

Химия и технология топлив и масел

6(550) '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

А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин. 3
О новых разработках и внедрениях
в области сероочистки углеводородного сырья

Н. В. Гаврилов, О. В. Дуров. 9
Получение экологически чистых бензинов,
соответствующих евростандартам

Л. М. Агеенко, В. В. Русаков, С. П. Яковлев. 14
Селективная очистка масляного сырья фурфуролом
с использованием струйной аппаратуры

В. В. Самсонов. 19
Производство асфальтисодержащих
дорожных битумов

ХИММОТОЛОГИЯ

С. А. Карпов, С. И. Сайдахмедов, 23
Л. Х. Кунашев, В. М. Капустин.
Антидетонационная эффективность
многокомпонентных кислородсодержащих
композиций

ИССЛЕДОВАНИЯ

В. А. Любименко, И. М. Колесников, 27
С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов.
Атмосферный риформинг бензиновой фракции
на цеолиталюмосиликате

В. Ф. Третьяков, А. С. Лермонтов, Ю. И. Макаrfи, 30
М. С. Якимова, Н. А. Французова,
Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев.
Синтез моторных топлив из биоэтанола

Л. М. Гохман, Е. М. Гурарий, А. Р. Давыдова. 35
Взаимосвязь качества битумов
и структуры сырья для их производства

А. В. Деметьев, А. С. Меджибовский, 42
Г. Г. Немсадзе, Б. П. Тонконогов.
Поведение вязкостных присадок в маслах
при термомеханическом воздействии

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ю. Л. Шишкин. 45
Микродистиллятор тонкослойного испарения
для фракционирования углеводородных смесей

С. А. Арыстанбекова, Н. И. Грачева, 48
А. Е. Скрябина, А. Б. Волынский.
Высокочувствительные экспрессные методы
определения метанола
в жидкой углеводородной продукции
ОАО «Газпром»

АЛФАВИТНЫЕ УКАЗАТЕЛИ

Статьи, опубликованные в 2008 году. 52

Авторы статей, опубликованных в 2008 году. 55

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6⁽⁵⁵⁰⁾'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:

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

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 1000 экз.

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

Contents

TECHNOLOGY

- A. G. Akhmadullina and R. M. Akhmadullin. 3
New Developments and Applications in Desulphurization
of Hydrocarbon Feedstock
- N. V. Gavrilov and O. V. Durov. 9
Manufacture of Pollution-Free Gasoline to Comply
with the European Standards
- L. M. Ageenko, V. V. Rusakov, and S. P. Yakovlev. 14
Jet Machining in Selective Treatment
of Oil Feedstock with Furfural
- V. V. Samsonov. 19
Manufacture of the road pitch containing pyrobitumen

CHEMMOTOLOGY

- S. A. Karpov, S. I. Sajdakhmedov, L. Kh. Kunashev, 23
and V. M. Kapustin.
Antishock Efficiency of the Multicomponent
Oxygen-Bearing Composites

RESEARCH

- V. A. Lyubimenko, I. M. Kolesnikov, S. I. Kolesnikov, . 27
and M. Yu. Kil'yanov
Atmospheric Reforming of a Naphtha Cut
with Zeolite Aluminum Silicate
- V. F. Tret'yakov, A. S. Lermontov, Yu. I. Makarfi, M. S. Yakimova, 30
N. A. Frantsuzova, L. M. Koval', and V. I. Erofeev.
Motor Fuel Synthesis on the Base of Bioethanol
- L. M. Gokhman, E. M. Gurarii, and A. R. Davydova. 35
Correlation of the Pitch Quality and its Feedstock Structure
- A. V. Dement'ev, A. S. Medzhibovskii, G. G. Nemsadze, 42
and B. P. Tonkonogov.
The viscous additive behavior in oils under exposure
to thermomechanical action

METHODS OF ANALYSIS

- Yu. L. Shishkin. 45
The Thin-Layer Evaporation Microdistiller
for Hydrocarbon Mixture Fractionating
- S. A. Arystanbekova, N. I. Gracheva, A. E. Skryabina, 48
and A. B. Volynskii.
The High-Sensitive Express Methods of Methanol Determination
in the Liquid Hydrocarbon Produce
of the Gazprom Open Joint Stock Company

INDEXES

- Articles Published in 2008. 52
Author Index, Numbers 1-6, 2008. 55

О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья

Проведен анализ процессов очистки газов и жидких нефтепродуктов от соединений серы. Обоснована экономическая целесообразность внедрения малоотходных способов демеркаптанации газов, бензиновых и керосиновых фракций, газоконденсатов и легких нефтей с использованием полимерного катализатора КСМ.

Предложена комплексная схема сероочистки, позволяющая максимально извлечь природные сероорганические соединения, снизить содержание общей серы в легких фракциях и улучшить условия гидроочистки тяжелых фракций.

Процесс демеркаптанации легкого углеводородного сырья — Демер-ЛУВС

Из существующих методов демеркаптанации легкого углеводородного сырья (ЛУВС) наиболее широко используют методы щелочной экстракции меркаптанов с регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора окислением кислородом воздуха в присутствии гомогенного [1] или гетерогенного [2] фталоцианинового катализатора.

В работе [3] предложен метод бесщелочной «сухой» демеркаптанации сжиженных газов, бензина, керосина, газоконденсатов и нефти на катализаторе MARC пропуском сырья с воздухом через фильтр с катализатором либо контактированием очищаемого продукта с суспензией катализатора и стехиометрическим количеством воздуха непосредственно в потоке сырья — в трубопроводах и отстойных емкостях. Указанный метод не является регенеративным и в отличие от экстракционных методов щелочной очистки не позволяет извлекать меркаптаны из газов и бензинов, т. е. снижать в последнем содержание общей серы.

Катализатор гомогенно-каталитического процесса ще-

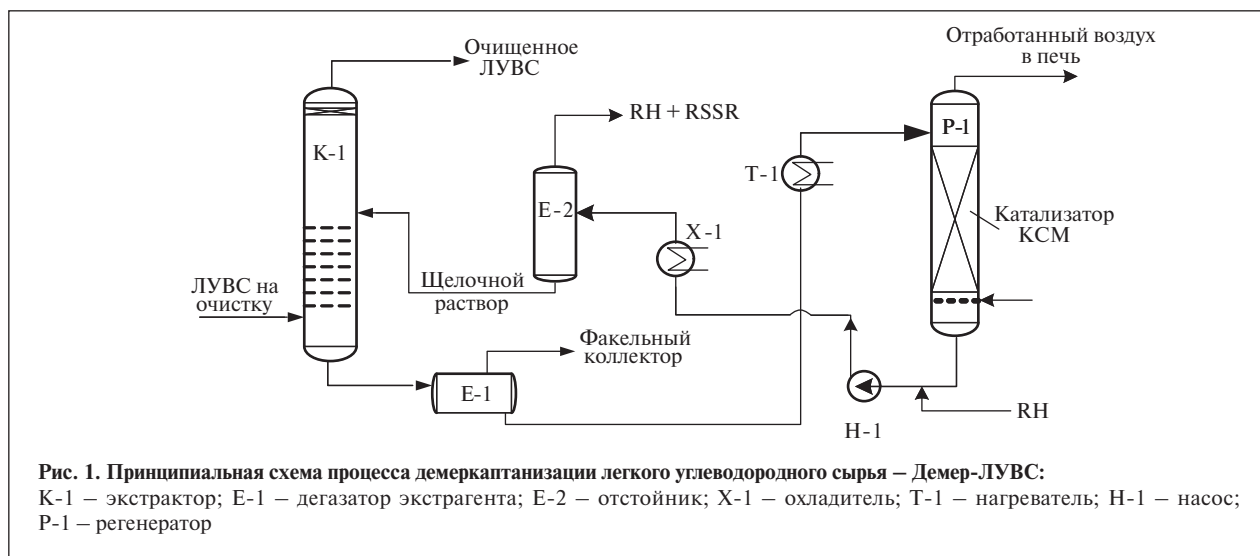
лочной очистки [1] растворен или диспергирован в щелочном растворе и циркулирует вместе с ним в системе очистки от экстрактора к регенератору и обратно к экстрактору. Присутствие катализатора в щелочном растворе приводит к окислению меркаптидов с образованием дисульфидов как в регенераторе, так и вне его — в трубопроводах и в самом экстракторе (из-за наличия остаточного кислорода в регенерированном растворе щелочи). Дисульфиды, образующиеся вне регенератора, переходят в экстракторе из щелочи в очищаемый продукт, повышая в нем содержание общей серы и жидкого остатка, строго регламентируемых в газах по ГОСТ 20448–90.

Кроме того, водорастворимые фталоцианиновые катализаторы химически и термически нестойки и подвержены гидролизу в щелочных средах, что ограничивает срок их службы в системе щелочной очистки до 3–4 мес. Щелочной раствор катализатора КТК считается отработанным и заменяется свежим раствором КТК при снижении в нем концентрации свободной щелочи до $\leq 6\%$ мас., что ведет к загрязнению стоков щелочью и солями металлов.

Основным достоинством процесса Демер-ЛУВС (рис. 1) по

сравнению с известными отечественными и зарубежными аналогами является использование при регенерации меркаптидсодержащей щелочи гетерогенного катализатора КСМ на полимерной основе. Состав и технология приготовления этого катализатора обеспечивают прочное удерживание каталитически активных компонентов на полимерном носителе, их повышенную стойкость к каталитическим ядам, щелочи и термическому воздействию, стабильную активность на протяжении всего срока промышленной эксплуатации. Это исключает вымывание каталитически активных компонентов из катализатора КСМ и их попадание в щелочной раствор, необходимость периодической или непрерывной подпитки КСМ дорогостоящими солями металлов переменной валентности и нежелательное загрязнение ими промышленных стоков.

Катализатор КСМ получают в виде блочной стереорегулярной насадки с развитой геометрической поверхностью, способствующей улучшению массообмена между регенерируемой щелочью и воздухом. Его стационарно закрепляют в регенераторе, что ограничивает сферу действия катализатора, препятствуя окис-



лению оставшихся в щелочи меркаптидов с образованием дисульфидов вне регенератора.

Процесс Демер-ЛУВС используют для очистки бутан-бутиленовой фракции (ББФ) от меркаптанов на всех установках комбинированной переработки нефти типов Г-43-107 и КТ-1 бывшего СССР. Эти установки успешно работают с 1990–1996 гг. по настоящее время на Мажейском, Московском, Уфимском, Лисичанском и Омском НПЗ. Данный процесс в 2000 г. внедрен на Ново-Ярославском НПЗ для демеркаптанации пропан-бутан-бутиленовой фракции с установки каталитического крекинга 1А/1М [4], а в 2008 г. — на НПЗ компаний «Сибнефть» и «ЛУКОЙЛ».

Длительный опыт промышленной эксплуатации процесса Демер-ЛУВС показал, что гетерогенный катализатор КСМ по сравнению с гомогенными позволяет:

- снизить капитальные и эксплуатационные затраты в результате упрощения технологической схемы процесса и сокращения количества используемого оборудования путем исключения стадий приготовления и подпитки щелочного раствора раствором катализатора;

- сократить расход щелочи до 0,04–0,07 кг/т и повысить срок ее службы с 3–4 мес. до 1 года доведением отработки щелочного раствора до отсутствия свободной щелочи;

- увеличить срок службы фталониоинового катализатора с 3–4 мес. до 10 лет;

- обеспечить глубокую очистку газов от меркаптановой серы (с 0,1 до ≤0,001% мас.) на протяжении всего срока службы катализатора без его подпитки или регенерации;

- резко сократить объем стоков и снизить их токсичность благодаря более полной отработке щелочи и исключению попадания свободной щелочи и солей тяжелых металлов в стоки.

Процесс демеркаптанации бензиновых фракций — Демерус

Очистку высокомеркаптанистых бензиновых фракций обычно проводят в две стадии:

первая — удаление легких меркаптанов C_2-C_3 из бензина с выделением дисульфидов при каталитической регенерации щелочного раствора окислением воздухом;

вторая — дезодорация бензина окислением меркаптанов C_{4+} воздухом до дисульфидов.

Нами предложен одностадийный процесс экстракционной

очистки бензиновых фракций от меркаптанов (**рис. 2**) новым экстрагентом — Демерус, состав и свойства которого позволяют извлекать из бензинов до 94% меркаптанов против 37% при щелочной экстракции (см. **таблицу**). Регенерация экстрагента, насыщенного меркаптанами, проводится окислением воздухом на катализаторе КСМ с выделением дисульфидного масла.

Экстрагент Демерус отличается от водно-щелочного раствора значительно большей сероемкостью, что позволяет:

- снизить объем циркулирующего экстрагента и за счет этого уменьшить объем аппаратов;

- повысить степень извлечения природных сероорганических соединений и существенно понизить содержание общей серы в бензиновой фракции;

- сократить время отстоя очищенных продуктов от экстрагента и исключить необходимость их водной промывки после экстрактора;

- снизить капитальные и эксплуатационные расходы в результате сокращения количества и объема используемого оборудования, занимаемых производственных площадей и снижения расхода реагентов: щелочи, воды и солей тяжелых металлов;

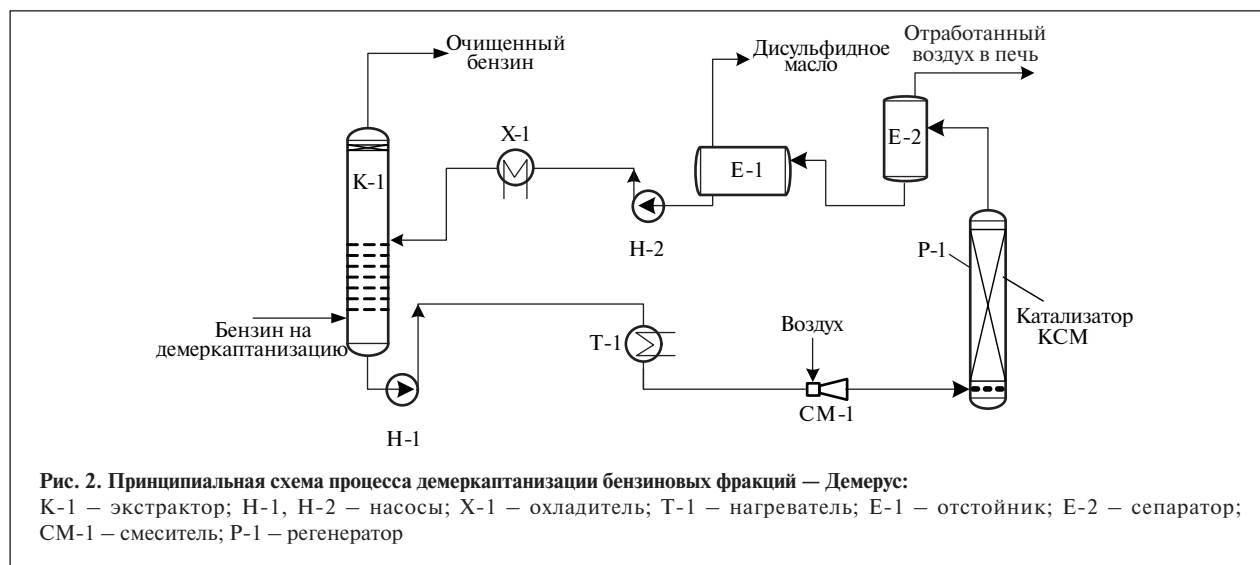


Рис. 2. Принципиальная схема процесса демеркаптанализации бензиновых фракций — Демерус:
 К-1 — экстрактор; Н-1, Н-2 — насосы; Х-1 — охладитель; Т-1 — нагреватель; Е-1 — отстойник; Е-2 — сепаратор; СМ-1 — смеситель; Р-1 — регенератор

- уменьшить объем и токсичность образующихся стоков.

Процесс демеркаптанализации керосиновых фракций — Демер-КСП

Известные процессы демеркаптанализации керосиновых фракций основаны на окислении присутствующих в них коррозионно-агрессивных меркаптанов до инертных дисульфидов кислородом воздуха в присутствии гетерогенных катализаторов в щелочной среде. Они проводятся в мягких условиях и не приводят к изменению содержания общей серы в керосине. Капиталовложения в строительство установок для этих процессов почти в 12 раз ниже, чем в строительство установок гидроочистки [5].

Большая часть известных процессов демеркаптанализации

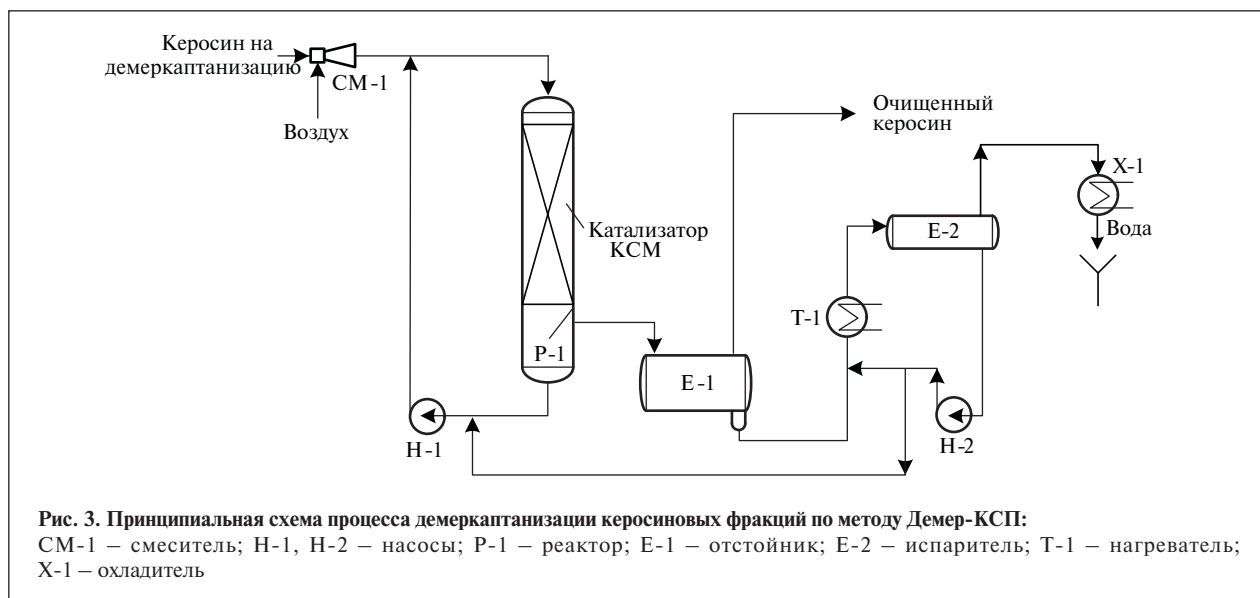
керосина — Мерокс (фирмы «УОР») [6], Мерикат (фирмы «Мерикем»), ДМД-1 (ВНИИУС) [7], НИИнефтехима [8] — основана на применении катализаторов на угольной основе, приготовленных адсорбционной пропиткой активированного угля водно-щелочным раствором каталитически активных компонентов, в качестве которых используют различные водорастворимые производные фталоцианинов кобальта и железа либо соли меди, никеля, ванадия и т. д. Непрочность адсорбционного взаимодействия угля с каталитически активными компонентами и щелочным агентом приводит к постепенному вымыванию последних из пор носителя (угля), их уносу с очищаемым топливом и к гидролитическому распаду каталитически активных компо-

нентов в водно-щелочной среде. Это обуславливает:

- сокращение срока службы и постоянное расходование дорогостоящих солей металлов переменной валентности и щелочного агента на подпитку угольного слоя катализатора;
- необходимость водной промывки демеркаптанализированного керосина от эмульгированной щелочи с последующей солевой осушкой и адсорбционной доочисткой керосина от следов металлов переменной валентности глинами или силикагелем;
- многоступенчатость процесса очистки керосина и образование значительного количества стоков и твердых отходов (в виде отработанной глины либо силикагеля), загрязненных щелочью, солями тяжелых металлов и нефтепродуктами.

Очищаемый продукт	Исходная концентрация меркаптанов, % мас.	Степень (%) извлечения меркаптанов		Время (мин) отстоя при использовании	
		экстрагентом Демерус	20%-ным водным раствором КОН	экстрагента Демерус	20%-ного водного раствора КОН
ШФЛУ* оренбургского газоконденсата	0,21	99,1	97,0	0,5	1
2-Метилпропантиол в декане	0,28	97,4	45,0	1	3
Бензиновая фракция карачаганакского газоконденсата	0,35	94,3	37,1	7	20
Пермский газоконденсат	0,25	68,0	13,1	75	240 ^{2*}
Карачаганакский газоконденсат	0,23	67,4	13,0	90	300 ^{2*}

* Широкая фракция легких углеводородов.
^{2*} Водная вытяжка в присутствии фенолфталеина окрашивается.



Главной отличительной особенностью процесса Демер-КСР является использование для окисления меркаптанов в керосине катализатора КСМ на полимерной основе, каталитически активные компоненты которого в отличие от содержащихся в катализаторах на угольной основе не уносятся ни с керосином, ни с промотором, что исключает необходимость периодической или непрерывной подпитки катализатора КСМ дорогостоящими соединениями металлов переменной валентности и нежелательное загрязнение ими сточных вод НПЗ.

Другим отличительным признаком процесса Демер-КСР является использование промотора КСР, абсолютно нерастворимого в керосине, легко и полно отделяющегося от него простой декантацией, что позволяет исключить из схемы традиционные ступени водной отмывки и осушки керосина, значительно сократить перечень используемого оборудования.

Процесс Демер-КСР (рис. 3) осуществляется в одну ступень — непосредственным окислением меркаптанов растворенным в керосине кислородом воздуха на катализаторе КСМ в присутствии промотора КСР с одновременным удалением содержащихся в

керосине кислых примесей и части реакционной и растворенной в керосине влаги [9]. Опытная партия прямогонного керосина, очищенного этим процессом на пилотной установке Московского НПЗ, успешно прошла квалификационные испытания во ВНИИ НП. Лицензионные договоры на внедрение процесса заключены с тремя ведущими НПЗ.

Процесс Демер-КСР по сравнению с известными отечественными и зарубежными аналогами позволяет:

- снизить капитальные затраты в результате исключения из схемы узлов приготовления и подпитки катализатора, ступеней осушки и адсорбционной доочистки керосина;
- сократить эксплуатационные затраты за счет сокращения расхода дорогостоящих компонентов катализатора, воды и щелочи на осуществление процесса;
- уменьшить объем сточных вод с установки и устранить источник загрязнения стоков предприятия солями тяжелых металлов.

Демеркаптанизация газоконденсатов и легких нефтей на катализаторе КСМ

При гидроочистке высокомеркаптанистого астраханского

газоконденсата было установлено, что присутствие меркаптанов в сырье приводит к образованию коксовых отложений и значительному сокращению межрегенерационного пробега установки гидроочистки вследствие термического разложения меркаптанов с последующей полимеризацией продуктов деструкции, на долю которых приходится до 60% массы коксовых отложений [10]. Это свидетельствует о целесообразности предварительной демеркаптанизации высокомеркаптанистых газоконденсатов и легких нефтей перед их гидроочисткой. Такая схема привлекательна и с точки зрения снижения коррозионной активности сырья в результате удаления из нефтей и газоконденсатов меркаптанов, обладающих низким порогом термостабильности (140–170°C) и вызывающих интенсивную коррозию оборудования в зонах нагрева [11].

Наиболее рациональной представляется следующая схема сероочистки нефтей и газоконденсата (рис. 4):

- физическая стабилизация высокомеркаптанистого газоконденсата (или нефти) в режиме дебутанизации, обеспечивающем практически полный перевод се-

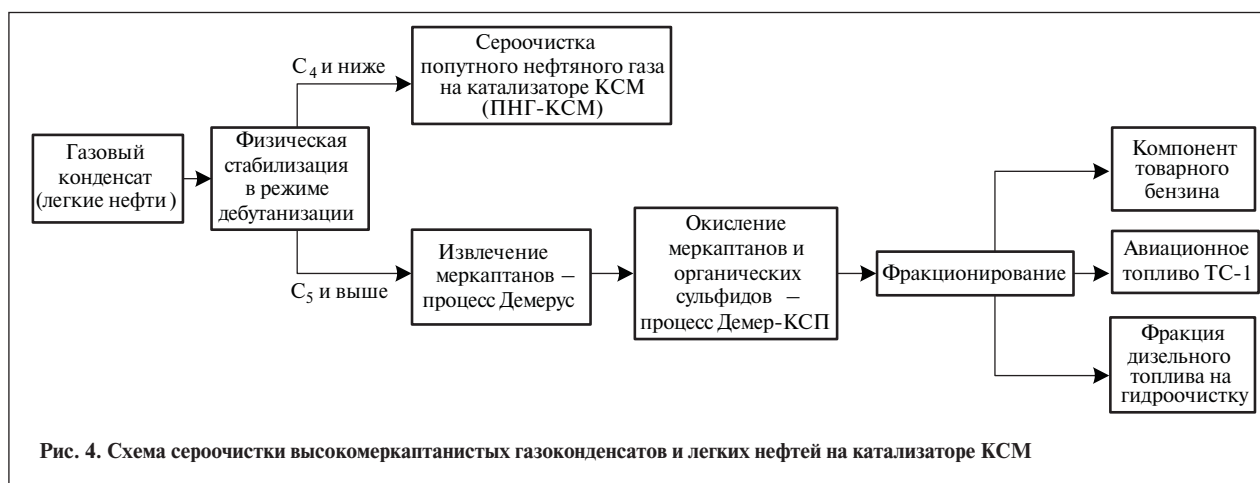


Рис. 4. Схема сероочистки высокомеркаптанистых газоконденсатов и легких нефтей на катализаторе КСМ

роводорода из газоконденсата или легкой нефти в газы стабилизации C_1-C_4 ;

- очистка газов стабилизации от сероводорода с получением элементной серы одним из известных способов, а затем от меркаптанов по способу Демер-ЛУВС (см. рис. 1);

- экстракционная очистка стабильного конденсата (или нефти) от меркаптанов с помощью экстрагента Демерус (см. рис. 2);

- окислительное обезвреживание оставшихся в конденсате (или нефти) высокомолекулярных меркаптанов и части органических сульфидов по способу Демер-КСП (см. рис. 3);

- фракционирование демеркаптанизованного конденсата

(или нефти) с последующей гидроочисткой тяжелых высокосернистых фракций.

При малых объемах газов стабилизации и невысоком содержании сероводорода их очистку (рис. 5) можно вести методом сероочистки попутного нефтяного газа на катализаторах КСМ (ПНГ-КСМ): хемосорбцией сероводорода и меркаптанов щелочным раствором. Регенерация насыщенного сульфидами и меркаптидами щелочного раствора проводится окислением воздухом на катализаторе КСМ с периодическим выводом части отработанного щелочного раствора на установку подготовки нефти и подачи балансового количества свежего раствора щелочи в систему очистки.

Демеркаптанизация стабильных нефтей и газоконденсатов экстрагентом Демерус обеспечит максимальное извлечение и рациональное использование природных сероорганических соединений в виде дисульфидов — ценного сырья для нефтехимии и существенное снижение содержания общей серы в сырье. Последующая окислительная обработка демеркаптанизованного сырья позволит значительно увеличить глубину гидроочистки высокосернистой дизельной фракции [12] и вакуумного газойля, а также продолжительность межрегенерационного пробега установки гидроочистки газоконденсата и высокосернистых нефтяных фракций.

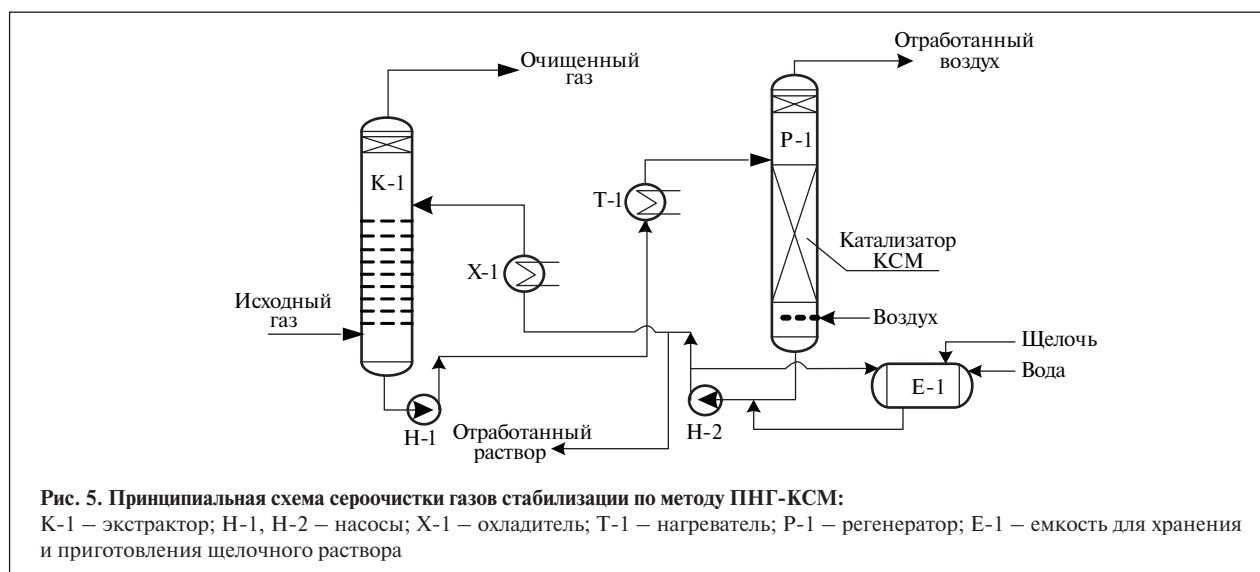


Рис. 5. Принципиальная схема сероочистки газов стабилизации по методу ПНГ-КСМ:

К-1 – экстрактор; Н-1, Н-2 – насосы; Х-1 – охладитель; Т-1 – нагреватель; Р-1 – регенератор; Е-1 – емкость для хранения и приготовления щелочного раствора

Кроме того, окисленные сероорганические соединения, имея более высокие температуры кипения по сравнению с исходными, при последующей разгонке окисленного конденсата (или нефти) будут концентрироваться в высококипящих фракциях. Благодаря этому может быть достигнуто достаточно глубокое обессеривание бензиновых и керосиновых фракций без их дополнительной гидроочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В. А., Вильданов А. Ф., Мазгаров А. М. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1987. — №12. — С. 14–15.
2. Ахмадуллина А. Г., Кижяев Б. В., Нурғалиева Г. М. и др. — Там же. — 1994. — №2. — С. 39–41.
3. Мерпеисов Х. С., Исиченко И. В., Коновалов А. В. — Нефть и газ. — 2007. — № 3. — С. 50–52.
4. Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М., Смирнов В. А. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 3. — С. 15–17.
5. Шарипов А. Х. — ХТТМ. — 1998. — №4. — С. 9–13.
6. Щербаченко В. И., Баженькин П. М., Точилев В. А. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1979. — №6. — С. 23–27.
7. Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф. — Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — № 5. — С. 371–378.
8. Шарипов А. Х., Кириченко Ю. Е. — ХТТМ. — 1998. — №1. — С. 15–18.
9. Самохвалов А. И., Шабалина Л. Н., Булгаков В. А. и др. — Там же. — 1998. — №2. — С. 43–45.
10. Белинский Б. И., Бердников В. М., Вьючный Ю. И. и др. — Там же. — 2002. — №3. — С. 8–10.
11. Хабидуллин С. Г. — Нефть и газ. — 2000. — №4. — С. 77–80.
12. Харлампиди Х. Э., Чиркунов Э. В., Мустафин Х. В. — В кн.: Межвузовский сборник научных трудов «Интенсификация химических процессов в переработке нефтяных компонентов». — Нижнекамск, 1997. — С. 81–85.

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.

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.

Получение экологически чистых бензинов, соответствующих евростандартам

Разработана технология получения евробензинов на основе катализатора риформинга и изомеризата. Достигнуто уменьшение содержания бензола в товарном бензине путем подготовки сырья риформинга в блоках стабилизации и ректификации. При получении евробензинов полностью используются ресурсы углеводородов C₄–C₆.

Повышенные требования к защите окружающей среды в глобальном масштабе заставили автомобилестроителей и нефтепереработчиков повысить эффективность сгорания топлив и снизить вредные выбросы автомобильным транспортом до норм стандартов «Евро-3» и «Евро-4». Эти стандарты регулируют содержание в автомобильных выхлопах токсичных веществ.

Достигнуть снижения токсичности можно двумя взаимосвязанными способами: изменением свойств топлив и изменением требований к системам выпуска отработавших газов и управления двигателем автомобиля.

Бензины, отвечающие требованиям стандартов «Евро», отличаются от обычных не октановым числом, а содержанием примесей [1].

Значительные шаги в производстве и поставке на российский рынок отвечающих требованиям Евро-3 и Евро-4 автомобильных топлив с набором многофункциональных (моющих) присадок были сделаны после принятия правительством Москвы в 2004 г. постановления об ужесточении экологических требований к качеству моторных топлив. Начат выпуск бензинов и дизельных топлив под брендом «ЭКТО» нефтяной компанией «ЛУКОЙЛ» и бензинов под брендом «ULTIMATE» компанией «ТНК — ВР». Топлива с моющими присадками этих

компаний применяются в Москве и пользуются повышенным спросом [2].

Одним из важных факторов в проведении технической политики по снижению вредного воздействия автомобильного транспорта на загрязнение окружающей среды должен стать принятый правительством РФ специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ».

Экологическая классификация автомобильной техники, принятая в регламенте, соответствует европейской и устанавливает пять экологических классов автомобилей в зависимости от выбросов вредных веществ с отработавшими газами и сроки введения в действие технических нормативов выбросов автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации.

Необходимым условием для выполнения норм по выбросам вредных веществ при эксплуатации автомобильной техники является применение моторных топлив с соответствующими показателями качества.

Технология производства бензинов для автомобилей, отвечающих требованиям Евро-3 и Евро-4, должна обеспечить нормы на содержание ароматических

углеводородов соответственно не более 42 и 35% об. Содержание бензола не должно превышать 1% об.

Основными источниками выбросов бензола в атмосферу являются отработавшие газы автомобилей (около 70% мас.), испарения (20% мас.) и потери (10% мас.) при заправке на автозаправочных станциях [3]. Предельно допустимая концентрация бензола в воздухе населенных пунктов — 0,1 мг/л

Выбросы бензола с отработавшими газами пропорциональны содержанию ароматических углеводородов и бензола в топливе. При снижении содержания бензола с 1,53 до 0,95% об. токсичность выбросов уменьшается на 13,52% об., а при снижении содержания ароматических углеводородов с 32 до 26,3% об. — на 5,02% [4].

Источниками бензола в автомобильных бензинах на современном НПЗ являются следующие компоненты: бензин каталитического риформинга — 78,2%; бензин каталитического крекинга остатка — 10,2%; бензин легкого гидрокрекинга — 10,9%; бензин коксования — 0,7% [4].

Проблема снижения содержания бензола в бензинах для российских заводов усложняется из-за значительной доли (до 80%) в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов катализаторов установок риформинга. В этих катализаторах содержание

ароматических углеводородов превышает 70% мас. [5], а содержание бензола составляет 2–8% об. Из-за отсутствия в составе отечественных предприятий процессов глубокой переработки нефти (каталитического крекинга, переработки углеводородов C_4 каталитического крекинга, гидрокрекинга) в бензиновом пуле нет высокооктановых компонентов с низким содержанием или отсутствием ароматических углеводородов и бензола: бензина каталитического крекинга, алкилата.

Технологии снижения содержания бензола в бензинах каталитического риформинга и соответственно в товарном бензине можно разделить на две группы.

1. Удаление предшественников бензола из сырья риформинга. Удаление из сырья риформинга бензола и его предшественников — циклогексана и метилциклопентана достигается повышением температуры конца кипения легкой бензиновой фракции до 95–98°C в колонне разделения бензина. В результате содержание бензола в катализате риформинга на установках со стационарным слоем катализатора снижается до 1,1% об., а на установках с непрерывной регенерацией катализатора — на 0,9% [6].

2. Удаление бензола из катализата риформинга. Бензол удаляют путем фракционирования катализата в колонне разделения с последующей переработкой потока легкой или средней фракции. Основная масса (80–90%) бензола концентрируется в легкой фракции с температурой конца кипения 85–90°C [7–21].

Как показал анализ литературных данных, ведущие отечественные инжиниринговые фирмы и институты предлагают для внедрения процессы выделения бензола из катализата риформинга путем дополнительной ректификации катализата. Выделяемую при ректификации бензолсодер-

жащую фракцию в дальнейшем подвергают экстракции с целью получения товарного бензола или гидрированию с целью получения компонента бензина [7, 11, 21].

Принятый способ удаления бензола из катализата в дальнейшем определяет схему процесса изомеризации. Остаток катализата после выделения бензолсодержащей фракции из-за повышенного (70% об.) содержания в нем ароматических углеводородов требуется разбавлять в 2 раза изомеризатом — до содержания ароматических углеводородов ниже 35% об. При этом минимальное октановое число изомеризата должно быть не ниже 88 (здесь и далее по исследовательскому методу) [22].

Изомеризат с таким октановым числом можно вырабатывать только на установках с рециркуляцией непревращенных пентана, метилпентанов и гексана, так как существующие, даже самые активные, катализаторы изомеризации не обеспечивают получения за проход изомеризата с октановым числом более 84. Капитальные вложения при строительстве установки изомеризации с полной рециркуляцией в 4 раза превышают стоимость однопроводной установки, а эксплуатационные затраты возрастают в 6 раз [23, 24].

Оптимизация схемы переработки прямогонного бензина

Выбор оптимального способа снижения содержания бензола в товарных бензинах — ключевая проблема реализации производства экологически чистых бензинов, соответствующих евростандартам. От выбранного способа в период организации производства зависят размеры капиталовложений и себестоимость евробензинов. На гидроскиминговых НПЗ единственной сырьевой базой для получения товарных бензинов является прямогонный бензин

с возможностью вовлечения небольшого количества бензиновотогон, образующихся при гидроочистке средних дистиллятов (0,3–0,5% на нефть).

Прямогонный бензин представляет собой фракцию 35–180°C. Он содержит углеводороды C_1 – C_{10} различного класса и примеси органических соединений серы, азота, кислорода.

На установке риформинга около 100% циклогексана и 50% метилциклопентана превращаются в бензол. В некотом количестве бензол образуется из парафинов C_6 , а также в результате dealкилирования более тяжелых ароматических соединений. Процесс dealкилирования интенсифицируется при повышении температуры и давления процесса риформинга.

Гептан и более тяжелые парафины гидрокрекируются катализатором изомеризации. Кроме того, они могут способствовать крекингу парафинов C_5 и C_6 . Основными (~90%) побочными продуктами являются изобутан, *n*-бутан и пропан. Для достижения оптимальных показателей процесса изомеризации содержание парафинов C_{7+} в сырье не должно превышать 3% об. Тяжелые соединения обладают свойством препятствовать изомеризации и способствовать отложению кокса на катализаторе, что сокращает срок службы последнего.

Таким образом, при разделении прямогонного бензина на сырье риформинга и сырье изомеризации должно происходить разделение углеводородов C_6 и C_7 .

Однако существующие на НПЗ двухколонные технологические схемы для стабилизации прямогонного бензина и разделения его на фракции н.к.–85 (100)°C и 85 (100)°C–к.к. не обеспечивают требуемого качества разделения. Поэтому промежуточная фракция 62 (85)–100°C обычно выводится боковым погоном.

В случае трехколонной схемы стабилизации и разделения осуществляется разгонка фракции 85–180°C в дополнительной колонне [25]. Но это приводит к уменьшению октанового фонда бензина или объема выработки товарного бензина (при использовании промежуточной фракции для получения ароматических углеводородов), а также к усложнению технологических схем производства бензинов за счет включения дополнительных процессов разгонки катализата [26] или отвлечения средней фракции прямогонного бензина из производства высокооктанового бензина [27].

При отвлечении неароматических углеводородов C_6 – C_7 из компаундирования становится невозможным разбавление катализата до содержания ароматических углеводородов, соответствующего требованиям евробензинов.

В ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» стабилизация и ректификация прямогонного бензина проводятся в блоках вторичной разгонки установок АВТ-5, АВТ-6 и в блоке подготовки сырья установки ЛЧ-35-11/600 по двухколонной схеме. Сырье риформинга характеризуется содержанием ~4% бензолобразующих, общим содержанием до 10% углеводородов C_6 . Содержание углеводородов C_7 во фракции н.к.–85°C достигает 5–7%. Флегмовое число в колонне ректификации стабильного бензина для четкого разделения бензина недостаточно.

Моделирование процесса стабилизации и ректификации прямогонного бензина в программе «Хайсис» и анализ существующих технологических схем и оборудования стабилизации и ректификации бензина показали возможность достижения при применении двухколонной схемы четкого разделения бензина с одновременным получением

фракции 85°C–к.к.с суммарным содержанием бензолобразующих (циклогексана, метилциклопентана, *n*-гексана) не более 0,5% и фракции н.к.–85°C с содержанием углеводородов C_{7+} не более 3% без вывода промежуточной фракции.

Реконструкции блоков стабилизации и ректификации бензинов на установках 22/4 в 2004 г. и блоков вакуумного разделения бензина на установках АВТ-6 в январе — феврале (1-й этап) и июле (2-й этап) 2006 г. и АВТ-5 в марте 2006 г. обеспечили возможность выпуска катализата на установке ЛФ 35-21/1000 с содержанием бензола 1–1,3% об. и производство евробензинов с марта 2006 г. после пуска установки изомеризации «Пар-Изом».

Качество разделения прямогонного бензина на фракции н.к.–85 и 85–180°C удовлетворяет одновременно требованиям, предъявляемым к сырью процесса изомеризации «Пар-Изом» и к сырью каталитического риформинга.

Более чем двухлетняя эксплуатация катализатора в процессе «Пар-Изом» не выявила отрица-

тельного воздействия углеводородов C_7 на его работу. Однако отмечено снижение октанового числа изомеризата при высоком содержании в сырье углеводородов C_7 из-за разбавления ими углеводородов C_5 – C_6 .

На рисунке приведена зависимость содержания бензола в катализате от температуры начала кипения сырья в процессе каталитического риформинга при давлении 0,35 МПа на установке ЛФ 35-21/1000 с непрерывной регенерацией катализатора.

Получаемый на установке ЛФ 35-21/1000 катализат характеризуется очень высокими температурами 10 и 50%-ного выкипания, что затрудняет получение товарных бензинов, соответствующих евростандартам по объемной доли фракций, выкипающих до 70 и 100°C. Для облегчения катализата предложено использовать получаемый при стабилизации прямогонного бензина легкий нестабильный бензин (рефлюкс) [28].

Рефлюкс в количестве 10–15% на сырье установки подается в колонну стабилизации катализата. В результате испарения на верхних тарелках углеводороды

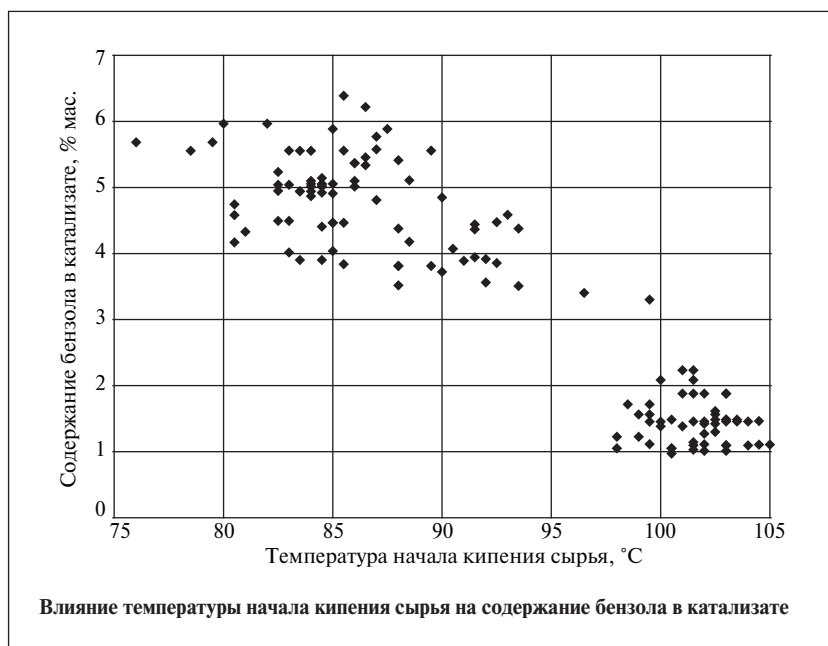


Таблица 1

Компонент	Содержание (% мас.) в бензине	
	Регуляр Евро-92	Премиум Евро-95
Катализат с установки ЛФ-35-21/1000	64,5–68,4	69,5–68,5
Изомеризат с установки Л-35-5	31,6–35,4	27–27,5
Метил-трет-бутиловый эфир	–	3,5–5

C₁–C₄ и сероводород выводятся из рефлюксной емкости с сухим газом, более тяжелые углеводороды попадают в катализат. При этом октановое число углеводородов рефлюкса, перешедших в катализат, составляет 81–84 пункта.

Добавленный рефлюкс (содержание бензола 1,2–1,6% мас., или

1,1–1,4% об.) позволяет снизить температуру 10%-ного выкипания катализата на 20° и увеличить выкипаемость катализата до 100°С на 10% об. При одинаковом октановом числе — 100 (по ИМ) содержание ароматических углеводородов снижается с 70 до 62–66% мас.

Бензины по ГОСТ Р 51866–

2002, удовлетворяющие требованиям EN-228–2000 и EN-228–2005, получают смешением изомеризата процесса «Пар-Изом» и катализата с установки ЛФ-35-21/1000 (табл. 1).

Показатели качества получаемых неэтилированных бензинов Премиум Евро-95 и Регуляр Евро-92 приведены в табл. 2.

Разработанная технология удаления предшественников бензола из сырья риформинга позволила ОАО «ЛУКОЙЛ – Нижегороднефтеоргсинтез» перейти на выпуск бензинов, удовлетворяющих требованиям стандартов «Евро-3» и «Евро-4»

Таблица 2

Показатели	Премиум Евро-95			Регуляр Евро-92		
	норма по НД	фактические данные, соответствующие требованиям стандарта		норма по НД	фактические данные, соответствующие требованиям стандарта	
		«Евро-4»	«Евро-3»		«Евро-4»	«Евро-3»
Октановое число						
по ИМ	Не менее 95	95–97	95–95,5	Не менее 92	94,3–94,8	94–94,8
по ММ	Не менее 85	86–87,8	85,8–86,6	Не менее 83	86	85–86
Концентрация						
свинца, мг/дм ³	Не более 5	0,4–0,5	0,3–0,6	Не более 5	0,2–0,5	0,4–0,5
серы, мг/кг	Не более 150	3–9	2–6	Не более 150	1,2–10	2–14
смола, мг/100 см ³	5	1	1	5	0,6–1	0,6–1
Плотность при 15°С, кг/м³	720–775	747,6–752	750,1–754,8		747,9–751,5	749,6–754
Устойчивость к окислению, мин		859	859	Не менее 360	1350	1350
Содержание углеводородов, % об.						
олефиновых	Не более 18	0,9	0,3–0,97	Не более 21	0,7–1,1	0,7–1,12
ароматических	Не более 42	31,3–34,4	35,3–39,1	Не более 35 (Евро-4) и 42 (Евро-3)	32,3–34,7	37–40,3
бензола	Не более 1	0,85–1	0,7–1	Не более 1	0,7–1	0,9–1
кислорода, % мас.	Не более 2,7	Отс.	Отс.	Не более 2,7	Отс.	Отс.
Фракционный состав, % об.						
до 70°С	22–50	25–34	27–38	22–50	27–32	25–44
до 100°С	46–71	48–52	48–55	46–71	49–52	49–60
до 150°С	Не менее 75	80–82	80–84	Не менее 75	80–85	81–87
Температура конца кипения, °С	Не выше 210	200–210	191–206	Не выше 210	197–209	193–203
Остаток в колбе, %	Не более 2	1	1	Не более 2	1	1
Давление насыщенных паров, кПа	60–90	72,1–85,4	72,2–84,6	60–90	75–86	77–79,3
Максимальный индекс паровой пробки	Не нормируется	896–1092	925–1043	Не нормируется	972–1085	941–991

Примечание. В обоих бензинах коррозия медной пластины (3 ч при 150°С) соответствует норме — классу 1.

при минимальных капиталовложениях. Кроме того, эта технология в сравнении с альтернативными технологиями удаления бензолобразующих фракций позволила минимизировать эксплуатационные затраты и полностью использовать ресурсы углеводородных фракций C_4-C_6 в качестве сырья изомеризации или при смешении товарных бензинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенников М. Экологическая яма. Business Week, Россия. N001, 14.1.2008.
2. Соколов В. В., Извеков Д. В. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — №3.
3. Прокофьев К. В., Котов С. В., Федотов Ю. И. — ХТТМ. — 1998. — №1.
4. Aitani A. M., Hamid S. H. — Europeen Magazin. — 1995. — N2. — P. 28–32.
5. Кашин О. Н., Ермоленко А. Д., Фирсова Т. Г. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №3. — С. 7–10.
6. Кисом У. К., Кучар П. К. — В кн.: Техническая конференция ЮОПи по нефтепереработке, Москва, 14–15 мая 1997.
7. Везирова Н. Р., Везиров Р. Р. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — №1. — С. 19–21.
8. Заявки 97114330/04, 96123558/04 (Россия).
9. Патенты 2009167, 2108367, 2092519, 2092521, 2069226 (Россия).
10. Заявка 5030289/04 (Россия).
11. Федоринов И. А., Абдульминев К. Г. — В кн.: Материалы научно-практической конференции IV Конгресса нефтегазопромышленников России. — Уфа, 2003. — С. 113.
12. Заявка 94045134/04 (Россия).
13. Пат. 5146567 (США).
14. Заявка 91100081/04 (Россия).
15. Заявка 2777012 (Франция).
16. Патенты 2145627, 2228948, 2206600, 2241734 (Россия).
17. Пат. 651149 (Австралия).
18. Пат. 5273644 (США).
19. Пат. 2010837 (Россия).
20. Пат. 5294334 (США).
21. Марышев В. Б., Можайко В. Н., Сорокин Н. И. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №9. — С. 9–10.
22. Мириманян А. А., Вихман А. Г., Боруцкий П. Л. — Там же. — 2007. — №7. — С. 5–13.
23. Hunter M. G. — OIL GAS — Europeen Magazin. — 2003. — N2. — P. 97–107.
24. Домерг Б., Ватрипон Л. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2001. — №4.
25. Александров И. А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. — М.: Химия, 1981. — С. 211.
26. Пат. 2153523 (Россия).
27. Пат. 2119257 (Россия).
28. Пат. 2313564 (Россия).

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

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

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

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.

Селективная очистка масляного сырья фурфуролом с применением струйной аппаратуры

Приведены результаты внедрения инъекционной системы подачи масляного сырья и растворителя при селективной очистке фурфуролом.

Показано существенное повышение эффективности процесса экстракции и последующей стадии производства базовых масел — депарафинизации рафинатов.

Практика показала, что оснащение вертикального экстракционного аппарата с противоточным движением фаз встроенными инжекторами, через которые подаются сырье и растворитель, обеспечивает увеличение числа теоретических ступеней контакта по меньшей мере на две позиции [1].

Положительный опыт применения струйной аппаратуры в процессе деасфальтизации гудронов пропаном [2, 3] позволил предположить целесообразность ее применения и при селективной очистке масляного сырья. Несмотря на специфику процесса деасфальтизации остаточного сырья жидким пропаном (в силу ряда особенностей этого растворителя), существует ряд закономерностей, объединяющих его с процессами жидкостной экстракции.

Одним из основных условий гидродинамической стабильности работы аппарата при применении струйной аппаратуры является отсутствие образования стойких эмульсий сырья с экстрагентом. Именно благодаря этому условию в процессах фурфурольной очистки возможно применение экстракторов с интенсивным перемешиванием фаз. Таковыми являются роторно-дисковые контакторы (РДК).

К сожалению, ряд недостатков РДК (сложность конструкции и

эксплуатации, наличие проблем с закоксовыванием внутренних полостей при использовании такого специфичного растворителя, как фурфурол) ограничивает их применение.

Преимущества использования струйной аппаратуры в процессе очистки остаточного сырья пропаном — простота аппаратного оформления, значительное повышение эффективности процесса экстракции — создали предпосылки для ее внедрения в процесс селективной очистки масляных фракций фурфуролом, в частности возможность

упрощения в экстракционной колонне контактных устройств, что позволяет избежать проблемы с образованием коксовых отложений. Благодаря отсутствию образования стойких эмульсий фурфурола с сырьем предотвращается нарушение стабильной работы колонны.

Экстракция фурфуролом, основанная на применении струйной аппаратуры, внедрена на установке Г-37-1 производства масел в АО «Укртатнафта» (г. Кременчуг, Украина). Отделение экстракции включает две параллельно включенные экстракционные колонны



Рис. 1. Принципиальная схема обвязки экстракционной колонны:
1 — колонна; 2 — теплообменник; 3 — емкость для отстоя «псевдорафината»

Таблица 1

Показатели	Вакуумный дистиллят	
	350–420°C	420–500°C
Вязкость, мм²/с		
при 100°C	4,27	10,38
при 40°C	25,16	109,99
Индекс вязкости	51	68
Показатель преломления при 50°C	1,4905	1,5005
Плотность при 50°C, кг/м³	880,2	897,2
Содержание, % мас.		
серы	1,4	1,59
твердых парафинов	10,2	9,9
Температура плавления парафинов, °C	24,5	38,5

Таблица 2

Показатели*	Режим работы колонны при переработке вакуумного дистиллята	
	350–420°C	420–500°C
Расход сырья, м³/ч	25–35	25–35
Объемная кратность растворителя к сырью	(1–2):1	(2–3):1
Температура, °C		
на входе в колонну		
сырья	45–60	
растворителя	100–140	
в колонне		
вверху	85–110	95–120
внизу	70–90	70–100
Давление в колонне, МПа	До 0,03	

* Указаны предельные значения.

(диаметром по 2800 мм), оснащенные тремя слоями пластинчатой Z-образной перфорированной насадки. Принципиальная схема обвязки одной из колонн приведена на рис. 1.

Конструкция экстракционной колонны 1, на которой впоследствии была внедрена инъекционная система подачи сырья и растворителя, и технологическая схема экстракционного блока позволяют подавать сырье и растворитель в две пары трубчатых распределителей. «Псевдорафинат», представляющий собой верхний продукт отстоя предварительно охлажденного в теплообменнике 2 раствора экстракта, уходящего снизу колонны 1, подается из емкости 3 на смешение с сырьем.

Основные свойства сырья, перерабатываемого на установке Г-37-1 на момент внедрения си-

стемы инъекционной подачи, и режим работы экстракционной колонны (экстрактора) приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Схема обвязки экстрактора после внедрения системы инъекционной подачи сырья и растворителя приведена на рис. 2. Такая обвязка позволяет при различных режимах: подаче всех потоков сырья и растворителя через инжекторы; частичной подаче этих потоков через инжекторы с поступлением балансового количества реагентов через регулирующие клапаны. Это обеспечивает возможность поиска оптимального режима работы колонны в широких пределах. Забор смеси инжекторами происходит из нижележащих маточников с последующей ее подачей вместе с потоком сырья

или растворителя в вышележащие распределители.

Максимальное количество инжектируемой смеси определяется расходом рабочего потока, его давлением и геометрическими параметрами инжектора, задающими коэффициент инжекции. В свою очередь, требуемое давление рабочего (инжектирующего) потока зависит от гидравлического сопротивления линии, подводящей поток из экстрактора к инжектору, и напорной линии — от инжектора к аппарату.

Внешняя установка инжекторов подачи сырья и растворителя позволяет (при наличии байпасных линий) в случае необходимости заменять их элементы без остановки экстрактора с целью изменения гидродинамических характеристик инжекторов.

Предложенный способ подачи сырья и растворителя обеспечивает не только интенсивное перемешивание с неравновесными потоками в соответствующих зонах аппарата, распределение образующихся смесей по его сечению, но и создание локальных контуров циркуляции потоков между зонами с разной концентрацией компонентов сырья и используемого растворителя. Дальнейшее движение фаз обусловлено разностью их плотностей.

Развитие поверхности контакта фаз и интенсификация массообмена между ними способствуют приближению сырья и растворителя, поступающих в аппарат, к состоянию равновесия с компонентами, движущимися в соответствующих зонах колонны. При этом происходят более полное извлечение нежелательных компонентов из сырья уже на стадии его подачи в аппарат и дополнительное извлечение этих компонентов из потока, контактирующего с растворителем в верхней части колонны, наряду со снижением потерь целевых масляных компонентов с

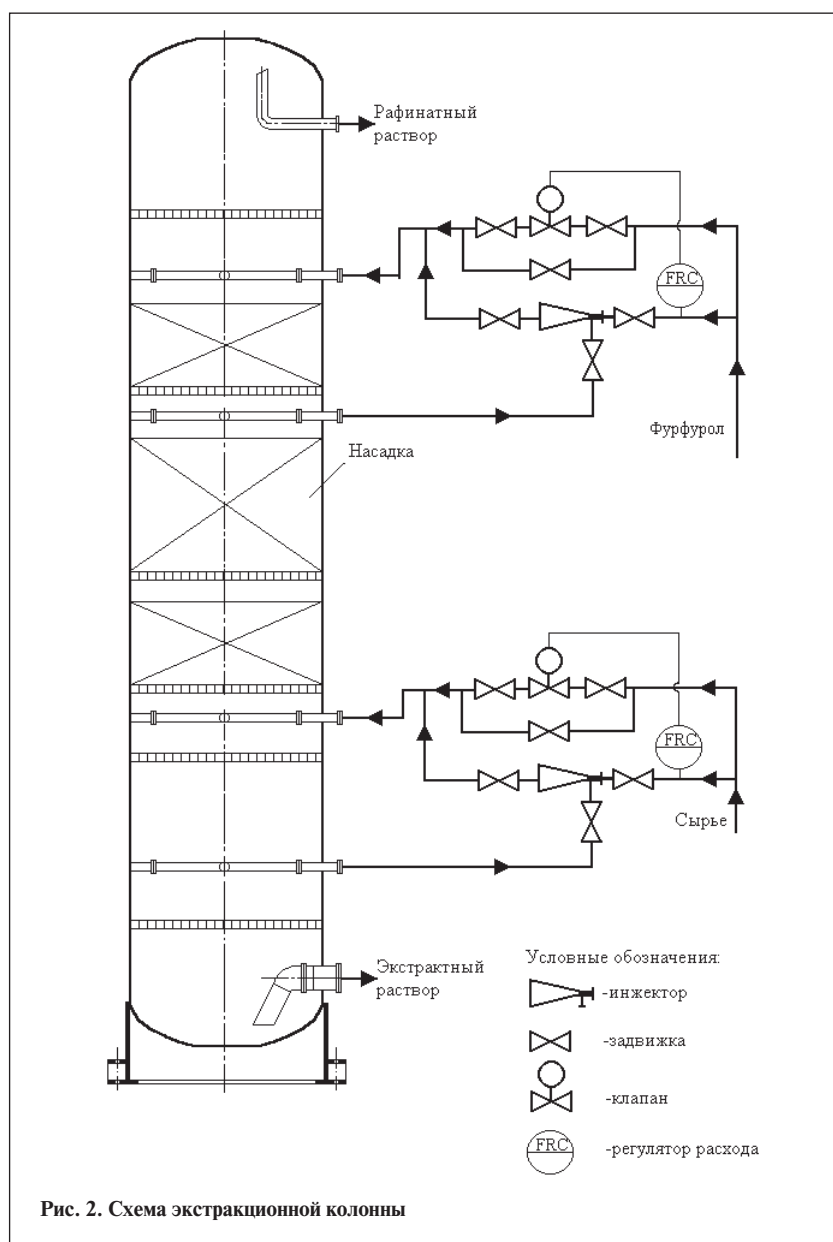


Рис. 2. Схема экстракционной колонны

раствором экстракта. Таким образом, создаются условия не только для повышения селективности процесса и увеличения выхода целевых компонентов (повышения выхода рафината при заданном его качестве), но и для снижения кратности растворителя к сырью, а следовательно, для уменьшения энергоемкости процесса.

Ниже приведены результаты работы экстрактора при переработке масляного дистиллята 350–420°С.

В течение рассматриваемого периода производительность

аппарата по сырью при попеременном включении инжекторов изменялась незначительно. Для анализа влияния отдельных факторов на эффективность работы экстрактора весь период был разделен на пять этапов (табл. 3). В течение каждого из этапов поддерживалась постоянная (с незначительными колебаниями) производительность аппарата по сырью при определенной комбинации включения инжекторов.

На первом этапе работы сырье и растворитель подавали в экстрактор по традиционной схеме:

каждый поток — через две пары маточников, минуя инжекторы.

Для первого, второго и третьего этапов по сравнению с четвертым и пятым были характерны более низкие загрузки по сырью, но максимальная разница между ними не превышала 16%. При этом на всех этапах нижний предел кратности растворителя к сырью был практически постоянным, а максимальная разность с верхним пределом не превышала 8%. Колебания качества сырья были незначительны (см. табл. 3).

Основные результаты обработки полученных данных представлены на рис. 3.

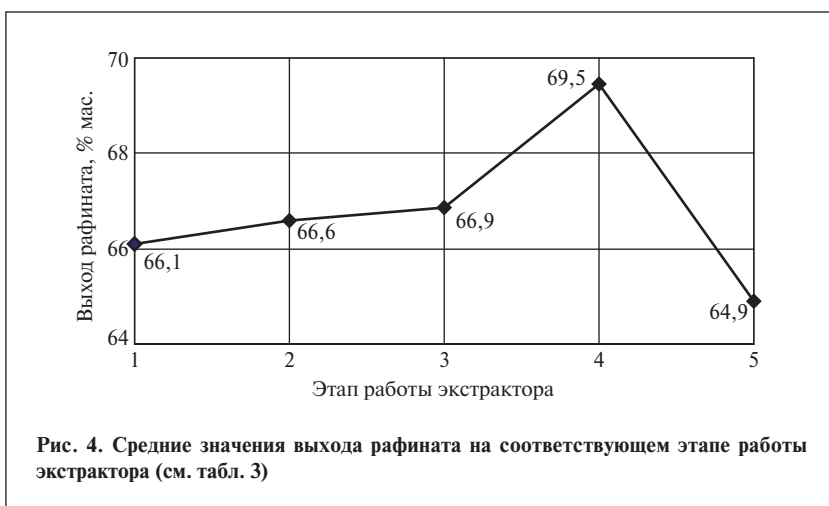
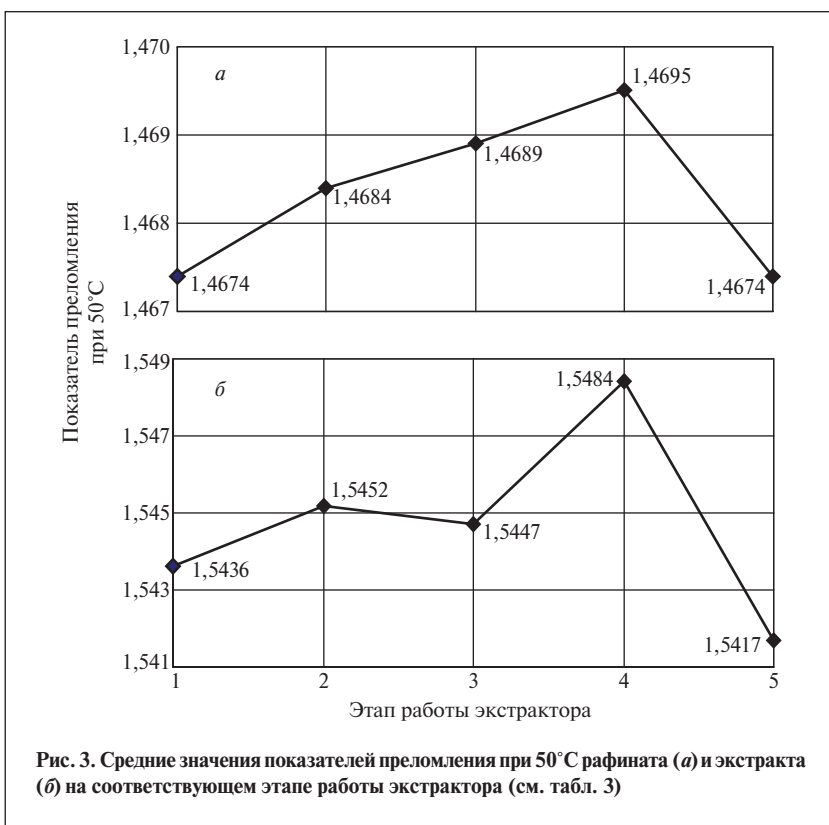
При переходе от этапа 1 к этапу 2 — включении инжектора подачи сырья — показатель преломления рафината повысился очень незначительно — на 0,068% (см. рис. 3, а). Следует отметить, что этот показатель как на первом, так и на последующих этапах не превышал значения, предусмотренного технологическим регламентом, — 1,4715. Также незначительно (на 0,1%) увеличился показатель преломления экстракта (см. рис. 3, б) при увеличении выхода рафината на 0,5% мас. на сырье (рис. 4).

При переходе от этапа 2 к этапу 3 — включении инжектора подачи растворителя при включенном инжекторе подачи сырья показатель преломления рафината повысился на 0,34% (см. рис. 3, а), практически неизменными остались показатель преломления экстракта (см. рис. 3, б) и выход рафината (см. рис. 4).

При переходе от этапа 3 к этапу 4 (при включенных инжекторах подачи сырья и растворителя) была повышена производительность экстрактора по сырью с 29,8–30,7 до 33,2–33,5 м³/ч, что привело к незначительному увеличению показателя преломления рафината — на 0,4% по сравнению с его значением на этапе 3 (см. рис. 3, а). Таким образом, увели-

Таблица 3

Этап работы экстрактора	Основные показатели качества сырья		Производительность по сырью, м ³ /ч	Объемная кратность растворителя к сырью	Инжектор подачи	
	показатель преломления при 50°С	плотность при 50°С, кг/м ³			сырья	растворителя
1	1,4941–1,4943	885,3–886,2	28–29	2,1–2,2	Отключен	Отключен
2	1,4938–1,4941	884–886,8	28–30,3	1,96–2,1	Включен	Отключен
3	1,4936–1,4944	883–885,6	29,8–30,7	1,99–2,15	Включен	Включен
4	1,4931–1,4941	881,5–885,6	33,2–33,5	1,94–1,97	Включен	Включен
5	1,4933–1,4936	882,8–884	33,2–33,4	1,95–2,05	Отключен	Включен



чение этого показателя от этапа 1 к этапу 4 было равномерным. Однако на этапе 4 по сравнению с этапом 1 показатель преломления экстракта существенно повысился (см. рис. 3, б) при росте выхода рафината на 3,4 % мас. (см. рис. 4).

При переходе от этапа 4 к этапу 5 — отключении сырьевого инжектора при включенном инжекторе подачи растворителя — производительность экстрактора по сырью осталась практически неизменной — 33,2–33,4 м³/ч. При этом показатели преломления рафината и экстракта снизились соответственно на 0,14 и 0,44% (см. рис. 3, а и б). Выход рафината также существенно сократился — на 4,6% мас. (см. рис. 4).

Интересны также результаты исследования депарафинизации образцов полученных рафинатов с последующим расчетом материального баланса и определением показателя преломления депарафинированного масла.

Как видно из рис. 5, закономерности изменения выхода депарафинированного масла в расчете на рафинат на этапах 2, 3 и 4 аналогичны выходам рафинатов в процессе экстракции. Причем на этапе 4 по сравнению с этапом 3 выход депарафинированного масла на 2,7% мас. выше, что соответствует разнице между выходами рафината на этих этапах — 2,6% мас. (см. рис. 4).

Более эффективное экстрагирование смол и полициклических ароматических углеводородов,

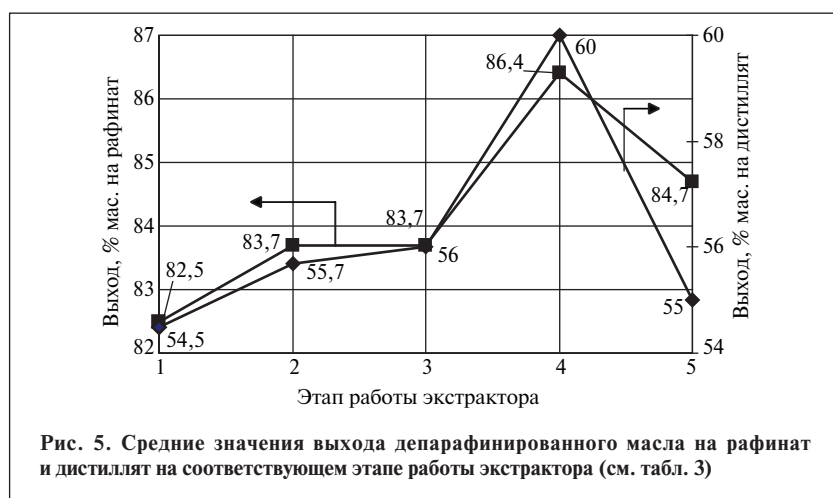


Рис. 5. Средние значения выхода депарафинированного масла на рафинат и дистиллят на соответствующем этапе работы экстрактора (см. табл. 3)

ухудшающих фильтрационные характеристики полученных из рафинатов суспензий, при достаточно высокой селективности процесса на этапе 4 привели к существенному росту отбора депарафинированного масла.

При сравнении результатов, полученных на этапах 3 и 5, видно, что выход депарафинированного масла в расчете на рафинат повысился на 1% мас. (см. рис. 5) при снижении на этапе 5 выхода рафината на 2% мас. Т. е. более эффективное удаление смол и полициклических ароматических углеводородов (понижение показателя преломления рафината, см. рис. 3, а) при некотором снижении селек-

тивности процесса экстракции на этапе 5 (о чем свидетельствует понижение показателя преломления экстракта на этом этапе, см. рис. 3, б) скомпенсировало сокращение выхода рафината.

Выход депарафинированного масла в расчете на вакуумный дистиллят на этапе 4 оказался на 5,5 и 4,3 % мас. выше, чем соответственно на этапах 1 и 2 (см. рис. 5) при разнице выходов рафинатов на этих этапах 3,4 и 2,9 % мас. (см. рис. 4).

На этапе 5 отбор рафината на 1,2% ниже, чем на этапе 1 (см. рис. 4), а выход депарафинированного масла в расчете на дистиллят выше на 0,5% мас. (см. рис. 5).

Наибольшая эффективность работы экстрактора достигается при включении обоих инжекторов и повышенной производительности его по сырью. В этом случае интенсификация работы сырьевого инжектора сопровождается повышенным извлечением целевых компонентов из экстрактного раствора. В сочетании с эффективной очисткой в верхней зоне аппарата, достигаемой благодаря работе инжектора подачи растворителя, обеспечивается повышение выхода рафината требуемого качества.

Внедрение инжекционной системы подачи сырья и растворителя обеспечивает существенное повышение эффективности последовательных процессов экстракции и депарафинизации при рассмотрении их результатов в совокупности.

Полученные результаты представляют интерес и с точки зрения возможности применения струйной аппаратуры в процессе селективной очистки масляного сырья N-метилпирролидоном, так как этот высокоэффективный растворитель, так же как и фурфурол (в отличие от фенола), не склонен к образованию стойких эмульсий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г. А. Ягодина. — М.: Химия, 1981. — 400 с.
2. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — ХТТМ. — 1998. — № 3. — С. 11–12.
3. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — Там же. — 2003. — № 4. — С. 7–11.

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.

Производство асфальтитсодержащих дорожных битумов

Необходимость удовлетворения постоянно возрастающих требований потребителей к качеству дорожных битумов по ГОСТ 22245–90, особенно к стабильности их качества, на фоне низкой рентабельности битумного производства и существования альтернативных путей использования гудронов — основного битумного сырья (производство остаточных масел, вовлечение в сырье процессов висбрекинга, коксования, каталитического крекинга, гидрокрекинга, газификации и др.) обуславливает поиск оптимальных технологических и экономических решений данной проблемы.

Одним из возможных решений может стать расширение ресурсов битумного сырья за счет более дешевых нецелевых технологических продуктов и полупродуктов, например асфальгита — побочного продукта производства смазочных масел, потенциал которого в увеличении выхода «светлых» нефтепродуктов невысок, и организация на базе такого сырья производства высококачественных дорожных битумов марок БНД по ГОСТ 22245–90.

Однако известно, что вовлечение асфальгита в битумное сырье связано с ухудшением низкотемпературных свойств дорожных битумов, что ограничивает объемы его применения. Тем не менее, принимая во внимание объемы производства битумов различных марок, целесообразно изучить возможности максимального использования асфальтитов в производстве именно дорожных битумов.

Основное назначение процесса деасфальтизации гудронов [1] — их очистка от нежелательных компонентов — смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) для обеспечения производства остаточных масел. В то же время применение этого процесса перспективно и при производстве битумов. Выделяемые при деасфальтизации смолисто-асфальтеновые компоненты до и после их окисления можно использовать для регулирования в нужном направлении состава и свойств битума путем их компаундирования с битумами и гудронами [1, 2].

Свойства асфальтита, полученного из гудрона методом экстракции растворителями, зависят от свойств сырья, растворителя и условий процесса — температуры, давления, соотношения сырья и растворителя [1]. При использовании в качестве растворителя жидкого этана получается очень мягкий асфальтит в сравнительно большом количестве, при использовании жидкого бутана — асфальтит, имеющий высокую температуру размягчения, с небольшим выходом. Жидкий пропан, занимающий промежуточное положение среди названных растворителей, является наиболее эффективным как с технологической, так и с экономической точки зрения. Это обеспечило ему наиболее широкое распространение.

При деасфальтизации пропаном в зависимости от состава сырья и условий процесса можно получать от 30 до 70% мас. масел и от 70 до 30% мас. асфальтита. Последний, несмотря на боль-

шой выход, является отходом производства остаточных смазочных масел. Состав и свойства асфальтита изменяются в широких пределах в зависимости от требований к качеству деасфальтизата [1]. Это затрудняет его использование для получения битумов с требуемыми свойствами.

В таблице приведены физико-химические характеристики асфальтитов, полученных при деасфальтизации гудронов некоторых российских нефтей. Установлено [3–12], что для асфальтитов I и II ступеней деасфальтизации температура размягчения, плотность, коксуемость и содержание серы выше, чем для гудрона. Содержание в этих асфальтитах парафино-нафтеновых и легких ароматических углеводородов меньше, а смол и асфальтенов больше, чем в гудроне.

Асфальтиты процесса деасфальтизации гудронов из наиболее массовых и перспективных западносибирских нефтей имеют плотность до 1045 кг/м³, сравнительно низкие температуру размягчения (до 50°С после I ступени) и коксуемость (до 25% мас.). Они содержат 2,9–4,0% мас. серы и почти вдвое меньше асфальтенов, чем асфальтиты из гудронов татарских и башкирских нефтей.

В новом варианте процесса деасфальтизации гудрона [3, 4] используется более тяжелый, чем пропан, растворитель: смесь бутана и пентана или пентан. Деасфальтизация пропаном обеспечивает получение в сравнительно небольшом количестве деасфальтизата низкой коксуемости и

Показатели	Из сернистых смолистых нефтей			Из малосернистых смолистых нефтей		
	Гудрон	Асфальтит деасфальтизации		Гудрон	Асфальтит деасфальтизации	
		I ступени	II ступени		I ступени	II ступени
Выход, % мас. (на гудрон)	100	73	40	100	48	33
Температура размягчения, °С	35–37	50–56	65	18	36–40	58–64
Плотность при 20°С, кг/м ³	999	1032	1045	941	1013	1040
Коксуемость, % мас.	15–16	20	24,5	7,7	14,0	22,0
Содержание серы, % мас.	2,8	3,0	3,7	0,98	1,40	1,80
Групповой химический состав, % мас.						
углеводороды						
парафино-нафтеновые ($n_D^{20} < 1,49$)	15,2	5,5	3	39,1	16	8,5
ароматические						
моноклические ($n_D^{20} = 1,49–1,51$)	8,3	7,2	3,5	10,5	10,0	7,5
бициклические ($n_D^{20} = 1,51–1,54$)	10,5	11,5	7,8	7,4	7,9	7
полициклические ($n_D^{20} > 1,54$)	27	25,2	25	26	34,6	36
смолы	29	36,6	40,5	13	23,2	29
асфальтены	10	14	20,2	4	8,3	12

с высоким содержанием металлов. Данный процесс предназначен для обеспечения перспективного производства масел. Он способствует, по мнению его разработчиков, углублению переработки нефти и в схемах глубокой переработки является конкурентом процессу замедленного коксования. Экономика этого процесса в большей мере определяется возможностью утилизации асфальтита, характеризующегося высокой температурой размягчения.

Проведенные в последние годы научной школой проф. З. И. Сюняева работы по регулированию степени дисперсности нефтяных систем путем изменения объемов и природы дисперсной фазы и дисперсионной среды позволили сделать некоторые обобщения и выводы по обсуждаемой проблеме.

Существуют по крайней мере три принципиальных способа вовлечения асфальтита в производство дорожных битумов [3, 4, 13–15]:

- прямое смешение асфальтита с окисленным товарным битумом (рис. 1);
- использование асфальтита как компонента гудрона с после-

дующим окислением смеси оптимального состава (см. рис. 1);

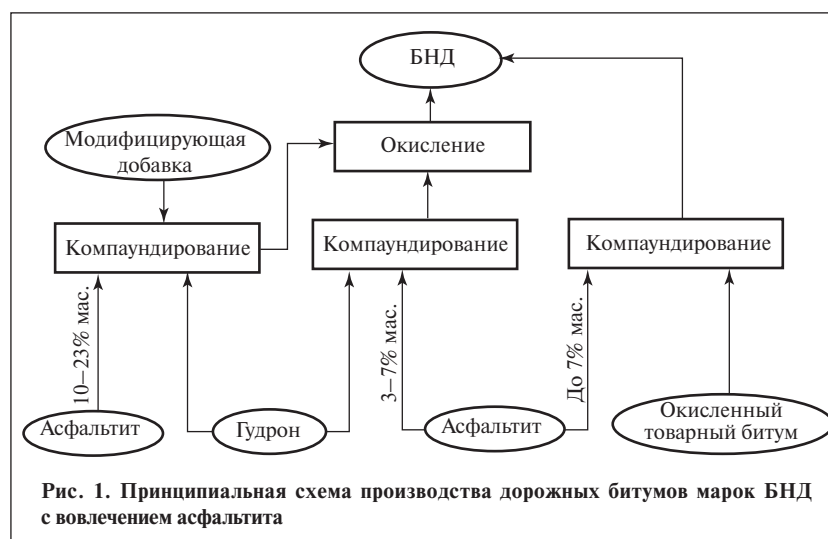
- предварительное окисление асфальтита и последующее смешение окисленного асфальтита с гудроном (рис. 2).

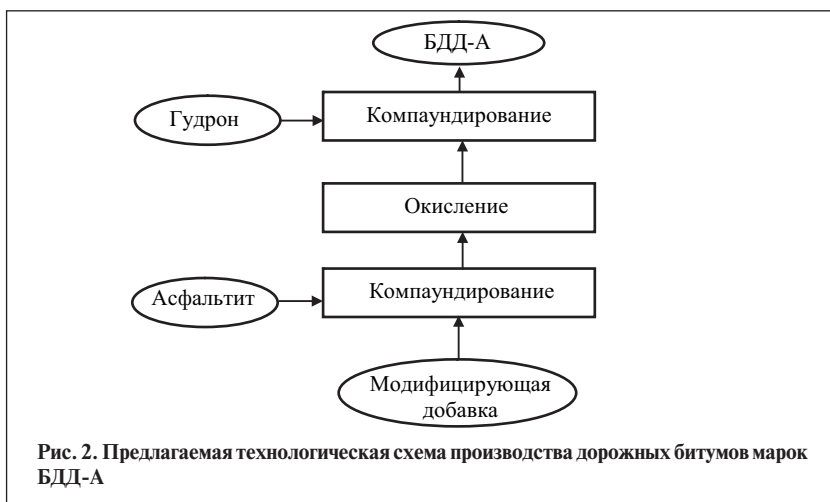
Первый способ обеспечивает приоритетное увеличение объема дисперсной фазы, два последних связаны с изменением ее природы.

Естественно, что для регулирования группового химического состава дисперсионной среды с целью достижения необходимого уровня качества конечного

продукта следует предусмотреть введение в сырье тех или иных добавок.

Для изучения возможностей первого способа было исследовано влияние концентрации вводимого асфальтита на свойства компаунда. Полученные результаты показали, что асфальтит ухудшает показатели низкотемпературных свойств компаунда: пенетрацию при 0°С, дуктильность при 0°С и температуру хрупкости. Причиной этого, исходя из литературных и наших экспериментальных данных, является низкое





содержание в асфальтите изопарафиновых и нафтеновых углеводородов. Тем не менее установлена возможность получения дорожного битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90 путем смешения окисленного битума марки БНД 60/90 с 7% мас. (максимальное количество) асфальтита.

Анализ применения второго способа показал возможность увеличения доли асфальтита. Установлено, что методом окисления смеси гудрона условной вязкостью 50–75 с при 80°С с 3–7% мас. асфальтита можно стабильно получать дорожные битумы марок БНД 40/60 и БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90.

Для улучшения показателей низкотемпературных свойств дорожных битумов из смесового сырья было исследовано окисление смесей гудронов и асфальтитов со слопом (прямогонная фракция 470–530°С), содержащим (~25% мас.) насыщенными, в том числе изопарафиновыми и нафтеновыми, углеводороды, способные обеспечить необходимый уровень этих свойств. По обобщенным экспериментальным (полученным в лабораторных условиях) и рассчитанным с помощью программы экстраполяции данным построены двухмерные диаграммы качества трехкомпонентных систем, позволяющие в экспресс-

режиме определять состав сырья окисления, необходимый для получения дорожного битума требуемой марки.

Опытным путем установлены оптимальные отношения в сырье компонентов гудрон:асфальтит:слоп для стабильного производства дорожных битумов марок БНД 40/60 и БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90: соответственно (84–88):(10–14):2 и (75–83):(15–23):2% мас. При таких отношениях компонентов в сырье окисления получаемые дорожные битумы имеют более высокие показатели пластичности (дуктильность при 25°С) и низкотемпературных свойств по сравнению с требуемыми ГОСТом. Это достигается в результате целенаправленного изменения объемов и природы дисперсной фазы и дисперсионной среды путем повышения в сырье концентрации смол и асфальтенов (введением асфальтита), а также изопарафиновых и парафинонафтеновых углеводородов (введением слопы).

Наиболее широкими возможностями по вовлечению асфальтитов в производство дорожных битумов обладает, на наш взгляд, третий способ — непосредственное окисление асфальтитов, особенно с модифицирующими групповой химический состав сырья добавками.

Так, для получения дорожных битумов улучшенного качества переокисленный асфальтит предложено разбавлять гудронами, кубовыми остатками производства синтетических жирных кислот или экстрактами селективной очистки масел [11, 12]. Ранее [2, 3–13] были изучены возможности производства дорожных битумов при условии уменьшения энергозатрат и увеличения объема асфальтита, вовлекаемого в сырье, а также путем окисления асфальтита с последующим разжижением его гудроном [2, 6, 16]. Установлено, что метод получения битумов переокислением-разбавлением позволяет вовлечь в сырье почти в 2 раза больше асфальтита в пересчете на товарный битум по сравнению с методом прямого окисления.

Для увеличения доли асфальтита, вовлекаемого в производство дорожных битумов [15], и одновременно улучшения низкотемпературных свойств последних была разработана технология получения дорожных битумов улучшенного качества (см. рис. 2) путем окисления смеси асфальтита с рядом оригинальных модифицирующих групповой химической состав дисперсионной среды добавок и последующего компаундирования окисленного продукта с гудроном. Эта технология позволяет получать не только битумы, соответствующие ГОСТ 22245–90, но и битумы, превосходящие уровень требований этого ГОСТа по прочностным, пластичным и низкотемпературным свойствам. На последние под маркой БДД-А (битумы дорожные долговечные асфальтитосодержащие) разработан СТО 05766600-001–2008 ОАО «Новокуйбышевский НПЗ».

В производство по данной технологии вовлекается 30–35% мас. асфальтита — побочного продукта пропановой деасфальтизации гудронов, а также до 10% мас. модифицирующих добавок — нецелевых фракций, получаемых при

углублению переработки нефти. В результате достигается экономия высококорентабельного гудрона — потенциального источника дистиллятных моторных топлив.

Кроме того, разработанная технология позволяет вывести из

процесса окисления до 65–70% мас. углеводородного сырья (гудрон компаундируют с окисленным асфальтитсодержащим продуктом).

Эти факторы существенно улучшают экономические и эко-

логические показатели всейточной схемы переработки нефти на предприятии за счет вовлечения гудрона, высвобождающегося на битумной установке в результате использования асфальтитсодержащего сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология переработки нефти и газа. Изд. 6. / Под ред. А. А. Гуреева, Б. И. Бондаренко. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
2. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
3. Вопросы производства и качества нефтяных битумов. Сборник трудов БашНИИ НП. — 1976. — Вып. XV.
4. Исследование и свойства нефтяных битумов. Сборник научных трудов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981.
5. Пат. 2091428 (Россия).
6. Пат. 2107084 (Россия).
7. Пат. 2142493 (Россия).
8. Пат. 2083634 (Россия).
9. Пат. 1796653 (СССР).
10. Пат. 1073278 (СССР).
11. Пат. 2105786 (Россия).
12. Пат. 2041915 (Россия).
13. Битумные материалы. Асфальты, смолы, пеки. Пер. с англ. / Под ред. А. Дж. Хойберга. — М.: Химия, 1974, т. 1. — 246 с.
14. Гуреев А. А., Коновалов А. А., Самсонов В. В. — Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2008. — № 1. — С. 12–16.
15. Самсонов В. В., Олтырев А. Г., Рудяк К. Б. и др. — В кн.: Тезисы докладов 3-й Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. — Пермь: Издательский дом «Пресстайм», 2007. — С. 58.
16. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 192 с.

Вниманию специалистов!

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.

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов

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

С. А. Карпов, С. И. Сайдахмедов, Л. Х. Кунашев, В. М. Капустин

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Антидетонационная эффективность многокомпонентных кислородосодержащих композиций

Исследовано взаимное влияние различных оксигенатов на суммарный прирост октанового числа при их компаундировании в одной добавке и разработана наиболее эффективная антидетонационная композиция. Основным компонентом композиции был выбран этанол, представляющий наибольший интерес в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов благодаря высоким экологическим характеристикам и наличию крупнотоннажного промышленного производства. Базовым бензином служила смесь (47:53 об.) прямогонной бензиновой фракции и риформата.

Согласно действующим нормам Евросоюза и рекомендациям Всемирной топливной хартии, максимальное присутствие кислорода в бензинах ограничивается 2,7% мас. [1]. В связи с этим была проведена предварительная оценка содержания кислорода в исследуемых оксигенатах. Ее результаты приведены в **табл. 1**.

Оксигенаты вводили в состав антидетонационной композиции

в следующей последовательности: этанол, тяжелая ЭАФ, сивушное масло, метилацетат, этилацетат, фурфуроловый спирт.

Массовую концентрацию кислорода в бензине рассчитывали по формуле

$$c_k = c_1 \rho_1 \cdot 34,58/100,$$

где c_k , c_1 — концентрация в бензине соответственно кислорода (% мас.) и этанола (% об.); ρ_1 — плотность этанола, кг/м³ ($\rho_1 = 794$ кг/м³).

Расчет показал, что концентрация 2,7% мас. кислорода соответствует концентрации 10% об. этанола в бензине. В связи с этим все последующие исследования замещения этанола на другие кислородосодержащие антидетонаторы проводили, максимально ограничивая присутствие кислорода в бензинах (2,7% мас.). Замещение этанола в бензине на другие оксигенаты не превышало 2% об.

Антидетонационная композиция этанола и тяжелой ЭАФ. Массовую концентрацию кислорода в бензине с этой композицией рассчитывали по формуле

$$c_k = c_1 \rho_1 \cdot 34,58/100 + c_2 \rho_2 \cdot 22,48/100,$$

где c_2 , ρ_2 — концентрация (% об) в бензине и плотность (кг/м³) тяжелой ЭАФ; $\rho_2 = 844$ кг/м³.

Изменение октанового числа по моторному и исследовательскому методам (ММ и ИМ) смешанного бензина при добавлении 10% об. композиции этанола и тяжелой ЭАФ показано на **рисунке**.

Как видно, синергический эффект прироста октанового числа наблюдается во всех поставленных экспериментах. Максимальные экспериментальные значения прироста по сравнению с расчетными составили 1,1 (по ММ) и 1 (по ИМ) при объемном отношении тяжелой ЭАФ к этанолу 1:1.

Антидетонационная композиция на базе этанола, тяжелой ЭАФ и сивушного масла. Массовую концентрацию кислорода в бензине с данной композицией рассчитывали по формуле

$$c_k = c_1 \rho_1 \cdot 34,58/100 + c_2 \rho_2 \cdot 22,48/100 + c_3 \rho_3 \cdot 16,04/100,$$

где c_3 , ρ_3 — концентрация (% об.) в бензине и плотность (кг/м³) сивушного масла; $\rho_3 = 837$ кг/м³.

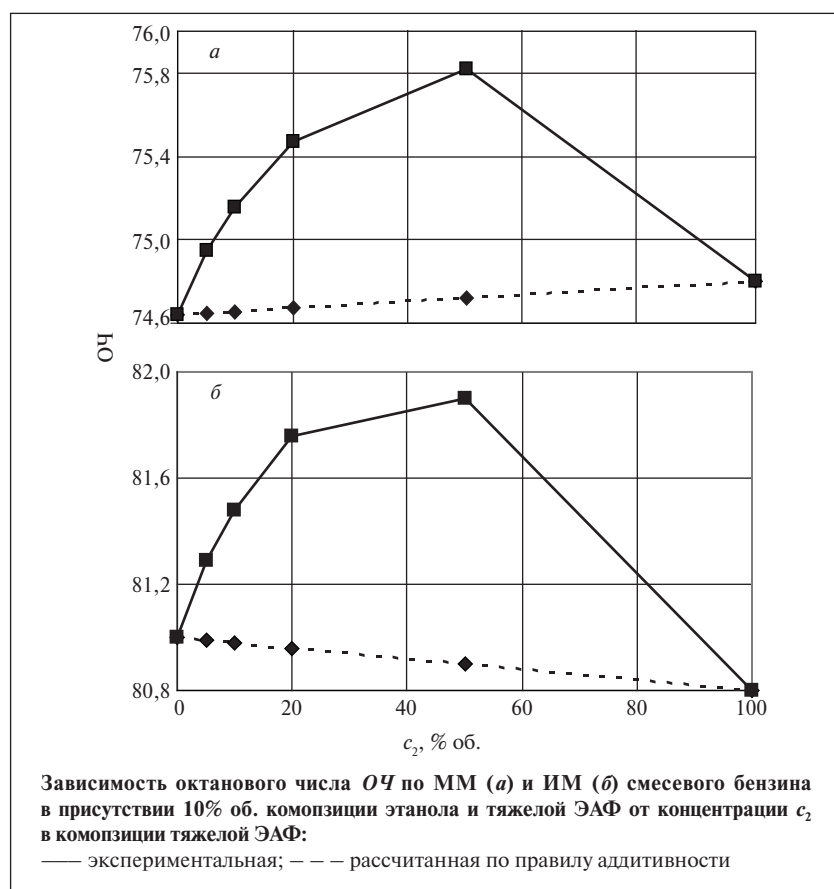
В **табл. 2** приведены варианты композиций этанола, тяжелой ЭАФ и сивушного масла, обеспечивающие постоянную концентрацию кислорода в бензине 2,7% мас., и показано изменение при их добавлении октанового числа смешанного бензина.

Как видно, присутствие тяжелой ЭАФ и сивушных масел в

Таблица 1

Оксигенат	Содержание* кислорода, % мас.	Оксигенат	Содержание* кислорода, % мас.
Этанол	34,58	Фурфуроловый спирт	32,44
Метилацетат	38,18	Тяжелая эфиральдегидная фракция (ЭАФ)	22,48
Этилацетат	36	Сивушное масло	16,04

*По хроматографическим данным (для индивидуальных веществ — с учетом химической чистоты).



одной композиции нежелательно, так как приводит к снижению значения октанового числа по сравнению с расчетным. При этом компаундирование отдельно тяжелой ЭАФ и этанола дает эффект синергизма, т. е. прирост октанового числа по сравнению с расчетным значением.

В связи с изложенным дальнейшие исследования компаундирования многокомпонентных

антидетонационных композиций с сивушными маслами были прекращены.

Антидетонационная композиция на базе этанола, тяжелой ЭАФ и метилацетата. Массовую концентрацию кислорода в бензине с этой композицией рассчитывали по формуле

$$c_k = c_1 \rho_1 \cdot 34,58/100 + c_2 \rho_2 \cdot 22,48/100 + c_4 \rho_4 \cdot 38,18/100,$$

где c_4, ρ_4 — концентрация (% об.) в бензине и плотность (кг/м³) метилацетата; $\rho_4 = 931$ кг/м³.

В табл. 3 приведены варианты композиций, в которых переменными являются концентрации этанола, тяжелой ЭАФ и метилацетата при постоянной концентрации кислорода в бензине 2,7% мас., и показаны изменения октанового числа смешанного бензина при добавлении этих композиций.

Как видно, компаундирование композиций серии В дает большие преимущества. В первую очередь это связано с синергическим эффектом взаимодействия ее компонентов. Наибольший эффект и наибольший прирост октанового числа смешанного бензина наблюдаются при применении композиций В-2 и В-7, в которых содержится больше тяжелой ЭАФ, чем метилацетата. В качестве дополнительного преимущества можно отметить высокое октановое число вводимого в композицию антидетонатора — метилацетата. Однако в связи с высоким содержанием кислорода в структуре молекулы этого соединения его концентрация в бензине существенно ограничена по сравнению с концентрацией тяжелой ЭАФ (из расчета общего содержания кислорода в бензине 2,7% мас.).

Антидетонационная композиция на базе этанола, тяжелой ЭАФ, метилацетата и этилацетата. Для расчета массовой концентрации

Таблица 2

Антидетонационная композиция	Концентрация, % об.			Октановое число бензина с композицией серии А	
	этанола	сивушного масла	тяжелой ЭАФ	по ИМ	по ММ
A-1	8	0	2,65	82,3/81,14	75,9/74,82
A-2	8	1	1,95	81/81,14	74,7/74,86
A-3	8	2	1,24	80,9/81,15	74,7/74,9
A-4	8	3	0,53	81/81,15	74,8/74,95
A-5	8	3,75	0	81,5/81,15	75,2/74,98
A-6	9	0	1,21	81,6/81,04	75,2/74,7
A-7	9	0,5	0,85	80,9/81,04	74,6/74,72
A-8	9	1	0,5	80,8/81,04	74,6/74,75
A-9	9	1,5	0,15	80,9/81,04	74,7/74,77
A-10	9	1,7	0	81,2/81,04	74,8/74,78

Примечание. В числителе — экспериментальное значение, в знаменателе — рассчитанное по правилу аддитивности.

Таблица 3

Антидетонационная композиция	Концентрация, % об.			Октановое число бензина с композицией серии В	
	этанол	метилацетата	тяжелой ЭАФ	по ИМ	по ММ
В-1	8	0	2,65	82,3/81,14	75,9/74,82
В-2	8	0,3	2,09	82,5/81,11	76,1/74,82
В-3	8	0,7	1,34	82,2/81,06	75,9/74,83
В-4	8	1,1	0,59	80,9/81,01	74,8/74,84
В-5	8	1,42	0	80,9/80,97	74,8/74,84
В-6	9	0	1,21	81,6/81,04	75,2/74,7
В-7	9	0,15	0,93	82/81,02	75,6/74,7
В-8	9	0,3	0,64	81,6/81	75,2/74,71
В-9	9	0,45	0,36	81/80,98	74,7/74,71
В-10	9	0,65	0	80,9/80,96	74,7/74,71

Примечание. В числителе — экспериментальное значение, в знаменателе — расчетное.

кислорода в бензине с данной композицией использовали формулу

$$c_k = c_1 \rho_1 \cdot 34,58/100 + c_2 \rho_2 \cdot 22,48/100 + c_4 \rho_4 \cdot 38,18/100 + c_5 \rho_5 \cdot 36/100,$$

где c_5 , ρ_5 — концентрация (% об.) в бензине и плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$) этилацетата; $\rho_5 = 899,1 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Этилацетат и метилацетат — сходные по химическому строению антидетонаторы. В смеси с этанолом они ведут себя практически одинаково. Однако этилацетат перед метилацетатом имеет некоторое преимущество по приросту октанового числа бензина и спиртобензиновой композиции. Наибольший прирост достигается в присутствии композиции В-2, поэтому далее была исследована

замена в этой композиции метилацетата и тяжелой ЭАФ на этилацетат.

В табл. 4 приведены варианты композиций, в которых переменными являются концентрации тяжелой ЭАФ, метилацетата и этилацетата при постоянной (2,7% мас.) концентрации кислорода в бензине. Там же показано изменение октанового числа смесевых бензинов в их присутствии.

Как видно, композиции серии С, содержащие метил- и этилацетат, имеют преимущества по сравнению с композициями, содержащими только один из ацетатов. Причем при росте концентрации ацетатов и замещении более чем 0,3% об. тяжелой ЭАФ на бензин синергический эффект

от взаимодействия тяжелой ЭАФ и любого из двух ацетатов снижается.

Исходя из теоретических предпосылок [2] об увеличении содержания формальдегида в отработавших газах автомобиля при применении оксигенатов, содержащих в молекуле метильную группу, и учитывая равноценную эффективность ацетатов в антидетонационной композиции, в дальнейших исследованиях метилацетат заменили на этилацетат.

Антидетонационная композиция на базе этанола, тяжелой ЭАФ, этилацетата и фурфуролового спирта. Массовую концентрацию кислорода в бензине с этой композицией рассчитывали по формуле

Таблица 4

Антидетонационная композиция	Концентрация, % об.				Октановое число бензина с композицией оксигенатов	
	этанол	этилацетата	метилацетата	тяжелой ЭАФ	по ИМ	по ММ
В-2	8	0	0,3	2,09	82,5/81,11	76,1/74,82
С-1	8	0,11	0,2	2,09	82,5/81,12	76,1/74,83
С-2	8	0,22	0,1	2,09	82,5/81,13	76,1/74,84
С-3	8	0,33	0	2,09	82,5/81,14	76,1/74,84
С-4	8	0,17	0,3	1,8	82,4/81,11	76/74,84
С-5	8	0,35	0,3	1,5	82,3/81,11	75,9/74,85
С-6	8	0,52	0,3	1,2	81,6/81,11	75,3/74,87
С-7	8	0,70	0,3	0,9	81,2/81,11	74,9/74,88
С-8	8	0,87	0,3	0,6	81,2/81,11	74,9/74,9
С-9	8	1,05	0,3	0,3	81,1/81,11	74,9/74,91
С-10	8	1,23	0,3	0	81,1/81,11	74,9/74,92

Примечания: 1. Выделены концентрации метилацетата и тяжелой ЭАФ, относительно которых проводили перерасчет концентрации этилацетата. 2. В числителе — экспериментальное значение, в знаменателе — расчетное.

Таблица 5

Антидетонационная композиция	Концентрация, % об.				Октановое число бензина с композицией оксигенатов	
	этанол	фурфурилового спирта	этилацетата	тяжелой ЭАФ	по ИМ	по ММ
C-3	8	0	0,33	2,09	82,5/81,14	76,1/74,84
D-1	8	0,12	0,2	2,09	82,8/81,11	76,4/74,8
D-2	8	0,2	0,1	2,09	82,1/81,09	75,8/74,77
D-3	8	0,29	0	2,09	81,5/81,06	75,1/74,74
D-4	8	0,15	0,33	1,8	82,9/81,1	76,5/74,81
D-5	8	0,31	0,33	1,5	82,8/81,06	76,4/74,77
D-6	8	0,46	0,33	1,2	81,9/81,01	75,6/74,73
D-7	8	0,62	0,33	0,9	81,6/80,97	75,2/74,69
D-8	8	0,77	0,33	0,6	81,5/80,93	75,2/74,65
D-9	8	0,93	0,33	0,3	81,4/80,88	75/74,61
D-10	8	1,08	0,33	0	81,4/80,84	75/74,57

Примечания: 1. Выделены концентрации этилацетата и тяжелой ЭАФ, относительно которых проводили перерасчет концентрации фурфурилового спирта. 2. В числителе — экспериментальное значение, в знаменателе — расчетное.

$$c_k = c_1\rho_1 \cdot 34,58/100 + c_2\rho_2 \cdot 22,48/100 + c_3\rho_3 \cdot 36/100 + c_6\rho_6 \cdot 32,44/100,$$

где c_6 , ρ_6 — концентрация (% об.) в бензине и плотность (кг/м³) фурфурилового спирта; $\rho_6 = 1128$ кг/м³.

Как показали исследования, наилучшие результаты по приросту октанового числа бензина обеспечивает композиция C-3, не содержащая метилацетата. Поэтому дальнейшие исследования с заменой этилацетата и тяжелой ЭАФ на фурфуриловый спирт проводили с этой антидетонационной композицией.

В табл. 5 приведены варианты композиций, в которых переменными являются концентрации тяжелой ЭАФ, этилацетата и фурфурилового спирта при постоянной (2,7% мас.) концентрации кислорода в бензине, и показано изменение октанового числа смеси бензина в их присутствии.

Сравнивая полученные результаты, можно утверждать, что

фурфуриловый спирт повышает эффективность антидетонационной композиции. Это объясняется синергическим эффектом взаимодействия ее компонентов. Однако снижение концентрации этилацетата по сравнению с концентрацией фурфурилового спирта снижает эффективность композиции. По-видимому, это явление связано в первую очередь с взаимодействием молекул фурфурилового спирта и этилацетата, которое со снижением концентрации последнего нивелируется. При этом наибольшую эффективность обеспечивает композиция D-4. При ее добавлении к смеси бензину прирост октанового числа достигает 4,9 пункта по ИМ и 3,9 пункта по ММ.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать следующие выводы.

Присутствие в одной композиции сивушных масел и тяжелой ЭАФ вызывает антагонистический эффект.

Синергический эффект обеспечивает взаимодействие в одной композиции этанола, тяжелой эфираальдегидной фракции и ацетатов (метилацетата, этилацетата или их смесей). Наибольший синергический эффект и наибольший прирост октанового числа смеси бензина характерны для композиций, в составе которых больше тяжелой ЭАФ, чем ацетата.

Фурфуриловый спирт повышает эффективность антидетонационной композиции, однако рост его концентрации за счет снижения концентрации этилацетата приводит к снижению синергического эффекта. По-видимому, это связано с нивелированием взаимодействия молекул фурфурилового спирта и этилацетата со снижением концентрации последнего.

Наибольшую антидетонационную эффективность показала композиция следующего состава, % об.: этанол — 77,8; тяжелая ЭАФ — 17,5; этилацетат — 3,2; фурфуриловый спирт — 1,5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даниленко Т. В. Канд. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005.
2. Карпов С. А., Канустин В. М., Старков А. К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. — М.: КолосС, 2007. — 216 с.

В. А. Любименко, И. М. Колесников, С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Атмосферный риформинг бензиновой фракции на цеолиталюмосиликате

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности развивается направление по ректификационной переработке, каталитическому риформингу и крекингу нефтяного сырья на малогабаритных установках производительностью 50–100 тыс. т в год. Для процессов риформинга бензиновых фракций создают установки, работающие на катализаторах Pt, Re/ γ -Al₂O₃ в потоке водорода под давлением 1,5–3 МПа [1, 2].

Трудности работы на таких установках связаны с необходимостью производства в достаточном объеме водорода. В случае использования неподвижного слоя катализаторов работу установки приходится прекращать для регенерации закоксованного катализатора. И. М. Колесниковым с соавторами предложено [2] создать процесс безводородного атмосферного риформинга бензиновых фракций на основе применения промышленных цеолиталюмосиликатных катализаторов. Эти катализаторы представляют собой систему из двух фаз: аморфной алюмосиликатной и кристаллической цеолитной [3–5].

В цеолиталюмосиликатном катализаторе на стадии синтеза золя в смеси с кристаллами цеолита вследствие кристаллохимических процессов образуется смешанная аморфно-кристаллическая структура. В такой структуре часть кристалла химически реагирует с аморфной алюмосиликатной фазой с образованием {AlO₄:SiO₄}-ансамблей тетраэдров. В результате в цеолиталюмосиликатном

катализаторе количество этих ансамблей на единицу площади поверхности больше, чем в аморфном алюмосиликатном.

Кристаллы цеолита придают катализатору высокую термо- и паростабильность, повышенную прочность, каталитическую активность и селективность по выходу целевых продуктов. Дополнительную активность и селективность цеолиталюмосиликатным катализаторам можно придать прививкой к их поверхности органометаллсилоксанов, в частности алюмо- и цинкфенилсилоксанов.

Органометаллсилоксаны, получаемые после термообработки в виде порошков, сами проявляют высокую каталитическую активность в превращении углеводородов [6–8], а после прививки к поверхности алюмосиликатных катализаторов повышают их активность [9].

Повышенную активность проявляет привитый к поверхности алюмосиликата алюмофенилсилоксан (AlФС) общей формулы Al[OSi(OH)₂C₆H₅]₃. В этом соединении координационное число алюминия равно 4, что и определяет его повышенную каталити-

ческую активность. Химический состав цинкфенилсилоксана (ZnФС) может быть выражен формулой Zn[OSi(OH)₂C₆H₅]₂.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей риформинга бензиновой фракции на цеолиталюмосиликатном катализаторе до и после модифицирования его алюмо- и цинкфенилсилоксаном.

Для исследования использовали цеолиталюмосиликатный катализатор следующего состава, % мас.: Al₂O₃ — 11; PЗЭ — 2; цеолит — 10; Na₂O — 0,13; Fe₂O₃ — 0,08; остальное — SiO₂ и влага. Его насыпная плотность — 630 кг/м³, активность по выходу бензина при крекинге керосино-газойлевой фракции — 50,2%, удельная поверхность — 350 м²/г.

AlФС и ZnФС, молекулярная масса и элементный состав которых приведены в табл. 1, на поверхность цеолиталюмосиликатного катализатора наносили в толуольном растворе. Шарики катализатора предварительно прогревали в течение 3 ч в реакторе при 500 °С в потоке осушенного от влаги и очищенного от примесей воздуха. После охлаждения их помещали в соответствующий рас-

Таблица 1

Показатели	AlФС	ZnФС
Молекулярная масса	493	421
Элементный состав*, % мас.		
Si	17,09	15,8
C	43,81	34,2
Al	5,47	—
Zn	—	15,5
H	5,47	3,3
*Остальное — кислород.		

Таблица 2

Температура в реакторе, °С	Плотность при 20°С риформата, м ³ /кг	ОЧ (по ММ) риформата	Доля x превращения бензиновой фракции
<i>Риформинг при объемной скорости подачи сырья</i>			
<i>0,8 ч⁻¹</i>			
300	738,4	63,4	0,132
350	753,0	70,6	0,260
400	761,8	75,2	0,342
<i>1,5 ч⁻¹</i>			
300	738,3	61,5	0,098
400	744,7	69,3	0,237
<i>2 ч⁻¹</i>			
300	739,5	60,2	0,075
350	736,0	63,5	0,134
400	743,1	66,7	0,191
<i>2,5 ч⁻¹</i>			
300	738,5	58,9	0,051
350	739,8	60,8	0,085
400	741,9	65,4	0,163

Примечания: 1. Плотность при 20°С исходной бензиновой фракции — 736,8 кг/м³, ее октановое число (ОЧ) по моторному методу (ММ) — 56. 2. Доля превращения бензиновой фракции в условиях риформинга рассчитана по изменению ОЧ (по ММ): $x = (ОЧ_p - ОЧ_б) / ОЧ_б$, где ОЧ_р, ОЧ_б — октановое число соответственно риформата и бензиновой фракции.

твор на 24 ч, затем растворитель отгоняли. Полученный катализатор помещали в реактор и прогревали в потоке воздуха при 550°С в течение 3 ч для прививки к его поверхности молекул АlФС и ZnФС.

Атмосферному каталитическому риформингу на немодифицированном цеолиталюмосиликатном катализаторе подвергали бензиновую фракцию н.к.—140°С газоконденсата Ямбургского месторождения. Процесс проводили в проточном реакторе с загрузкой катализатора 100 см³ при температуре 300, 350 и 400°С и объемной скорости подачи сырья 0,8; 1,5; 2 и 2,5 ч⁻¹.

По результатам опытов (табл. 2) можно отметить следующие особенности процесса атмосферного каталитического риформинга на этом катализаторе:

- с повышением температуры при одной и той же объемной скорости подачи сырья плотность риформата увеличивается вследствие увеличения содержания в нем ароматических углеводородов;
- с увеличением объемной скорости подачи сырья плотность

риформата, его ОЧ (по ММ) и конверсия бензиновой фракции снижаются.

В присутствии цеолиталюмосиликата при температуре 400°С и объемной скорости подачи сырья 0,8 ч⁻¹ возможно получение риформата с ОЧ = 76 (по ММ).

Для промышленной реализации атмосферного риформинга на этом катализаторе проведены длительные опыты при температурах 400 и 450°С и объемной скорости подачи сырья 0,4 ч⁻¹. Их результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Риформат, полученный при длительности пробега, ч	Плотность при 20°С, кг/м ³	Показатель преломления n_D^{20}	ОЧ (по ММ)
<i>При температуре риформинга</i>			
<i>400°С</i>			
4	772,3	1,453	77
8	765,6	1,450	73
15	750,3	1,443	71
29	737,6	1,433	64
<i>450°С</i>			
4	841,0	1,484	87
12	836,4	1,482	86,8
20	830,1	1,481	86,7
28	823,5	1,478	84,5

Как видно, катализатор при непрерывной работе в течение 8 ч в условиях риформинга при 400°С позволяет получать риформат с ОЧ = 73–77 (по ММ). Затем требуется его регенерация в потоке воздуха. При температуре 450°С катализатор длительное время сохраняет повышенную каталитическую активность, обеспечивая получение риформата с ОЧ = 87–84,5 (по ММ).

Следующим этапом явилось исследование активности цеолиталюмосиликатного катализатора, модифицированного АlФС или его смесью с 0,25; 0,5; 1; 2 и 5% мас. ZnФС.

Атмосферному риформингу на модифицированных катализаторах подвергали бензиновую фракцию н.к.—140°С уренгойского газового конденсата при температуре 350, 375 и 400°С с объемной скоростью подачи сырья 0,8; 2 и 4 ч⁻¹.

По результатам опытов (табл. 4) можно отметить следующие особенности:

- с увеличением количества нанесенного на поверхность катализатора АlФС до 1% мас. его активность в превращении бензиновой фракции возрастает с 25 до 38%, с дальнейшим ростом содержания АlФС она снижается;
- с увеличением объемной скорости подачи бензиновой фракции ОЧ риформата снижается;

Таблица 4

Условия процесса		Выход продуктов, % мас.		ОЧ (по ММ) риформата
температура, °С	объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	газа	риформата	
<i>Риформинг на катализаторе Цеокар-3ФА с содержанием металлорганосилоксана</i>				
		<i>0,25% AlΦC</i>		
350	0,8	2,4	90,2	70,2
		<i>0,5% AlΦC</i>		
350	0,8	6,2	88,7	72,5
		<i>1% AlΦC</i>		
350	0,8	8,6	87,4	77,5
375	0,8	2,7	87,1	79,8
400	0,8	10,3	81,8	81,2
375	2,0	4,9	94,4	76,3
375	4,0	4,1	95,4	72,2
		<i>2% AlΦC</i>		
350	0,8	7,5	88,6	71,8
		<i>5% AlΦC</i>		
350	0,8	2,8	91,4	70,9
		<i>0,25% AlΦC + 0,25% ZnΦC</i>		
375	2,0	5,7	91,2	71,6
		<i>0,5% AlΦC + 0,5% ZnΦC</i>		
375	2,0	6,7	89,9	78,4
		<i>1% AlΦC + 1% ZnΦC</i>		
375	2,0	5,4	88,1	76,8
		<i>исходном</i>		
375	0,8	8,6	86,2	70,2

Таблица 5

Компонент	Содержание (% мас.) в углеводородном газе, полученном при температуре, °С		
	375	400	450
CH ₄	6,6	9,9	10,6
C ₂ H ₆	3,3	4,5	6,3
C ₃ H ₄	1,2	1,9	2,2
C ₃ H ₈	65,4	50,0	51,4
C ₃ H ₆	1,8	11,5	12,1
Σ C ₄ H ₁₀	12,9	16,8	10,6
Остальное C ₅ -C ₆	8,8	5,4	6,8

• нанесение на поверхность катализатора ZnΦC в смеси с AlΦC также приводит к повышению его активности, что отражается в увеличении ОЧ риформата.

При атмосферном риформин-

ге на цеолиталюмосиликатном катализаторе образуется углеводородный газ. Его состав приведен в табл. 5. Как следует из приведенных данных, выход парафиновых углеводородов в газовой фазе со-

ставил соответственно 88,2; 81,2 и 78,9% мас.

В заключение отметим, что нанесение AlΦC или его смеси с ZnΦC на поверхность цеолитных катализаторов, применяемых для атмосферного риформинга бензинов, является эффективным способом повышения их активности. Один из важных моментов разработки этого способа состоит в возможности использования для этой цели растворов металлорганосилоксанов в ароматизированной бензиновой фракции, получаемой в результате риформинга на малогабаритной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. — М.: Химия, 1985. — 224 с.
2. Овчаров С. Н., Колесников И. М. Риформинг индивидуальных углеводородов и бензинов с водородом и без водорода. — М.: Нефть и газ, 2006. — 424 с.
3. Клацков В. Ф., Чукин Г. Д., Нефедов Б. К. и др. — ХТТМ. — 1988. — №10. — С. 19–20.
4. Мельников В. Б. Докт. дис. — М.: МИНГ им. И. М. Губкина, 1988.
5. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. — М.: Техника, 2004. — 400 с.
6. Колесников И. М., Панченков Г. М., Андрианов К. А. и др. — Известия АН СССР. Сер. химическая. — 1974. — №2. — С. 488.
7. Колесников И. М., Подлегаев Н. И., Одинокова Т. И. — Журнал физической химии. — 1975. — Т. 49. — №10. — С. 2679–2680.
8. Колесников И. М., Панченков Г. М., Кириченко Э. А. и др. — Там же. — 1975. — №5. — С. 2670.
9. Колесников И. М., Белов Н. Н. — Там же. — 1979. — Т. 53. — №9. — С. 2300–2302.

*В. Ф. Третьяков, А. С. Лермонтов, Ю. И. Макаффи, М. С. Якимова,
Н. А. Французова, Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев*

Московская академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,
Томский государственный университет

Синтез моторных топлив из биоэтанола

В мире в связи с растущим потреблением моторных топлив и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск альтернативы традиционному углеводородному сырью. При этом резко повысился интерес к возобновляемым источникам энергии в связи с проблемой глобального потепления и принятием многими странами Киотского соглашения, ограничивающего объем выбросов диоксида углерода в атмосферу Земли. Используя нефть, уголь, природный газ и горючие сланцы, достичь сокращения выбросов диоксида углерода невозможно, так как в любом случае он выделяется при сжигании или иных типах конверсии входящего в их состав углерода.

Однако природа задолго до появления на Земле человека предусмотрела способ поглощения диоксида углерода из воздуха — реакцию фотосинтеза. В результате этой реакции диоксид углерода превращается в зеленую массу растений, перерабатывая которую можно получать большое разнообразие полезных продуктов, одним из которых является биоэтанол.

Более 85% добываемых природных углеводородных ресурсов как в сыром виде, так и после переработки сжигают на теплоэлектростанциях, автомобильном транспорте или в котельных установках. Сожженными после окончания срока службы оказываются и оставшиеся 15% этих ресурсов, переработанных в ре-

зину, синтетические волокна и различные пластмассы. В мире в данный момент только техногенные выбросы диоксида углерода составляют около 23 млрд. т, при этом его суммарное поглощение из атмосферы биомассой суши и океана составляет соответственно лишь 9 и 8 млн. т [1].

Биосфера Земли не справляется с переработкой всего выбрасываемого в атмосферу диоксида углерода, поэтому необходимо наращивание количества биомассы путем выращивания специальных культур, связывающих диоксид углерода из воздуха, и использования их в дальнейшем для производства энергии в форме моторных топлив. Растений, содержащих углеводороды бензинового ряда, достаточно мало и повсеместная культивация их затруднена. В качестве примера можно привести нефтяной орех (*Pittosporum Resiniferum*), растущий на Филиппинах, в масле которого содержится 45% гептана [2].

Работы в этом направлении ведутся в основном двумя путями — получение биодизеля и биоэтанола [3]. Биодизель получают из масел рапса, подсолнечника и других масличных культур путем перевода входящих в их состав жирных кислот из триглицеридных форм в сложные эфиры, преимущественно метиловый [4]. Объем его мирового производства составляет около 3,9 млн. л, из них более 80% приходится на Европейский Союз [5]. Биоэтанол получают в основном из сахарно-

го тростника, пшеницы, кукурузы или другого растительного сырья, содержащего сахар или крахмал. Лидерами по его производству, по данным 2006 г., являются США — 14,8 млн. т и Бразилия — 16 млн. т. Цена бразильского этанола в 2004 г. составляла 200 дол./м³ [6, 7].

Основными недостатками производства биодизеля с экологической точки зрения по сравнению с производством биоэтанола являются ограниченность источников сырья и, как следствие, большее количество трудноперерабатываемых отходов. Биоэтанол можно производить как обычным сбраживанием из крахмала или сахара, содержащегося в соке и плодах растений, так и из целлюлозы, являющейся основным материалом стебля и корней [8]. Биодизель же производят только из растительных масел, содержание которых в плодах растений составляет лишь 20–50% [9]. С другой стороны, его можно получать и из отработанного масла для жарки [10], однако такого отхода производства недостаточно, чтобы покрыть потребности населения в моторном топливе. Биоэтанол также можно производить из отходов промышленности, в первую очередь пищевой, деревоперерабатывающей и сельскохозяйственной.

В двигателях внутреннего сгорания биоэтанол используют как в чистом виде (99%), так и в смеси с обычным бензином. Однако для обычного автомобиля без переделки двигателя в

качестве топлива подходят только смеси, содержащие не более 15% этанола. Для работы автомобиля на чистом этаноле или смеси этанола с бензином необходимо увеличить степень сжатия топлива, а для работы на бедных смесях при их больших расходах — провести перерегулировку карбюратора [11]. Чистый этанол проигрывает обычному бензину по теплоте сгорания, но имеет большее октановое число — 110 и характеризуется более высокой степенью сгорания при низкой температуре горения.

С экологической точки зрения метод получения биоэтанола не предполагает появления серосодержащих примесей, но из-за низкой температуры горения сокращается также выброс в воздух оксидов азота. К числу факторов, мешающих внедрению в нашей стране биоэтанола как топлива, помимо социального, можно отнести неразвитость инфраструктуры и недостатки законодательства. В данный момент акцизные сборы составляют около 2/3 стоимости любого этанола на российском рынке, тогда как, например, в США, Канаде и странах Европейского Союза производство биоэтанола стимулируется на государственном уровне [12].

Биоэтанол сам может служить сырьем для производства различных продуктов нефтехимического синтеза. В нашей стране в 30-е годы прошлого века под руководством С. В. Лебедева было налажено промышленное производство каучука, включающее в себя производство дивинила из этанола [13]. Впоследствии этанол был вытеснен из этого производства более дешевым нефтяным сырьем. В настоящий момент его используют в качестве сырья для производства простых эфиров — диэтилового и этил-*трет*-бутилового, а также ацетальдегида, этилацетата, уксусной

кислоты и этилена. Наибольший интерес с экологической точки зрения представляют реакции получения водородсодержащего газа для топливных элементов [14, 15] и конверсия этанола в углеводороды [12, 16–20]:



с помощью которой можно получать топливо, аналогичное бензиновому, и ароматические углеводороды.

Перспективность конверсии этанола в углеводороды бензинового ряда в первую очередь связана с повышенными требованиями к чистоте современного углеводородного топлива. В получаемом таким образом моторном топливе заранее исключается появление веществ, содержащих серу, азот или тяжелые металлы. При продолжении роста цен на нефть экономически выгоднее станет получение из этанола базовых продуктов нефтехимического синтеза, таких как толуол или ксилол. Уже сейчас в Бразилии стоимость 96%-ного биоэтанола (250 дол./т) сопоставима со стоимостью сырой нефти (350–450 дол./т), даже с учетом отделения в процессе синтеза углеводородов воды от этанола, составляющей 40% его массы.

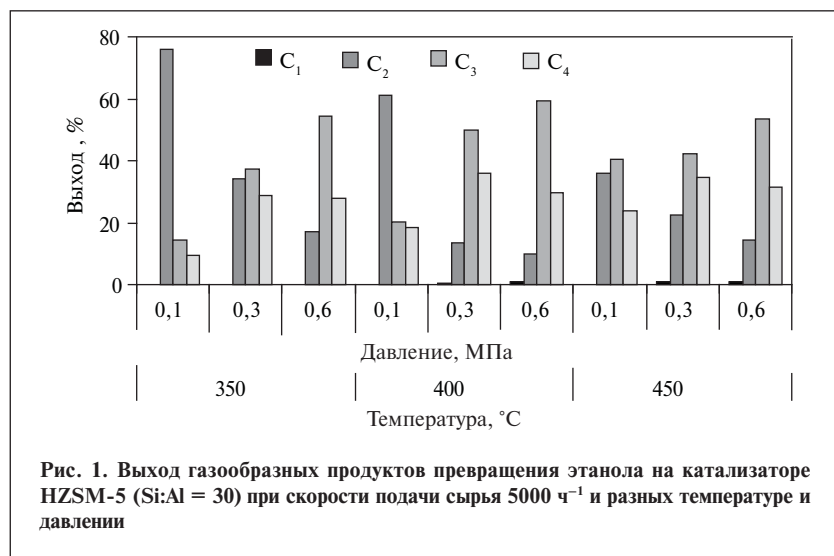
Катализатором данной реакции являются синтетические цеолиты семейства пентасилов — ZSM-5 в кислотной форме. Уникальное сочетание кислотных центров Бренстеда и Льюиса с ячеистой кристаллической структурой обеспечивает возможность получения на них углеводородов с числом атомов углерода не более 12. Разработанный фирмой «Mobil» в 70-х годах прошлого века цеолит ZSM-5 входит в состав промышленных катализаторов алкилирования ароматических углеводородов, риформинга, крекинга, а также процесса превращения метанола в бензин [21, 22].

Согласно литературным данным [23–25], механизм конверсии состоит из дегидратации этанола на кислотных центрах Бренстеда с последующей изомеризацией и циклизацией углеводородных фрагментов или их гидрированием в конечные продукты. Однако большое количество в составе продуктов реакции углеводородов с нечетным числом атомов углерода указывает на наличие реакции крекинга [26].

На состав продуктов превращения этанола помимо условий проведения процесса, таких как температура, давление, скорость подачи сырья [12, 25], оказывают влияние силикатный модуль цеолита и различные оксидные добавки [27]. При конверсии этанола на катализаторах на основе высококремнистых цеолитов ZSM-5 с силикатным модулем Si:Al > 100 основным продуктом является газ, содержащий этилен и олефины C₃–C₄. При конверсии этанола на кислотных цеолитных катализаторах HZSM-5 с Si:Al < 80 возможно получение жидкого продукта, представляющего собой смесь ароматических, насыщенных и олефиновых углеводородов нормального и изостроения.

Нами [12] исследована каталитическая конверсия этанола при температуре 300–450°C, давлении 0,1–0,6 МПа и объемной скорости его подачи 2500–5000 ч⁻¹. Как видно из **рис. 1**, с увеличением давления при всех исследуемых температурах содержание C₂-компонента в газовом продукте уменьшается, а содержание пропан-пропеновой и бутан-бутеновой фракций увеличивается. Экспериментальные данные показывают возможность широкого варьирования состава продуктов — от этилена до олефинов C₃–C₄ путем изменения условий превращения этанола.

На **рис. 2** показано влияние на выход жидкой углеводородной фракции температуры процесса



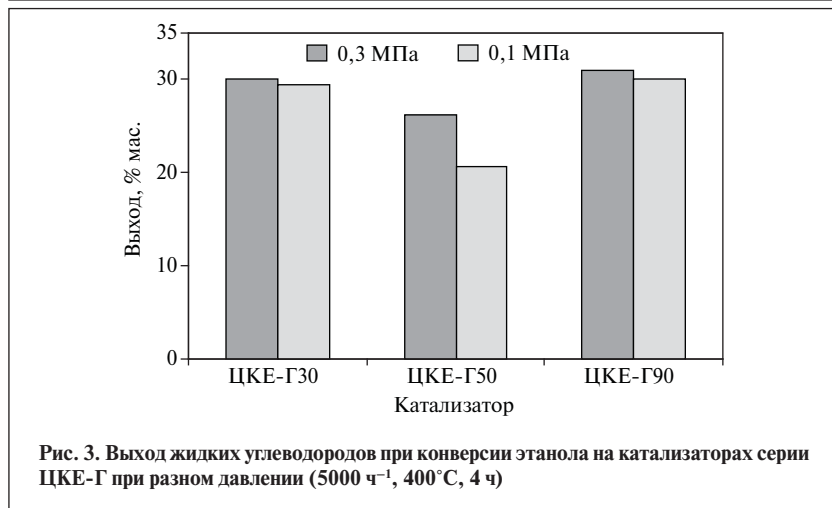
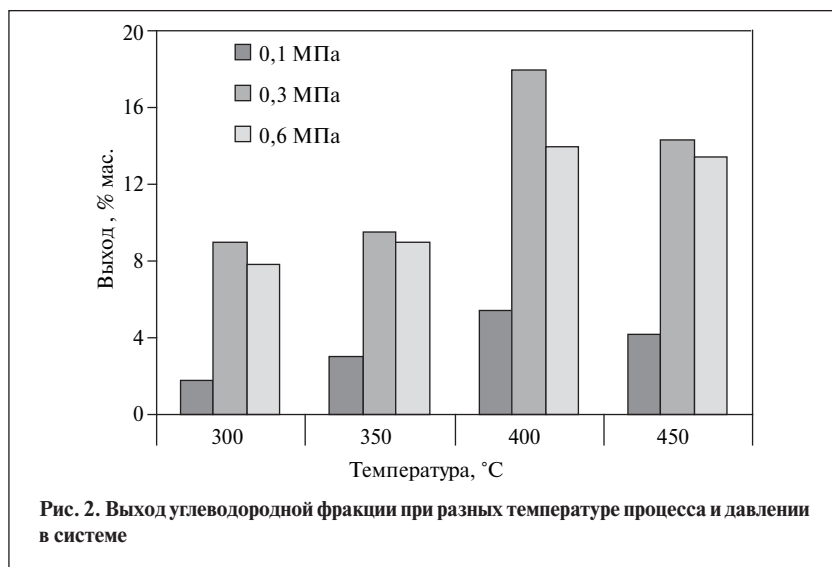
и давления в системе. Как видно, с увеличением давления от 0,1 до 0,3 МПа во всем исследованном диапазоне температур выход углеводородной фракции увеличивается.

С уменьшением скорости подачи этанола до 2500 ч⁻¹ выход жидких углеводородов растет, составляя 27% мас. при 400°C и давлении 0,3 МПа. Детальный анализ состава углеводородной фракции, полученной при оптимальных условиях конверсии этанола, показал, что содержание ароматических углеводородов составляет около 60% (ксилолы — 25%, толуол — 15%, углеводороды C₉–C₁₀ — 17%, бензол — 1%), оставшиеся 40% в основном представляют парафиновые и олефиновые углеводорода C₅–C₈. Из-за высокого содержания ароматических углеводородов октановое число углеводородной фракции по исследовательскому и моторному методам (ИМ и ММ) составляет соответственно 98 и 88.

Для исследования влияния силикатного модуля катализатора на состав продуктов конверсии нами был выбран цеолит ЦКЕ-Г, синтезированный в Томском государственном университете со структурообразующей добавкой гексаметилендиамина в отличие от предыдущего катализатора

HZSM-5 ТПА, синтезированного в присутствии солей тетрапропиламмония. На рис. 3 приведен

выход жидких углеводородов на катализаторах ЦКЕ-Г_n (где *n* — силикатный модуль) в зависимости от давления. Как видно, эти катализаторы по сравнению с предыдущим дают больший выход жидких углеводородов. Для катализатора ЦКЕ-Г с силикатным модулем 50 заметен четкий минимум. По нашему мнению, это связано с расположением атомов алюминия в ячейке цеолита HZSM-5, которая содержит 92 атома кремния, частично замещенных атомами алюминия. В среднем на одну элементарную ячейку цеолита приходится два атома алюминия и, как следствие, два кислотных центра (для Si:Al = 90 — один атом, а для Si:Al = 30 — три атома). По-



Компонент	Содержание (% мас.) в продуктах конверсии этанола на катализаторе		
	ЦКЕ-Г30	ЦКЕ-Г50	ЦКЕ-Г90
Метан	0,14	0,18	0,14
Этан	0,89	1,37	0,82
Этилен	1,57	1,81	1,67
Пропан-пропилен	25,31	29,79	25,11
C ₄ -фракция	32,07	31,47	31,30
C ₅ -C ₇ -фракция	14,53	12,43	14,07
Бензол	1,44	1,47	1,81
C ₈₊ -фракция	1,16	0,89	0,87
Толуол	7,28	6,76	8,15
Этилбензол	1,27	1,13	1,22
<i>m,n</i> -Ксилол	5,93	5,40	6,21
<i>o</i> -Ксилол	1,69	1,46	1,87
Метилэтилбензолы	3,86	3,23	3,63
Бензолы другие	2,10	0,97	1,25
Нафталины	0,78	1,65	1,90
Всего жидких углеводородов	29,98 (89,11)	26,20 (90,8)	31,55 (91,06)

Примечания: 1. Продолжительность конверсии 4 ч при температуре 400°C и скорости подачи сырья 5000 ч⁻¹. 2. В скобках — доля (%) ароматических углеводородов.

видимому, среднестатистическая геометрия расположения атомов алюминия в данном случае недостаточно выгодна для прохождения процессов удлинения углеводородной цепи.

Сопоставление начальных концентраций C₃-фракции в газообразных продуктах конверсии этанола на катализаторах серии ЦКЕ-Г показывает обратную зависимость. Наибольшее содержание пропан-пропиленовой фракции — 64% об. наблюдается для катализатора ЦКЕ-Г50, тогда как для катализаторов ЦКЕ-Г30

и ЦКЕ-Г90 оно составляет соответственно 52 и 45% об. Похожая зависимость и для этилена: 15% об. — при конверсии этанола на ЦКЕ-Г30, 25% об. — на ЦКЕ-Г50 и 3% об. — на ЦКЕ-Г90, что также свидетельствует о потере селективности катализатора в случае низкого силикатного модуля.

Интересно отметить, что суммарная концентрация C₃- и C₄-фракций в продуктах реакции практически не изменяется с ростом силикатного модуля, тогда как с повышением давления приводит к относительному росту со-

держания пропан-пропиленовой фракции.

Детальный состав продуктов для катализаторов серии ЦКЕ-Г приведен в **таблице**. Ароматические углеводороды для всех катализаторов составляют около 90% от всей фракции жидких углеводородов в отличие от катализатора HZSM-5 ТПА, на котором их выход составлял лишь 60%. На основании сопоставления эффективности катализаторов серии ЦКЕ-Г в реакции конверсии этанола можно сделать вывод о существенном влиянии силикатного модуля на состав продуктов конверсии.

Полученные данные позволяют рассматривать катализаторы на основе цеолита HZSM-5 как перспективные, обеспечивающие возможность получения углеводородов различного строения. Изменяя способ приготовления цеолита, а также его силикатный модуль, можно варьировать состав получаемых продуктов от этилена к ароматическим углеводородам.

Таким образом, каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, способной обеспечить замену традиционному топливу и тем самым предотвратить увеличение содержания в атмосфере Земли техногенного диоксида углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grace J. — J. Ecol. — 2004. — V. 92. — P. 189–202.
2. Salgues R. — Plant Foods Human Nutr. — 1954. — V. 1. — Iss. 4. — P. 340–358.
3. Sims R. E. H., Hastings A., Schlamadinger B. et al. — Global Change Biol. — 2006. — V. 12. — P. 2054–2076.
4. Bondioli P. — Top. Catal. — 2004. — V. 27. — Iss. 1–4. — P. 77–82.
5. Martintot E. — Environment. — 2006. — V. 48. — Iss. 6. — P. 26–43.
6. Wang M. — Environ. Res. Lett. — 2006. — V. 1, art. 011002.
7. Goldemberg J. — Science. — 2007. — V. 315. — P. 808–810.
8. Chandel A. K., Chan E. S., Rudravaram R. et al. — Biotech. Molec. Biol. Rev. — 2007. — V. 2. — P. 14–32.
9. Taylor S. L., King J. W., List G. R. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 1993. — V. 70. — Iss. 3. — P. 437–439.
10. Kulkarni M. G., Dalai A. K. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — P. 2901–2913.
11. Третьяков В. Ф., Бурдейная Т. Н. — Российский химический журнал. — 2003. — Т. XLVII. — № 6. — С. 48–52.
12. Третьяков В. Ф., Мастоюнина Т. Н., Лермонтов А. С. и др. — Катализ в промышленности. — 2006. — №4. — С. 12–17.
13. Морачевский А. Г., Шнак В. С. — Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — № 5. — С. 705–715.
14. Aupetre F., Descorme C., Duprez D. — Top. Catal. — 2004. — V. 30–31. — P. 487–491.

15. Sekine Y., Urasaki K., Asai S. et al. — Chem. Comm. — 2005. — N2. — P. 78–79.
16. Alldrige G. A., Verikios X. E., Mutharasan R. — Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development. — 1984. — V. 23. — P. 733–737.
17. Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrath N. G. C. et al. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 2064–2070.
18. Oudejans J. C., Van Den Oosterkamp P. F., Van Bekkum H. — Applied Catalysis. — 1982. — V. 3. — P. 109–115.
19. Bun S., Nishiyama S., Tsuruay S. et al. — Ibid. — 1990. — V. 59. — P. 13–29.
20. Tsakiris C., Pop G., Ivanescu D. et al. — Revista de Chimie. — 1995. — V. 46. — P. 214–218.
21. Meisel S. L., McCullough J. P., Lechthaler C. H. et al. — CHEMTECH. — 1976. — V. 6. — Iss. 2. — P. 86–89.
22. Quann R. J., Green L. A., Tabak S. A. et al. — Ind. Eng. Chem. Res. — 1988. — V. 27. — N 4. — P. 565–570.
23. Derouane E. G., Nagy J. B., Dejaifve P. et al. — J. Catal. — 1978. — V. 53. — P. 40–55.
24. Costa E., Ugulna A., Aguado J. et al. — Eng. Chem. Process Des. Dev. — 1985. — V. 24. — P. 239–244.
25. Schulz J., Bander mann F. — Chem. Eng. Tech. — 1994. — V. 17. — P. 179–186.
26. Ingram C. W., Lancashire R. J. — Catal. Lett. — 1995. — V. 31. — P. 395–403.
27. Schulz J., Bander mann F. — Chem. Eng. Technol. — 1993. — V. 16. — P. 332–337.

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.

Взаимосвязь качества битумов и структуры сырья для их производства

ОАО «СоюздорНИИ» совместно с ОАО «СвНИИ НП» для исследования взаимосвязи качества битумов и структуры сырья были отобраны пробы битумов БНД 60/90 и БНД 90/130 и одновременно их сырья на установке 19/6 ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез».

Полученные в ОАО «СоюздорНИИ» показатели физико-химических свойств этих битумов приведены в табл. 1. Как видно, все образцы битумов удовлетворяют требованиям ГОСТ 22245 и отличаются высокими показателями растяжимости (L_{25}) при 25°C, а битумы БНД 60/90 — еще и большим запасом качества по температуре (t_{xp}) хрупкости.

В табл. 2 приведены показатели свойств сырья, использованного для получения исследуемых битумов. Сырье для битумов БНД 90/130 содержит специальную добавку. Для выявления более полного влияния качества сырья на качество получаемых битумов были определены все известные стандартизованные показатели качества битумов.

Как видно из табл. 2, условная вязкость C_{80}^5 сырья, определяемая по ГОСТ 11503, изменяется в пределах от 50 до 100 с. Несмотря на сформировавшееся более 20 лет назад представление о том, что на основе сырья с такой вязкостью практически невозможно получить битумы марок БНД, в данном случае все полученные битумы соответствуют требованиям ГОСТ 22245. Ранее считалось, что для этой цели пригодно только сырье вязкостью 20–40 с [1].

Проанализируем качество сырья на основе приведенных в табл. 2 и на рис. 1 данных, свидетельствующих о взаимосвязи вязкости сырья с показателями его качества.

Все зависимости носят полиэкстремальный характер. На наш взгляд, полученные данные свидетельствуют о том, что битумное сырье разной вязкости, имея, очевидно, различный групповой состав, характеризуется и различной дисперсной структурой, в частности различной структурой частиц дисперсной фазы. Судя по данным рис. 1, а, можно предположить, что при вязкости сырья 55–64 с из монодисперсных асфальтовых комплексов образуются бидисперсные. При вязкости 66–70 с, по-видимому, энергетически выгоднее образование комплексов, состоящих из трех или четырех монодисперсных асфальтовых комплексов. В связи с этим часть сольватных оболочек в процессе образования этих комплексов выдавливается в дисперсионную среду и температура t_p размягчения начинает снижаться.

Можно полагать, что при вязкости сырья 70–83 с все частицы дисперсной фазы состоят из трех или четырех монодисперсных асфальтовых комплексов, а t_p сырья снижается вследствие обогащения его дисперсионной среды углеводородами. В пределах минимальных значений t_p сырья (см. рис. 1, а) структура системы в процессе образования би- и полидисперсных асфальтовых комплексов, в данном случае при $C_{80}^5 = 55–64$ и 70–83 с, на наш

взгляд, находится в равновесном состоянии. При максимальных значениях t_p сырья она находится в неравновесном состоянии.

По-видимому, сырье с разной структурой частиц дисперсной фазы, а следовательно, с различной склонностью его компонентов к ассоциации будет и окисляться по-разному, что должно сказаться и на качестве получаемых битумов.

Возвращаясь к анализу качества сырья, можно предположить, что в анализируемых образцах сырья, характеризуемых условной вязкостью 50–100 с, образуются два типа дисперсных структур, различающихся структурой частиц дисперсной фазы. При вязкости 55–64 с частицы дисперсной фазы сырья — бидисперсные, образовавшиеся из двух монодисперсных асфальтовых комплексов (тип 1), а при вязкости 70–83 с они полидисперсные, образовавшиеся из трех или четырех асфальтовых комплексов (тип 2).

Если t_p , по нашему мнению, характеризует прочность системы и зависит от числа коагуляционных контактов и расстояния между частицами дисперсной фазы, то температура t_{xp} хрупкости характеризует качество дисперсионной среды.

Как видно из рис. 1, б, для сырья со структурой как 1-го, так и 2-го типа наблюдаются наиболее низкие значения t_{xp} , что подтверждает предположение о постепенном обогащении дисперсионной среды углеводородами и смолами. Причем для сырья 1-го типа, предназначенного для получения

Таблица 1

Номер образца (по акту отбора проб)	Индекс образца		Дата отбора пробы образца битума, сырьев (2007 г)		Глубина проникания иглы (пенетрация), мм		Растяжимость (дуктильность), см		Температура, °С			Индекс пенетрации ИП	Интервал работоспособности ИР, °С	После прогрева при 163 °С (толщина слоя 4 мм, 5 ч)					П ₂₅ , % от эквивалентного
	битума	сырьев	при 25 °С П ₂₅	при 0 °С П ₀	при 25 °С Д ₂₅	при 0 °С Д ₀	хруко-сти t _{хр}	размя-чения t _р	вспыш-ки t _{всп}	потеря массы, %	t _{хр} , °С			измене-ние t _р , град	Д ₂₅ , см	П ₂₅ , мм	ИР, °С	ИП	
<i>Битум БНД 90/130</i>																			
1	2033	2039	115	31	>100	4,5	-19	45	280	-0,7	64	0	-20	3	>100	81	68	-0,54	70
3	2043	2052	105	33	>100	7,0	-19	45	280	-0,6	64	0	-16	4	>100	80	65	-0,3	76
6	2046	2055	97	31	>100	5,25	-20	50	269	0,58	70	0	-19	3	96	66	71	0,24	68
7	2036	2040	116	30	>100	6,0	-17	45	281	-0,26	62	0	-18	3	>100	81	66	-0,06	70
8	2047	2056	93	29	>100	4,75	-21	48	278	-0,04	69	0	-18	5	98	66	72	0,24	71
9	2048	2057	103	31	>100	5,0	-17	47	281	-0,16	64	0	-15	4	>100	72	67	-0,06	70
11	2050	2059	117	34	>100	4,75	-18	47	275	0,34	65	0	-16	2	96	79	65	-0,32	68
15	2069	2079	103	31	>100	5,0	-18	47	279	-0,16	65	0,06	-16	5	>100	72	70	0,18	70
16	2070	2080	91	30	>100	5,5	-20	49	270	0,02	69	0,08	-16	3	>100	70	70	-0,1	76
17	2071	2081	114	34	>100	5,25	-18	46	280	-0,08	64	0,03	-21	4	>100	81	67	0,04	71
19	2073	2083	106	33	>100	5,0	-18	47	283	-0,02	65	0,04	-18	3	98	76	67	0,16	72
21	2075	2085	101	31	>100	5,25	-20	46	280	-0,46	66	0,08	-17	3	>100	71	67	-0,56	71
22	2076	2086	92	29	>100	5,0	-21	49	260	0,04	70	0,08	-16	3	>100	65	71	-0,10	71
23	2077	2087	100	29	>100	5,5	-17	47	286	-0,2	63	0,08	-18	4	>100	74	66	-0,06	74
Требования ГОСТ 22245-90 91-130 Не менее 28 91-130 Не менее 4 43 17 230 Не ниже 230																			
с изм. 1 к битумам марки БНД 90/130																			
<i>Битум БНД 60/90</i>																			
4	2044	2053	89	28	>100	4,5	-20	50	275	+0,28	70	0,03	-18	5	>100	67	73	0,52	75
10	2049	2058	84	30	>100	4,25	-20	49	276	-0,16	69	0	-15	4	>100	56	68	-0,26	67
12	2051	2060	74	25	>100	4,5	-16	52	275	+0,26	70	0	-13	3	>100	53	68	0,12	72
18	2072	2082	89	29	>100	5,0	-20	50	268	+0,3	70	0,06	-16	4	98	70	70	0,6	79
20	2074	2084	88	28	>100	4,5	-20	49	264	-0,14	69	0,06	-18	3	>100	72	70	0,18	82
24	2078	2088	87	29	>100	5,0	-18	48	263	-0,16	66	0,11	-19	4	96	64	71	-0,18	74
Требования ГОСТ 22245-90 61-90 Не менее 20 61-90 Не менее 3,5 47 15 230 Не ниже 230																			
с изм. 1 к битумам марки БНД 60/90																			
Примечания: 1. По данным ОАО «СоюзорНИИ», из образцов 6, 16 и 22 сырья, используемых для получения битумов марок БНД 60/90, получены битумы, относящиеся к марке БНД 90/130. 2. Показатель сцепления битумов с эталонным мрамором соответствует требованиям ГОСТ 22245, изм. 1.																			

Таблица 2

Номер образца (по акту отбора проб)	Индекс сырья	Дата отбора проб (2007 г.)	Марка битума, полученного из указанного сырья	Глубина проникновения иголки P_0 при 0°С, 0,1 мм	Растяжимость D_0 при 0°С, см	Температура, °С			Интервал работоспособности ИР, °С	После прогрева при 163°С (5 ч, слой 4 мм)		Условная вязкость C_{80}^5 при 80°С (диаметр отверстия 5 мм), с
						размягчения t_p	хрупкости t_{xp}	вспышки $t_{всп}$		потери массы, %	изменение t_p , град	
1	2039	07.08	БНД 90/130	169	>100	29	-23	290	52	0,03	4	71
3	2052	20.08	БНД 90/130	201	>100	29	-23	281	52	0	2	50
4	2053	20.08	БНД 60/90	200	>100	30	-27	278	57	0,03	3	52,4
5	2054	02.09	БНД 60/90	196	>100	30	-23	283	53	0	4	69,2
6	2055	02.09	БНД 60/90	218	>100	29	-21	275	50	0	5	65,8
7	2040	09.08	БНД 90/130	198	>100	30	-20	286	50	0	3	63,2
8	2056	16.09	БНД 60/90	179	>100	31	-24	279	55	0	3	71,2
9	2057	01.10	БНД 90/130	233	>100	30	-21	280	51	0	4	64,4
10	2058	01.10	БНД 60/90	207	>100	30	-21	275	51	0,17	0	56
11	2059	15.10	БНД 90/130	183	>100	29	-20	273	49	0,08	3	50,4
12	2060	15.10	БНД 60/90	203	>100	30	-23	274	53	0,14	2	69
15	2079	12.11	БНД 90/130	188	>100	28	-26	294	54	0,08	4	60,1
16	2080	12.11	БНД 60/90	198	>100	29	-23	292	52	0	3	82,4
17	2081	28.11	БНД 90/130	183	>100	28	-28	292	56	0	4	62,6
18	2082	28.11	БНД 60/90	205	>100	29	-24	—	53	0,03	4	62,6
19	2083	10.12	БНД 90/130	217	>100	28	-24	292	52	0	2	78,4
20	2084	10.12	БНД 60/90	217	>100	29	-22	292	51	0	3	83,2
21	2085	24.12	БНД 90/130	164	>100	28	-22	290	50	0	3	59
22	2086	24.12	БНД 60/90	169	>100	29	-23	294	52	0,06	3	55
23	2087	29.12	БНД 90/130	198	>100	28	-23	296	51	0	3	98
24	2088	29.12	БНД 60/90	170	>100	29	-21	288	50	0	3	70,8

битумов БНД 90/130, значения t_{xp} ниже, чем для сырья, предназначенного для получения битумов БНД 60/90. Это свидетельствует о том, что специальная добавка, введенная в сырье для получения битумов БНД 90/130, повысила содержание в нем низкомолекулярных углеводородов, скорее всего парафино-нафтеновых. Следует отметить, что t_{xp} для сырья 2-го типа заметно хуже, чем для сырья 1-го типа, и, по-видимому, свидетельствует о большем содержании смол в дисперсионной среде сырья 2-го типа.

Сделанные при анализе данных рис. 1, б предположения подтверждаются более высокими значениями пенетрации P_0 при 0°С для сырья как 1-го, так и 2-го типа, чем для сырья, находящегося в неравновесном состоянии (см. рис. 1, в).

Необходимо отметить, что на всех рисунках (как предыдущих,

так и последующих) кружком обведены точки, относящиеся к сырью для получения битумов БНД 60/90. По данным ОАО «СоюздорНИИ», полученные из этого сырья битумы относятся к маркам БНД 90/130, но их пенетрация при 25°С близка к 90 и всегда ниже 100 (см. табл. 1, образцы 6, 8, 16, 22). Поскольку на качество битума оказывают влияние как состав, структура и свойства сырья, так и глубина его окисления, характеризующая в первую очередь пенетрацией P_{25} при 25°С битумов, на кривых зависимостей данные о качестве образцов сырья 6, 8, 16, 22 или битумов, полученных на их основе, отнесены к битумам марок БНД 60/90.

Таким образом, учтено различное качество сырья: со специальной добавкой — для получения битумов марок БНД 90/130 (обозначены крестиками) и без нее — для получения битумов

марок БНД 60/90 (обозначены точками и крестиками, обведенными кружками).

На рис. 1, г и д показано, что температурный интервал работоспособности (ИР) сырья — сумма абсолютных значений температур хрупкости t_{xp} и размягчения t_p явно наибольший для диапазонов значений вязкости, при которых наблюдаются сформировавшиеся дисперсные структуры 1-го и 2-го типов. Отмечается некоторое смещение диапазонов значений вязкости (см. рис. 1, г) в зависимости от того, для какой марки битума предназначено сырье. На примере сырья, предназначенного для получения битумов марок БНД 90/130 (см. рис. 1, г и д), показано, что для сырья 1-го типа кривая, характеризующая ИР, расположена выше, чем для сырья 2-го типа.

Высокие значения температуры $t_{всп}$ вспышки сырья как

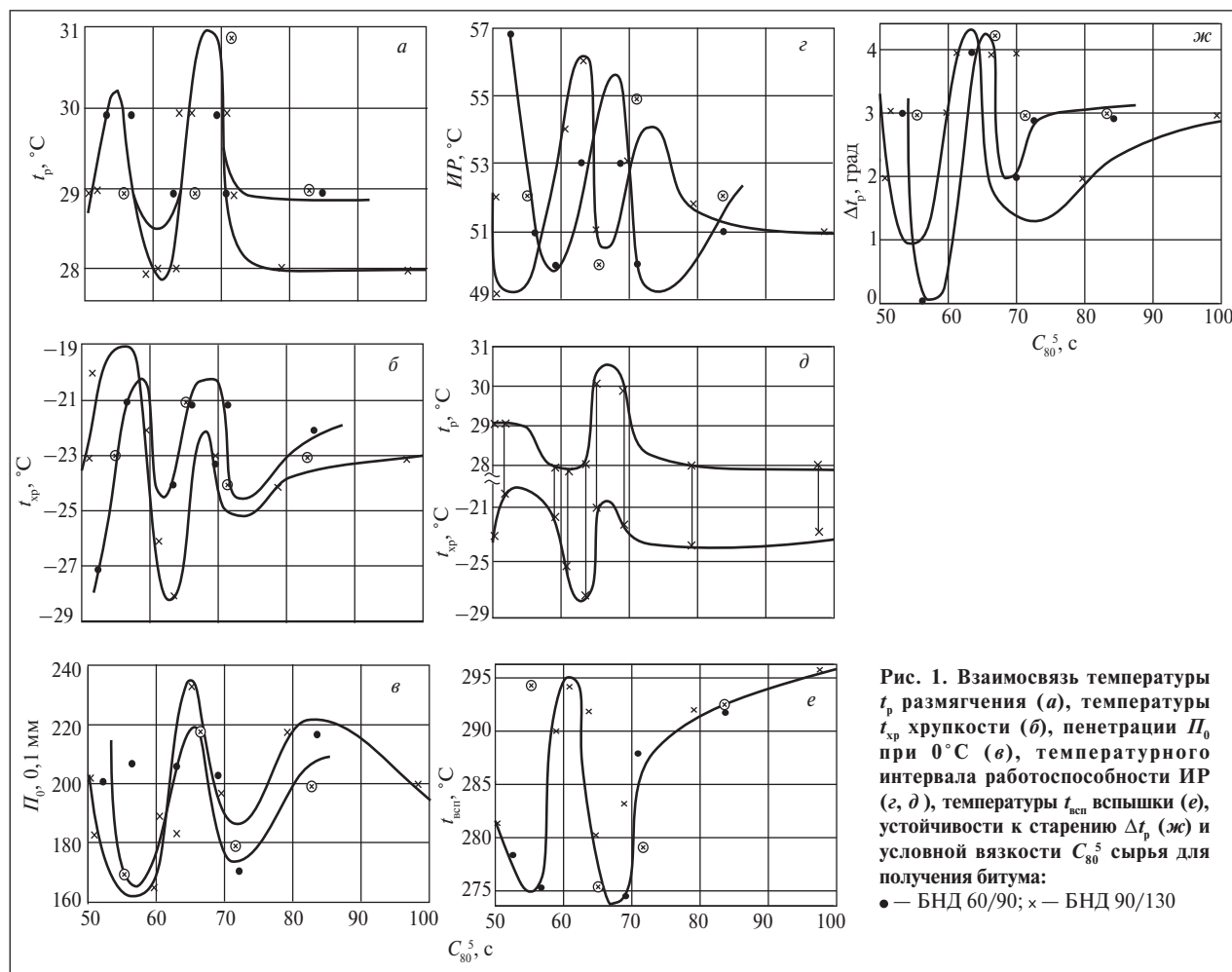


Рис. 1. Взаимосвязь температуры t_p размягчения (а), температуры t_{xp} хрупкости (б), пенетрации P_0 при 0°C (в), температурного интервала работоспособности ИР (з, д), температуры $t_{всп}$ вспышки (е), устойчивости к старению Δt_p (ж) и условной вязкости C_{80}^5 сырья для получения битума:
● — БНД 60/90; × — БНД 90/130

1-го, так и 2-го типа (см. рис. 1, е) свидетельствуют о том, что эти системы находятся в равновесном состоянии, а входящие в состав дисперсионной среды наиболее легкие углеводороды, в значительной степени определяющие значение $t_{всп}$, — по-видимому, в связанном состоянии и при переходе из одного типа структуры сырья в другой высвобождаются, вследствие чего $t_{всп}$ снижается.

Устойчивость этих систем к старению (см. рис. 1, ж) — изменению температуры размягчения Δt_p после прогрева, так же как и $t_{всп}$, максимальна как для 1-го, так и для 2-го типа структур.

Далее рассмотрим, как структура сырья влияет на качество получаемых из него битумов.

На наш взгляд, в сырье, так же как и в битуме [2], наряду с

асфальтовыми комплексами, состоящими из собственно зародыша — асфальтена, адсорбированного и «поглотившего» часть углеводородов и смол из дисперсионной среды, могут образовываться комплексы, в которых в качестве зародыша частицы дисперсной фазы служат спиртобензолные смолы (СБС), т. е. СБС-комплексы. Однако, учитывая, что в сырье объем дисперсионной среды значительно больше, чем в битумах, вероятность образования СБС-комплексов значительно менее вероятна, чем асфальтово-углеводородных комплексов.

Полученные результаты подтверждают теоретические положения о наличии в нефтях и их остатках дисперсных структур, содержащих частицы дисперсной фазы разного размера. Эти поло-

жения обоснованы в исследованиях З. И. Сюняева, а затем и его последователя А. А. Гуреева [3], в том числе для мазута и гудрона, используемого для получения битумного сырья.

На рис. 2, а и б приведены зависимости между температурами хрупкости и размягчения битумов и вязкостью сырья, из которого они получены. Анализ приведенных данных свидетельствует об изменении показателей качества битума, так же как и показателей качества сырья, по полиэкстремальной зависимости.

Как и следовало ожидать, для более вязких битумов температура размягчения выше, чем для менее вязких, а температура хрупкости при тех же значениях вязкости сырья неожиданно ниже. Тем не менее, независимо от марки битумов,

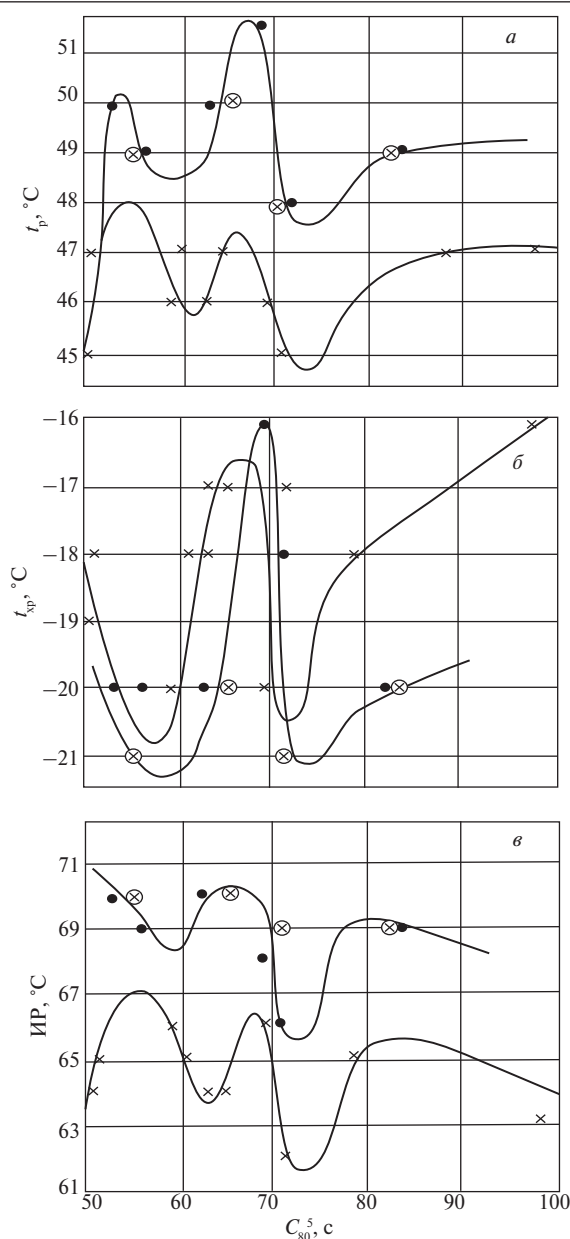


Рис. 2. Влияние условной вязкости C_{80}^5 сырья на температуру t_p размягчения (а), температуру t_{xp} хрупкости (б) и температурный интервал работоспособности ИР (в) битума:
● — БНД 60/90; x — БНД 90/130

значения указанных показателей для образцов, полученных из сырья со сформировавшейся структурой как 1-го, так и 2-го типа, заметно отличаются от значений для образцов, полученных из сырья, в котором равновесное состояние структуры не достигнуто.

Аналогичная ситуация наблюдается и при анализе данных рис. 2, в. Температурный интервал

работоспособности ИР для вязких битумов с пенетрацией $P_{25} < 100$ существенно выше, чем для менее вязких битумов с пенетрацией $P_{25} > 100$. Это подтверждается и при анализе взаимосвязи между температурными интервалами работоспособности битумов и сырья (рис. 3).

С точки зрения оценки влияния типа дисперсной структуры

сырья на свойства битумов надо отметить, что битумы, полученные из сырья с равновесным состоянием структуры, отличаются наименьшим значением t_p , существенно более низким значением t_{xp} и наименьшим ИР. Значения ИР и t_p для битумов, полученных из сырья 2-го типа, ниже, чем для битумов из сырья 1-го типа. Это, по-видимому, обусловлено наличием в сырье 2-го типа более крупных частиц дисперсной фазы, а следовательно, и меньшим числом коагуляционных контактов.

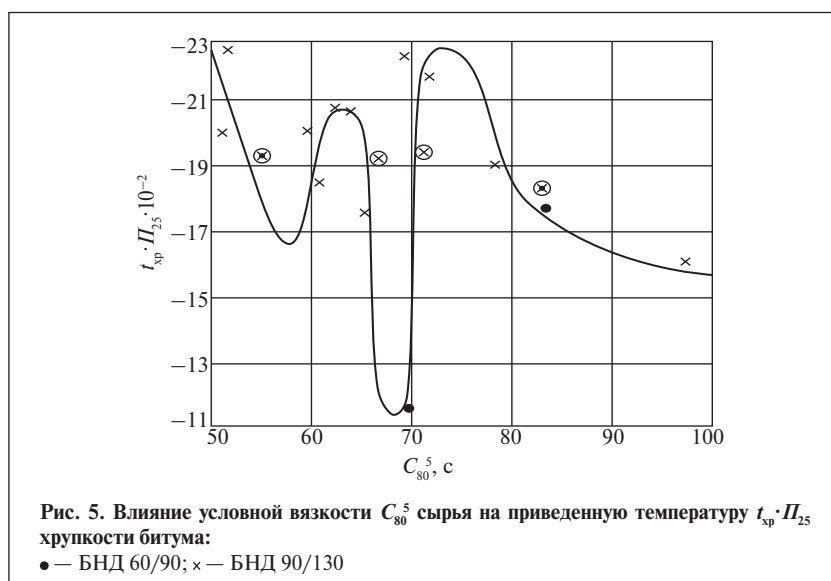
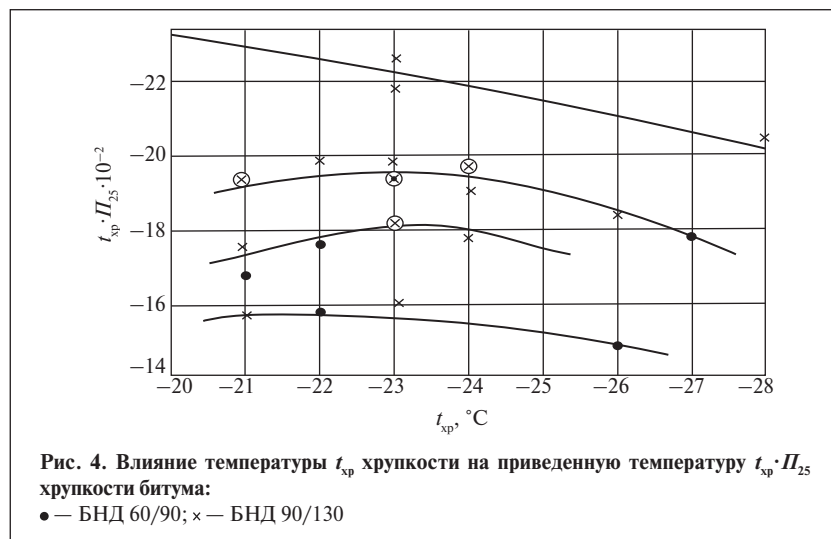
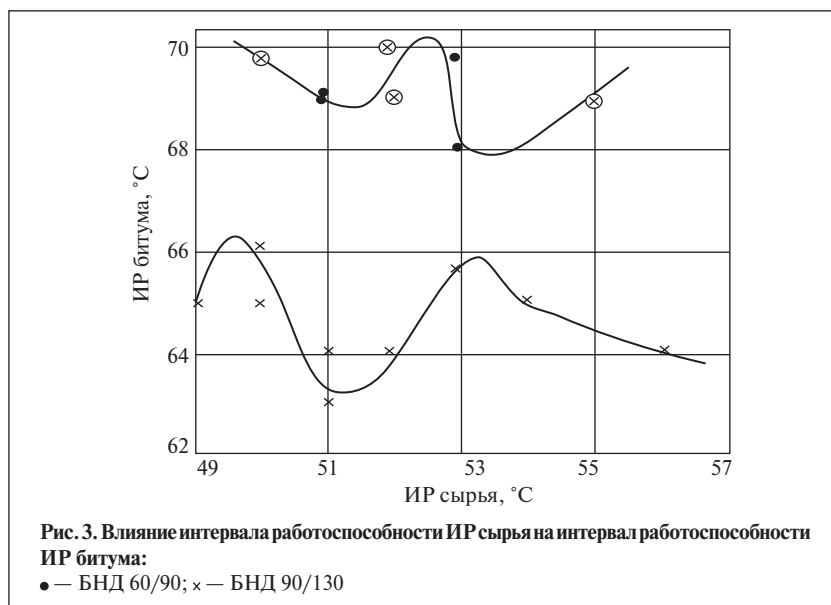
Битумы, полученные из сырья, структура которого находится в неравновесном, переходном состоянии, характеризуются более высокими значениями t_p , худшими значениями t_{xp} и более широким ИР.

Таким образом, регулируя структуру сырья, можно влиять на качество битума.

Что касается взаимосвязи структур сырья и битума при эксплуатационных температурах, то между ними наблюдается определенная преемственность: сырью с дисперсной структурой в равновесном состоянии соответствует битум с такой же структурой, а сырью с несформировавшейся структурой — битум с несформировавшейся, неравновесной структурой. Это, по-видимому, объясняется особенностями компонентов сырья, которые сохраняются и после его окисления при высоких технологических температурах.

Для исключения влияния глубины окисления сырья на качество битумов, в частности на температуру t_{xp} хрупкости, было рассчитано произведение $t_{xp} \cdot P_{25}$ — приведенная температура хрупкости.

Анализ влияния t_{xp} сырья на трещиностойкость битумов (рис. 4) показывает, что исследованные образцы битумов группируются в четыре группы,



расположенные на разном уровне по оси ординат. Нам, к сожалению, не удалось объяснить, по какому признаку образовались эти группы, какими качествами сырья они определяются. Тем не менее, судя по данным **рис. 5**, приведенная температура хрупкости битумов ($t_{xp} \cdot \Pi_{25}$) для битумов, полученных из сырья со сформировавшейся структурой как 1-го, так и 2-го типа, имеет наилучшие значения, чем для битумов, полученных из сырья с несформировавшейся структурой, находящейся в неравновесном состоянии.

В заключение отметим необходимость учета при разработке стандарта организации (СТО) на сырье, а после накопления данных и ГОСТа Р на сырье, что весьма актуально в условиях углубления переработки нефти, наличия и особенностей дисперсных структур в сырье различной вязкости.

Сопоставление показателей свойств битумов, полученных из сырья с разной структурой (**табл. 3**), свидетельствует о следующем.

Для битумов с $\Pi_{25} < 100$, полученных из сырья 2-го типа, по сравнению с битумами, полученными из сырья 1-го типа, характерны несколько меньшие теплостойкость, трещиностойкость и температурный интервал работоспособности, что можно объяснить, по-видимому, более высоким содержанием смол в дисперсионной среде этих битумов, как и в дисперсионной среде сырья 2-го типа. Судя по индексу пенетрации, тип дисперсной структуры этих битумов ближе ко 2-му типу по классификации А. С. Колбановской [4].

Между битумами с $\Pi_{25} > 100$, полученными из сырья 1-го и 2-го типов, выявить заметных различий не удалось.

Битумы с $\Pi_{25} < 100$, полученные из сырья средней вязкости

Исследования

Таблица 3

Тип структуры сырья	Пенетрация битума при 25°C, 0,1 мм	Индекс образца		Дата отбора пробы (2007г.)	Глубина проникания иглы, 0,1 мм		Растяжимость D_{10} , см	Температура, °C			Индекс пенетрации ИП	Интервал работоспособности ИР, °C	После прогрева при 163°C (слой 4 мм, 5 ч)								Условная вязкость C_{80}^3 , с	
		битума	сырья		P_{25}	P_0		хрупкости t_{xp}	размягчения, t_p	вспышки $t_{всп}$			потери массы, %	$C_{\frac{1}{2}}$	изменение t_p , град	D_{25} , см	P_{25} , 0,1 мм	ИР, °C	ИП	P_{25} , % от исходного значения		
<i>Битумы из сырья с равновесной структурой</i>																						
1	<100	22	2076	2086	24.12	92	29	5,0	-21	49	260	0,04	70	0,08	-16	3	>100	65	71	-0,1	71	55,0
		6	2046	2055	02.09	97	31	5,3	-20	50	269	0,58	70	0	-19	3	96	66	71	0,24	68	65,8
		18	2072	2082	28.11	89	29	5,0	-20	50	268	0,3	70	0,06	-16	4	98	70	70	0,6	79	62,6
		Среднее значение					93	30	5,1	-20	50	266	0,21	70	0,05	-17	3	98	67	71	0,25	73
1	>100	15	2069	2079	12.11	103	31	5,0	-18	47	279	-0,16	65	0,06	-16	5	>100	72	70	0,18	70	60,1
		17	2071	2081	28.11	114	34	5,3	-18	46	280	-0,08	64	0,03	-21	4	>100	81	67	0,04	71	62,6
		21	2075	2085	24.12	101	31	5,2	-20	46	280	-0,46	66	0,08	-17	3	>100	71	67	-0,56	71	59,0
		Среднее значение					106	32	5,2	-19	46	280	-0,23	64	0,06	-18	3	>100	75	68	-0,11	71
2	<100	24	2078	2088	29.12	87	29	5,0	-18	48	263	-0,16	66	0,11	-19	4	96	64	71	-0,18	74	70,8
		16	2070	2080	12.11	91	30	5,5	-20	49	270	0,02	69	0,08	-16	3	>100	70	70	-0,1	76	82,4
		20	2074	2084	10.12	88	28	4,5	-20	49	264	-0,14	69	0,06	-18	3	>100	72	70	0,18	82	83,2
		Среднее значение					89	29	5,0	-19	49	266	-0,09	68	0,08	-18	3	99	69	70	-0,03	77
<i>Битумы из сырья с неравновесной структурой</i>																						
2	>100	19	2073	2083	10.12	106	33	5,0	-18	47	283	-0,02	65	0,04	-18	3	98	76	67	0,16	72	78,4
		1	2033	2039	07.08	115	31	4,5	-19	45	280	-0,7	64	0	-20	3	>100	81	68	-0,54	70	71,0
		Среднее значение					111	32	4,8	-19	46	282	-0,36	65	0,02	-19	3	99	79	68	-0,19	71
-	<100	4	2044	2053	16.09	89	28	4,5	-20	49	275	0,28	70	0,03	-18	4	>100	70	72	0,2	80	52,4
		10	2049	2058	01.10	84	30	4,3	-20	49	275	-0,16	69	0	-15	4	>100	56	68	-0,26	67	56,1
		Среднее значение					86,5	29	4,4	-20	49	275	-0,21	66	0	-16	4	>100	63	70	0,35	73
-	<100	8	2047	2056	16.09	93	29	4,7	-21	48	278	-0,04	69	0	-18	5	98	66	72	0,24	71	71,2
		12	2051	2060	15.10	74	25	4,5	-16	52	275	0,26	70	0	-13	3	>100	53	68	0,12	72	69,0
		Среднее значение					84	27	4,6	-19	50	277	0,11	70	0	-16	4	99	60	70	0,18	72
-	>100	9	2048	2057	01.10	103	31	5,0	-17	47	281	-0,16	64	0	-15	4	>100	72	67	-0,06	70	64,4

Примечания: 1. Растяжимость D_{25} при 25°C для всех исходных битумов >100 см. 2. Сцепление битумов с эталонным мрамором соответствует требованиям ГОСТ 22245-90 с изм. 1.

(54,2 с), находящегося в неравновесном состоянии, по сравнению с битумами с такой же пенетрацией, полученными из сырья 1-го типа, также находящегося в неравновесном состоянии, называются более склонными к старению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гохман Л. М., Евдокимова Н. Г., Гуреев Ал. А. и др. — ХТТМ. — 1990. — № 4. — С. 11–13.
2. Gokhman L. M. Theoretical Bases of the Structure of Bitumens and Organic Binders. — Preprints Sumposia Chemistry and Characterization of Asphalts. Washington, DS. 1990, August 26–31, v. 35, N3: 1990, July. P. 308–313.
3. Гуреев Ал. А. Докт. дис. — М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1993.
4. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. — М.: Транспорт, 1973. — 261 с.

А. В. Дементьев, А. С. Меджибовский, Г. Г. Немсадзе, Б. П. Тонконогов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Поведение вязкостных присадок в маслах при термомеханическом воздействии

При изучении поведения вязкостных загущающих полимерных присадок основное внимание уделяют оценке их загущающей способности, склонности к деструкции (термической или механической), подвижности при низких температурах и другим наиболее типичным характеристикам, связанным с особенностями действия полимеров. Как правило, указанные эксплуатационные характеристики изучают преимущественно не в динамических, а в статических условиях, далеких от реальных. При этом из поля зрения выпадает специфика поведения загущающих присадок в объеме, а также их совместимость с присадками другого функционального назначения.

Для исключения данного пробела выбран ряд типичных полимеров различного состава и строения (табл. 1), широко ис-

пользуемых в качестве вязкостных присадок при производстве современных моторных масел, и исследованы их объемные характеристики.

Поведение полимеров изучали для получения наиболее полного представления о механизме их разрушения, а также для адаптации полученных результатов к современной практике одновременно в нефтяной (вязкость при 100°C $\nu_{100} \approx 6,4$ мм²/с) и синтетической ($\nu_{100} \approx 4$ мм²/с) основах. Первая представляла собой сочетание различных масляных дистиллятов, а вторая — поли- α -олефины (ПАО). Основы загущали исследуемыми полимерами до $\nu_{100} = 13,5-14,5$ мм²/с. Обозначение полученных образцов масел приведено в табл. 2.

В процессе эксперимента оценивали как поверхностные, так и объемные свойства масел [1]. Первые из указанных свойств

определялись процессами, протекающими на границе раздела фаз, вторые — в объеме. Для базовых и загущенных масел как в исходном состоянии, так и после их выдержки в контакте с катализатором в течение 10 мин при температуре 240°C определяли электрофизические показатели: электропроводимость и потенциал электризации. Роль катализаторов выполняли железо (Fe) и алюминий (Al), представляющие собой, как правило, наиболее типичные металлы, входящие в состав сплавов, используемых для изготовления деталей цилиндропоршневой группы (ЦПГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Выбор высокой температуры осуществляли путем моделирования рабочего режима масла (напряженности его работы) в двигателе.

Для термостатированных масел дополнительно определяли вязкость при 40°C, а также оптическую плотность на синем (D_c) и красном (D_k) светофильтрах. Повышение оптической плотности масла, как известно, свидетельствует о накоплении в масле устойчивых ассоциированных образований различной степени дисперсности. Полученные таким образом физико-химические характеристики использовали для объяснения поведения вязкостных присадок. Результаты анализов приведены в табл. 3–5.

В связи с различием выбранных базовых масел по вязкости для объективного анализа полученных результатов представлялось целесообразным оценить область протекания реакций,

Таблица 1

Полимер (условное обозначение)	Строение, состав	Молекулярная масса
A	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	60 000
B	То же разветвленный	100 000
C	Звездообразный гидрированный полиизопрен	260 000
D	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	150 000

Таблица 2

Образец масла	Присадка	Образец масла	Присадка
На нефтяной основе		На синтетической основе	
1	Без присадки	6	Без присадки
2	A	7	A
3	B	8	B
4	C	9	C
5	D	10	D

Таблица 3

Образец масла (см. табл. 2)	Изменение вязкости Δv_{40} (%) после термостатирования (240°C, 10 мин) в присутствии катализатора	
	Fe	Al
1	7,2	7,4
2	-11,1	-8,9
3	-8	-4,5
4	-6,5	3,7
5	-11,6	-14,2
6	0,4	-0,8
7	-53,6	-52,3
8	-43,2	-43,1
9	-47	-43,1
10	-45,6	-44,9

имеющих место в исследуемых системах. Исходя из классических представлений реакции могут протекать либо в кинетической, либо в диффузионной области. В последнем случае скорость определяется преимущественно вязкостью жидких сред, в то время как в первом — энергетикой процесса.

Расчет вязкости базовых масел при температуре 240°C, проведенный по формулам Эйринга, Вальтера и К. С. Рамайя, показал, что ее уровни для исследуемых основ практически близки между собой. Это позволило заключить, что все реакции в исследуемых системах протекают в кинетической области и определяются энергетикой процесса, а именно энтальпийными и энтропийными факторами.

В процессе экспериментальных исследований установлено, что воздействие на системы высоких температур, даже в течение непродолжительного времени, приводит к заметному изменению их состояния. В частности, наблюдается существенное снижение вязкости загущенных масел, наиболее заметное для полученных на синтетической основе (см. табл. 3).

Одновременно термоокислительные процессы приводят к повышению оптической плотности

системы вследствие накопления в ней частиц разной степени дисперсности. В общем случае наличие в объеме масла таких частиц со временем может привести к снижению стабильности системы, что по сути является негативным обстоятельством, поскольку в той или иной мере приводит к снижению качества масла, а следовательно, и к потере им эксплуатационных свойств.

Формирование более или менее устойчивых ассоциированных образований в маслах возможно как при умеренных, так и при повышенных температурах, типичных, в частности, для рабочих зон двигателя. Как уже отмечалось, показателем различного рода ассоциативных формирований в маслах может служить величина оптической плотности на синем и красном светофильтрах. Первая характеризует суммарное количество образований, вторая — содержание исключительно крупных частиц.

Для более полной характеристики системы воспользуемся сочетанием указанных показателей как в виде произведения $D_c \cdot D_k$ (в форме $D_c \cdot D_k \cdot 100$), так и в виде степенной функции — $D_c^{D_k}$ (в форме $100 D_c^{10 D_k}$). В соответствии с теорией вероятности первое сочетание характеризует склонность к различного рода ассоциативным

взаимодействиям, а следовательно, в конечном счете к дестабилизации системы в статических или равновесных условиях при равновероятном взаимном влиянии крупных и мелких частиц на общую седиментационную устойчивость или коллоидную стабильность системы.

Второе сочетание в соответствии с теорией энергетического состояния масел характеризует склонность к дестабилизации в динамических (неравновесных) условиях, когда заметно повышается роль крупных частиц и их влияние на конечный результат.

Результаты различного рода расчетов, базирующиеся на использовании оптических плотностей, приведены в табл. 4. Из них следует, что устойчивость загущенных масел на синтетической основе несколько выше, чем на нефтяной.

Потенциал E электризации характеризует развитие процессов на границе раздела фаз. К числу этих процессов относятся, в частности, адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) из объема, гетероадагуляция с образованием различного рода адсорбционных слоев, химические реакции жидкой среды с металлической поверхностью с образованием химически модифицированных слоев и др. (см. табл. 5).

Таблица 4

Образец масла (см. табл. 2)	D_c		D_k		$D_c \cdot D_k \cdot 100$		$100 D_c^{10 D_k}$	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
1	0,35	0,30	0,05	0,05	1,8	1,5	5,9	5,5
2	0,24	0,22	0,04	0,04	1,0	0,9	3,6	3,4
3	0,33	0,28	0,06	0,05	2,0	1,4	8,5	5,3
4	0,26	0,23	0,05	0,04	1,3	0,9	5,1	3,5
5	0,30	0,25	0,06	0,04	1,8	1,0	7,6	3,6
6	0,005	0,015	0	0	0	0	1,0	1,0
7	0,02	0,06	0,014	0,01	0,04	0,01	1,1	1,0
8	0,06	0,05	0,008	0,005	0,4	0,03	1,2	2,3
9	0,08	0,05	0,01	0,05	0,1	0,3	1,2	2,3
10	0,14	0,11	0,03	0,02	0,45	0,2	2,2	1,6

Примечание. Приведены значения, полученные после термостатирования (240°C, 10 мин) масел в присутствии катализаторов Fe и Al.

Таблица 5

Образец масла (см. табл. 2)	Изменение ΔE потенциала электризации, В				Электропроводимость $\chi \cdot 10^{10}$, См			
	при 20°C		при 240°C		при 20°C		при 240°C	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
1	4,5	2,0	5,4	-0,1	15,6	15,6	6,7	2,8
2	11,7	5,8	-3,3	8,5	1,8	1,8	4,6	0,5
3	16,5	3,9	6,1	-1,8	5,7	5,7	1,9	0,8
4	23,2	4,3	9,2	-9,5	1,0	1,0	8,1	3,3
5	11,0	6,8	13,5	-2,4	4,3	4,3	2,5	2,3
6	0,5	-0,9	6,2	7,4	0,1	0,1	0,4	3,2
7	1,7	-0,2	-3,9	-4,0	0,1	0,1	0,3	0,5
8	1,0	0,6	5,3	3,7	0,2	0,2	1,9	0,9
9	5,4	2,0	9,6	2,6	1,3	1,0	3,6	2,8
10	9,2	1,9	-0,9	4,7	0,9	0,9	0,6	1,4

Нетермостатированные загущенные нефтяные масла по потенциалу E электризации на обоих металлах существенно отличаются от основы, что свидетельствует о протекании межфазных процессов с образованием на твердой поверхности соответствующих адсорбционных слоев. При этом во всех случаях при температуре 20°C величина E положительна. После термостатирования как базового, так и загущенных нефтяных масел потенциал E заметно изменяется, причем в присутствии Al он становится преимущественно отрицательным, а в присутствии Fe сохраняет положительное значение.

Для базового масла изменение ΔE потенциала электризации напрямую связано с появлением продуктов термоокислительных превращений, причем для синтетического оно более существенно, чем для нефтяного, что свидетельствует о появлении в синтетической основе ПАВ в заметном количестве.

В общем случае введение в основу полимерных присадок отражается на величине E , что объясняется их достаточно высокой поверхностной активностью.

Особенно это заметно для нефтяной основы в присутствии Fe в качестве катализатора. В присутствии Al данный эффект менее заметен. В загущенных маслах на синтетической основе в присутствии как Fe, так и Al граничный эффект проявляется в меньшей степени.

Термостатирование приводит к изменению соотношения ПАВ в объеме, а следовательно, к интенсивному развитию гетерогенных процессов и изменению потенциала электризации.

При добавлении в масло полимера происходит изменение его электропроводимости. Величина этого изменения зависит от химического состава и строения загущающей присадки. Например, после термостатирования загущенных масел на нефтяной основе, за исключением образца, содержащего полимер С, электропроводимость снижается. Этот эффект проявляется после контактирования образца масла как с Fe, так и с Al (см. табл. 5).

После термостатирования загущенных масел на синтетической основе, за исключением образца, содержащего полимер

С, электропроводимость также снижается.

Полученные результаты в целом свидетельствуют о том, что полимер С активно действует преимущественно в объеме, а полимер А — на границе раздела фаз.

Как известно, электропроводимость любой жидкой системы зависит от числа носителей заряда, их подвижности и величины заряда. В общем случае можно предположить, что снижение электропроводимости масел, особенно после их термостатирования, связано со снижением числа носителей заряда и его величины вследствие различного рода термоокислительных превращений.

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует об активном образовании в загущенных маслах после их каталитического термостатирования в динамических условиях межфазной поверхности раздела вследствие накопления в объеме дисперсных частиц различного размера. При этом количество частиц и их размер зависят от состава основы, а также от строения и состава полимеров.

Одновременно в этих условиях отмечается потеря вязкости загущенных масел. С учетом энергетического состояния последних и особенностей вязкого течения коллоидных систем значительное снижение вязкости загущенных масел при термоокислительном каталитическом воздействии можно объяснить не только процессами деструкции молекул вязкостных присадок, но и гетероадагуляцией дисперсной фазы [2, 3]. Это необходимо учитывать при выборе полимера и основы для приготовления загущенных масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шор Г. И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 110 с.
2. Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — Москва — Ижевск.: НКИ, 2003. — 328 с.
3. Лаихи В. Л., Меджибовский А. С., Немсадзе Г. Г. и др. Физико-химия работающих дизельных масел как дисперсных систем. — М.: ГОСНИТИ, 2003. — 36 с.

Микродистиллятор тонкослойного испарения для фракционирования углеводородных смесей

Предложен способ перегонки при атмосферном давлении, основанный на дистилляции из тонкого слоя с конденсацией паров на развитой поверхности. Отбор тяжелых фракций этим способом выше, чем при отгонке в глубоком вакууме.

Известные аппараты атмосферной перегонки непригодны для фракционирования высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтяных остатков, так как позволяют отобрать только легкие фракции, а тяжелые остаются в кубе, подвергаясь при этом крекингу или осмолению на конечных стадиях отгона. Ниже описан способ перегонки, не имеющий указанных недостатков.

Микродистиллятор* (рис. 1) представляет собой охлаждаемую снаружи колбу объемом 0,5–0,8 л. В ее нижней конусной части находится приемник фракций, а в центральной части — плоский нагреватель, на котором размещают чашку с образцом нефтепродукта. Нагреватель снабжен программируемым регулятором температуры, что позволяет производить отгон в любом температурном режиме: при заданной постоянной скорости нагревания или при ступенчатом ее повышении. Жидкие фракции конденсируются на стенках колбы и стекают в приемник. Твердые и мазеобразные фракции собираются на стенках колбы. Объем образца можно варьировать от 3 до 10 мл.

Возможны два основных режима работы устройства. При одном из них отгон ведут из открытой чашки, при другом — из той же чашки, но плотно закры-

той крышкой. В крышке имеется отверстие диаметром 1 мм для отвода паров. Температура отходящих паров на выходе из чашки измеряется термопарой. Отгон из открытой чашки имитирует вакуумную перегонку, отгон из закрытой чашки — атмосферную перегонку.

Отгон из открытой чашки происходит при температуре на 70–120° ниже температуры отгона из закрытой чашки, т.е. в условиях, соответствующих созданию в системе вакуума порядка 0,665–1,995 кПа. При таком парциальном давлении паров отгоняемой смеси на холодных стенках колбы начинается конденсация паров и дистиллят

стекает в приемник со скоростью 1 капля за 10–30 с.

Отгон из закрытой чашки происходит при температуре кипения смеси и атмосферном давлении, так как пары смеси быстро вытесняют воздух из чашки малого объема, создавая в ней давление, равное наружному (атмосферному).

На рис. 2 приведены кривые ИТК нефти, полученные на предлагаемом микродистилляторе при отгонке из открытой чашки и на стандартном аппарате атмосферной перегонки АРНП-2. Как видно, на микродистилляторе уже при 230°С происходит полная (38%) отгонка жидкого дистиллята из высокопарафинистой калмычской

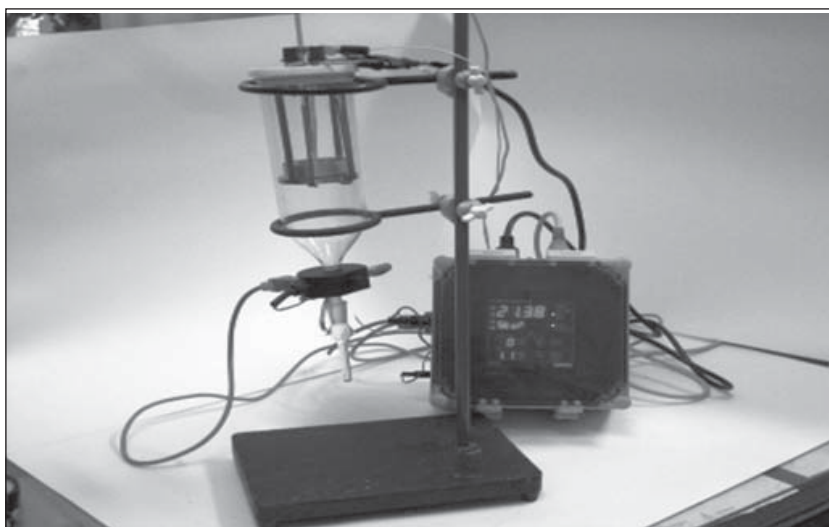


Рис. 1. Общий вид микродистиллятора

* Пат. 54192 (РФ).



Рис. 2. Кривые разгонки калмыцкой нефти:
1 — на микродистилляторе; 2 — на аппарате АРНП-2

Температура отгона, °C	Выход, %			
	летучих при 25°C	жидкого дистиллята	твердого конденсата	кубового остатка
<i>Мазут М-100</i>				
Н.к.—280	—	11,45	15,8	—
280—390	—	—	10,35	62,4
<i>Татарская нефть</i>				
Н.к.—280	8,35	29,42	—	—
280—380	—	19,0	7,11	36,12
<i>Монгольская нефть</i>				
Н.к.—235	7,5	22,8	—	—
235—290	—	8,14	22,4	—
290—390	—	—	12,56	26,6

нефти, а при 230–300°C полностью (42%) отгоняются твердые парафины и масла. Смолистый остаток в кубе составляет всего 11%, что показывает отсутствие существенного осмоления продукта в ходе отгона.

На аппарате АРНП-2 при 230°C отгоняется всего 15% жидкого дистиллята, при 300°C — 15%. Кубовый остаток при 380°C составляет 47%, что указывает на невозможность отгона не только высококипящих парафинов и масел, но и относительно легких фракций из высокопарафинистых нефтей стандартным методом, даже в жестких условиях отгона.

Особенно перспективен предложенный метод для фракционного анализа тяжелых нефтяных остатков, тяжелых и парафини-

стых нефтей. В таблице приведены примеры его использования.

Преимущества нового метода:

- возможность полной отгонки легких и тяжелых фракций из тяжелых нефтей и нефтяных остатков за 1–2 ч без чрезмерной деструкции (осмоления);
- возможность работы с образцами малой массы (3–10 г);
- возможность последовательного отбора газообразных, жидких, твердых и вязких фракций для последующего их анализа другими методами;
- малые размеры и простота конструкции перегонного аппарата;
- возможность перегонки влажгосодержащего образца;
- возможность определения содержания влаги в образце, которая собирается в приемнике в качестве одной из фракций.

В одном из вариантов прибор для повышения экспрессности и точности метода снабжен фотометрическим датчиком — счетчиком капель, имеющим связь с компьютером, что обеспечивает автоматическую запись кривых разгонки на компьютере. Датчик в виде кольца включает источник

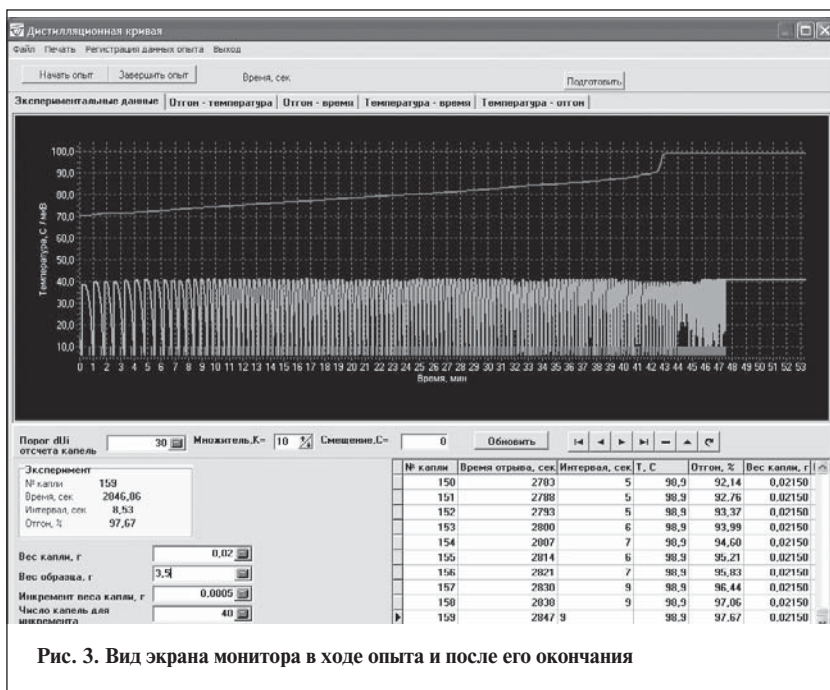
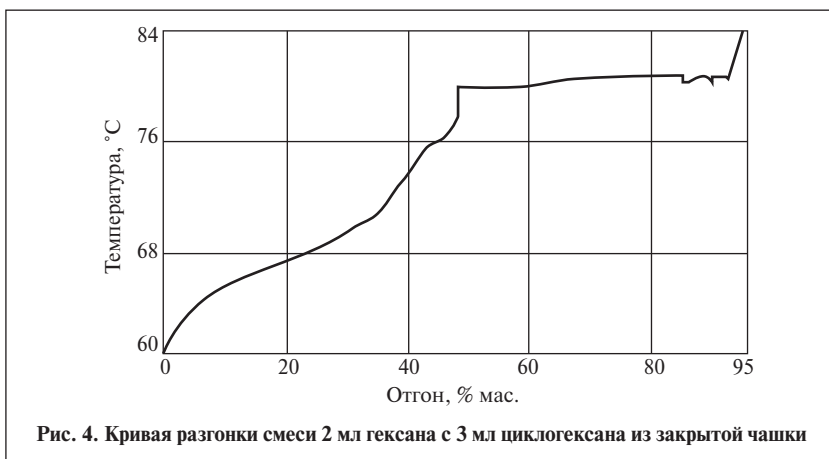


Рис. 3. Вид экрана монитора в ходе опыта и после его окончания



света (светодиод), фотоприемник и измерительную схему, сигнал от которой поступает на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее в компьютер, снабженный программой сбора и обработки данных. Его надевают (см. рис. 1) на верхнюю часть приемника

дистиллята таким образом, чтобы капля в момент роста на кончике капельницы перекрывала ход луча от источника к фотоприемнику. В результате последний генерирует в момент роста капли ослабленный сигнал, который после отрыва капли возвращается

к исходному значению. При этом каждой капле отвечает пик на кривой фотосигнала (рис. 3).

Программа подсчитывает число пиков (капель), умножает их на массу капли, определяя текущую массу дистиллята (процент отгона), и строит зависимость отгона от температуры — кривую дистилляции, или кривую истинной температуры кипения (ИТК). На рис. 4 приведена кривая разгонки смеси гексана (2 мл) с циклогексаном (3 мл). Температура кипения гексана — 68,7°С, циклогексана — 80,7°С. Как видно, сначала отгоняется смесь этих соединений в диапазоне температур (наклонный участок кривой ИТК), затем — чистый циклогексан при своей табличной температуре кипения (горизонтальный участок кривой ИТК).

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

С. А. Арыстанбекова, Н. И. Грачева, А. Е. Скрябина, А. Б. Волинский

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

Высокочувствительные экспрессные методы определения метанола в жидкой углеводородной продукции ОАО «Газпром»

Предложены простые и надежные методы определения метанола в стабильном газовом конденсате, широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газах с помощью газовой хроматографии.

Высокая чувствительность методов (предел обнаружения метанола — порядка $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.) достигнута в результате концентрирования метанола из анализируемых проб водой или солевым водным раствором в сочетании с использованием пламенно-ионизационного детектирования.

Полностью устранен риск наложения хроматографических пиков метанола и углеводородной матрицы проб.

При добыче природного газа и газового конденсата в Западной и Восточной Сибири в качестве ингибитора гидратообразования широко используют метанол. Основную часть метанола выделяют из полученного сырья для дальнейшего применения. Однако потери реагента с транспортируемым природным газом и газовым конденсатом приводят к загрязнению им получаемой углеводородной продукции и снижению ее качества.

В сжиженном углеводородном газе (СУГ), поставляемом на экспорт, остаточное содержание метанола жестко регламентируется (не более 0,005% мас.) ГОСТ 21443–75 и ГОСТ Р 51104–97. В других товарных продуктах, например в СУГ, используемом в качестве автомобильного топлива (ГОСТ 27578–87, ГОСТ Р 52087–2003) или для коммунально-бытовых нужд (ГОСТ 20448–90), нормируется содержание жидкого остатка, в значительной степени состоящего из метанола. Присутствие метанола может негативно влиять на эффективность использования широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ),

стабильного газового конденсата (СК) и СУГ в качестве нефтехимического сырья. В связи с этим возникает необходимость контроля остаточного содержания метанола в жидких углеводородных продуктах.

Наиболее точным и поддающимся автоматизации инструментальным методом определения метанола является газовая хроматография. Согласно ГОСТ 21443–75 и ГОСТ Р 51104–97, содержание метанола в СУГ определяют методом прямого газохроматографического анализа из потока газа. Однако в этом случае не обеспечивается полное отделение пика метанола от суммарного пика углеводородов, что приводит к снижению точности анализа.

В ООО «ВНИИГАЗ» разработан метод* газохроматографического определения метанола в природном газе в диапазоне концентраций 1–200 мг/м³. Его сущность состоит в предварительном концентрировании

* Арыстанбекова С. А., Крашенников С. В., Мурин В. И. и др. — Сборник НТС. Сер: Газификация. Природный газ в качестве моторного топлива. Подготовка, переработка и использование газа. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2002. — № 3.

метанола из природного газа в двух поглотителях с водно-солевым раствором, который затем анализируется методом газовой хроматографии с помощью пламенно-ионизационного детектора. Данный подход использован при определении метанола в нестабильном газовом конденсате по СТО Газпром 5.7–2007.

Метод определения метанола в сжиженных нефтяных газах, бензинах и керосинах методом газовой хроматографии описан в стандарте UOP 569–79. Его сущность состоит в экстрагировании метанола водой из жидкого углеводородного продукта с последующим анализом полученной водной фазы на газовом хроматографе, оснащенный детектором по теплопроводности. Анализ проводят с использованием насадочной колонки длиной 6,1 м с применением сорбента Carbowax 1540 на хромосорбе Т, фракции 30–60 меш. Диапазон определяемых концентраций метанола — от $1 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-2}$ % мас.

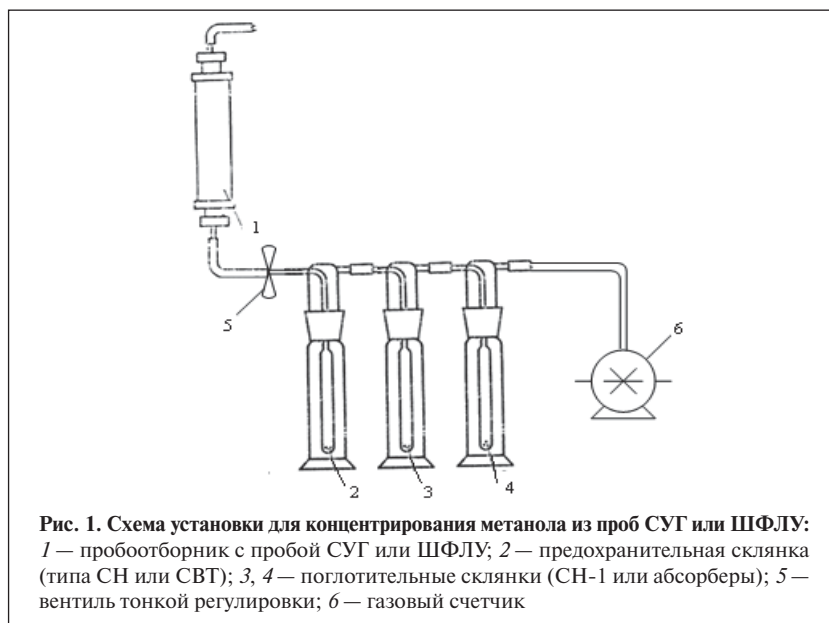
Благодаря проведению предварительного концентрирования метанола из газовых или жидких углеводородных продуктов на полученной хроматограмме до-

стигается полное отделение пика метанола от пиков углеводородных компонентов и значительно повышается чувствительность его определения. Данный подход был использован при разработке метода газохроматографического определения метанола в пробах СУГ, ШФЛУ и СК. Пробы отбирали по ГОСТ 14921 в двухвентильные пробоотборники емкостью 400 мл.

Экстракция метанола водой из жидких проб СУГ и ШФЛУ под давлением (метод А). Сущность метода А состоит в экстрагировании метанола водой, которую вводят в пробоотборник, содержащий известное количество пробы СУГ или ШФЛУ. Давление воды, превышающее исходное давление в пробоотборнике с пробой, создают с помощью газообразного инертного газа (например, гелия). При варьировании соотношения воды и пробы (по массе) от 0,5 до 3,3 установлено, что для полной экстракции метанола достаточным является соотношение, равное 0,5, причем полученный экстракт перед проведением анализа необходимо разбавлять в 20–30 раз.

Основным преимуществом данного метода является непосредственный ввод воды в контейнер с пробой. При этом исключаются разгазирование и изменение составов проб СУГ и ШФЛУ, находящихся под давлением. Метанол экстрагируется из всего объема пробы, а также с поверхности контейнера, на которой он может адсорбироваться при определенных условиях. Кроме того, в экстракт полностью переходит метанол, составляющий основную долю нелетучего остатка СУГ, получаемого в дочерних обществах ОАО «Газпром».

Концентрирование метанола водой из газообразных проб СУГ и ШФЛУ (метод Б). Сущность метода Б состоит в предварительном испарении пробы СУГ или ШФЛУ и пропускании по-



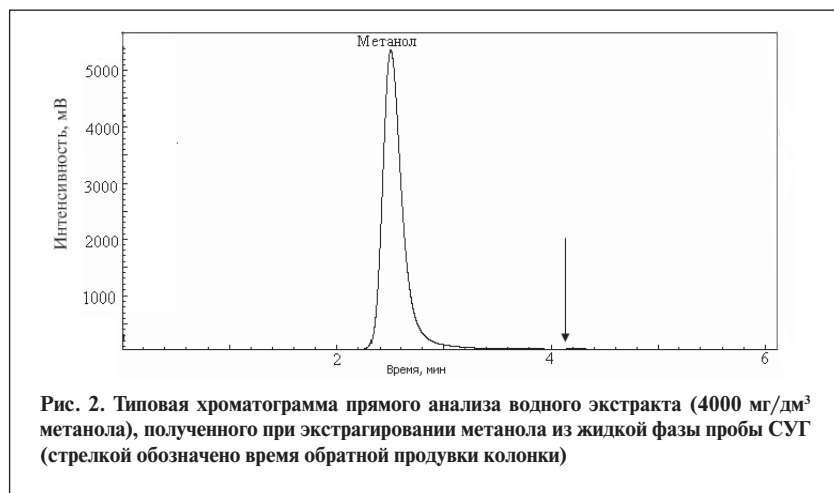
лученного газообразного продукта через две поглотительные склянки, содержащие 200–250 см³ дистиллированной воды или водного раствора сернокислого натрия (рис. 1). При этом метанол, находящийся в газе, улавливается. Поглотительные склянки герметично соединены между собой встык резиновыми, полихлорвиниловыми или полиэтиленовыми трубками. Для проведения анализа должен использоваться весь объем пробы, содержащейся в пробоотборнике.

После испарения пробы ШФЛУ неиспарившийся жидкий остаток осторожно переливают из пробоотборника в предохранительную склянку, не допуская его переброса в склянку с поглотительным раствором. Испарение жидкого остатка проводят при постепенном нагревании предохранительной склянки на водяной бане до 40–60°С и выдерживании при этой температуре до прекращения испарения газа. Неиспарившийся при этих условиях жидкий остаток из предохранительной склянки количественно переносят в делительную воронку и экстрагируют метанол по методу, разработанному для СК. Данный метод прост

в исполнении, однако при его использовании не учитывается метанол, адсорбированный на стенках пробоотборника.

Экстракция метанола водой из стабильного газового конденсата. Экстракцию проводят с помощью делительной воронки. При варьировании соотношения воды и пробы от 0,05 до 2 по объему, или от 0,07 до 2,9 по массе (использование меньшего количества воды, чем при анализе проб СУГ или ШФЛУ, обусловлено необходимостью концентрирования метанола) установлено, что для полной экстракции метанола достаточно объемного соотношения, равного 0,1. При этом к 100 см³ конденсата добавляют 10 см³ дистиллированной воды и энергично встряхивают делительную воронку в течение 10±0,5 мин. После расслоения фаз водный слой сливают в мерный цилиндр, закрывают последний крышкой и фиксируют объем равновесной водной фазы.

Анализ водных растворов метанола. Для проведения анализа используют газовый хроматограф, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и двумя насадочными колонками (предколонкой и основной аналитической). Ниже приведены



условия определения метанола прямым анализом водного раствора (рис. 2):

- Размер колонки
 - длина, м.....0,3 и 2
 - диаметр (внутренний), мм.....2
 - Сорбент.....Hayesep Q или Porapak Q
- Объемный расход газа-носителя, см³/мин.....30
- Соотношение объемных расходов водорода и воздуха.....1:10
- Температура, °С
 - начальная термостата колонок (время выдержки, мин).....140 (4)
 - конечная колонки (время выдержки, мин).....210 (10)
 - испарителя.....200
 - детектора.....250
- Скорость нагрева термостата колонок, град /мин.....25
- Время обратной продувки предколонки, мин.....4–6
- Объем
 - жидкой пробы (прямой анализ), мм³.....2–3
 - паровой фазы (парофазный анализ), см³.....0,5–2

Концентрацию метанола в полученных водных растворах рассчитывают методом абсолютной калибровки по величине

выходного сигнала (площади пика). Градуировку хроматографа проводят по искусственным градуировочным растворам, как при анализе водных экстрактов проб. Диапазон определяемых концентраций метанола в стабильном газовом конденсате, СУГ и ШФЛУ — от 0,0001 до 5,00% мас.

Определение углеводородно-го состава проб СУГ и ШФЛУ. Для расчета концентрации метанола в анализируемых пробах (при концентрировании метанола по методу Б) необходима информация об их углеводородном составе. Согласно ГОСТ 10679–76, углеводородный состав проб СУГ определяют методом газоадсорбционной или газожидкостной хроматографии с использованием насадочных колонок, заполненных модифицированным оксидом алюминия или диатомитовым носителем с нанесенной неподвижной фазой. Однако этот метод не обеспечивает определения углеводородов выше C₅, содержание которых возможно в пробах СУГ и ШФЛУ.

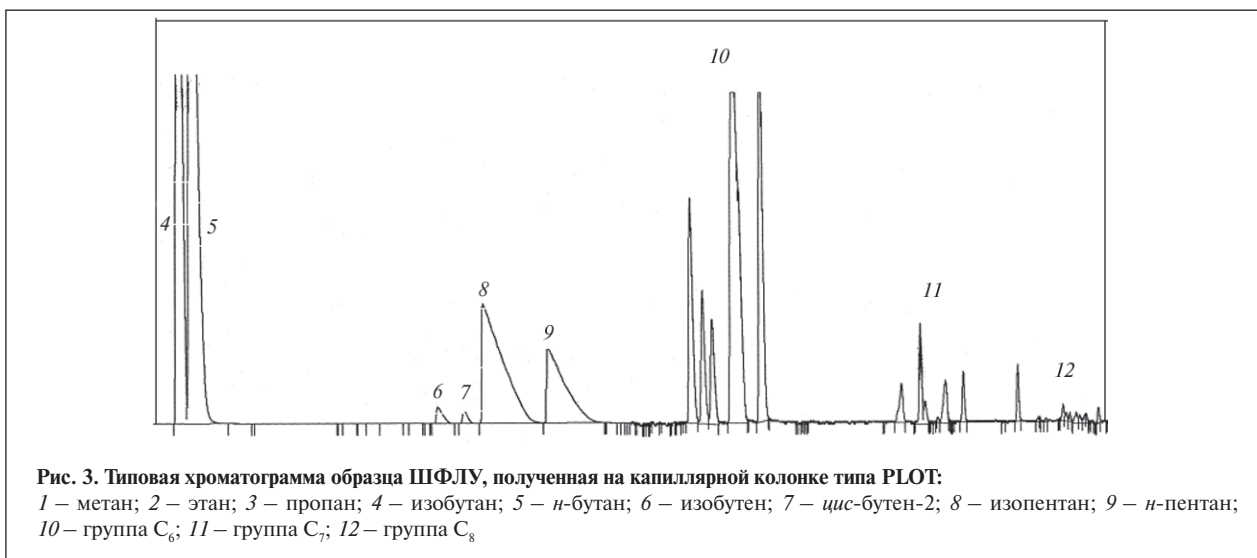
Для более точного и полного определения углеводородного состава проб СУГ и ШФЛУ нами использован метод капиллярной газовой хроматографии. Благодаря высокой разделяющей способности капиллярных колонок данный метод позволяет определять тяже-

лые углеводороды (вплоть до C₉), а также обеспечивать более точное определение непредельных углеводородов, присутствие которых возможно в пробах ШФЛУ. Анализ СУГ и ШФЛУ проводили на хроматографе, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой Alumina, при следующих условиях:

- Размер колонки
 - длина, м.....30
 - диаметр (внутренний), мм.....0,53
 - Тип колонки.....PLOT
 - Адсорбент.....Оксид алюминия
- Объемный расход, см³/мин
 - газа-носителя.....6,5
 - дополнительного потока водорода через детектор.....23,5
- Соотношение объемных расходов водорода и воздуха.....1:10
- Температура, °С
 - начальная термостата колонок (время выдержки, мин).....90 (9)
 - конечная колонки (время выдержки, мин).....200 (5)
 - испарителя.....200
 - детектора.....300
- Скорость нагрева термостата колонок, град/мин.....5
- Объем пробы, мм³.....10

Идентификацию компонентов проводили по относительным удерживаемым объемам углеводородов, рассчитанным по *n*-бутану. Содержание определяемых компонентов рассчитывали методом нормализации площадей их пиков с учетом массовых коэффициентов чувствительности и масштаба записи хроматограммы. Типовая хроматограмма пробы ШФЛУ приведена на рис. 3.

Разработанные методы были использованы для анализа проб



жидкой углеводородной продукции ОАО «Газпром».

Как видно из **таблицы**, результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой, за исключением результатов анализа проб смеси СПБТ с пропаном и СК. В то же время для большей части проанализированных проб при концентрировании по методу Б получается несколько заниженное (в среднем — на 10%)

значение содержания метанола. Неполное поглощение метанола из газообразной пробы маловероятно, так как условия анализа были оптимизированы для обеспечения максимальной степени извлечения метанола.

По-видимому, наблюдаемый эффект вызван сорбцией метанола на активных участках стенок пробоотборников. Это предположение доказывается небольшими различиями результатов, получен-

ных при относительно высоких концентрациях метанола. Однако для пробы смеси СПБТ и пропана, содержащей метанол в очень низкой концентрации, данные двух методов различаются больше чем в 3 раза. Поэтому метанол из проб с очень низкими его концентрациями необходимо концентрировать только по методу А.

Предлагаемая методика определения метанола может быть использована на различных стадиях переработки стабильного газового конденсата и ШФЛУ с целью оптимизации соответствующих технологических процессов. Для определения метанола в пробах СУГ она может быть внесена в ГОСТ 21443–75 и ГОСТ Р 51104–97 вместо методики прямого определения метанола в СУГ, поставляемом на экспорт. Действующая в настоящее время методика характеризуется относительно низкой чувствительностью определения и недостаточно надежным разделением хроматографических пиков метанола и углеводородов пробы.

Углеводородная продукция, номер пробы	Содержание (% мас.) метанола, определенное при концентрировании методом	
	А	Б
Сжиженный пропан-бутан товарный (СПБТ)		
1	1,30	1,17
2	1,12	0,93
Пропан		
1	0,70	0,59
2	0,57	0,56
ШФЛУ		
1	0,36	0,31
2	0,34	0,30
3	0,18	0,20
Смесь СПБТ и пропана	0,026	0,007
СК	0,0003	—

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В 2008 ГОДУ

■ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

✦ *Карпов С. А.* Актуальные аспекты производства топливного этанола в России и за рубежом. №1, с. 3.

■ АППАРАТУРА

✦ *Жидков А. Б.* Повышение уровня безопасности эксплуатации трубчатых печей на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии. №4, с. 17.

✦ *Зиганшин Р. Г., Самойлов Н. А.* Структура потоков в процессе селективной очистки масел в экстракционной колонне. Математическое моделирование. №3, с. 21.

✦ *Походяев С. Б., Аношкин Ю. И., Пименкова Н. Г., Походяева Ю. С.* Новые конструктивные решения гибридных градирен. №4, с. 20.

✦ *Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Климцева Е. А., Либерзон И. М., Халилов Ч. А., Соловкин В. Г., Яскин В. П., Ермаков В. П.* Модернизация оборудования реакторного блока на установке каталитического крекинга Рязанской нефтеперерабатывающей компании. №1, с. 14.

✦ *Яковлев С. П., Мыльцин А. В., Якунин А. Н.* Универсальная система инъекционной подачи сырья и воздуха в реактор окисления гудрона. №4, с. 13.

■ ВЫПУСК, ПОСВЯЩЕННЫЙ 55-ЛЕТИЮ ОАО «АНХК»

✦ *Абрамов В. Ю., Деканова Н. П., Ильин А. Н., Хан П. В., Хан В. В.* Диагностика теплотехнических свойств объектов нефтехимического производства. №2, с. 39.

✦ *Ёлишин А. И.* Инвестиционная деятельность — основа создания современного высокоэффективного производства. №2, с. 5.

✦ *Ёлишин А. И., Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Либерзон И. М., Моисеев В. М., Кукс И. В., Кузора И. Е., Сергеев Д. А., Сидоров И. Е., Зарубин В. М., Грибок А. С.* Опыт эксплуатации реконструированной установки каталитического крекинга в составе комплекса ГК-3. №2, с. 29.

✦ *Кращук С. Г., Обухов В. Г., Раскулов Р. М., Кондаков А. В., Киевский В. Я., Ямпольская М. Х., Дубровина О. В., Гаврилова С. Ф., Ефимов В. А., Маркосова А. В., Акимов М. В., Калошин А. И.* Повышение эффективности первичной переработки нефти. №2, с. 43.

✦ *Кузора И. Е., Томин В. П., Микишев В. А., Полетаев А. Н., Казачков А. И., Сергеев Д. А., Кабышев В. А.* Технологии производства компонентов современных автомобильных бензинов. №2, с. 33.

✦ *Кукс И. В., Кузора И. Е., Резниченко И. Д., Алиев Р. Р., Сергеев Д. А., Целютина М. И., Гурдин В. И., Ануфриев В. И., Романов Р. В., Комиссаров А. В.* Производство экологи-

чески чистых дизельных топлив на реконструированной установке Л-24/6. №2, с. 36.

✦ *Лубинский И. В., Макаревич Е. А.* Направления развития производства полимерной продукции. №2, с. 47.

✦ *Майлер В. Б.* Автоматизация и метрологическое обеспечение производства. №2, с. 25.

✦ *Мантуров В. Ю., Подаусов С. В., Кривяков В. А.* Единое информационное пространство в оперативном управлении производством. №2, с. 21.

✦ *Махонькин Б. Н., Мухин С. В., Колмаков В. П., Кузнецов А. М., Погodin В. К.* Мониторинг технического состояния — путь повышения безопасности оборудования. №2, с. 17.

✦ *Могилевич В. М., Шустер Е. И.* Организация природоохранной деятельности. №2, с. 12.

✦ *Моисеев В. М., Замятин М. В.* Планирование производственного процесса с использованием методов линейного программирования. №2, с. 15.

✦ *Моисеев В. М., Сидоров И. Е., Марышев В. Б., Можайков Н., Гурдин В. И., Гутер В. В.* Риформинг на новых катализаторах — РБ-33У и РБ-44У. №2, с. 31.

✦ *Павлов И. В., Поняев Л. А., Казулина Е. В., Гусакова Ж. Ю.* Применение гидрогенизационных процессов в производстве базовых масел. №2, с. 27.

✦ *Резниченко И. Д., Волчатов Л. Г., Алиев Р. Р., Целютина М. И., Посохова О. М., Бочаров А. П.* Новые разработки катализаторов в ОАО «АЗКиОС» и их внедрение в производство. №2, с. 49.

✦ *Сердюк Ф. И., Диденко Г. Л., Петрова А. Л.* От менеджмента качества к качеству менеджмента. №2, с. 9.

✦ *Сердюк Ф. И.* 55 лет ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». №2, с. 3.

✦ *Тимофеев А. Н., Токарев Н. В.* Опыт изготовления и ремонта оборудования в ОАО «ВОСТСИБМАШ». №2, с. 53.

■ ИНФОРМАЦИЯ

✦ Третья Всероссийская конференция по проблемам производства и применения дорожных битумных материалов. №1, с. 33.

■ ИССЛЕДОВАНИЯ

✦ *Бойков Е. В., Вахрушин П. А., Вишневецкая М. В.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья. №4, с. 44.

✦ *Вигдорович В. И., Шель Н. В., Цыганкова Л. Е., Бернацкий П. Н., Зарапина И. В.* Особенности электрохи-

мических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными пленками. №5, с. 40.

✦ *Волкова Г. И.* Очистка масел волокнистыми материалами. №3, с. 46.

✦ *Гохман Л. М., Гурарий Е. М., Давыдов А. Р.* Взаимосвязь качества битумов и структуры сырья для их производства. №6, с. 35.

✦ *Гурбанов Г. Н., Кули-заде Ф. А., Мамедьяров М. А.* Термоокислительная стабильность эфиров циклических многоатомных спиртов. №1, с. 36.

✦ *Дементьев А. В., Меджибовский А. С., Немсадзе Г. Г., Тонконогов Б. П.* Поведение вязкостных присадок в маслах при термомеханическом воздействии. №6, с. 42.

✦ *Карпов С. А., Борзаев Б. Х., Капустин В. М.* Влияние неололов на низкотемпературные свойства спиртобензиновых топлив. №5, с. 23.

✦ *Колесников И. М., Зубер И. В.* Кинетика риформинга бензиновой фракции при атмосферном давлении. №4, с. 38.

✦ *Крылова М. В., Куликов А. Б., Князева М. И., Крылова А. Ю.* Кобальтсодержащие катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов для синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода. №5, с. 36.

✦ *Курицын В. А., Арапов Д. В., Екимова А. М., Якупов А. А.* Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина в крупнотоннажной печи типа SRT-VI. №3, с. 37.

✦ *Лихтерова Н. М., Лукин В. В., Сазонов Д. С., Самойленко С. А.* Влияние условий озонирования на превращение компонентов легкого газойля каталитического крекинга. №1, с. 29.

✦ *Любименко В. А., Гришина И. Н., Гизатуллин Р. А., Колесников И. М.* Связь индукционного периода окисления бензиновой фракции с концентрацией антиокислителя. №1, с. 34.

✦ *Любименко В. А., Колесников И. М., Колесников С. И., Кильянов М. Ю.* Атмосферный риформинг бензиновой фракции на цеолиталюмосиликате. №6, с. 27.

✦ *Мустафаева Р. М., Салаева З. Ч.* Основные аспекты технологии получения стирола и этилбензола на базе толуола и метанола. №3, с. 51.

✦ *Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А.* Эффективность ингибиторов при высокотемпературном каталитическом окислении углеводородных масел. №5, с. 29.

✦ *Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С.* Об использовании явления кавитации для крекинга углеводородов. №4, с. 41.

✦ *Оразова Г. А.* Нефти Казахстана как источники сырья для производства битумов. №3, с. 34.

✦ *Поконова Ю. В.* Продукты взаимодействия нефтяных остатков с диизоцианатами. №4, с. 47.

✦ *Третьяков В. Ф., Лермонтов А. С., Макарафи Ю. И., Якимова М. С., Французова Н. А., Коваль Л. М., Ерофеев В. И.* Синтез моторных топлив из биоэтанола. №6, с. 30.

✦ *Фарзалиев В. М., Джавадова А. А., Азимов Е. В., Мамедкеримова С. Б., Бабаилы А. А.* Реологические свойства смазочных композиций для дизельных двигателей. №5, с. 32.

✦ *Фиалко В. М., Борщевский С. Б., Иванковский В. Л., Котова Г. Г.* Влияние строения полиизобутоленов на реакцию их присоединения к малеиновому ангидриду. №3, с. 49.

✦ *Шелохвостов В. П., Остриков В. В., Тупотилов Н. Н.* Влияние нанодобавок на свойства моторных масел. Теоретические предпосылки. №3, с. 43.

✦ *Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н.* Влияние на реологические свойства высоковязких нефтей неионогенных поверхностно-активных веществ и магнитного поля. №3, с. 31.

■ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

✦ *Абаев Г. Н., Дубровский А. В., Абаев Р. Г.* Определение температур начала и конца кипения нефтепродуктов в процессе минидистилляции. №1, с. 40.

✦ *Арыстанбекова С. А., Грачева Н. И., Скрябина А. Е., Вольнский А. Б.* Высокочувствительные экспрессные методы определения метанола в жидкой углеводородной продукции ОАО «Газпром». №6, с. 48.

✦ *Бузановский В. А.* Определение азота и гелия в компонентах топлива. №4, с. 53.

✦ *Молчанов О. В., Старый С. В.* Определение массовой концентрации паров автомобильных бензинов. №1, с. 44.

✦ *Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А.* Лабораторный метод оценки эксплуатационных свойств смазочных масел для газоперекачивающих агрегатов. №3, с. 54.

✦ *Соломин Б. А., Галкин В. Б., Подгорнов А. А.* Методы неравновесной термодинамики для исследования межмолекулярных взаимодействий в смазочных маслах. №5, с. 48.

✦ *Томская Л. А., Макарова Н. П., Рябов В. Д.* Определение углеводородного состава нефтей. №4, с. 50.

✦ *Тюмкин С. В.* Определение макроскопического дипольного момента ассоциированных растворителей. №5, с. 45.

✦ *Шишкин Ю. Л., Язынина И. В., Овчар Е. В.* Исследование кристаллизации и плавления твердых парафинов фотометрическим и термическим методами. №1, с. 47.

✦ *Шишкин Ю. Л.* Микродистиллятор тонкослойного испарения для фракционирования углеводородных смесей. №6, с. 45.

■ ОБЗОРЫ

✦ *Хилько С. Л., Титов Е. В.* Топливные угольные суспензии. №1, с. 52.

■ ТЕХНОЛОГИЯ

- ✦ *Агеенко Л. М., [Русаков В. В.], Яковлев С. П.* Селективная очистка масляного сырья фурфуролом с применением струйной аппаратуры. №6, с. 14.
- ✦ *Ахмадулина А. Г., Ахмадулин Р. М.* О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья. №6, с. 3.
- ✦ *Буртная И. А., Гагулашвили А. И., Гачечиладзе О. О., Ружинская Л. И., Хананашвили А. И., Шафаренко Н. В.* Мембранная технология очистки дизельного топлива от соединений серы. №5, с. 3.
- ✦ *Гаврилов Н. В., Дуров О. В.* Получение экологически чистых бензинов, соответствующих евростандартам. №6, с. 9.
- ✦ *Гаврилов Н. В., Рыков Р. В., Овсянников В. А.* Получение товарных бензинов с использованием рефлюкса. №4, с. 3.
- ✦ *Гареев Р. Г.* Стабилизация продуктов мягкого гидрокрекинга. Анализ схемы и оптимизация технологического режима. №4, с. 9.
- ✦ *Гарифзянова Г. Г.* Синтез этилена и ацетиленов из тяжелого остатка высоковязкой высокосернистой нефти с использованием низкотемпературной плазмы. №1, с. 12.
- ✦ *Колесников И. М., Зубер В. И., Сваровская Н. А., Колесников С. И.* Риформинг бензиновой фракции в псевдоожиженном слое катализаторов. №3, с. 3.
- ✦ *Лихтерова Н. М., Дуров О. В., Накипова И. Г., Васильев Г. Г., Гаврилов Н. В., Осмушников А. Н., Лобанкова Е. С., Зинин Д. В.* Повышение термостабильности дорожных битумов. №3, с. 7.
- ✦ *Нгуен Ван Ты.* Совместная изомеризация головных фракций прямогонного бензина и риформата. №5, с. 5.
- ✦ *Нигматуллин В. Р., Мухаметова Р. Р., Нигматуллин И. Р.* Окислительное обессеривание масляных дистиллятов. №1, с. 10.
- ✦ *Осинцев А. А., Круглов Э. А., Зиганишин Р. Г., Зиганишин Г. К., Самойлов Н. А., Зиганишин К. Г., Павлов И. В., Поняев Л. А., Ямбаев С. П.* Формирование сырьевой смеси для математического моделирования процесса селективной очистки деасфальтизата. №3, с. 17.
- ✦ *Самсонов В. В.* Производство асфальтсодержащих дорожных битумов. №6, с. 19.
- ✦ *Шириязданов Р. Р., Рысаев У. Ш., Николаев Е. А., Шириязданов Р. М., Туранов А. П., Ахметов С. А., Булюкин П. Е.* Комплексные схемы переработки фракции углеводородов C₃–C₄. №5, с. 6.
- ✦ *Яковлев С. П., Болдинов В. А.* Обезмасливание гачей с применением пульсационного кристаллизатора. №5, с. 8.

✦ *Яковлев С. П., Болдинов В. А.* Селективная очистка масляных дистиллятов с использованием пульсационной аппаратуры. №1, с. 6.

■ ХИММОТОЛОГИЯ

- ✦ *Амер Марван Аммар.* Изменение свойств дизельных топлив при хранении в подземных резервуарах. №4, с. 36.
- ✦ *Волгин С. Н., Саяпин О. А.* Разработка многоцелевой морозостойкой смазки для колесной и гусеничной техники. №5, с. 13.
- ✦ *Заварухина Ю. Б., Смирнова Л. А., Башкатова С. Т.* Влияние поверхностной активности присадок на степень дисперсности и эксплуатационные свойства топливной дисперсной системы. №1, с. 20.
- ✦ *Карпов С. А.* Алифатические спирты как компоненты топлив для двигателей внутреннего сгорания. №4, с. 31.
- ✦ *Карпов С. А., Сайдахмедов С. И., Кунашев Л. Х., Капустин В. М.,* Антидетонационная эффективность многокомпонентных кислородсодержащих композиций. №6, с. 23.
- ✦ К 100-летию со дня рождения Константина Карловича Папок — основателя химмотологии. №4, с. 23.
- ✦ *Кязимова Н. С.* Термостабильный смазочный состав на основе эфиров пентаэритрита. №3, с. 29.
- ✦ *Осман Бурхан.* Изменение свойств бензинов при хранении в подземных хранилищах. №5, с. 10.
- ✦ *Пичугин В. Ф., Соболев Д. А.* Трение и изнашивание металлических пар в среде синтетических смазочных материалов. №1, с. 26.
- ✦ *Политанский Ю. В., Политанский С. Ю.* Антидетонационная присадка нового поколения. №1, с. 17.
- ✦ *Серегин Е. П.* Развитие теории химмотологии. №4, с. 25.
- ✦ *Суховерхов В. Д., Юдина В. В., Яворская З. С.* Моторное масло для тяжелонагруженной дизельной техники. №3, с. 26.
- ✦ *Тупотилов Н. Н., Остриков В. В., Корнев А. Ю.* Мелкодисперсные минералы как противоизносные добавки к маслам. №1, с. 23.

■ ЭКОЛОГИЯ

- ✦ *Стыценко В. Д., Лавриненко А. А., Надра Л. Е., Винокуров В. А.* Перспективы улучшения экологических и эксплуатационных свойств моторных топлив. №5, с. 52.
- ✦ *Чечулин В. Л.* К объяснению механизма электрохимической переработки некоторых органических отходов. №1, с. 51.

АВТОРЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2008 ГОДУ

А

Абаев Г. Н. №1, с. 40.
Абаев Р. Г. №1, с. 40.
Абрамов В. Ю. №2, с. 39.
Агеенко Л. М. №6, с. 14.
Азимов Е. В. №5, с. 32.
Акимов М. В. №2, с. 43.
Алиев Р. Р. №2, с. 36, 49.
Амер Марван Аммар. №4, с. 36.
Аношкин Ю. И. №4, с. 20.
Ануфриев В. И. №2, с. 36.
Арапов Д. В. №3, с. 37.
Арыстанбекова С. А. №6, с. 48.
Ахмадуллина А. Г. №6, с. 3.
Ахмадуллин Р. М. №6, с. 3.
Ахметов С. А. №5, с. 6.

Б

Бабашлы А. А. №5, с. 32.
Башкатова С. Т. №1, с. 20.
Берлизов Ю. С. №4, с. 41.
Бернацкий П. Н. №5, с. 40.
Бойков Е. В. №4, с. 44.
Болдинов В. А. №1, с. 6; №5, с. 8.
Борзаев Б. Х. №5, с. 23.
Борщевский С. Б. №3, с. 49.
Бочаров А. П. №2, с. 49.
Бузановский В. А. №4, с. 53.
Булюкин П. Е. №5, с. 6.
Буртная И. А. №5, с. 3.

В

Васильев Г. Г. №3, с. 7.
Вахрушин П. А. №4, с. 44.
Вигдорович В. И. №5, с. 40.
Винокуров В. А. №5, с. 52.
Вишнецкая М. В. №4, с. 44.
Волгин С. Н. №5, с. 13.
Волкова Г. И. №3, с. 46.
Волчатов Л. Г. №2, с. 49.
Вольнский А. Б. №6, с. 48.

Г

Гаврилова С. Ф. №2, с. 43.
Гаврилов Н. В. №3, с. 7; №4, с. 3; №6, с. 9.
Гагулашвили А. И. №5, с. 3.
Галкин В. Б. №5, с. 48.
Гареев Р. Г. №4, с. 9.
Гарифзянова Г. Г. №1, с. 12.

Гачечиладзе О. О. №5, с. 3.
Гизатуллин Р. А. №1, с. 34.
Гимаев Р. Н. №3, с. 31.
Глазов Л. Ш. №1, с. 14; №2, с. 29.
Гохман Л. М. №6, с. 35.
Грачева Н. И. №6, с. 48.
Грибок А. С. №2, с. 29.
Гришина И. Н. №1, с. 34.
Гурарий Е. М. №6, с. 35.
Гурбанов Г. Н. №1, с. 36.
Гурдин В. И. №2, с. 31, 36.
Гусакова Ж. Ю. №2, с. 27.
Гутер В. В. №2, с. 31.

Д

Давыдова А. Р. №6, с. 35.
Деканова Н. П. №2, с. 39.
Дементьев А. В. №6, с. 42.
Джавадова А. А. №5, с. 32.
Диденко Г. Л. №2, с. 9.
Дубровина О. В. №2, с. 43.
Дубровский А. В. №1, с. 40.
Дуров О. В. №3, с. 7; №6, с. 9.

Е

Екимова А. М. №3, с. 37.
Ермаков В. П. №1, с. 14.
Ерофеев В. И. №6, с. 30.
Ефимов В. А. №2, с. 43.

Ё

Ёлшин А. И. №2, с. 5, 29.

Ж

Жидков А. Б. №4, с. 17.

З

Заварухина Ю. Б. №1, с. 20.
Замятин М. В. №2, с. 15.
Зарапина И. В. №5, с. 40.
Зарубин В. М. №2, с. 29.
Зиганшин Г. К. №3, с. 17.
Зиганшин К. Г. №3, с. 17.
Зиганшин Р. Г. №3, с. 17, с. 21.
Зинин Д. В. №3, с. 7.
Зубер В. И. №3, с. 3.
Зубер И. В. №4, с. 38.

И

Иванковский В. Л. №3, с. 49.
Ильин А. Н. №2, с. 39.

К

Кабышев В. А. №2, с. 33.
Казачков А. И. №2, с. 33.
Казулина Е. В. №2, с. 27.
Каллошин А. И. №2, с. 43.
Капустин В. М. №5, с. 23; №6, с. 23.
Карпов С. А. №1, с. 3; №4, с. 31; №5, с. 23; №6, с. 23.
Кашицкая В. Ю. №3, с. 54; №5, с. 29.
Киевский В. Я. №2, с. 43.
Кильянов М. Ю. №6, с. 27.
Климцева Е. А. №1, с. 14.
Князева М. И. №5, с. 36.
Коваль Л. М. №6, с. 30.
Колесников И. М. №1, с. 34; №3, с. 3; №4, с. 38; №6, с. 27.
Колесников С. И. №3, с. 3; №6, с. 27.
Колмаков В. П. №2, с. 17.
Комиссаров А. В. №2, с. 36.
Кондаков А. В. №2, с. 43.
Корнев А. Ю. №1, с. 23.
Котова Г. Г. №3, с. 49.
Крацук С. Г. №2, с. 43.
Кровяков В. А. №2, с. 21.
Круглов Э. А. №3, с. 17.
Крылова А. Ю. №5, с. 36.
Крылова М. В. №5, с. 36.
Кудашева Ф. Х. №3, с. 31.
Кузнецов А. М. №2, с. 17.
Кузора И. Е. №2, с. 29, 33, 36.
Кукс И. В. №2, с. 29, 36.
Кули-заде Ф. А. №1, с. 36.
Куликов А. Б. №5, с. 36.
Кунашев Л. Х. №6, с. 23.
Курицын В. А. №3, с. 37.
Кязимова Н. С. №3, с. 29.

Л

Лавриненко А. А. №5, с. 52.
Лермонтов А. С. №6, с. 30.
Либерзон И. М. №1, с. 14; №2, с. 29.
Лихтерова Н. М. №1, с. 29; №3, с. 7.
Лобанкова Е. С. №3, с. 7.
Лубинский И. В. №2, с. 47.
Лунин В. В. №1, с. 29.
Любименко В. А. №1, с. 34; №6, с. 27.

М

Майлер В. Б. №2, с. 25.
Макаревич Е. А. №2, с. 47.
Макарова Н. П. №4, с. 50.
Макарфи Ю. И. №6, с. 30.
Мамедкеримова С. Б. №5, с. 32.
Мамедьяров М. А. №1, с. 36.
Мантуров В. Ю. №2, с. 21.
Маркосова А. В. №2, с. 43.
Марышев В. Б. №2, с. 31.
Махонькин Б. Н. №2, с. 17.
Меджибовский А. С. №6, с. 42.
Микишев В. А. №2, с. 33.
Могилевич В. М. №2, с. 12.
Можайко В. Н. №2, с. 31.
Моисеев В. М. №2, с. 15, 29, 31.
Молчанов О. В. №1, с. 44.
Мустафаева Р. М. №3, с. 51.
Мухаметова Р. Р. №1, с. 10.
Мухин А. А. №3, с. 54; №5, с. 29.
Мухин С. В. №2, с. 17.
Мыльцин А. В. №4, с. 13.

Н

Надра Л. Е. №5, с. 52.
Накипова И. Г. №3, с. 7.
Нгуен Ван Ты. №4, с. 5.
Немсадзе Г. Г. №6, с. 42.
Нестеренко А. И. №4, с. 41.
Нигматуллин В. Р. №1, с. 10.
Нигматуллин И. Р. №1, с. 10.
Николаев Е. А. №5, с. 6.

О

Обухов В. Г. №2, с. 43.
Овсянников В. А. №4, с. 3.
Овчар Е. В. №1, с. 47.
Оразова Г. А. №3, с. 34.
Осинцев А. А. №3, с. 17.
Осман Бурхан. №5, с. 10.
Остриков В. В. №1, с. 23; №3, с. 43.
Осьмушников А. Н. №3, с. 7.

П

Павлов И. В. №2, с. 27; №3, с. 17.
Петрова А. Л. №2, с. 9.
Пименкова Н. Г. №4, с. 20.
Пичугин В. Ф. №1, с. 26.
Погодин В. К. №2, с. 17.
Подаусов С. В. №2, с. 21.

Подгорнов А. А. №5, с. 48.
Поконова Ю. В. №4, с. 47.
Полетаев А. Н. №2, с. 33.
Политанский С. Ю. №1, с. 17.
Политанский Ю. В. №1, с. 17.
Поняев Л. А. №2, с. 27; №3, с. 17.
Посохова О. М. №2, с. 49.
Потапова С. А. №3, с. 54; №5, с. 29.
Походяева Ю. С. №4, с. 20.
Походяев С. Б. №4, с. 20.

Р

Раскулов Р. М. №2, с. 43.
Резниченко И. Д. №2, с. 36, с. 49.
Романов Р. В. №2, с. 36.
Ружинская Л. И. №5, с. 3.
Русаков В. В. №6, с. 14.
Рыков Р. В. №4, с. 3.
Рысаев У. Ш. №5, с. 6.
Рябов В. Д. №4, с. 50.

С

Сазонов Д. С. №1, с. 29.
Сайдахмедов С. И. №6, с. 23.
Салаева З. Ч. №3, с. 51.
Самойленко С. А. №1, с. 29.
Самойлов Н. А. №3, с. 17, с. 21.
Самсонов В. В. №6, с. 19.
Саяпин О. А. №5, с. 13.
Сваровская Н. А. №3, с. 3.
Сергеев Д. А. №2, с. 29, 33, 36.
Сердюк Ф. И. №2, с. 3, 9.
Серегин Е. П. №4, с. 25.
Сидоров И. Е. №2, с. 29, 31.
Скрябина А. Е. №6, с. 48.
Смирнова Л. А. №1, с. 20.
Соболь Д. А. №1, с. 26.
Соловкин В. Г. №1, с. 14.
Соломин Б. А. №5, с. 48.
Соляр Б. З. №1, с. 14, №2, с. 29.
Старый С. В. №1, с. 44.
Стыщенко В. Д. №5, с. 52.
Суховерхов В. Д. №3, с. 26.

Т

Тимофеев А. Н. №2, с. 53.
Титов Е. В. №1, с. 52.
Токарев Н. В. №2, с. 53.
Томин В. П. №2, с. 33.
Томская Л. А. №4, с. 50.
Тонконогов Б. П. №6, с. 42.

Третьяков В. Ф. №6, с. 30.
Тупотилов Н. Н. №1, с. 23; №3, с. 43.
Туранов А. П. №5, с. 6.
Тюмкин С. В. №5, с. 45.

Ф

Фарзалиев В. М. №5, с. 32.
Фиалко В. М. №3, с. 49.
Французова Н. А. №6, с. 30.

Х

Халилов Ч. А. №1, с. 14.
Хананашвили А. И. №5, с. 3.
Хан В. В. №2, с. 39.
Хан П. В. №2, с. 39.
Хилько С. Л. №1, с. 52.

Ц

Целютина М. И. №2, с. 36, 49.
Цыганкова Л. Е. №5, с. 40.

Ч

Чечулин В. Л. №1, с. 51.

Ш

Шафаренко Н. В. №5, с. 3.
Шелохвостов В. П. №3, с. 43.
Шель Н. В. №5, с. 40.
Шириязданов Р. М. №5, с. 6.
Шириязданов Р. Р. №5, с. 6.
Ширяева Р. Н. №3, с. 31.
Шишкин Ю. Л. №1, с. 47; №6, с. 45.
Шустер Е. И. №2, с. 12.

Ю

Юдина В. В. №3, с. 26.

Я

Яворская З. С. №3, с. 26.
Язынина И. В. №1, с. 47.
Якимова М. С. №6, с. 30.
Яковлев С. П. №1, с. 6, 17; №4, с. 13; №5, с. 8; №6, с. 14.
Якунин А. Н. №4, с. 13.
Якупов А. А. №3, с. 37.
Ямпольская М. Х. №2, с. 43.
Янбаев С. П. №3, с. 17.
Яскин В. П. №1, с. 14.