой фазы. Ламинарная область движения соответствует диаметрам капель 0,1–0,4 мм, переходная — 0,4–5,5 мм, турбулентная — 5,5 мм и более (базовый вариант).

Второй вариант расчетов в этой задаче проводили с использованием плотности фаз и вязкости сплошной фазы, соответствующих технологическому режиму селективной очистки



масляных фракций в колонне. Плотность тяжелой фазы — 972,3 кг/м³, вязкость — 0,0012 Па·с. В этом случае ламинарная область движения соответствует диаметрам капель 0,1–0,4 мм, переходная — 0,4–4,9 мм; турбулентная — 4,9 мм и более [5].

С уменьшением движущей силы процесса — разности плотностей фаз с 50 до 22,3 кг/м³ процесс протекает преимущественно в переходной области для капель диаметром 0,7 мм и более. При увеличении вязкости сплошной фазы с 0,001 до 0,007 Па·с ламинарная область существенно расширяется и соответствует диаметрам капель 0,1–2,4 мм. При увеличении диаметра капель до 6,8 мм процесс протекает в переходном режиме.

Увеличение расхода дисперсной фазы при фиксированном диаметре капель приводит к пропорциональному росту межфазной поверхности до определенного предела — перехода капельного режима в струйный. На границе этих режимов наблюдается неустойчивый экстремум межфазной поверхности, связанный с преобразованием поверхности раздела фаз из полисферической дискретной капельной в цилиндрическую струйную (рис. 1).

Зависимость межфазной поверхности от диаметра капель при расходе легкой фазы через капельный распределитель от 2 до 20 см³/мин имеет гиперболический характер. Резкое уменьшение межфазной поверхности происходит с увеличением диаметра капель от 2,1 до 4,1 мм (рис. 2).

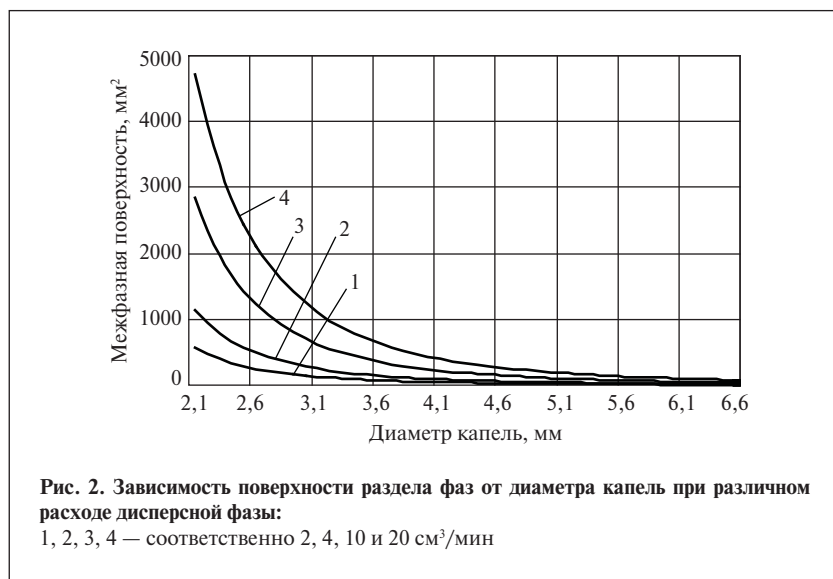
Таким образом, анализ статистики формирования структуры потоков свидетельствует о необходимости исследования динамики структурообразования потоков и необходимости устройства внутреннего пространства экстракционной ко-

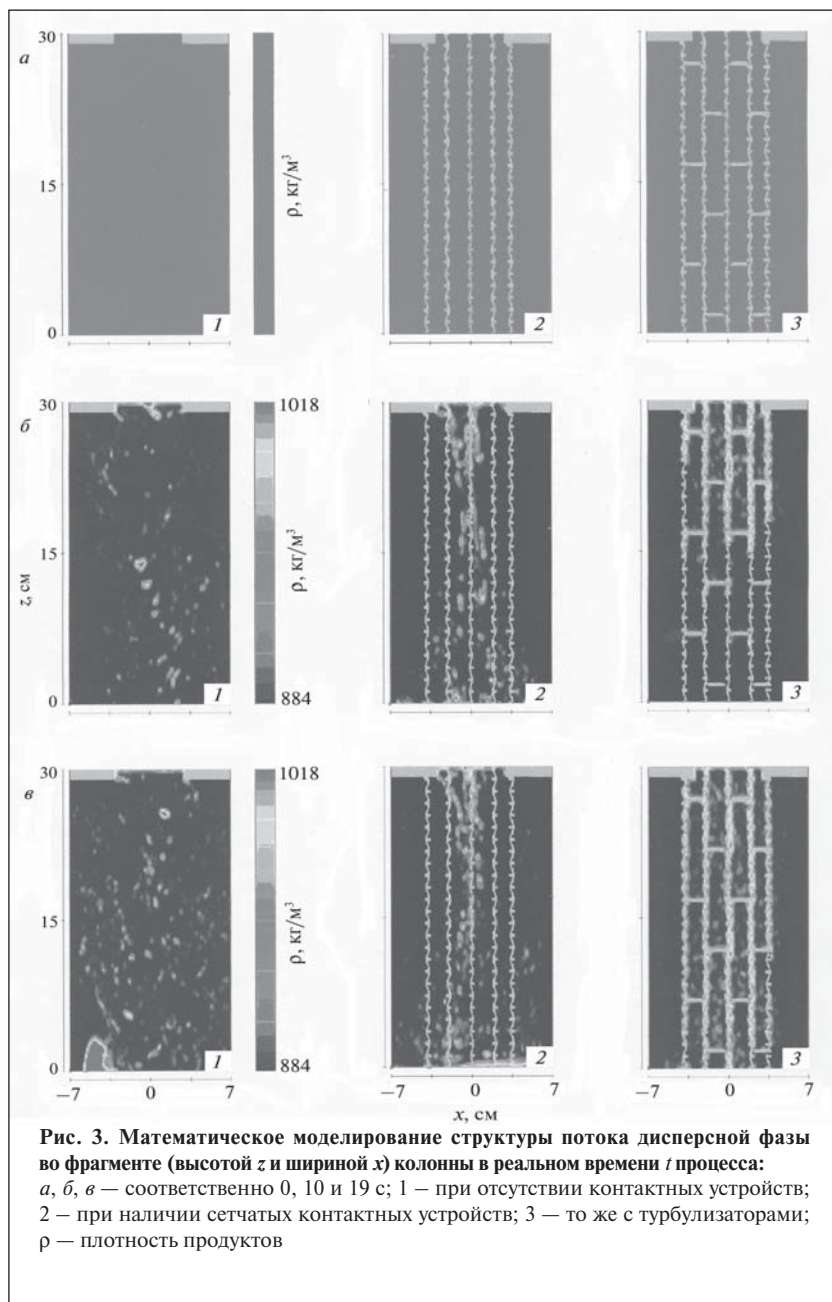
лонны ступенями контакта фаз, увеличивающих межфазную поверхность [6].

На втором этапе работы были рассмотрены три варианта формирования двухфазной структуры потоков в экстракционной колонне в динамических условиях при диспергировании фазы, поступающей в аппарат через распределитель:

- при капельном режиме течения дисперсной фазы в объеме колонны (система 1);
- при пленочно-капельном режиме течения дисперсной фазы по вертикально расположенному пакету сетчатой насадки (система 2);
- при пленочно-капельном режиме течения дисперсной фазы по вертикально расположенному пакету сетчатой насадки с размещением между сетками дополнительных турбулизаторов (система 3) [7, 8].

Моделирование динамики структурообразования потоков для системы масляная фракция селективной очистки (плотность 884 кг/м³) — растворитель N-метилпирролидон (плотность 1088 кг/м³) выполняли во фрагменте экстракционной колонны в форме параллелепипеда (ширина 14 см, длина 14 см, высота 30 см)





в декартовых трехмерных координатах (рис. 3, *a, 1*). Динамическая вязкость растворителя и масляной фракции составляла соответственно 0,0021 и 0,05528 Па·с, поверхностное натяжение на границе раздела фаз было принято равным 0,006 Н/м.

При необходимости в объеме фрагмента формировали пакет из пяти слоев сетчатой насадки (см. рис. 3, *a, 2*) с расстоянием между сетками 1,8 см или из пяти слоев сетчатой насадки с

размещением между сетками дополнительных турбулизаторов на расстоянии 10 см друг от друга в шахматном порядке (см. рис. 3, *a, 3*) при помощи ввода соответствующих координат контактных устройств.

В центре верхней части элемента колонны размещали для подачи растворителя распределительное устройство в виде щели (ширина 6 см), раскрытой над тремя средними слоями сетчатой насадки. Структуру потоков ана-

лизировали в трех слоях сетчатой насадки: центральном и двух смежных с ним. Объем независимого исследуемого фрагмента колонны разбивали на элементарные ячейки методом сеток, координаты которых вводили в математическую модель динамики двухфазной взаимопроницаемой системы, учитывающей дифференциальные уравнения неразрывности, баланса масс и моментов, а также уравнения расчета вязкости, плотности, поверхностного натяжения и других параметров.

Последовательный расчет ячеек позволил установить закон распределения ряда параметров системы — плотности, давления, скорости и др. в пространстве изучаемой системы в реальном времени процесса. Наиболее четко динамика формирования структуры потоков отслеживается по распределению плотности в пространстве системы.

Моделирование процесса показало, что стационарный гидродинамический режим в изучаемых системах устанавливается за 30 с (для сравнения: продолжительность компьютерного счета одного варианта решения задачи составляет 20–24 ч). На рис. 3, *б* и *в*, 1–3 в качестве примера показана динамика рассматриваемого процесса в экстракторах первой, второй и третьей колонных систем. Особенности гидродинамики системы оценивали по изменению ее плотности в элементарных ячейках как результату взаимодействия двух фаз.

Моделирование структуры потоков в пустотелой колонне с истечением дисперсной фазы в ее объем (система 1) показало (см. рис. 3, *б, в, 1*) формирование хаотичного потока дисперсной фазы в виде локальных капельных и объемных (удлиняющихся по ходу потока) фрагментов, осаждающихся по высоте рас-

ширяющейся зоны колонны. Ширина этой зоны увеличивается с продолжительностью процесса (рис. 4, а) в 2,5 раза по сравнению с шириной потока, выходящего из распределителя. Фрагменты дисперсной фазы в основном имеют форму от сфер диаметром 2–5 мм до эллипсоидов диаметром 5–10 мм и длиной до 25 мм.

Анализ структуры потоков в вертикально расположенном пакете сетчатой насадки (система 2) показал, что на центральной сетке постепенно формируется пленочный режим течения, сопровождающийся срывом с сетки

фрагментов струй шириной 0,5 см и длиной до 5 см (см. рис. 3, б, в, 2). Эти фрагменты располагаются в основном в пространстве между центральной и двумя смежными сетками. Кроме того, наблюдается постепенное дробление фрагментов струй на отдельные капли диаметром 3–5 мм, рассеивающиеся в объеме фрагмента аппарата. Ширина зоны капельного диспергирования при срыве струй практически не зависит от продолжительности процесса (см. рис. 4, б).

Моделирование структуры потоков в вертикально расположенном пакете сетчатой насадки с

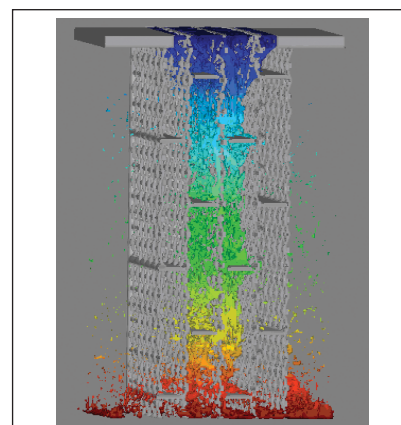
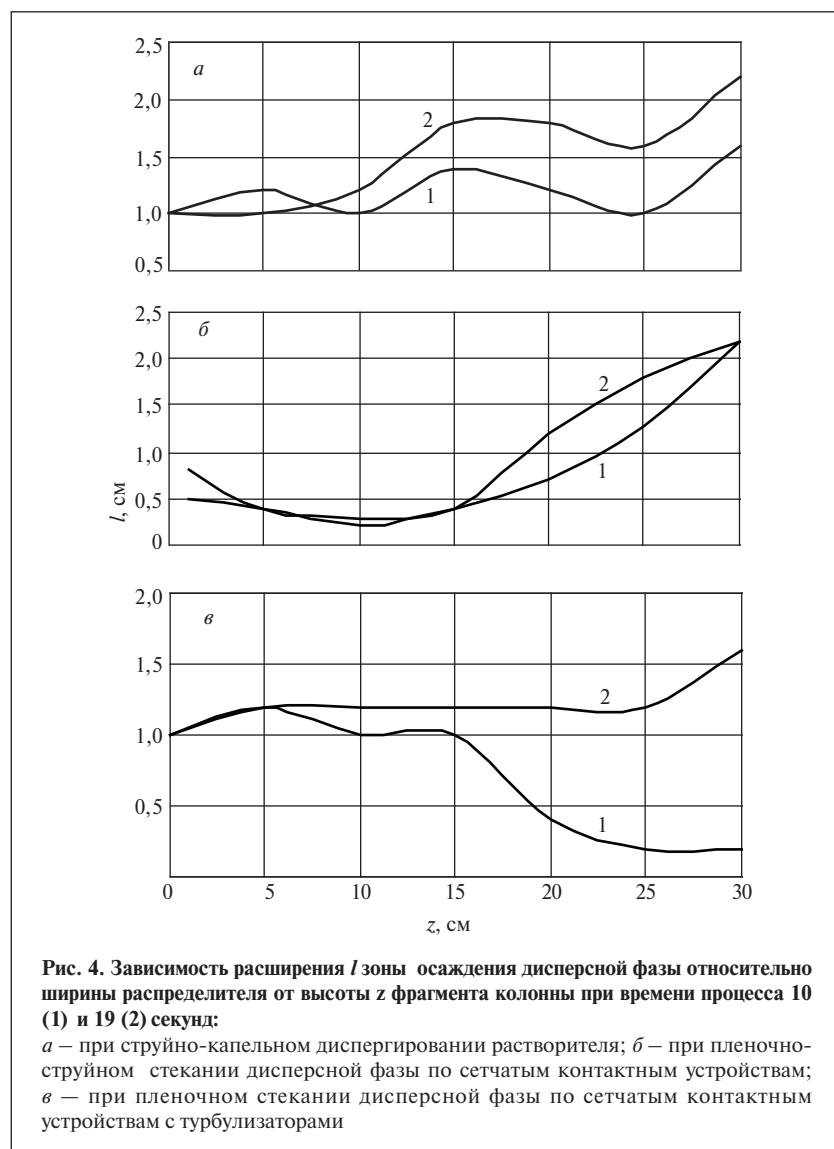


Рис. 5. Структура потока дисперсной фазы во фрагменте экстракционной колонны при пленочном стекании ее по сетчатым контактными устройствам с турбулизаторами в установившемся режиме работы



пластинчатыми турбулизаторами (система 3) показало, что в данном случае развитый пленочный режим течения дисперсной фазы формируется не только на центральной и двух смежных сетках, но и на крайних сетках (см. рис. 3, б, в, 3). Подобное распределение дисперсной фазы объясняется работой турбулизаторов, обеспечивающих локальное перераспределение потоков между сетками (рис. 5).

Одновременно с развитым пленочным течением дисперсной фазы по сеткам наблюдается срыв части (20–30%) дисперсной фазы в капельной форме в пространство между сетками с размером капель в среднем 5 мм, что интенсифицирует массообмен между сплошной и дисперсной фазами. Характерно, что по мере формирования пленочного режима течения выход дисперсной фазы за пределы контактного устройства практически не наблюдается (см. рис. 4, в).

Таким образом, в экстракционной колонне с контактными устройствами в виде пакетов сетчатой насадки с турбулизаторами формируется структура потоков с наиболее развитой поверхностью раздела сплошной и дисперсной фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клочков И. Н., Чекменев В. Г., Лебедев Ю. Н. — ХТТМ. — 2006. — №5. — С. 34–37.
2. Белов С. А., Оразова М. А. — Там же. — С. 46–47.
3. Грудников И. Б., Грудникова Ю. И. — Там же. — №2. — С. 26–27.
4. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия. 1971. — 784 с.
5. Зиганшин Р. Г., Самойлов Н. А., Осинцев А. А. — В кн: Тезисы докладов Третьей Всероссийской научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)», Уфа, 16–18 октября 2006 г. — Уфа: УГНТУ, 2006. — С. 93–94.
6. Зиганшин Р. Г., Самойлов Н. А., Осинцев А. А. — Там же. — С. 95.
7. Пат. 1510850 (РФ).
8. Зиганшин К. Г., Осинцев А. А., Зиганшин Г. К. — ХТТМ. — 2006. — №6. — С. 13–15.

Поздравляем!

Тамару Петровну Вишнякову — с 90-летием!

Тамара Петровна Вишнякова — доктор химических наук, профессор кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

В 1940 году Тамара Петровна окончила Московский нефтяной институт им. И. М. Губкина. В годы Великой Отечественной войны работала на Московском и Уфимском нефтеперерабатывающих заводах сначала дежурным инженером, затем начальником смены. С 1945 года началась ее научная и педагогическая деятельность в Московском нефтяном институте (ныне РГУ нефти и газа) им. И. М. Губкина.

Незаурядный педагог — Тамара Петровна многие годы посвятила подготовке инженерных и научных кадров для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Ее имя с благодарностью вспоминают многочисленные ученики, среди которых видные ученые, профессора и преподаватели, руководители промышленных предприятий. Она автор ставшего классическим учебника и первого в стране лабораторного практикума по нефтехимическому синтезу. По ним учились и продолжают учиться студенты нефтегазовых вузов.

Т. П. Вишнякова — крупный российский ученый в области химии металлорганических соединений, химии, технологии и применения присадок для улучшения эксплуатационных характеристик углеводородных топлив. Ею разработаны алкилферроцены и ряд присадок к углеводородным топливам, организован их промышленный выпуск. Она руководитель более 40 кандидатских диссертаций, автор более 400 научных трудов.

Тамара Петровна олицетворяет связь многих поколений педагогов и ученых РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Ей присущи активность, интеллигентность, чувство высокой ответственности и глубокой признательности своим учителям.

Т. П. Вишнякова успешно продолжает педагогическую и научную деятельность. Является членом двух Ученых советов по защите диссертаций.

Ученики и коллеги от всей души желают Тамаре Петровне крепкого здоровья, благополучия и дальнейших творческих успехов.

В. Д. Суховерхов, В. В. Юдина, З. С. Яворская
Украинский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА»

Моторное масло для тяжело нагруженной дизельной техники

Разработано новое моторное масло — АЗМОЛ ГАРАНТ М-4042 ВТ для двух- и четырехтактных высокофорсированных тяжело нагруженных дизельных двигателей. Отличительная особенность этого масла — наличие в его составе комплексной цинк- и барийсодержащей присадки дитиофосфатного типа — МАСМА-1606, которая обеспечила высокие смазочные и антиокислительные свойства. Разработанное масло после испытаний с положительными результатами допущено к производству и применению. На масло разработаны технические условия Украины: ТУ У 23.2-00152365-229:2006.

Масла Галол М-4042 ТД (ТУ У 0015 1650.040-97) и М-16ИХП-3 (ГОСТ 25770) для двухтактных транспортных дизелей высокой степени форсирования содержат нетрадиционные, в некоторой степени уникальные, сложные как по составу, так и по технологии производства барийсодержащие присадки: соответственно КАСП-13 (ТУ 38.101.831-85) [1] и ИХП-21 (ТУ 38.101724-81) [2]. Первая представляет собой бариевые соли фосфорсернистого продукта конденсации смеси алкилсалициловых кислот и алкилфенолов с формальдегидом и аммиаком, вторая — бариевую соль продукта конденсации алкилфенола с формальдегидом и аммиаком, обработанного пятисернистым фосфором.

Эти присадки обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных свойств маслам, которые, в свою очередь, обеспечивают работоспособность двух- и четырехтактных тяжело нагруженных транспортных дизелей [3]. Однако из-за отсутствия производств этих присадок в СНГ выпуск масел М-16ИХП-3 и Галол М-4042 ТД прекращен.

ГП «УкрНДИНП «МАСМА» совместно с АТ «АЗМОЛ» и Харьковским конструкторским бюро по двигателестроению (ХКБД) разработало новое масло для двух- и четырехтактных быстроходных тяжело нагруженных дизельных двигателей: АЗМОЛ ГАРАНТ М-4042 ВТ. Одним из условий его разработки было обеспечение более высокого уровня эксплуатационных свойств, в частности противонагарных и противоизносных, чем у масла Галол М-4042 ТД.

Ниже приведены требования технического задания к физико-химическим характеристикам нового масла:

Вязкость при 100°С, мм²/с.....15,3–16,3
Индекс вязкости, не менее.....95
Температура, °С
вспышки (в открытом тигле), не ниже.....225
застывания, не выше.....–30
Общее щелочное число, мг КОН/г, не менее.....6
Зольность (сульфатная), %, не более.....1,6
Коррозия на пластинках из свинца, г/м², не более.....Отс.

Стабильность по индукционному периоду осадкообразования в течение 50 ч.....Выдерживает термоокислительная (по методу Папок при 250°С), мин, не менее.....100
Трибологические свойства (ЧШМ трения при 20±5°С): индекс задира, Н, не менее.....400
Моющие свойства (на ПЗВ), баллы, не более.....0,5

При разработке рецептуры масла были использованы данные об эффективности и взаимодействии присадок из числа зольных детергентов салицилатного и сульфатного типов, беззольных дисперсантов и дитиофосфатов различных металлов, полученных на основе гидроксилсодержащих соединений широкого ассортимента, беззольных антиокислителей алкилфенольного типа [4]. Были также учтены данные о влиянии на эффективность присадок базовых компонентов, в частности парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов [5].

Таблица 1

Металл	Относительная скорость накопления продуктов изнашивания металла в масле	
	Галол М-4042 ТД	опытным
Железо	1	0,49
Хром	1	0,59
Медь	1	0,79
Свинец	1	0,73

Таблица 2

Показатели	Масло	
	опытное	Галол М-4042 ТД
Закоксованность (осредненная оценка), баллы		
продувочных отверстий цилиндров	8,2	8,6
выхлопных окон цилиндров	6,0	14,4
первой поршневой канавки	0,6	1,6
юбки выхлопных поршней	0,5	2,6
суммарная деталей цилиндро-поршневой группы	15,3	27,2
Стойкость к окислению: изменение за 50 ч испытания		
вязкости при 100°С, мм ² /с	+0,71	+1,48
щелочного числа, мг КОН/г	-0,37	+0,83
кислотного числа, мг КОН/г	+0,36	+0,70

В состав масла вошли зольные барий- и кальцийсодержащие детергенты, комплексный цинк- и барийсодержащий антиокислитель дитиофосфатного типа, беззольные дисперсант и антиокислитель, позволившие уменьшить сульфатную зольность масла. В качестве основы масла использована смесь остаточного компонента и маловязкого масла гидрокрекинга [6].

Противоизносные и антикоррозионные свойства опытного масла в сравнении с аналогичными свойствами контрольного масла Галол М-4042 ТД оценивали по скорости накопления металлов (железа, меди, свинца и хрома) в масле при 24-часовом его испытании в двигателе 1СН8/11. Результаты оценки приведены в табл. 1.

Для оценки моюще-диспергирующих и противонагарных свойств опытного масла были проведены ускоренные 40-часовые испытания его в

двигателе 1СН8/11. После окончания испытаний двигатель был разобран и оценены лако- и нагароотложения на поршне согласно английскому стандарту IP 175/64, в котором чистый поршень оценивается 100 баллами. Суммарная величина в баллах лако- и нагароотложений на поршне после испытаний опытного масла составила 96 против 89,8 для масла Галол М-4042 ТД.

Таблица 3

Показатели	Со стороны	
	выхлопных окон	продувочных отверстий
Средняя закоксованность окон цилиндров, %	0	Лак
Чистота корпусов поршней, баллы	0,8	1,2
Масса золы с накладок поршней, г	2,75	9,42
Подвижность поршневых колец	Сохранилась	
Износ, мкм		
жаровых колец	21	15
корпусов поршней	10	6
цилиндра	27	7

Защитные свойства по отношению к стали и чугуну опытного масла и для сравнения масла Галол М-4042 ТД оценивали в соответствии с ГОСТ 9.054-75 (метод 1) во влагокамере Г-4 при температуре 40±2°С и относительной влажности 97±3%. Было установлено, что опытное масло по этим свойствам значительно превосходит масло Галол М-4042 ТД. Площадь поражения коррозией стали в опытном масле составила менее 3% после восьми циклов испытания, в масле Галол М-4042 ТД — 11% после пяти циклов испытания, чугуна — соответственно 6% после трех циклов и 60% после одного цикла испытания.

Преимущества опытного масла перед маслом Галол М-4042 ТД по моюще-диспергирующим и противонагарным свойствам отмечены и при испытании этих масел на полномасштабном двигателе 5ТДФ (табл. 2). Оценку этих свойств проводили в режиме максимального крутящего момента при частоте вращения 2000 мин⁻¹ и продолжительности работы двигателя 50 ч. В процессе этих испытаний опытное масло превосходило масло Галол М-4042 ТД и по изменению показателей, характеризующих стойкость масла к окислению.

Результаты оценки эксплуатационных свойств опытного масла АЗМОЛ ГАРАНТ М-4042 ВТ были

подтверждены длительными — 300-часовыми испытаниями его опытно-промышленной партии на новом перспективном полном-размерном двигателе 6ТД-2Е. В табл. 3 приведены данные о средних значениях износа деталей цилиндра-поршневой группы, а также показатели золо-, лако- и нагароотложений.

Данные по изменению вязкости, щелочного и кислотного чисел масла после 300 ч работы двигате-

ля — соответственно +0,45 мм²/с, -0,22 и + 0,4 мг КОН/г свидетельствуют о высоком уровне его антиокислительных свойств.

По результатам разборки двигателя замечаний к состоянию его деталей (жаровых колец, корпусов поршней, цилиндров, игл верхней головки шатунов, рабочих поверхностей коренных и шатунных вкладышей подшипников коленчатых валов, деталей топливной аппаратуры,

продувочных окон цилиндров и др.) нет. Двигатель пригоден для дальнейшей работы.

Положительные результаты испытаний позволили допустить масло АЗМОЛ ГАРАНТ М-4042 ВТ к применению в качестве основного для двух- и четырехтактных транспортных дизелей. Промышленное производство этого масла по ТУ У 23.2-00152365-229:2006 организовано в АТ «АЗМОЛ» (г. Бердянск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 21254 А (Украина).
2. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости / Под ред. В. М. Школьников. — М.: Химия, 1989. — С. 365–366.
3. Рязанцев Н. Н., Бородин Ю. С., Бычков В. З. и др. — ХТТМ. — 2002. — №5. — С. 21–22.
4. Лауши В. Л., Фукс И. Г. Коллоидная стабильность композиций присадок в смазочных маслах. Тематический обзор. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. — С. 73.
5. Зорко А. Ю., Шабалина Т. Н. — Наука и технология в промышленности. — 2004. — № 3–4. — С. 32–35.
6. Пат. 20517 (Украина).

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.

Н. С. Кязимова

Институт химии присадок им. А. М. Кулиева
Национальной АН Азербайджана

Термостабильный смазочный состав на основе эфиров пентаэритрита

Путем подбора эффективной смеси антиокислительных присадок разработана смазочная композиция на основе эфиров пентаэритрита, соответствующая по физико-химическим и функциональным свойствам требованиям, предъявляемым к авиационным маслам для газотурбинных двигателей с рабочей температурой 225°С, и не уступающая зарубежному аналогу.

Синтетические масла на основе сложных эфиров пентаэритрита представляют большой интерес как основы высокотемпературных смазочных масел [1]. Жесткие условия эксплуатации современной авиационной техники предъявляют повышенные требования к термоокислительной стабильности этих

масел при высоких температурах (выше 200°С). Улучшение этого показателя может быть достигнуто с помощью антиокислительных присадок, сочетающих высокие функциональные свойства со стойкостью против термической деструкции [2].

В данной статье приведены результаты высокотемпературной

стабилизации эфиров пентаэритрита путем подбора эффективной смеси антиокислительных присадок [3].

В качестве стабилизирующих присадок использовали промышленные фенол- α -нафтиламин — ФАН (МРТУ 6-09-887–68), *n,n'*-диизоктилдифениламин — ДАТ [4], противоизносную трикре-

Показатели	Технические требования	Масло	
		опытное	Турбойль-555 (зарубежное)
Вязкость, мм ² /С			
при 100°С	≥3,0	4,96	5,4
при –40°С	≤3000	5874	10 500
Кислотное число, мг КОН/г	Не нормируется	0,18	0,32
Температура, °С:			
вспышки (в открытом тигле)	≥200	243	245
застывания	≤50	–55	–54
Содержание воды, механических примесей	Отс.	Отсутствуют	
Термоокислительная стабильность в объеме при 225°С (ГОСТ 23797–79)			
содержание осадка, %	≤0,15	0,03	0,15
вязкость после окисления, мм ² /с			
при –40°С	≤15 000	17 000	26 800
при 100°С	Не нормируется	7,41	8,75
кислотное число, мг КОН/г	То же	1,25	4,77
отложения нерастворимых в бензине продуктов			
в реакторе, барботажной трубке	Отс.	Отсутствуют	
на пластинах-катализаторах, г/м ²			
ШХ-15	Отс.	0	0
АК-4	Отс.	0	0
М-2	—	–2,19	–0,16
Смазочные свойства (четырёхшариковая машина трения, 20°С, ГОСТ 9490–75)			
критическая нагрузка заедания P_k , Н	≥800	1000	900
диаметр пятна износа, мм	≤0,5	0,35	0,45
Испытания на редукторной установке Ш-3 при температуре масла на входе в зацепление 225°С	Выдерживает	Выдерживает	Нет данных

зилфосфат —ТКФ (ТУ 6-09-4960—68), деактиватор металлов бензотриазол — БТЛ (ТУ 14-6-09-1201—75), а также опытную антиокислительную три(карбонпентоксиметилен)-ди[1,5-бис(4-фениламинофенокси)]-этоксисилан — ВИП-30.

Высокотемпературная стабилизация эфира пентаэритрита при температуре 225°С была достигнута с помощью присадки ВИП-30. Максимальный стабилизирующий эффект этой присадки обеспечивают содержащиеся в ее составе несколько аминогрупп с развитой системой сопряжения. Указанная присадка значительно эффективнее известных антиокислителей аминного типа: ФАН, ДАТ, ПОДФА и др. [4].

Основой для разрабатываемой смазочной композиции служила

смесь промышленного эфира пентаэритрита и синтетических жирных кислот C_5-C_9 с силоксановой жидкостью ПЭС-7 (МРТУ 6-02-276-63). Выбор компонентов и оптимизация состава смазочной композиции были уточнены после серии испытаний.

Термоокислительную стабильность композиции оценивали методом окисления в объеме (ГОСТ 23797—79). Образцы масел окисляли при температуре 225°С в течение 50 ч в присутствии металлических пластин из меди, стали и алюминия, непрерывно пропуская через них поток сухого воздуха со скоростью 170 мл/мин. О степени окисления судили по изменению вязкостных свойств, кислотного числа, образованию осадка и появлению коррозии на металлических пластинах.

Разработанный смазочный состав [5] по всем основным показателям термоокислительной стабильности и смазочных свойств (см. таблицу) отвечает требованиям, предъявляемым к авиационным маслам для газотурбинных двигателей (осадок — не более 0,1%, вязкость при -40°С — не более 20000 мм²/с, коррозия ≤1 г/м²), и по эффективности не сколько превосходит аналогичное зарубежное масло Турбойль-555.

Таким образом, сочетание ингибиторов окисления аминного типа обеспечивает синергическое усиление их стабилизирующей эффективности, а также необходимый уровень термоокислительной стабильности эфира пентаэритрита в условиях каталитического окисления при температуре 225°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтетические смазочные материалы и жидкости. Пер с англ. / Под ред. С. Гундерсона и А. В. Харта. — М.: Химия, 1965. — 385 с.
2. *Калайтан Е. Н., Виленкин А. В.* — ХТТМ. — 1974. — № 2. — С. 60.
3. *Кулиев А. М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — С. 170.
4. *Зарубина И. В., Борухова М. С., Чаврилова Т. Е. и др.* — ХТТМ. — 1973. — № 5. — С. 18.
5. А. с. 269128 (СССР).

Вниманию специалистов!

В 25 Государственном НИИ химмотологии Минобороны России
30 октября 2008 г. состоится

II Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная проблемам разработки, производства и применения горюче-смазочных материалов и технических средств нефтепродуктообеспечения.

Конференция приурочена к 100-летию со дня рождения основателя химмотологии
К. К. Папок (1908—1976).

Справки по тел. (499) 144-09-57.

Р. Н. Ширяева, Ф. Х. Кудашева, Р. Н. Гимаев
Башкирский государственный университет

Влияние на реологические свойства высоковязких нефтей неионогенных поверхностно-активных веществ и магнитного поля

Исследованы реологические свойства нефтей Мордово-Кармальского и Морткуковского месторождений при 10–70°С в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и под воздействием магнитного поля. Максимальное снижение реологических характеристик морткуковской нефти достигнуто при СВЧ-обработке, мордово-кармальской нефти — при введении активирующей добавки ИПГ-12.

С уменьшением активных мировых запасов нефти в разработку вовлекают месторождения с высоковязкими нефтями. Эксплуатация таких месторождений осложняется образованием парафиновых и смолисто-асфальтеновых отложений на стенках технологического оборудования и магистральных трубопроводов. Поэтому улучшение реологических свойств таких нефтей является одной из актуальных задач. Среди множества способов регулирования этих свойств наиболее эффективны использование различных депрессорных присадок [1–3] и воздействие физическими полями [4–6].

Нами исследованы вязкостно-температурные и реологические свойства нефтей Мордово-Кармальского и Морткуковского месторождений. Эти нефти (табл. 1) характеризуются большим содержанием смол и асфальтенов, которые являются высококонденсированными полярными веществами, способными образовывать ассоциаты.

Реологические свойства нефтей исследовали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в широких диапазонах скоростей сдвига (3–1312 с⁻¹) и температур

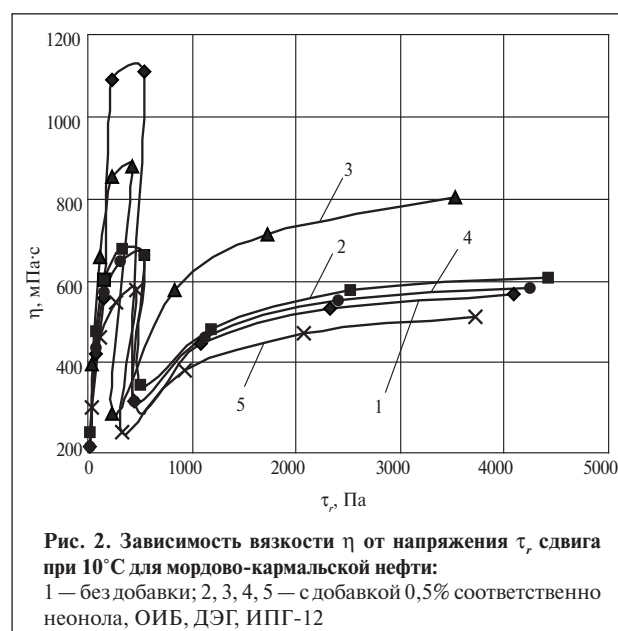
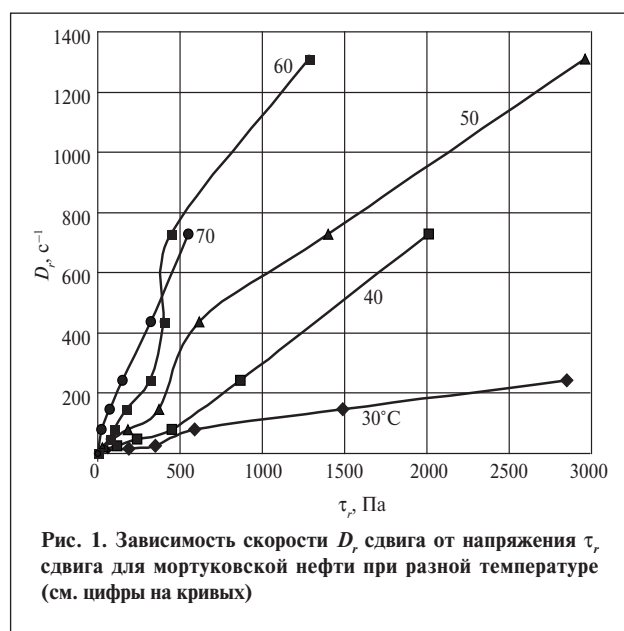
(10–70°С). В качестве активирующих добавок использовали СНПХ-4880Д2, ИПГ-12, реопон ИФ, неонол АФ 9-12, олигоизобутен (ОИБ), диглицидиновый эфир этиленгликоля (ДЭГ). Добавки вводили в концентрации 0,05–0,2% мас.

Обработку исследуемых нефтей высокочастотным электромагнитным (ВЧЭМ) и сверхвысокочастотным магнитным (СВЧМ) полями проводили на ВЧ-установке с рабочей частотой соответственно 13,56 и 433,92 МГц.

На рис. 1 приведена зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для морткуковской нефти при разных температурах. На кривых этой зависимости можно выделить по три характерных участка. В области малых скоростей сдвига — участок I структура нефти практически не разрушается. С дальнейшим увеличением скорости сдвига — участок II течение нефти становится вязкопластичным. Участок III соответствует полностью разрушенной структуре. При

Таблица 1

Показатели	Нефть	
	мордово-кармальская	морткуковская
Плотность при 20°С, кг/м ³	928,9	940
Содержание, % мас.		
асфальтенов	4,9	3,2
смол	17,9	31,8
парафина	3,5	0,0
серы	3,2	1,8
Фракционный состав, % об.		
до 100°С	1,2	—
до 150°С	4,4	—
до 200°С	9,4	3,6
до 250°С	13,9	7,0
до 300°С	25,0	8,4
до 350°С	36,6	9,2
до 400°С	47,9	15,2
до 450°С	54,1	—
остаток + потери	45,9	84,8



температурах выше 60°С течение нефти становится ньютоновским. Аналогичные закономерности характерны и для мордово-кармальской нефти.

Вязкость мордово-кармальской нефти и ее композиций при 10°С существенно зависит от напряжения сдвига (рис. 2). При малых значениях напряжения сдвига она возрастает, что, видимо, связано с фазовым переходом в асфальтеновых ядрах. При фазовом переходе изменяются толщина и состав сольватных оболочек этих ядер, происходит их слипание в более крупные агрегаты, что проявляется в увеличении вязкости среды, содержащей смолисто-асфальтеновые вещества.

Магнитное поле по-разному влияет на нефть (табл. 2). Увеличение вязкости мордово-кармальской нефти после магнитной обработки может быть связано с большим содержанием в ней нейтральных (бензольных) смол, частичная поляризация которых ведет к взаимодействию ассоциатов с образованием новых более крупных структур. Мортуковская нефть, вероятно, содержит больше кислых (спирто-бензольных) смол, которые образуют в магнитном поле

дополнительные ассоциативные центры, препятствующие образованию объемных структур. Ее вязкость существенно снижается при воздействии СВЧ-поля. Под воздействием СВЧ-излучения происходит объемное нагревание нефти с очень большой скоростью и разрушение асфальтеновых ассоциатов.

Из активирующих добавок для мортуковской нефти наиболее оптимальны СНПХ-4880 Д2 и ИПГ-12. Эти модификато-

ры также снижают температуру текучести нефти. На мордово-кармальскую нефть наилучшее разбавляющее действие оказывает добавка ИПГ-12.

В основе действия активирующих добавок лежат адсорбционные процессы на границе раздела фаз. В результате адсорбция молекул ПАВ на частицах асфальтенов увеличивается прочность сольватных оболочек и ослабляется взаимодействие между частицами асфальтенов, что приводит к

Таблица 2

Нефть	Вязкость (мПа·с) при скорости сдвига, с ⁻¹	
	27	145,8
Мордово-Кармальская	256	102
с 0,5% ПАВ		
ОИБ	365	197
ДЭГ	268	132
неонол	284	110
ИПГ-12	251	87
после обработки ВЧЭМ-полем	284	143
Мортуковская	1294	1016
с 0,1% ПАВ		
ИПГ-12	1261	997
СНПХ-4880Д2	1195	920
реапон ИФ	1216	1016
ОИБ	1282	1015
неонол	1272	1150
после обработки		
ВЧЭМ-полем	1096	824
СВЧМ-полем	976	728

снижению вязкости и предельного динамического напряжения сдвига.

Таким образом, исследования показали, что различие реоло-

гических свойств исследуемых нефтей обусловлено различием их химических составов. При выборе эффективных методов улучшения реологических свойств

высоковязких нефтей необходимо учитывать особенности группового состава последних — содержание парафинов, смол и асфальтенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. и др. — Инженерно-физический журнал. — 2004. — Т. 77. — №5. — С. 146–150.
2. Нагимов Н. М., Ишкаев Р. К., Шарифуллин А. В. — Нефтяное хозяйство. — 2002. — №2. — С. 68–70.
3. Писарева С. И., Каменчук Я. А., Андреева Л. Н. и др. — ХТТМ. — 2005. — №6. — С. 38–41.
4. Борсуцкий З. Р., Ильясов С. И. — Нефтепромысловое дело. — 2002. — №9. — С. 38–43.
5. Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. и др. — ХТТМ. — 2006. — №3. — С. 34–35.
6. Лесин В. И. — Нефтяное хозяйство. — 2004. — №1. — С. 68–70.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью с помощью электронной почты. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Нефти Казахстана как источники сырья для производства битумов

Приведены результаты исследования физико-химических свойств нефтей Западного Казахстана — месторождений Каратурун, Карсак и Караарна. Показана возможность использования этих нефтей для производства битумов.

На мировом нефтяном рынке сокращается доля высококачественных малосернистых нефтей и довольно быстро возрастает доля тяжелых нефтей с повышенным содержанием серы и других вредных примесей. Аналогичная ситуация и на нефтяном рынке Казахстана. Разведанные запасы малосернистых нефтей в традиционных районах нефтедобычи в значительной степени исчерпаны, а доля тяжелых нефтей с повышенным содержанием серы в общем объеме нефтедобычи и нефтепереработки постоянно увеличивается. К последним относятся, например, высокосмолистые, высоковязкие нефти месторождений Каратурун полуострова Бузачи, Карсак и Караарна Эмбинской нефтеносной области Казахстана [1, 2].

Специфика такого углеводородного сырья обуславливает необходимость постоянного исследования его состава и свойств [3].

Для поиска путей рационального использования каратурунской, карсакской и караарнакской нефтей были определены их основные физико-химические характеристики (табл. 1) с оценкой возможности производства из них битумов.

Исследуемые нефти тяжелые (плотность при 20°C — от 933,9 до 963,8 кг/м³), различаются содержанием общей серы: карсакская

нефть — малосернистая (0,27% мас.), каратурунская — сернистая (1,27% мас.), караарнакская — высокосернистая (2,6% мас.). По содержанию смолисто-асфальтеновых веществ они относятся к высокосмолистым, содержание в них силикагелевых смол составляет от 14,95 до 21,3% мас.

Карсакская и каратурунская нефти — малопарафинистые, караарнакская нефть — парафинистая (1,84% мас.).

Выход бензиновой фракции из карсакской и караарнакской нефтей минимален — около

1%, из каратурунской нефти составляет 7,16%. Бензиновая фракция каратурунской нефти характеризуется утяжеленным фракционным составом, обусловленным высокой температурой начала кипения самой нефти. Вследствие этого рассматриваемая фракция не отвечает требованиям ГОСТ 2177–99 на автомобильные и авиационные бензины.

Дизельные фракции каратурунской и караарнакской нефтей характеризуются повышенной вязкостью, плотностью и значительным (0,52–0,7%) со-

Таблица 1

Показатели	Нефть месторождения		
	Каратурун	Карсак	Караарна
Плотность при 20°C, кг/м ³	933,9	947,7	963,8
Вязкость при 50°C, мм ² /с	104,5	255	79,5
Температура, °C	–22	–21	–22
застывания (с термообработкой)			
вспышки (в закрытом тигле)	120	132	144
Содержание, % мас.			
общей серы	1,27	0,27	2,6
парафина П (температура плавления, °C)	1,38 (47)	0,6	1,84 (59)
асфальтенов А	4,38	1,7	4,6
силикагелевых смол С	17,42	21,3	14,95
А+С–2,5П>0*	18,35	21,5	14,95
Коксуемость, %	9,11	3,35	6,56
Кислотное число, мг КОН/г	0,21	1,32	0,56

* Показатель пригодности нефти для производства битумов по методике БашНИИ НП.

Таблица 2

Показатели	Остаток перегонки нефти			Мазут М 100 (ГОСТ 10585–75)
	каратурунской > 350°С	карсакской > 320°С	караарнакской > 350°С	
Выход, % мас. на нефть	75	83,5	68,3	—
Плотность при 20°С, кг/м ³	944,2	946,5	1018	Не нормируется
Содержание серы, % мас.	1,69	0,6	3,3	Не более 1,0 из малосернистой и 3,5 из высокосернистой нефти
Температура, °С				
вспышки	205	216	203	Не ниже 110
застывания	13	–4	20	Не выше 25
Условная вязкость, °ВУ				
при 80°С	15,5	15,8	16	Не более 16
при 100°С	5,53	6,1	6,3	—
Коксуемость, %	10,8	8,5	12,6	Не нормируется

держанием серы. Это позволяет рассматривать их как компонент дизельных топлив (по ГОСТ 305–82) для смешения с топливами, имеющими запас качества по вязкости и содержанию серы.

Вторым направлением утилизации дизельных фракций является производство на их основе печного бытового топлива (ТУ 38-101656–87).

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики остатков перегонки исследуемых нефтей. Как видно, они различаются выходом, плотностью, содержанием серы, температурами застывания и вспышки.

Таким образом, нефть месторождения Каратурун — сернистая (1,27% серы), малопарафинистая (1,38% парафина с температурой плавления 47°С), тяжелая (плотность при 20°С — 933,9 кг/м³), высоковязкая, высокосмолистая (4,28% асфальтенов, 17,42% силикагелевых смол, коксуемость — 9,11%), низкозастывающая (–22°С). Содержание в ней фракций до 350°С составляет 25%, потенциальное содержание базовых масел — 20,08% мас. на нефть и 63,86% мас. на остаток >350°С; индекс вязкости масел — 71. Шифр этой нефти по технологической классификации — 2.3.2.4.1.

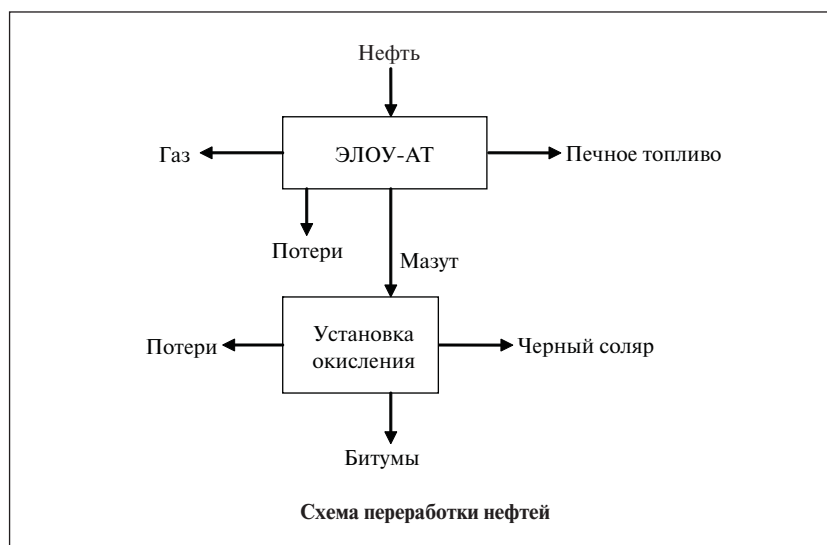
Нефть месторождения Карсак — малосернистая (0,27%

серы), малопарафинистая (0,6% парафина), тяжелая (плотность при 20°С — 947,7 кг/м³), высоковязкая, высокосмолистая (1,7% асфальтенов, 21,3% силикагелевых смол, коксуемость — 3,35%), низкозастывающая (–21°С). Содержание в ней фракций до 350°С составляет 28,6% мас., потенциальное содержание базовых масел — 20,4% мас. на нефть и 77,7% мас. на остаток >320°С; индекс вязкости масел — менее 85. Шифр этой нефти по технологической классификации — 1.3.2.4.1.

Нефть месторождения Караарна — высокосернистая (2,6% серы), парафинистая (1,84% парафина с температурой плавления

59°С), тяжелая (плотность при 20°С — 963,8 кг/м³), высоковязкая, высокосмолистая (4,6% асфальтенов, 14,95% силикагелевых смол, коксуемость — 6,56%), низкозастывающая (–22°С). Содержание в ней фракций до 350°С — 22,6%, содержание масляных фракций — 20% на нефть и 65,6% на остаток >350°С; индекс вязкости масел — 65. Шифр этой нефти по технологической классификации — 3.3.2.4.2.

Пригодность исследуемых нефтей для производства битумов оценивали по показателю А + С — 2,5П (см. табл. 1). Если этот показатель меньше 0, нефть не пригодна для производства битумов, если он составляет от 0



до +8, — ограниченно пригодна, при значениях этого показателя от +8 и выше нефть полностью пригодна для производства высококачественных битумов широкого ассортимента[4].

Согласно классификации БашНИИ НП [5], наилучшими для производства битумов являются высокосмолистые малопарафинистые, высокосмолистые парафинистые и смолистые малопарафинистые нефти. Их показатель

пригодности должен быть больше 8. Исследуемые каратурунская и карсакская нефти относятся к высокосмолистым малопарафинистым, караарнакская нефть — к высокосмолистым парафинистым. Их показатели пригодности равны соответственно 18,35; 21,5 и 14,95 (см. табл. 1).

Следовательно, эти нефти можно использовать как источники сырья для производства битумов.

Исходя из полученных результатов можно предложить следующую схему переработки данных нефтей (см. **рисунок**): установка ЭЛОУ-АТ — установка окисления мазута [6]. По такой схеме можно получать печное топливо, поскольку дизельные фракции характеризуются повышенной вязкостью и плотностью, а бензиновые фракции практически отсутствуют, а окислением мазута — окисленные битумы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Надиров Н. К.** Высоковязкие нефти и природные битумы. Т. 5. — Алматы: Гылым, 2001. — С. 111–119.
2. **Надиров Н. К.** Нефть и газ Казахстана. Ч. 2. — Алматы: Гылым, 1995. — 395 с.
3. **Васильянова Л. С.** — Нефть и газ. — 2006. — №2. — С. 83–92.
4. **Грудников И. Б.** Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — С. 93–99.
5. **Гун Р. Б.** Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1989. — С. 42–51.
6. **Орзова Г. А., Тазабекова И. М., Хайрудинов Ю. А. и др.** — В кн.: Труды V Международных Надировских чтений «Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса. — Алматы — Актобе, 2007. — С. 195–198.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

В. А. Курицын, Д. В. Арапов, А. М. Екимова, А. А. Якупов
 ЗАО «НПП «Центравтоматика»,
 Воронежская государственная технологическая академия,
 ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина в крупнотоннажной печи типа SRT-VI

Рассмотрена задача моделирования процесса пиролиза бензина в современной крупнотоннажной печи типа SRT-VI фирмы «ABB Lummus Global» (США). На основе экспериментальных данных и физико-химических закономерностей процесса получены зависимости выхода основных продуктов от состава сырья и режима пиролиза. Модель предназначена для прогнозирования состава пирогаза и управления процессом пиролиза на действующем производстве.

На многих отечественных этиленовых установках устаревшие бензиновые пиролизные печи заменяют современными типа SRT-VI (SRT — Short Residents Time) большой единичной мощности: производительность по сырью порядка 300 тыс. т/год.

Печь SRT-VI (рис. 1) отличается от предыдущих модификаций высокой теплонапряженностью ($q_{\text{ср}} \approx 100 \text{ кВт/м}^2$) радиантной части змеевика, большей разветвленностью пирозмеевика и меньшим временем ($\sim 0,22 \text{ с}$) пребывания сырья в реакционной зоне.

По своей конструкции данная печь намного сложнее предшествующих, может работать в широком диапазоне изменения режимных параметров и состава сырья. Оптимизация режима ее эксплуатации в условиях современной рыночной экономики вызывает у заводского персонала определенные трудности. По данным фирмы «ABB Lummus Global» [1], оптимальный режим пиролиза на этиленовой установке ЭП-450 позволяет увеличить прибыль на 6%.

Для решения данной проблемы нами на основе экспериментальных данных и физико-

химических закономерностей процесса пиролиза разработана математическая модель, учитывающая состав сырья и технологический режим процесса.

В качестве сырья пиролиза для печей SRT-VI отечественные компании используют прямогонный бензин, содержащий 85–95% и более алканов, арены

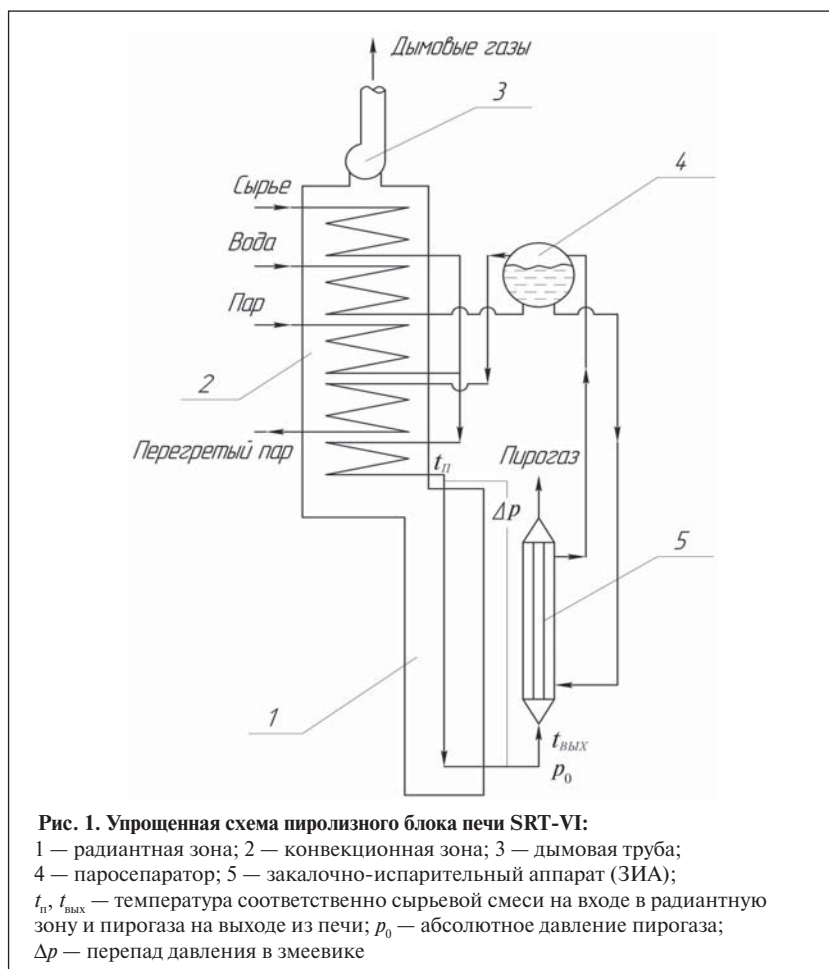


Рис. 1. Упрощенная схема пиролизного блока печи SRT-VI:

1 — радиантная зона; 2 — конвекционная зона; 3 — дымовая труба;
 4 — паросепаратор; 5 — закалочно-испарительный аппарат (ЗИА);
 $t_{\text{п}}$, $t_{\text{вых}}$ — температура соответственно сырьевой смеси на входе в радиантную зону и пирогаза на выходе из печи; p_0 — абсолютное давление пирогаза;
 Δp — перепад давления в змеевике

и не более 1% высших α -алкенов.

Термическое разложение алканов протекает по радикально-цепному механизму с образованием в качестве первичных продуктов в основном высших алкенов, водорода и метана. В результате вторичных реакций алкенов образуются более стабильные низшие алкены, водород, метан, арены и пиролизная смола. Экспериментально установлено [2–4], что термическое разложение углеводородных смесей происходит по реакции первого порядка. Как известно, алкены, например пропилен, образующийся при пиролизе алканов, вызывают автоторможение процесса [3]. Благодаря этому явлению стабилизируется суммарная реакция и становится возможным определение ее скорости.

Таким образом, при моделировании процесса пиролиза можно принять первый порядок реакции и интегральную константу ее скорости, представляемую в соответствии с уравнением Аррениуса.

Экспериментально показано [2], что константа k_n скорости реакции (с^{-1}) n -алканов C_{6+} с глубиной реакции не изменяется и описывается уравнением

$$k_n = (n_n - 2) 10^{14} \exp\left(-\frac{32710}{T}\right),$$

где n_n — углеродное число n -алканов; T — абсолютная температура.

Из алкановых углеводородов C_{6+} [2, 3, 5] наиболее стойки к пиролитическому разложению цикланы:

$$k_{nc} \approx (n_{nc} - 4 \dots 5) 10^{14} \exp\left(-\frac{\sim 32710}{T}\right),$$

а наименее — многократно разветвленные алканы с различным числом атомов углерода в боковых цепях:

$$k_{m,p} \approx (n_{m,p} \mp 0 \dots 1) 10^{14} \exp\left(-\frac{\sim 32710}{T}\right);$$

здесь k_{nc} и n_{nc} — константа скорости реакции и углеродное число цикланов; $k_{m,p}$ и $n_{m,p}$ — то же для многократно разветвленных алканов.

В углеводородных смесях соединения, разлагающиеся с максимальными скоростями и содержащиеся в достаточном для инициирования процесса количестве, служат источником свободных радикалов для более стабильных компонентов [3], они ускоряют их разложение и тем самым определяют брутто-скорость реакции.

Параметры, определяющие структуру выхода продуктов пиролиза, располагаются по степени важности в следующем порядке [3, 5]: 1) характеристика сырья, определяющая избирательность процесса; 2) характеристики сырья, определяющие скорость пиролиза; 3) продолжительность пребывания сырья при температуре реакции; 4) температурная зависимость брутто-скорости реакции; 5) влияние температуры на избирательность процесса; 6) отношение пар:сырье; 7) давление на выходе змеевика; 8) гидравлическое сопротивление змеевика.

Характеристикой прямогонного бензина, определяющей избирательность пиролиза, является его групповой углеводородный состав \bar{S} : содержание n - и изоалканов, цикланов, аренов, высших α -алкенов.

Параметры 2–4 объединяются [4, 5] в кинетический фактор KSF жесткости:

$$KSF = \int k_n dt,$$

где

$$k_n = 1,77 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{27885}{T}\right);$$

здесь k_n — константа скорости реакции ключевого компонента, за который принят n -пентан; t — время реакции, с.

Параметры 6–8 характеризуют парциальное давление углеводородов, а 5–8 — параметр PMS

молекулярных столкновений [6], выведенный на основе кинетической теории газов из соотношения количеств эффективных столкновений молекул в 1 с в радиантной зоне змеевика:

$$PMS = \int p^2 T^{-1.5} dt,$$

где p — парциальное давление углеводородов.

С точки зрения управления процессом пиролиза интерес представляет не температура вообще, а температура $T_{\text{вых}}$ пирогаза на выходе из печи. Принятые в исследовании взаимосвязи объединенных параметров KSF и PMS этой температурой имеют вид:

$$PMS_{\text{вых}} = p_{\text{вых}}^2 T_{\text{вых}}^{-1.5} \tau,$$

$$KSF_{\text{вых}} = \exp\left[-\frac{E_k}{RT_{\text{вых}}}\right] + \ln(k_1 \tau) + \ln(n + k_2) + k_3;$$

здесь $p_{\text{вых}}$ — парциальное давление продуктов пиролиза на выходе из печи; τ — время контакта, зависящее от перепада температуры и давления на пирозмеевике, расхода, состава и степени расширения сырья, отношения пар:расширение сырья, отношения пар:бензин; E_k — кажущаяся энергия активации ключевого компонента бензинового сырья; R — универсальная газовая постоянная; k_1, k_2, k_3 — коэффициенты, зависящие от конструкции печи и свойств ключевого компонента; n — углеродное число бензиновой фракции.

При первом порядке реакции пиролиза зависимость между конверсией $X_{k \text{ вых}}$ ключевого компонента k и параметром $KSF_{\text{вых}}$ на выходе из печи выражается уравнением [4, 5]:

$$X_{k \text{ вых}} = 1 - \exp(-KSF_{\text{вых}}).$$

Взаимосвязь конверсий ключевого k и j -го компонентов прямогонного бензина [5] описывается формулой

$$X_{j \text{ вых}} = 1 - (1 - X_{k \text{ вых}})^{\frac{k_j}{k_k}},$$

где k_k, k_j — константы скорости деструкции соответственно

ключевого k и j -го компонентов сырья.

Таким образом, структура выхода продуктов пиролиза прямогонного бензина зависит от группового углеводородного состава \bar{S} сырья, конверсии $X_{j \text{ вых}}$, температуры $T_{\text{вых}}$, парциального давления $p_{\text{вых}}$ и параметра $PMS_{\text{вых}}$ молекулярных столкновений:

$$B = f(\bar{S}, X_{j \text{ вых}}, T_{\text{вых}}, p_{\text{вых}}, PMS_{\text{вых}}), \quad (1)$$

где B — выход продукта, % мас.

Математическая модель пиролиза бензина, учитывающая групповой углеводородный состав сырья, была разработана в НПО «Химавтоматика» [7]. Ее использовали для моделирования и оптимизации технологического режима крупнотоннажной пиролизной установки типа ЭП-250 [8]. Однако анализ группового углеводородного состава связан со значительными материальными и трудовыми затратами, проводится в промышленных условиях достаточно редко и практически только в исследовательских целях.

С другой стороны, заводской персонал ежемесячно анализирует и регистрирует плотность бензина и его фракционный состав, по которым можно рассчитать физико-химические характеристики сырья, например корреляционный индекс, характеризующий фактор, молекулярную массу, отношение чисел атомов углерода и водорода, массовое содержание водорода, углеродное и водородное числа, суммарную концентрацию вторичных и третичных атомов водорода.

Корреляционный индекс $BMCI$ (показатель ароматичности сырья), предложенный Горным бюро США [6, 9], рассчитывают по формуле

$$BMCI = \frac{87552}{A} + 473,7d_{15,6}^{15,6} - 456,6, \quad (2)$$

где A — температура выкипания 50% об. исследуемого сырья,

$^{\circ}$ Ренкина; $d_{15,6}^{15,6}$ — относительная плотность сырья при 15,6 $^{\circ}$ C.

Для n -гексана $BMCI$ равен 0, для бензола — 100, для цикланов — ~50.

Фактор K_w , предложенный фирмой «UOP» (США) для характеристики «парафинистости» сырья [10, 11], определяется по формуле

$$K_w = 1,216 \frac{\sqrt[3]{(\bar{t}_M + 273,15)}}{d_{15,6}^{15,6}}, \quad (3)$$

где \bar{t}_M — средняя молекулярная температура кипения бензиновой фракции, $^{\circ}$ C (методика определения этой температуры описана, например, в [10]).

Для n -алканов K_w равен 12,72–13,15, для изоалканов — 12,25–13,15, для цикланов — 10,76–11,19, для аренов — 9,8–10,7.

На практике среднюю молекулярную массу M нефтепродукта рассчитывают по уравнению Воинова [10, 11]:

$$M = a + b \bar{t}_M + c \bar{t}_M^2, \quad (4)$$

где a, b, c — коэффициенты, зависящие от фактора K_w [10].

Сравнимые с результатами расчета молекулярной массы по формуле (4) дает формула, приведенная в [12].

Отношение чисел атомов углерода и водорода $C:H$ в сырье может быть определено либо по плотности сырья, либо по его плотности и результатам температурной разгонки:

$$\frac{C}{H} = a_1 + a_2 d_4^{20} + a_3 (d_4^{20})^2 + \frac{a_4}{d_4^{20}} + a_5 \ln d_4^{20}, \quad (5)$$

$$\frac{C}{H} = a'_1 + a'_2 d_4^{20} + a'_3 (d_4^{20})^2 + \frac{a'_4}{d_4^{20}} + a'_5 \ln d_4^{20} + a'_6 t_{cp}^{cp} + a'_7 \frac{1}{t_{cp}^{cp}} + a'_8 \ln t_{cp}^{cp} + a'_9 d_4^{20} t_{cp}^{cp}; \quad (6)$$

здесь a_i ($i = 1-5$), a'_i ($i = 1-9$) — эмпирические коэффициенты; d_4^{20} — относительная плотность

бензина при 20 $^{\circ}$ C; t_{cp}^{cp} — среднее значение средних температур разгонки [11].

Для широкой углеводородной фракции, включая бензиновую, керосиновую и газойлеву, $a_1 = -6665,5313$, $a_2 = 11349,755$, $a_3 = -2440,7952$, $a_4 = -2238,1585$, $a_5 = -8746,1899$.

Массовая концентрация $[H]$ водорода в бензине линейно зависит от характеризующего фактора K_w [11]:

$$[H] = b_1 K_w + b_2, \quad (7)$$

где b_1, b_2 — параметры зависимости.

Углеродное n и водородное m числа пиролизного сырья соответственно равны:

$$n = \frac{0,01M(100 - [H])}{12}, \quad (8)$$

$$m = 0,01M[H]. \quad (9)$$

Суммарная концентрация $[H]$ (% мас.) атомов водорода, связанных с вторичными и третичными атомами углерода в пиролизном сырье, рассчитывается по формуле:

$$[H_{\text{вт}}] = \frac{0,07[H] - 1}{0,06}. \quad (10)$$

Эта концентрация имеет смысл при условии положительного значения числа Z [9] бензиновой фракции:

$$Z = m - 2n > 0. \quad (11)$$

Зависимости (5)–(7) получены нами в результате обработки литературных данных [6, 9–11]. Формула (10) выведена из выражений (8) и (9) с учетом (11). Равенства (2)–(10) косвенно характеризуют состав бензинового сырья и могут быть использованы для расчета выхода продукта пиролиза. С их учетом функциональная зависимость принимает следующий вид:

$$B = \varphi(BMCI, K_w, C:H, M, [H_{\text{вт}}], X_{j \text{ вых}}, T_{\text{вых}}, p_{\text{вых}}, PMS_{\text{вых}}). \quad (12)$$

Парциальное давление углеводородов рассчитывается по формуле

$$p_{\text{вых}} = p_0 \left(\frac{F\xi/M}{F\xi/M + 0,0556F\eta} \right), \quad (13)$$

где p_0 — абсолютное давление пирогаза на выходе из печи, МПа; F, ξ — соответственно расход (т/ч) и степень расширения сырья; η — отношение пар:бензин.

Модель (12) разработана нами для современной крупнотоннажной пиролизной печи типа SRT-VI. Она является аддитивной относительно приведенных в ней параметров и их сочетаний и отличается отсутствием свободного члена (поправочного числового коэффициента). В зависимости от вида продукта структура модели включает до 15 числовых коэффициентов, которые были определены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов:

$$\sum_{i=1}^N [B_i(\bar{a}) - Y_i]^2 \longrightarrow \min_{\bar{a}}, \quad (14)$$

где i, N — соответственно номер и количество опытов; $B_i(\bar{a})$ — модельное значение выхода продукта; \bar{a} — вектор искомых коэффициентов; Y_i — измеренное значение выхода продукта в i -м опыте.

Задача (14) решена методом конфигураций Хука — Дживса [13]. Опытные данные были сняты с действующей печи типа SRT-VI

методом проведения активного эксперимента в достаточно широких пределах изменения режимных параметров — температуры $t_{\text{вых}}$ на выходе из печи, расхода F бензина и отношения η пар:сырье: $\Delta t_{\text{вых}} = 45^\circ$; $\Delta F = 4$ т/ч; $\Delta \eta = 0,1$. При этом фиксировалась плотность бензина при температуре 20°C и разгонкой по Энглеру определялся его фракционный состав.

Установленные значения плотности бензина и температур 10, 30, 50, 70 и 90% его выкипания находились в следующих диапазонах: $d_4^{20} = 0,698\text{--}0,725$; $t_{10} = 56\text{--}72^\circ\text{C}$; $t_{30} = 76\text{--}95^\circ\text{C}$; $t_{50} = 90\text{--}113^\circ\text{C}$; $t_{70} = 107\text{--}132^\circ\text{C}$; $t_{90} = 138\text{--}164^\circ\text{C}$. Средний групповой углеводородный состав бензина был следующим: n -алканы — 33,34%, изоалканы — 35,14%, цикланы — 25,33%, арены — 5,82%, алкены — 0,37%. На ЭВМ были обработаны данные 24 экспериментов.

Так как температуру t_n сырьевой смеси на входе в радиантную часть змеевика и давление p_0 пирогаза на выходе из печи регистрировали не во всех опытах, значения этих параметров, а также значение степени ξ расширения сырья были приняты равными проектным: $t_n = 650^\circ\text{C}$, $p_0 = 0,197$ МПа и $\xi = 3,5$.

В табл. 1 приведены для сравнения экспериментальные и

расчетные значения выхода этилена при пиролизе прямогонного бензина в печи SRT-VI. Средняя квадратичная погрешность составляет 0,73%, что подтверждает адекватность модели объекту.

Дальнейшего повышения точности модели можно достичь, если учесть конкретные значения температуры сырьевой смеси на переходе из конвекционной секции печи в радиантную, абсолютное давление пирогаза на входе в ЗИА, степень расширения паросырьевой смеси.

Модель позволяет исследовать влияние свойств сырья (плотности, фракционного состава) и режима пиролиза на состав пирогаза. Результаты исследований приведены на рис. 2, а и б и в табл. 2 и 3.

На рис. 2 а и б показана зависимость выхода основных продуктов пиролиза прямогонного бензина двух видов от кинетического фактора жесткости процесса при изменении температуры последнего от t_{min} до t_{max} и фиксированных значениях расхода сырья и отношения пар:бензин, равных экспериментальным значениям.

В табл. 2 и 3 показано влияние соответственно расхода бензина и отношения пар:сырье на конверсию сырья и выходы основных

Таблица 1

Номер опыта	Выход этилена, % мас.		Относительная погрешность, %	Номер опыта	Выход этилена, % мас.		Относительная погрешность, %
	эксперимент	расчет			эксперимент	расчет	
1	28,4	28,46	0,21	13	25,0	24,94	0,24
2	28,23	28,18	0,18	14	24,9	24,89	0,04
3	28,66	28,4	0,91	15	23,3	23,33	0,13
4	29,21	29,59	1,3	16	26,54	26,51	0,11
5	27,3	27,28	0,073	17	26,4	26,25	0,57
6	26,6	26,87	1,02	18	26,01	26,26	0,96
7	26,9	26,7	0,56	19	25,63	25,52	0,43
8	27,4	27,43	0,11	20	26,31	26,41	0,38
9	28,9	28,94	0,14	21	28,76	28,74	0,07
10	28,0	28,06	0,21	22	29,16	29,47	1,06
11	26,2	26,47	1,03	23	30,54	30,18	1,18
12	25,2	25,16	0,16	24	28,21	27,68	1,88

Исследования

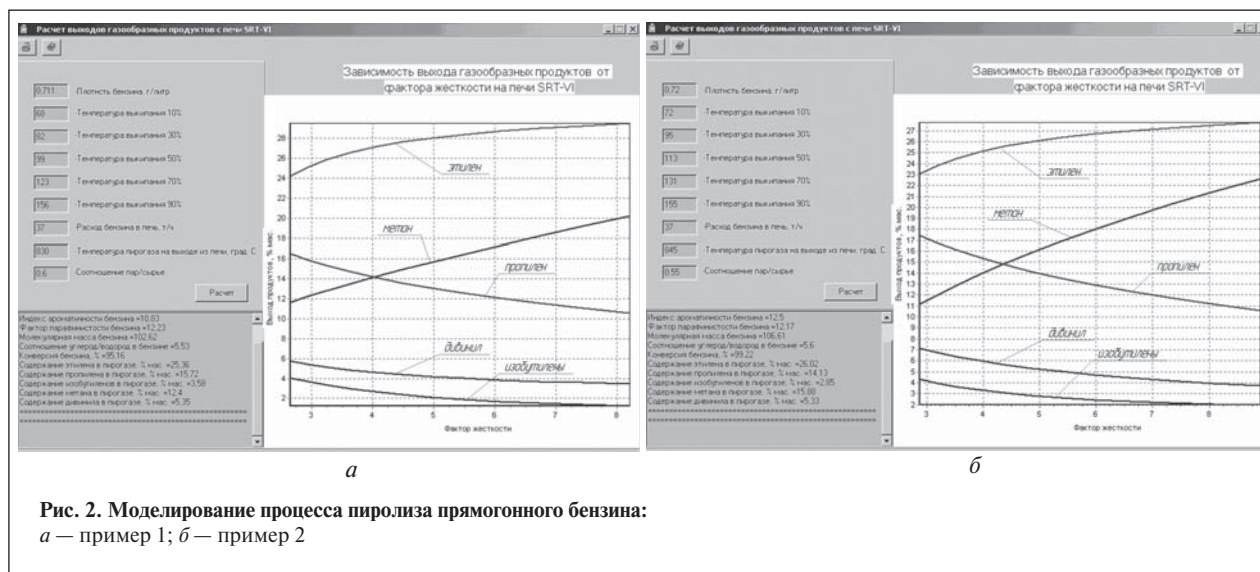


Таблица 2

Изменение расхода F бензина относительно F_{\min} , Т/ч	Конверсия X бензина, %	Выход газообразных продуктов, % мас.				
		C_1H_4	C_2H_4	C_3H_6	1,3- C_4H_6	изо- C_4H_8
0	97,03	13,86	25,99	15,35	6,38	3,5
	99,95	17,38	28,90	11,26	4,4	1,88
+1	96,8	13,83	25,7	15,33	6,03	3,59
	99,94	17,17	28,7	11,40	4,32	1,89
+2	96,57	13,63	25,42	15,32	5,79	3,73
	99,93	16,8	28,52	11,53	4,33	1,91
+3	96,34	13,29	25,16	15,31	5,64	3,92
	99,92	16,28	28,34	11,65	4,41	1,97
+4	96,11	12,83	24,90	15,30	5,58	4,14
	99,91	15,66	28,17	11,76	4,56	2,08
+5	95,88	12,27	24,66	15,28	5,58	4,4
	99,90	14,95	28,02	11,86	4,78	2,03

Примечания: 1. Пиролизу подвергли прямоугонный бензин (плотность — 704 кг/м³ при 20°С, фракционный состав, °С: 10% — 64, 30% — 74, 50% — 93, 70% — 112, 90% — 142) при постоянном отношении η пар:бензин. 2. В числителе — при мягком режиме пиролиза, в знаменателе — при жестком.

Таблица 3

Изменение отношения η пар:бензин относительно η_{\min} , Т/ч	Конверсия X бензина, %	Выход газообразных продуктов, % мас.				
		C_1H_4	C_2H_4	C_3H_6	1,3- C_4H_6	изо- C_4H_8
0	96,83	14,67	25,28	15,33	5,77	3,6
	99,94	17,41	28,25	10,80	3,29	1,82
+0,01	96,74	14,41	25,46	15,15	5,55	3,67
	99,94	17,31	28,47	10,88	3,42	1,90
+0,02	96,66	14,07	25,49	15,15	5,56	3,70
	99,93	17,11	28,54	11,12	3,77	1,91
+0,03	96,57	13,63	25,42	15,32	5,79	3,73
	99,93	16,80	28,62	11,53	4,33	2,05
+0,04	96,49	13,01	25,30	15,65	6,23	3,81
	99,93	16,30	28,63	12,09	5,08	2,33

Примечания: 1. Пиролизу подвергли прямоугонный бензин (плотность — 704 кг/м³ при 20°С, фракционный состав, °С: 10% — 64, 30% — 74, 50% — 93, 70% — 112, 90% — 142) при постоянном расходе F бензина. 2. В числителе — при мягком режиме пиролиза, в знаменателе — при жестком.

продуктов при двух режимах пиролиза: мягком ($t_{\text{вых}} < 840^\circ\text{C}$) и жестком ($t_{\text{вых}} > 840^\circ\text{C}$).

С увеличением расхода бензина в печь (см. табл. 2) жесткость процесса и соответственно конверсия сырья снижаются, особенно при мягком режиме. Парциальное давление углеводородов, согласно формуле (13), изменяется незначительно. Вследствие снижения жесткости процесса уменьшается содержание в пирогазе метана и этилена,

увеличивается содержание изобутинов. Содержание пропилена остается примерно постоянным. Содержание дивинила при мягком режиме немного уменьшается, а при жестком режиме остается без заметных изменений.

С изменением отношения пар:бензин (см. табл. 3) от минимального значения до максимального жесткость процесса и конверсия сырья при мягком режиме немного снижаются, а при жестком режиме практиче-

ски не изменяются. Парциальное давление углеводородов, согласно формуле (13), уменьшается. Из-за взаимного влияния жесткости и парциального давления выход метана снижается, а низших алкенов возрастает.

Анализ результатов исследований показывает высокую сходимость и возможность использования созданной модели для прогнозирования и оптимального управления процессом пиролиза в печи SRT-VI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang C.-H., Waldman B. — Oil and Gas Journal. — 1982. — V. 80. — № 36. — P. 104–109.
2. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — М.: Химия, 1976. — 312 с.
3. De Bleck J. L., Gossens A. G. — Hydrocarbon Processing. — 1971. — III. — V. 50. — №3. — P. 76–80.
4. Zdonik S. B., Green E. J. and Hallee L. P. Manufacturing Ethylene. A Series of 20 Articles Covering a Decade of Technical Progress Reprinted from the Oil and Gas Journal 1966–1970. — New York — Toronto: Stone and Webster Engineering Corporation. — 93 p.
5. Степанов А. В. Производство низших олефинов. — Киев: Наукова думка, 1978. — 248 с.
6. Мухина Т. Н. и др. Пиролиз углеводородного сырья. — М.: Химия, 1987. — 240 с.
7. Курицын В. А., Родных Ю. В., Мельников С. Е., Тучинский М. Р. — ХТТМ. — 1984. — №9. — С. 20–21.
8. Тучинский М. Р., Родных Ю. В. Автоматизированные системы управления производством олефинов. — М.: Химия, 1985. — 304 с.
9. Гориславец С. П., Титов Д. Н., Майоров В. Н. Пиролиз углеводородного сырья. — Киев: Наукова думка, 1977. — 309 с.
10. Рудин М. Г., Дробкин А. Е. Краткий справочник нефтепереработчика. — Л.: Химия, 1980. — 328 с.
11. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Под ред. Е. Н. Судакова. Изд. 3-е. — М.: Химия, 1979. — 568 с.
12. Справочник по теплообменникам: В 2-х томах. Т. 2 / Пер. с англ. Под ред. О. Г. Мартыненко и др. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — С. 167–168.
13. Шун Т. Решение инженерных задач на ЭВМ: практическое руководство / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 238 с.

Вниманию специалистов!

А. К. Бухаркин

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

Изложены результаты исследования в реакциях пиролиза дистиллятных и остаточных нефтепродуктов каталитических свойств различных тугоплавких d-элементов (металлов) переходных групп IV–VI периодов, часто используемых в качестве специальных конструкционных материалов или применяемых для легирования жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов. Показана возможность применения и гомогенных инициаторов пиролиза. Каталитические системы на основе тугоплавких конструкционных металлов позволяют значительно расширить сырьевую базу производства низших олефинов за счет вовлечения в переработку тяжелого нефтяного сырья. Отказ от введения водяного пара в зону пиролиза позволяет создать экологически чистые производства полупродуктов для органического синтеза. Подобный процесс особенно актуален при создании систем химической регенерации тепла двигателей внутреннего сгорания, реально открывающих возможность резкого снижения расхода топлива одновременно с увеличением их теплового КПД и улучшением экологических характеристик работы различных силовых установок.

Книга адресована широкому кругу специалистов.

М.: Издательство «Техника», 2001. — 240 с.

В. П. Шелохвостов, В. В. Остриков, Н. Н. Тупотилов

Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ),
Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт
по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ВНИТИН)

Влияние нанобъемов присадок на свойства моторных масел. Теоретические предпосылки

Предложен метод корреляционной спектроскопии рассеянного света для объективной оценки влияния воды, продуктов окисления и механических примесей на размер коллоидных образований в нефтяных маслах с присадками.

Показано, что для повышения коллоидной стабильности — устойчивости против расслаивания масел с присадками и соответственно улучшения их эксплуатационных свойств необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия присадок в композициях и обеспечивать минимальное их изменение под воздействием внешних факторов.

Теоретически обоснованы механизм взаимодействия присадок и их подбор для обеспечения заданных эксплуатационных свойств масел.

Современные моторные масла содержат многочисленные присадки различного назначения. Их количество колеблется в пределах от нескольких до 25–30% готового масла. Некоторые присадки содержатся в чрезвычайно малых количествах, однако их влияние на определенные свойства основы весьма заметно (эффект малых добавок). Достигаемый эффект практически исчезает с увеличением их концентрации выше определенного предела. Объяснения этого явления весьма разнообразны и противоречивы. В данной работе сделана попытка проанализировать это явление с позиций квантовой механики.

Постоянно возрастающие экологические требования к используемому в машине «жидкостям» обуславливают необходимость применения моторных масел нового состава. Перед их производителями поставлена двойная задача: содержание присадок в маслах должно быть снижено, а их противоизносные и другие свойства сохранены на прежнем уровне или даже улучшены [1].

Одним из способов создания таких нетрадиционных масел и

присадок могут стать осваиваемые, изучаемые и уже используемые в некоторых областях науки нанотехнологические эффекты. В ТГТУ и ВНИТИН проводятся теоретические и практические исследования в данном направлении.

В этих исследованиях масло рассматривается как жидкость со структурой ближнего порядка, подразумевающей случайные возмущения и распад молекулярных ассоциаций под воздействием тепловых полей. Предполагается большая сила межмолекулярных связей внутри ассоциаций по сравнению с межассоциативными связями; принято также возможным существование свободных молекул.

Все энергии этих связей считаются сравнимыми по величине с энергией теплового фона. Допускают также возможность квантового эффекта увеличения энергии связей внутри ассоциаций, т.е. лучшее сохранение этих связей, сравнимых по энергии с энергией теплового фона, а следовательно, увеличение времени их жизни.

В этом случае молекулярные ассоциации можно рассматривать как квантовые ямы (КЯ),

энергетические и топологические параметры которых (рис. 1) можно рассчитывать с привлечением уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi + [U(x) - E]\psi = 0,$$

где \hbar — волновая постоянная Планка; m — масса частицы; ψ — волновая функция; $U(x)$ — потенциальная энергия; E — полная энергия частицы.

В качестве примера приведены результаты расчета параметров КЯ — ширины W молекулярных ассоциаций в диапазоне энергий от 20 до 140 мэВ [2]. Для каждого значения энергии E_1 связи получено несколько значений W (см. таблицу).

Расчетные данные, приведенные для ограниченного дискретного ряда энергий рассматриваемого диапазона, показывают широчайшие возможности существования связанных состояний, более устойчивых в сравнении с тепловым фоном.

Для каждого значения энергии в виде связанного состояния (дна квантовой ямы) можно провести расчет распределения энергетических уровней. Например, для

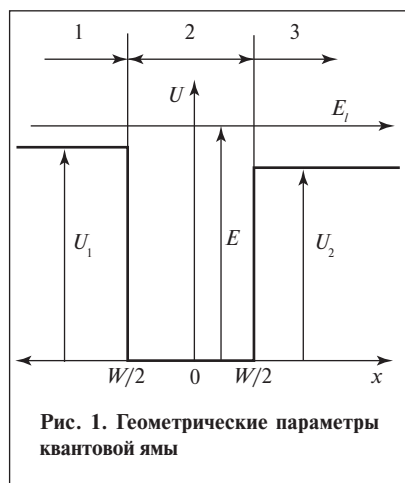


Рис. 1. Геометрические параметры квантовой ямы

энергии связанного состояния 40 мэВ и ширины КЯ порядка 40 нм определяется ряд $E_j \rightarrow 40, 360, 640, 1000$ мэВ.

Приведенные примеры подтверждают наличие устойчивых уровней в рассматриваемой среде при условии, что энергия W_n разрешенных квантовых уровней удовлетворяет соотношению:

$$W_n = \pi n - \frac{\sqrt{\frac{E_n}{U_1}} + \sqrt{\frac{E_n}{U_2}}}{\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}}$$

где $n = 1, 2, \dots$ — номер разрешенных состояний; E_n — энергия на n -м основном уровне; U_1, U_2 — потенциальная энергия барьеров; E_1 — энергия на 1-м основном уровне.

Кроме того, показана возможность существования молекулярных ассоциаций, в которых энергия связи сравнима с энергией теплового фона. Дополнительная устойчивость рассматриваемых образований связана с возможностью существования электронов в КЯ с величиной энергии, соответствующей устойчивым энергетическим уровням. При этом снимается энергетическое тепловое воздействие на межмолекулярные связи внутри ассоциации и тем самым увеличивается ее устойчивость.

Более важным представляется рассмотрение структурных состояний среды (в данном случае масла) при наличии в ней дис-

персных присадок — наноразмерных образований. К таким присадкам можно отнести довольно широкий спектр объектов, различающихся составом, структурой и свойствами и образующих растворы и суспензии.

Присадки анализировали с точки зрения их свойств и взаимодействия с окружением — маслом. Известны данные [3] о наличии заряда присадки — чаще положительного и существовании некоторого электрического поля за ее пределами, а также нескольких различающихся по структуре слоев (плотного и рыхлого) вокруг присадки.

Существование в реальном времени и происхождение этих слоев связаны с тем, что компенсация заряда от присадки осуществляется молекулами, которые поляризуются соответствующим образом в ее электрическом поле, создавая противоположный заряд на своей внешней границе и вызывая противоположную поляризацию молекул в следующем слое.

Рассмотрение окружения в более короткие промежутки времени, вплоть до наносекундных, позволяет предположить значительно большее число таких слоев (рис. 2). Присадка (область 1), например медь или дисилицид молибдена, размером W определяет потенциальный рельеф U_0 , который возникает из-за необходимости компенсации ее поверхностного потенциала средой — маслом.

В этом случае область 1 характеризует энергетические параметры нанобъекта, основное состояние которого соответствует E_n , а устойчивые возбужденные состояния $E_n - E_k$ являются результатом размерного квантования энергии в квантовой яме, образованной

высоким барьером (область 2), и закономерно продолжают фрактальный ряд устойчивых состояний нанобъекта. Области 3, 4, 5, 6, ..., k имеют чередующийся знак с уменьшающейся и увеличивающейся шириной по мере удаления от области 2.

Для каждой из областей барьерами служат соседние, противоположно поляризованные области. В качестве барьеров могут рассматриваться также случайные молекулярные ассоциации. Следует иметь в виду, что для каждого из устойчивых состояний присадки можно представить в среде квантовую область с устойчивыми энергетическими уровнями, лежащими в диапазоне этой разницы энергий соответствующих уровней присадки.

Так, для области 4 устойчивые энергетические уровни лежат в диапазоне

$$\Delta E_{(n,n+4)} \sim (E_{n+4} - E_n) = E_4$$

для области 6 — в диапазоне

$$\Delta E_{(n+6,(n+7))} \sim (E_{n+7} - E_{n+6}) = E_6$$

и т. д.

Таким образом, набор устойчивых возбужденных состояний указанных квантовых ям в среде отражает диапазон устойчивых возбужденных энергетических состояний присадки, относящийся к диапазону разности энергий $(E_k - E_n)$.

С уменьшением энергии частицы увеличиваются длина L волны де Бройля и ширина W квантовых ям, а следовательно, увеличивается время жизни возбужденного состояния. Энергии, близкие к E_k (см. рис. 2), могут соответствовать даже дальней инфракрасной области — более десятков микрометров по длинам волн, а при насыщении

E_1 , мэВ	W , нм	E_1 , мэВ	W , нм
20	57; 116; 174	60	32; 65; 100
30	45; 93; 139	70	30; 61; 92
40	40; 82; 121	80	27; 57; 86
50	35; 73; 109		



Рис. 2. Модель структурно-энергетического состояния смазочного масла с наноразмерными присадками

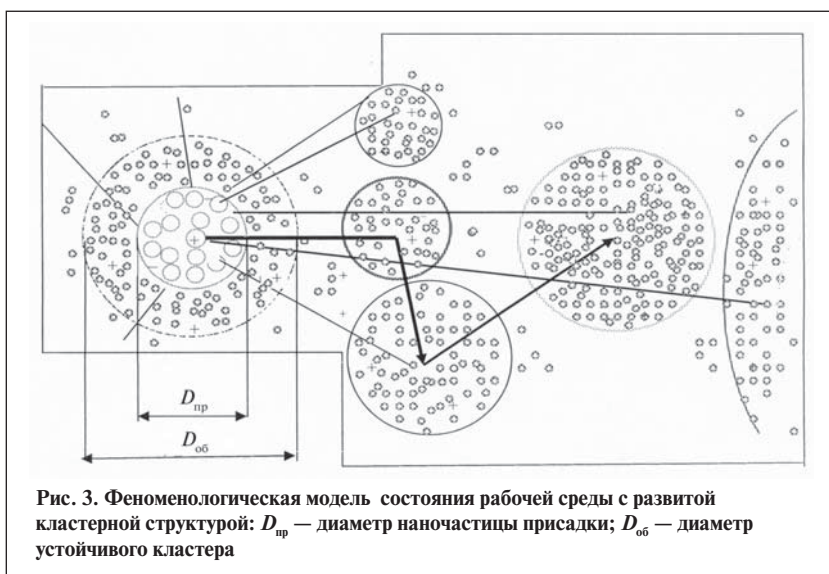


Рис. 3. Феноменологическая модель состояния рабочей среды с развитой кластерной структурой: D_{np} — диаметр наночастицы присадки; $D_{об}$ — диаметр устойчивого кластера

могут служить источником излучения терагерцового диапазона радиоволн.

Кроме образований, связанных с присадкой, в среде сохраняются ассоциации, возникшие под ее воздействием в процессе приготовления продукта и в период работы и имеющие в качестве центра деформированные молекулы с более высокой пространственной концентрацией водорода, несущие положительный заряд: области 1'—4' (см. рис. 2).

Безусловно, такая структура идеализирована, реально наблюдаются два-три слоя в направле-

нии от присадки, но при определенных условиях представленная структура может развиваться и трансформироваться в ячеистую структуру, охватывающую весь объем рабочей жидкости.

Объем жидкости с развитой кластерной структурой по своим свойствам может существенно отличаться от среды без присадок. Феноменологически это можно показать с помощью модели, приведенной на рис. 3.

Частица присадки наноразмерным диаметром D_{np} имеет постоянно существующую оболочку диаметром $D_{об}$. В процессе

изготовления и в период работы масла с ее помощью формируются ассоциаты, имеющие какой-либо из устойчивых уровней (см. рис. 2) в диапазоне энергий ($E_n - E_k$) и в совокупности полностью отражающие энергетический спектр присадки в тепловом диапазоне.

Локальное тепловое возбуждение наночастиц присадки ведет к постоянному возбуждению устойчивых энергетических уровней ($E_n - E_k$), возбуждение может ликвидироваться благодаря безызлучательной передаче этой энергии в соответствующие ассоциаты (векторами показаны направления передачи). Поскольку ассоциаты являются также квантовыми объектами, то в возбужденном состоянии происходит накопление энергии. В результате увеличиваются время их жизни и энергетическая емкость. Снятие возбуждения происходит уже по другому механизму — излучением в инфракрасном (тепловом) диапазоне.

Таким образом, энергия локального перегрева перераспределяется сначала безызлучательно по объему рабочей жидкости, затем посредством излучения выводится из рабочего объема на стенки, ограничивающие этот объем. Реализация этих механизмов тепловой разгрузки обуславливает не только сохранение кластерной структуры, но и увеличение ее объема как единого целого. Такую среду можно называть уже квантовой жидкостью.

Изложенные представления о возможных квантовых процессах в технологических средах могут развиваться в направлениях более подробного анализа, использования предложенных концепций в экспериментальных исследованиях и последующего использования этих результатов на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beklemyshev V. I. et al.* Motor Oils as Object of Supramolecular Chemistry: Quality Perfection Principles. — In: 2-nd World Tribology Congress, Vienna, 2001.
2. *Шелухостов В. П., Чернышов В. Н.* — Вести высших учебных заведений Черноземья. — 2006. — №1 (3). — С. 66—73.
3. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Пер с нем. / Под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева. — Л.: Химия, 1984. — 216 с.

Очистка масел волокнистыми материалами

Для очистки от воды и механических примесей отработавших моторных масел в качестве фильтрующих материалов использованы полимерные волокна из вторичных термопластов (полипропилен, полиэтилентерефталат) и базальтовое волокно. Показано, что наиболее технологично в применении и эффективно базальтовое волокно. Модификация этого волокна глиной и карбамидом способствует улучшению его эксплуатационных характеристик.

При длительной эксплуатации моторное масло изменяет свои физико-химические и эксплуатационные свойства — стареет. Старение происходит не только вследствие окисления составляющих его углеводородов кислородом воздуха под действием повышенной температуры и в присутствии металлов, но и под влиянием электрического поля, разложения в электрической дуге, обводнения, загрязнения механическими примесями и т. д.

Одна из актуальных проблем урбанизированного общества — утилизация отработавших моторных масел. В России ежегодно образуется около 500 тыс. т таких масел. Из них 26–77% нелегально сбрасывают на почву и в водоемы и только 40–48% собирают, причем не разбирая по сортам, что затрудняет их регенерацию и дальнейшее применение. Из всех собранных отработавших масел только 14–15% регенерируют, остальное их количество используют как топливо [1]. В странах ЕС в отличие от России отработавшие масла рассматривают не как отходы, подлежащие уничтожению, а как продукты, пригодные для вторичного использования.

Множество исследований посвящено поиску доступных и технологичных способов очистки масел [1–4 и др.]. Актуальность

этих исследований определяется уроном, наносимым окружающей среде отработавшими моторными маслами, сбрасываемыми в районах автобаз и автостоянок, истощением запасов разведанной нефти, которых, по прогнозам, хватит только на несколько десятилетий, и в связи с этим остротой проблемы ресурсосбережения.

Цель данной работы — регенерация отработавших масел с помощью ряда природных и синтетических фильтрующих материалов.

В качестве объектов исследования использовали сборное масло с автобазы и моторное сезонное масло М-8Г₂к, предназначенное для сильнофорсированных дизельных двигателей. Сборное масло представляло собой смесь различных моторных масел, регенерация которой осложнена из-за содержания в маслах присадок и эмульгаторов. Масло М-8Г₂к из двигателей, эксплуатируемых в угольном разрезе Кузбасса, загрязнено водой и мелкодисперсной угольной пылью, состоящей в основном из частиц

поперечным размером ~0,004 мм. Часть этих частиц образует агломераты размером 0,01–0,07 мм. Содержание механических примесей в отработавшем масле составляет 2% мас. (0,018 г/мл) при допустимом содержании в чистом масле 0,015% мас., т. е. более чем в 100 раз превышает допустимое. Характеристики объектов исследования приведены в табл. 1.

Эффективность регенерации масел оценивали по содержанию воды, механических примесей, активных элементов и температуре застывания.

Очистку проводили в динамическом режиме. Масло, содержащее механические примеси и эмульгированную воду, фильтровали самотеком или под вакуумом с удельной скоростью 0,026–0,5 м³/(м²·ч) в стеклянном фильтре (диаметр 25 мм, высота 300 мм), который заполняли фильтрующим материалом. Отношение высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру фильтра составляло 3.

В качестве фильтрующих материалов использовали полипропилен (ПП) и полиэтилен-

Таблица 1

Отработавшее масло	Температура застывания, °С	Плотность, кг/м ³	Содержание, % мас.	
			воды	механических примесей
Сборное	–42/–42	885/900	3/Следы	0,014/0,015
М-8Г ₂ к	–25/–30	896/905	3/Следы	2/0,015

Примечание. В числителе — фактическое значение, в знаменателе — допустимое.

Таблица 2

Фильтрующий материал	Удельная поверхность, м ² /г	Предельный адсорбционный объем, г/г	Плотность, кг/м ³	Диаметр волокна, мкм	Плотность укладки, кг/м ³
ПП	0,4	0,011	9	5–60	148
ПЭТФ	0,7	0,013	9	5–60	141
БВ	1,4	0,035	35	0,5–3	221
БВК	2,1	0,051	—	—	120
БВГ	1,9	0,035	—	—	128

терефталат (ПЭТФ), полученные из расплавов вторичных термопластов (предоставлены НИИ строительных материалов при Томском государственном архитектурно-строительном университете); сверхтонкое базальтовое волокно (БВ) и базальтовое волокно, модифицированное глиной (БВГ) и карбамидом (БВК) (представлены Федеральным научно-производственным центром «Алтай», г. Бийск). Высокая эффективность последнего показана в работе [5] при извлечении воды и механических примесей из масла МС-8.

Судя по текстурным характеристикам — удельной поверхности и предельному адсорбционному объему (табл. 2), исследуемые материалы непористые.

Концентрацию механических примесей в исследуемом масле определяли методом нефелометрии на фотоэлектроколориметре ФЭК-60. Степень очистки рассчитывали по формуле

$$A = (D_0 - D) / D_0,$$

где D_0 , D — оптическая плотность соответственно исходного и очищенного масла.

Количественное содержание воды оценивали методом Дина—Старка по ГОСТ 2477–65, содержание активных элементов — по ГОСТ 13538–68, температуру застывания — по ГОСТ 20287–91. Степень извлечения (очистки) воды из масла рассчитывали как отношение $(c_0 - c) / c_0$, где c_0 и c — содержание воды соответственно в исходном и очищенном масле.

Размеры частиц угольной пыли и капель воды в эмульсии «вода в

масле» определяли на микроскопе МБИ-15, предельный адсорбционный объем фильтрующих материалов — эксикаторным методом по воде, их удельную поверхность — методом тепловой десорбции азота.

Результаты извлечения воды из сборного масла показывают (рис. 1), что волокна из полипропилена и полиэтилентерефталата осушают загрязненное масло в одинаковой степени: соответственно на 22 и 20% мас. Степень извлечения воды с помощью базальтового волокна достигает 60% мас. Как известно [6], разрушение эмульсии происходит в том случае, если поровое пространство в фильтре меньше размера капель эмульгированного вещества. ПП и ПЭТФ по сравнению с базальтом имеют больший диаметр волокна и меньшую плотность укладки (см. табл. 2), вследствие этого скорость фильтрования масла самотеком через эти материалы в три раза выше — 0,9 м³/(м²·ч),

чем через аналогичный слой БВ. Капли эмульгированной воды, диаметр которых 0,3–5 мкм, т. е. существенно меньше среднего размера «окон» межволоконного пространства в ПП и ПЭТФ, беспрепятственно фильтруются через слой волокна.

Для регенерации масел довольно широко применяют отбеливающие глины [7, 8 и др.]. Однако после контактирования масла с порошкообразной глиной образуется устойчивая суспензия, которая не разделяется при длительном отстаивании или фильтровании. Проведение очистки масла через глинистый слой в динамическом режиме также затруднено из-за низкой скорости фильтрования. Эти недостатки устраняются при нанесении глины на волокнистый материал. Как видно из рис. 1, эффективность осушки масла на БВ, модифицированном глиной, повышается до 87% мас. Аналогичный эффект достигается после обработки БВ карбамидом [9].

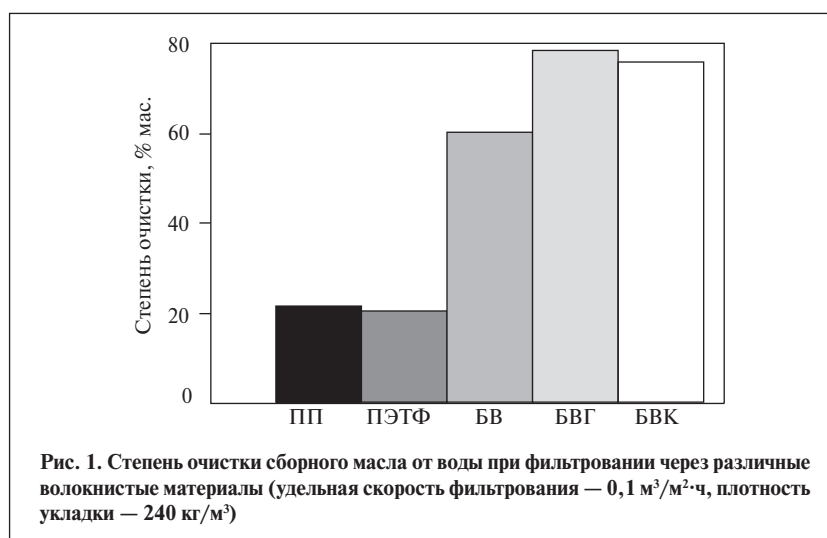


Рис. 1. Степень очистки сборного масла от воды при фильтровании через различные волокнистые материалы (удельная скорость фильтрования — 0,1 м³/м²·ч, плотность укладки — 240 кг/м³)

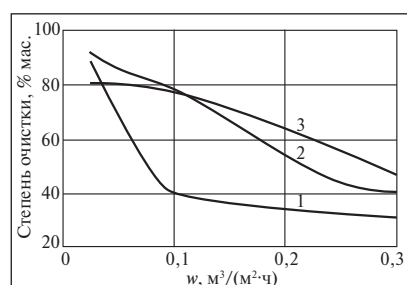


Рис. 2. Влияние на степень очистки сборного масла от воды при фильтровании через различные волокнистые материалы удельной скорости w фильтрования: 1 — БВ; 2 — БВГ; 3 — БВК

На рис. 2 приведены зависимости степени очистки масла от скорости фильтрования через БВ, БВГ и БВК. Эффективность извлечения воды с помощью БВ существенно снижается с увеличением скорости фильтрования в исследуемом диапазоне скоростей. Для БВГ и БВК эта зависимость более пологая, причем тенденция к снижению степени очистки от воды на БВК выражена слабее.

Отработавшее моторное масло М-8Г₂к кроме воды содержит мелкодисперсную угольную пыль, которая стабилизирует эмульсию «вода в масле», усложняя задачу деэмульгирования и очистки масла от воды. Исследование показало, что фильтрование его со скоростью $0,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и выше неэффективно. На рис. 3 при-

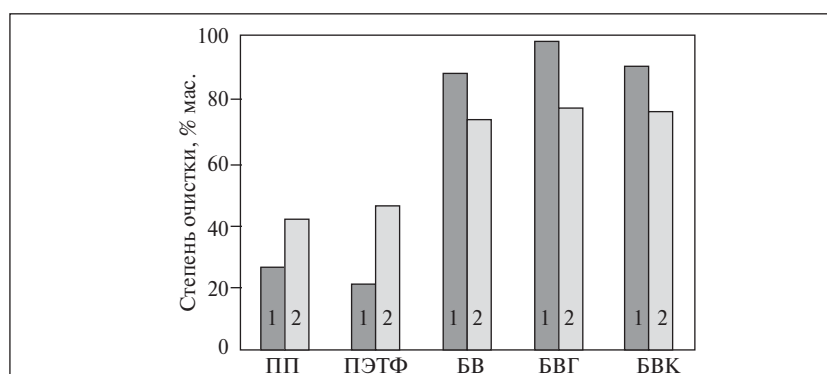


Рис. 3. Степень очистки масла М-8Г₂к от воды (1) и механических примесей (2) при фильтровании с удельной скоростью $0,026 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ через различные волокнистые материалы

ведены результаты очистки при более низкой скорости — $0,026 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Степень очистки масла на волокнах ПП и ПЭТФ от воды составляет соответственно 27 и 21%, а от механических примесей — 42 и 46%. Содержание остаточной воды в масле после фильтрования через БВ снижается на 88%, а содержание механических примесей — на 73%. Модификация базальтового волокна глиной позволяет повысить степень извлечения воды на 10%. Степень очистки масла от мелкодисперсной угольной пыли для базальтовых фильтрующих материалов практически одинаковая.

Следовательно, один цикл очистки позволяет осушить масло практически до следов воды и снизить содержание меха-

нических примесей в 4 раза. Одновременно происходит понижение температуры замерзания масла с -25 до -27°C . Кроме того, в исходном и регенерированном масле М-8Г₂к зафиксировано одинаковое содержание кальция и цинка, т. е. в очищенном масле сохраняется комплекс необходимых присадок.

Таким образом, показана возможность использования дешевых и доступных фильтрующих материалов для регенерации отработавшего масла. При очистке от воды и механических примесей наиболее эффективно базальтовое волокно. Модификация этого волокна глиной и карбамидом способствует улучшению его эксплуатационных характеристик при скорости фильтрования $0,1-0,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов. Материалы Международной российской-итальянской конференции, Москва, 26–28 ноября 2003 г. — М.: РЭФИЯ, НИА, 2003. — 216 с.
2. Коваленко В. П. Загрязнения и очистка нефтяных масел. — М.: Химия, 1978. — 302 с.
3. Брай И. В. Регенерация трансформаторных масел. — М.: Мир, 1972. — 183 с.
4. Филоненко В. Ю., и др. — Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — Вып. 5. — С. 58–60.
5. Пат. 2 242 498 (РФ).
6. Бельков В. М., Любименко В. А. — Коллоидный журнал. — 1993. — Т. 55. — № 6. — С. 3–9.
7. Ларионов С. Л., Архипова О. В., Везиров Р. Р. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1998. — № 9. — С. 78–81.
8. Пат. 4 142 829 (DE).
9. Гуцин В. А., Остриков В. В. — ХТТМ. — 1998. — № 5. — С. 28.

В. М. Фиалко, С. Б. Борщевский, В. Л. Иванковский, Г. Г. Котова
ОАО «ВНИИ НП»

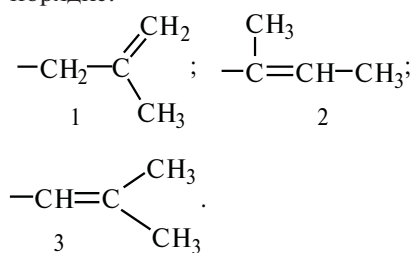
Влияние строения полиизобутиенов на реакцию их присоединения к малеиновому ангидриду

Показано, что для полиизобутиенов, используемых в производстве сукцинимидных присадок, условия проведения реакции, способствующие максимальному выходу конечного продукта, не зависят от содержания в них α-изомера.

Формирование алкениллантарного ангидрида происходит в основном в результате вступления малеинового ангидрида в реакцию с изомерами строением $RCH_3C=CH_2$ и $RCH_3C=CHCH_3$. Ввиду обратимости реакции алкенирования малеинового ангидрида полное использование потенциала полиизобутиенов невозможно.

Алкениллантарный ангидрид (АЯА) — продукт присоединения малеинового ангидрида к олефинам является основой для производства различных продуктов химической промышленности. Важное направление его использования — производство алкенилсукцинимидов, широко применяемых в качестве моюще-диспергирующих присадок к смазочным моторным маслам. Для получения сукцинимидов АЯА обрабатывают аминами различного строения.

В производстве сукцинимидных присадок в основном используют полиизобутиены молекулярной массы 600–2500. Реакционная способность олефинов, вступающих в реакцию присоединения, зависит от положения в их молекулах двойной связи [1] и убывает в следующем порядке:



Изомер 3 в реакцию практически не вступает.

Реакция присоединения малеинового ангидрида к низшим оле-

финам исследована достаточно подробно, однако практический аспект влияния строения высокомолекулярных полиизобутиенов на ход этой реакции в литературе освещен мало.

Важнейшим показателем качества полиизобутиенов с точки зрения их пригодности для производства АЯА является содержание в них изомера с двойной связью в α-положении, т. е. с активной двойной связью. Для исследования структуры полиизобутиенов молекулярной массы ~ 1000 методом ИК-спектроскопии были взяты три образца. Анализ их ИК-спектров показал:

- для всех полиизобутиенов структура полос поглощения в спектрах похожая;
- во всех спектрах присутствуют, но с разной интенсивностью, полосы поглощения, относящиеся к структуре $RCH_3C=CH_2$ (изомер 1); эта двойная связь находится в α-положении, т. е. наиболее активна;
- во всех спектрах присутствуют, но со значительно меньшей интенсивностью, полосы, соответствующие структуре $RCH_3C=CHCH_3$ (изомер 2).

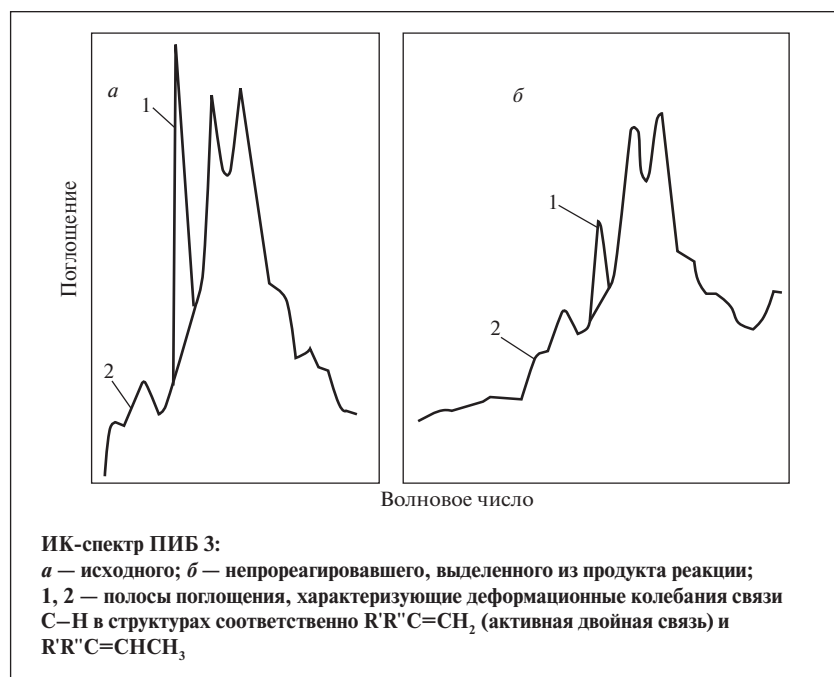
Для определения в испытуемых полиизобутиенах количества олигомера с двойными связями в α-положении был принят эта-

лонный полиизобутен (ПИБ 1), содержащий 82% мас. молекул с такой связью, определенных методом ЯМР. Нами разработана методика сравнения интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых (ПИБ 2, ПИБ 3) и эталонного полиизобутиенов с учетом их плотности и молекулярной массы, позволяющая рассчитать количество изомера с α-связями в исследуемом олефине.

С использованием данной методики определено содержание вещества с активными связями в принятых для эксперимента олефинах. Для ПИБ 2 оно составляет 53,4%, для ПИБ 3 — 43,2%.

Реакцию присоединения малеинового ангидрида (МА) проводили в течение 12 ч при температуре 220°C и мольном отношении ПИБ:МА = 1:1,5. Содержание АЯА (активного вещества) в реакционной смеси определяли хроматографическим методом, используя активированный оксид алюминия в качестве адсорбента и гексан в качестве элюента. Сущность метода состоит в определении массы непрореагировавшего полиизобутиена, выделенного из реакционной смеси известной массы. Результаты определения приведены в **таблице**.

ПИБ	Содержание изомера с α -связями, % мас.	Содержание (%) активного вещества в продуктах взаимодействия ПИБ и МА длительностью, ч					
		2	4	6	8	10	12
1	82	51	66	72	78	78	78
2	53,4	30	41	46	50	51	51
3	43,2	24	33	38	41	41	41



Как видно, для полиизобу-
 тенов различной степени актив-
 ности скорость реакции и соот-
 ветственно время достижения
 максимального содержания
 активного вещества одинаковы.
 Следовательно, с практической
 точки зрения скорость процесса
 не зависит от содержания актив-
 ных связей, так как в самом про-
 цессе, по-видимому, происходит

концентрационный и диффузи-
 онный контроль.

На рисунке приведены ИК-
 спектры исходного и непрореа-
 гировавшего ПИБ 3, выделенного
 из продукта реакции. Для ПИБ 2
 и ПИБ 1 активностью соответ-
 ственно 53,4 и 82% мас. картина
 аналогичная.

На спектре ПИБ 3, выделенно-
 го из продукта реакции, присут-

ствуют полосы, соответствующие
 структурам исходного олефина.
 Расчеты показывают, что выде-
 ленный ПИБ содержит (в процен-
 тах от исходного) 22% α -изомера и
 70% структуры RCH₃C=CHCH₃.

Содержание активного веще-
 ства в продукте реакции прак-
 тически равно содержанию ак-
 тивного изомера в исходном
 олефине. Предполагают [2], что
 при взаимодействии ПИБ и ма-
 леинового ангидрида одновре-
 менно с присоединением послед-
 него к углеводороду происходит
 разложение полученного АЯА,
 сопровождающееся изменением
 структуры олефина: перемеще-
 нием двойной связи внутрь его
 молекулы. На наш взгляд, на-
 личие в элюате α -изомера сви-
 детельствует о неполной миграции
 двойной связи. Кроме того, в ре-
 акцию присоединения вступают
 олефины с непредельной связью
 структуры 2.

Таким образом, учитывая об-
 ратимый характер исследуемой
 реакции, можно предположить,
 что по мере срабатывания malei-
 нового ангидрида — уменьшения
 его содержания в реакционной
 массе на определенном этапе —
 между реакциями присоединения
 и разложения устанавливается
 равновесие и что, несмотря на
 присутствие в реакционной смеси
 α -изомера, полное использование
 потенциала активного ПИБ не-
 возможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — М.: Химия, 1985. — С 87–95.
2. Попович Т. Д., Главатцки О. Л., Плиев Т. Н. и др. — Нефтехимия. — 1973. — Т. 13. — С 134–139.

Основные аспекты технологии получения стирола и этилбензола на базе толуола и метанола

Разработаны основные технологические принципы совместного получения стирола и этилбензола алкилированием толуола метанолом с использованием катализатора RbNaX.

Реакция алкилирования толуола метанолом с образованием стирола и этилбензола привлекает внимание исследователей возможностью создания промышленного одностадийного (взамен двухстадийного) экологически чистого, малоэнергоёмкого процесса получения ценных мономеров, используемых в широких масштабах, из более дешевого и доступного сырья [1, 2].

В работах [3–5] приведены результаты лабораторных исследований с целью выбора типа цеолита, активных компонентов селективного катализатора, условий и методов синтеза и модифицирования, а также определения активности ряда катализаторов. Показана предпочтительность использования в процессе алкилирования толуола метанолом в стирол и этилбензол рубидиевых форм цеолита NaX, синтезированных по разработанной нами методике [6]. Такой цеолит обеспечивает приемлемую активность в целевых реакциях: селективность по стиrolу — 20–23% мол., по этилбензолу — 60–62% мол., конверсия толуола ~20%.

В данной статье приведены результаты многочасовых испытаний катализатора RbNaX, его многократных регенераций, а также отработки процесса алкилирования на пилотной установке проточного типа, состоящей из реактора диаметром 32 мм с

суммарным объемом 100 см³ и электропечи.

Активность катализатора RbNaX предварительно исследовали на лабораторной установке при температуре 425°C, атмосферном давлении и мольных отношениях толуол:метанол и сырье:инертный газ, равных соответственно 1:1 и 1:2. Установлено, что полученные на лабораторной установке основные показатели процесса, сохраняются и на пилотной установке (табл. 1). При этом конверсия толуола составляет 15–20%, суммарная селективность образования этилбензола и стирола — 80–85%, селективность по стиrolу — 25%.

Окислительную регенерацию отработавшего катализатора с целью выжигания отложений кокса проводили в рабочем реакторе в токе воздуха. После регенераций

катализатор подвергали повторным испытаниям, результаты которых приведены в табл. 2. Как видно, после первой регенерации активность катализатора несколько снижается, а его селективность по целевым продуктам почти не изменяется.

После последующих циклов регенерации активность практически не изменяется, а количество отложений кокса находится примерно на одном уровне.

Исследование изменения активности катализатора RbNaX во времени и после пятикратной окислительной регенерации показало, что в первые часы работы под действием реагентов сырья происходит формирование его активной поверхности. Затем наступают стабилизация и, наконец, дезактивация в результате коксообразования. Особенно

Таблица 1

Длительность работы, ч	Селективность образования на свежем катализаторе RbNaX, % мол.		Конверсия толуола, %
	этилбензола	стирола	
1	60,0	25,0	19,6
2	60,3	23,0	18,5
6	58,5	23,5	19,0
9	59,8	29,0	18,5
12	60,0	20,0	15,5
15	58,6	25,7	12,0
18	58,5	25,4	10,0
21	60,0	20,0	9,6
24	62,3	20,0	7,6
25	60,0	22,9	7,1

Таблица 2

Число регенераций	Селективность образования на катализаторе RbNaX, % мол.				Конверсия толуола, %
	этилбензола	стирола	ксилолов	углеводородов C ₉	
1	60,0	23,5	2,9	1,1	19,5
2	60,0	25,4	2,7	0,9	19,6
3	59,8	23,7	2,6	1,8	18,8
4	58,5	24,8	2,7	1,5	18,3
5	61,7	24,0	2,7	0,5	17,3

Примечание. Регенерацию катализатора проводили в течение 4 ч в токе воздуха после каждого опыта длительностью 3 ч.

интенсивно отложение кокса происходит на начальной стадии работы катализатора.

По результатам исследований процесса алкилирования на пилотной установке нами разработаны технологические принципы (см. рисунок) промышленного производства стирола на основе толуола и метанола.

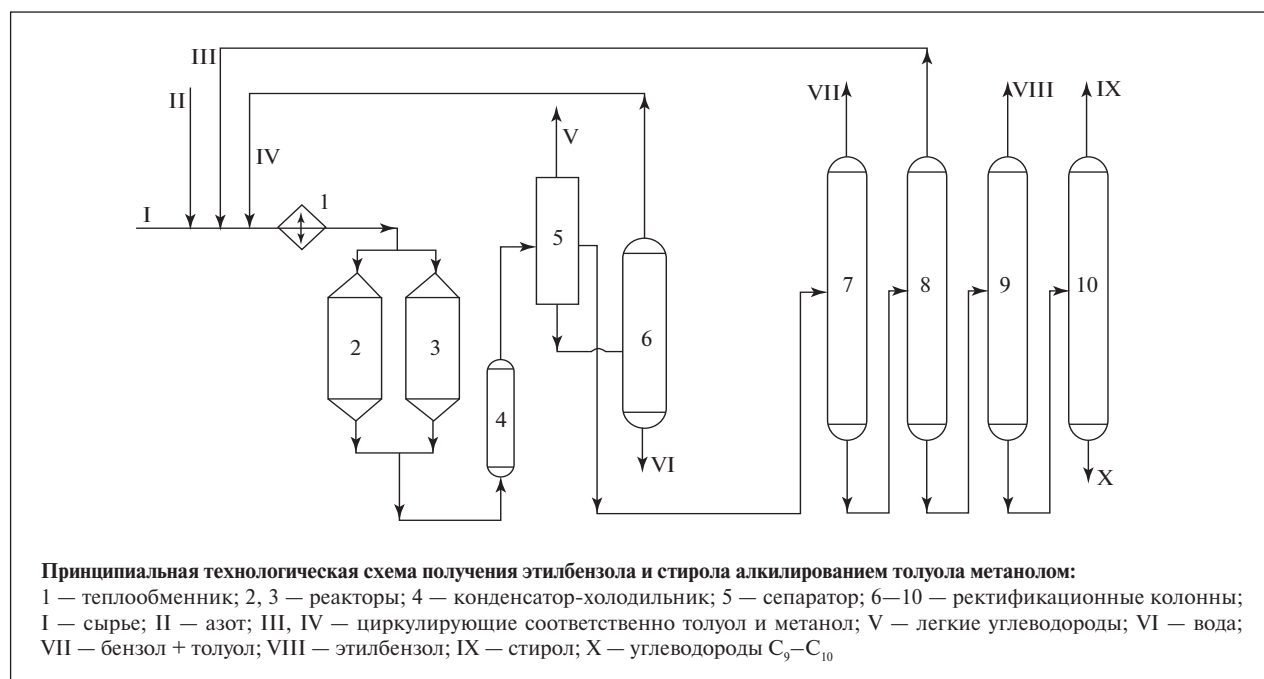
Получение этилбензола и стирола алкилированием толуола метанолом — процесс гетерофазный. Он осуществляется в реакторе колонного типа. С учетом необходимости регенерации катализатора предусмотрены два реактора, оснащенные лишь решетками для загрузки катализатора. Поскольку продукты реакции не образуют сложных или азеотропных смесей, их разделение не представляет особых трудностей и не требует применения особых конструктивных устройств.

Для алкилирования толуола метанолом предлагается непрерывный рабочий цикл, состоящий из двух периодически осуществляемых стадий: алкилирования и регенерации (окислительного выжига) катализатора. Во время регенерации катализатора в одном из реакторов поток сырья направляется в другой реактор.

Сырье — метанол и толуол подается дозирующим насосом на смешивание с азотом. Скорости подачи азота и жидкого сырья регулируются в заданных пределах. Азотно-сырьевая смесь после нагревания до 425°С в теплооб-

меннике поступает в реактор 2 или 3 (см. рисунок). Продукты реакции поступают в конденсатор-холодильник, а затем в сепаратор, где газообразные продукты реакции отделяются от жидких и направляются после очистки в атмосферу. В сепараторе метанол и вода отделяются от ароматических углеводородов. После сепаратора жидкие продукты поступают на ректификацию в колонну 6, из которой сверху отводится метанол на рециркуляцию, а снизу — вода в канализацию.

Кубовая жидкость из колонны 6 направляется в ректификационную колонну 7, откуда сверху отводится бензол и легкие углеводороды, а снизу — непревращенный толуол, который направляется в колонну 8, где отделяется на рециркуляцию. В колоннах 9 и 10 отделяются соответственно этилбензол и стирол. Ректификация стирола и этилбензола проводится в колонне с числом тарелок 15—20. Пары этилбензола конденсируются и поступают в сборник, затем этилбензол направляется на дегидрирование для получения стирола. Кубовая жидкость представляет 98%-ный стирол.



В колонне 10 выделяется стирол — целевой продукт, снизу ее отводятся ароматические углеводороды C_9-C_{10} в сборник.

Катализатор подвергается окислительной регенерации через 25 ч. Этот процесс сводится к выжигу отложившегося на нем в процессе алкилирования кокса. Регенерация проводится воздухом, который поочередно подается то в один, то в другой

реактор по мере дезактивации катализатора. При этом установка работает непрерывно, используя резервный реактор.

Регенерация катализатора начинается при 300–400°C. При этой температуре происходит основной выжиг кокса, затем температура постепенно доводится до 500°C. После окончания выжига в системе реактора сначала снижается температура

до 300°C и проводится «промывка» системы инертным газом — азотом, подающимся с определенной скоростью, затем температура постепенно повышается до рабочей — 425°C, при которой подают азотно-сырьевую смесь.

Полученные результаты послужили исходными данными для разработки технико-экономического обоснования процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А. Н., Галицкий А. А. — Прикладная химия. — 1993. — Т. 66. — № 11. — С. 2607–2609.
2. Сидоренко Ю. Н., Галич П. Н. — Нефтехимия. — 1991. — Т. 31. — № 4. — С. 490–492.
3. Васильев А. Н., Галич П. Н. — ХТТМ. — 1997. — № 1. — С. 49–51.
4. Салаева З. Ч., Алибейли Р. М., Мустафаева Р. М. и др. — В кн.: Тезисы докладов III Международного конгресса «Энергия, экология, экономика», г. Баку, 19–22 сентября 1995 г. — Баку: Элм, 1995. — С. 110.
5. Мустафаева Р. М. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2006. — № 4. — С. 55–59.
6. Мамедбеков С. М., Салаева З. Ч., Алиев Р. М. — Химия твердого топлива. — 1993. — № 2. — С. 36–41.

Вниманию специалистов!

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. — 334 с.

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

А. А. Мухин, В. Ю. Кащицкая, С. А. Потапова

ООО «Научно-исследовательский институт природных газов
и газовых технологий — ВНИИГАЗ»

Лабораторный метод оценки эксплуатационных свойств смазочных масел для газоперекачивающих агрегатов

Разработан лабораторный метод оценки эксплуатационных свойств смазочных масел, применяемых в газоперекачивающих агрегатах.

Показано соответствие результатов, получаемых этим методом, данным эксплуатации масел.

Метод предназначен для входного экспресс-контроля свежих масел, оценки изменения свойств масел в процессе эксплуатации и хранения на складах, для разработки новых смазочных масел и выявления контрафактной продукции.

При использовании в газоперекачивающих агрегатах (ГПА) некачественных смазочных масел существенно повышается риск возникновения нештатных ситуаций, увеличиваются безвозвратные потери в результате угара и, кроме того, требуется более частая смена масла в системе смазки. Для надежной оценки качества поставляемых в ОАО «Газпром» смазочных масел недостаточно определения только соответствия их требованиям нормативно-технической документации. В существующих нормативных документах содержатся лишь физико-химические характеристики масел, а показатели, отражающие стабильность свойств масел при эксплуатации, отсутствуют.

Объективная информация о качестве смазочного масла может быть получена с помощью комплекса методов квалификационной оценки (КМКО) или путем длительных эксплуатационных испытаний. Такие испытания существенно увеличивают продолжительность оценки, ее стоимость и не могут быть применены для входного контроля качества поставляемых масел.

Важнейшим эксплуатационным свойством смазочных масел

является их способность противостоять окисляющему действию кислорода воздуха при контакте с нагретыми до высокой температуры металлическими поверхностями в процессе работы ГПА, так как именно окисление масла приводит к изменению всех его физико-химических свойств.

Заложенные в нормативную документацию на турбинные масла параметры и методы оценки стабильности против окисления удовлетворительно отражают характерные особенности работы масла в паровых турбинах. Но эти методы достаточно трудоемки и не учитывают специфических условий работы масла в газовых турбинах ГПА, в первую очередь высокую температуру на выходе из подшипников силовой турбины и относительно небольшую емкость (0,5–1,5 м³) маслосистемы по сравнению с емкостью (50–100 м³) паровых турбин тепловых электростанций.

Для оценки качества моторных масел широко используют методы определения функциональных свойств, объединенные в комплекс методов лабораторной оценки (КМЛО) [1]. Этот комплекс включает лабораторные установки, моделирующие

условия работы масла в реальных двигателях. Теоретические основы создания таких методов рассмотрены в работе [2].

Входящие в КМЛО методы, в частности методы оценки антиокислительных свойств, получили дальнейшее развитие. Так, в работе [3] для интегральной оценки противонагарных и антиокислительных свойств предложен обобщенный показатель масла (ОПМ), вычисляемый по формуле:

$$\text{ОПМ} = \Delta v_{40} D,$$

где $\Delta v_{40} = [(v_2 - v_1)/v_1]100$ — прирост вязкости, %; v_1, v_2 — вязкость масла при 40°C соответственно до испытания и после него, мм²/с; D — оптическая плотность масла после испытания (испытание проводят на установке высокотемпературного каталитического окисления при температуре 180–230°C в течение заданного времени).

В работе [4] рассмотрены кинетические аспекты окисления моторных масел. Динамику изменения качества масел во времени τ оценивают по комплексному показателю, рассчитываемому по формуле:

$$\Pi = \Delta C_k D / C_{\text{ш}},$$

где ΔC_k , D , $C_{ш}$ — соответственно изменение кислотного числа, оптическая плотность и щелочное число масла к моменту времени t .

Изложенные в работах [3, 4] подходы и предложенные параметры оценки не могут быть применены к турбинным маслам для ГПА. К тому же использование оптической плотности D , определяемой в видимом диапазоне спектра, для оценки окисленности масла, на наш взгляд, не вполне корректно, так как потемнение масла (увеличение оптической плотности) не всегда свидетельствует о его сильном окислении. Например, масла, содержащие аминные антиокислительные присадки сильно темнеют, хотя продуктов окисления при этом образуется незначительное количество (продукты окисления определяли методом ИК-спектроскопии).

Нами разработан метод оценки эксплуатационных свойств турбинных смазочных масел, учитывающий специфические особенности эксплуатации масел в ГПА на компрессорных станциях ОАО «Газпром». Сущность метода состоит в окислении масла в стальных чашечках на приборе Папок-«Р» под воздействием кислорода воздуха при высокой (180–200°C) температуре нагревательной пластины прибора и каталитическом действии стали, из которой изготовлены чашечки, в течение разных промежутков времени. Этот прибор дополнительно снабжен простейшим терморегулятором, состоящим из реле и электроконтактного термометра, который обеспечивает точность поддержания температуры диска в пределах $\pm 3^\circ$.

По сути данный метод является методом высокотемпературного каталитического окисления масла. После окисления определяют относительный прирост кинематической вязкости при 50°C

($\Delta v_{50}, \%$), испаряемость ($\Delta m, \%$) масла и количество ($C_{>CO}$, отн. ед.) образовавшихся в нем продуктов окисления. ИК-спектр записывают без предварительного фильтрования окисленного масла, т. е. без удаления из него мелкодисперсного осадка.

Продукты окисления определяют методом ИК-спектроскопии. За эти продукты принимают совокупность образующихся в процессе окисления масла кислородсодержащих веществ, имеющих в ИК-спектре поглощения пик (пики) в области длин волн 1645–1825 см^{-1} . Количество образовавшихся продуктов окисления оценивают по интегральной площади поглощения в этой области дифференциального спектра, полученного вычитанием ИК-спектра неокисленного свежего масла из ИК-спектра масла после окисления.

Для интегральной оценки антиокислительных и эксплуатационных свойств используют два обобщенных показателя: структурный коэффициент β и фактор F_n нестабильности эксплуатационных свойств.

Структурный коэффициент β — это безразмерная величина, косвенно характеризующая структурно-групповой и фракционный составы масла, зависящая от интенсивности и глубины вторичных окислительно-деструкционных процессов. Его определяют по формуле

$$\beta = \Delta v_{50} / \Delta m,$$

где $\Delta v_{50} = [(v_2 - v_1) / v_1] 100$ — относительный прирост вязкости, %; v_1, v_2 — кинематическая вязкость

масла при 50°C соответственно до окисления и после него, $\text{мм}^2/\text{с}$; $\Delta m = [(m_2 - m_1) / m_1] 100$ — испаряемость, %; m_1, m_2 — масса масла до окисления и после него, г.

Фактор F_n нестабильности эксплуатационных свойств — это безразмерная величина, характеризующая скорость изменения свойств смазочного масла при его эксплуатации. Его рассчитывают по формуле:

$$F_n = \beta C_{>CO}.$$

Чем меньше абсолютные значения показателей β и F_n , тем стабильнее масло в процессе эксплуатации.

Для сравнительной оценки эксплуатационных свойств разных типов масел или однотипных масел разных партий и заводоизготовителей испытание проводят в одинаковых условиях: температура нагревательной пластины в приборе Папок-«Р» — 180°C, продолжительность испытания — 3 ч, внутренняя поверхность чашек зачищена мелкозернистой шкуркой.

В табл. 1 приведены среднестатистические значения параметров оценки эксплуатационных свойств различных масел, используемых в системах смазки ГПА. Эти значения получены по результатам испытания 10–12 партий товарного масла каждого наименования.

Как видно, наибольшие значения β и F_n — у минерального турбинного масла Тп-22с, наименьшие (и соответственно лучшие эксплуатационные свойства) — у полусинтетического смазочного масла Петрим. Кроме того, для различных партий масла Тп-22с

Таблица 1

Масло	Структурный коэффициент β	Фактор нестабильности эксплуатационных свойств F_n
Тп-22с, марка 1 (ТУ 38.101821–2001)	1–2,5	2–14
МС-8П (ОСТ 38.01163–78)	0,6–1	1–3
Петрим (ТУ 38.401-58-245–99)	0,8–1,1	0–0,6

Методы анализа

Таблица 2

Масло Тп-22с, марка 1	β	F_n	Данные эксплуатации
Опытная партия завода-изготовителя			
НПЗ-1	1,0	0,64	Наработка в двигателе НК-16СТ 1500 ч. Продуктов окисления, осадка и отложений не обнаружено
НПЗ-2	1,2	1,96	То же
Партия 1 завода-изготовителя			
НПЗ-1	2,74	40,82	Быстрое (менее 300 ч) потемнение, рост вязкости и кислотного числа, повышенный расход и дымление
НПЗ-3	1,98	15,94	Быстрое (менее 300 ч) возрастание вязкости и потемнение
Партия 2 завода-изготовителя НПЗ-1	2,46	29,53	Авария в системе смазки компрессора установки компримирования газа
Примечание. Физико-химические характеристики масел соответствовали требованиям ТУ 38.101821–2001.			

отмечается большой разброс значений β и F_n . Полученные результаты подтверждают данные эксплуатации. Например, в двигателе НК-16СТ срок службы масла Тп-22с составляет в среднем 1500 ч, а масло МС-8П — более 4000 ч. Масло Петрим работает в современных теплонапряженных двигателях НК-38СТ, НК-36СТ и АЛ-31СТ более 6000 ч без существенного изменения свойств.

Данную методику использовали с 2004 по 2007 г. для оценки

Таблица 3

Масло	β	F_n
Тп-22с, марка 1	1,4	6
МС-8п	1,1	3
Петрим	1,1	1

качества смазочных масел новых заводов-изготовителей при допуске к эксплуатации в ГПА ОАО «Газпром» и при расследовании нештатных ситуаций, возникающих на технологическом оборудовании компрессорных станций

из-за применения некачественного масла.

Апробация на объектах ОАО «Газпром» показала хорошее соответствие результатов оценки эксплуатационных свойств смазочных масел по β и F_n в ходе лабораторного эксперимента реальному поведению масел при эксплуатации (табл. 2).

Систематический комплексный анализ данных лабораторной оценки эксплуатационных свойств и реального поведения смазочных масел в ГПА позволил установить предельные значения структурного коэффициента β и фактора F_n нестабильности (табл. 3), при которых обеспечивается длительная работа масел в газотурбинных двигателях и нагнетателях.

Разработанный метод может быть использован для оценки изменения свойств смазочных масел как при хранении на складах, так и при эксплуатации, а также для оценки эффективности антиокислительных присадок в составе смазочных масел. Данный метод положен в основу СТО Газпром 2-2.4-134–2007 «Методика оценки эксплуатационных свойств смазочных масел».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы анализа, исследований и испытаний нефти и нефтепродуктов/ Под ред. Е. М. Никонорова. — М.: ВНИИ НП, 1998, ч. 3. — С. 108–142.
2. Шор Г. И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 109 с.
3. Левин А. Я. и др. — ХТТМ. — 2006. — №2. — С. 50–51.
4. Лаиши В. Л. и др. — Там же. — 2003. — №4. — С. 33–34.

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти..

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.