

Химия и технология топлив и масел

4⁽⁵⁵⁴⁾'2009

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

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

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

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

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
И. Г. Фукс

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

- А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский, Л. Л. Колдобская, А. С. Ерженков, И. А. Соловых.* Экстракция аренов C_6-C_8 из объединенного риформата смешанным экстрагентом триэтиленгликоль—сульфолан—вода 3
- Р. Р. Везиров, Т. Х. Султанов, Э. Г. Теляшев.* Тенденции развития процесса замедленного коксования и перспективы производства электродного кокса 7

ХИММОТОЛОГИЯ

- И. Е. Селезнева, А. Я. Левин, Г. Л. Трофимова, О. В. Иванова, Г. А. Будановская.* Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам 10
- В. П. Евстафьев, Е. А. Кононова, А. Я. Левин, О. В. Иванова.* Новая дитиофосфатная присадка к моторным маслам 13
- С. Д. Лихтеров, А. В. Антоненко, О. И. Кириллова, Т. В. Маркова.* Коллоидная стабильность моторных масел при длительном хранении 15

ИССЛЕДОВАНИЯ

- М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт.* Серосодержание и металлоносность — генетические аспекты нефтей 18
- А. Т. Пивоваров, А. Р. Рамазанова, Н. А. Пивоварова, И. В. Немов.* Получение автомобильных бензинов из мазута астраханского газового конденсата 21
- Х. И. Абад-заде, Ф. М. Велиева, Г. С. Мухтарова, Х. Г. Гадиров.* Закономерности гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков 23
- А. А. Мухин, В. Ю. Кащицкая, С. А. Потапова.* Структурный коэффициент как характеристика однородности фракционного состава масла и происходящих в нем вторичных окислительно-деструкционных процессов 26
- Шен Хань, Хинго Чен, Шут Ма, Тьенхуи Джен.* Механизм окисления гидрированного нефтенового базового масла при высокой температуре 30
- З. Йанович, А. Йукич, Э. Видович.* Тройные сополимеры малеинового ангидрида и длинноцепных алкилметакрилатов как вязкостные присадки к минеральным маслам 33
- Ю. А. Беляев, С. Р. Ганиев, А. Г. Чукаев.* Волновая технология получения эмульсии минеральное масло—вода 38
- В. И. Вигдорович, А. Ю. Таныгин, Е. Д. Таныгина.* Эффективность защитных составов на основе рапсового масла в условиях атмосферной коррозии стали 41

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- М. Ю. Долوماتов, Г. У. Ярмухаметова.* Определение средней молекулярной массы нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам 46
- В. Т. Бугай, С. Н. Волгин, А. А. Саутенко.* Оценка стабильности топлив, содержащих остаточные продукты переработки нефти 50

ЭКОЛОГИЯ

- В. И. Глазунов, О. В. Фомин.* Прогнозирование воздействия малотоннажных нефтехимических производств на окружающую среду 54

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4⁽⁵⁵⁴⁾'2009

Редактор
С. Е. Шанурина

Ответственный секретарь
О. В. Любименко

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. A. Gajle, G. D. Zalishchevskii, L. L. Koldobskaya, A. C. Erzhenkov, and I. A. Solovykh.* Extraction of C₆-C₈ Arenes from the United Reformate Mixed with the Triethylene Glycol—Sulfolan—Water Extracting Agent 3
- R. R. Vezirov, T. Kh. Sultanov, and E. G. Telyashev.* Trends in Development of the Delayed Coking Process and Prospect in Electrode Coke Manufacturing 7

CHEMMOTOLOGY

- I. E. Selezneva, A. Ya. Levin, G. L. Trofimova, O. V. Ivanova, and G. A. Budanovskaya.* New Superalkaline Alkyl Phenol Additive to Motor Oil 10
- V. P. Evstaf'ev, E. A. Kononova, A. Ya. Levin, and O. V. Ivanova.* New Dithiophosphate Additive to Motor Oil 13
- S. D. Lihterov, A. V. Antonenko, O. I. Kirillova, and T. V. Markova.* The Motor Oil Colloid Stability of at the Extended Storage 15

RESEARCH

- M. A. Lur'e and F. K. Schmidt.* Sulfur Content and Metal-Bearing Ability as the Genetic Aspects of Crude Oil 18
- A. T. Pivovarov, A. R. Ramazanova, N. A. Pivovarova, and I. V. Nemov.* Manufacture of Motor Gasoline from Black Oil of the Astrakhan' Gas Condensate 21
- Kh. I. Abad-zade, F. M. Velieva, G. S. Mukhtarova, and Kh. G. Gadirov.* The Mechanism of Hydrocracking of Heavy Oil Resid 23
- A. A. Mukhin, V. Yu. Kashchitskaya, and S. A. Potapova.* Structural Coefficient as a Characteristics of the Oil Fractional Composition Homogeneity and the Secondary Oxidation and Destruction Processes in Oil 26
- Sheng Han, Xinguo Cheng, Shujie Ma, and Tianhui Ren.* The Mechanism of Oxidation of Hydrogenated Naphthene Base Oil at a High Temperature 30
- Z. Janovich, A. Jukich, and E. Vidovich.* Ternary Copolymers of Maleinic Anhydride and Long Chain Alkyl Methacrylate as a Viscous Additive to a Mineral Oil 33
- Yu. A. Belyaev, C. R. Ganiev, and A. G. Chukaev.* Wave Technique of Manufacture of a Mineral Oil-Water Emulsion 38
- V. I. Vigdorovich, A. Yu. Tanygin, and E. D. Tanygina.* Efficiency of Protective Structures Based on Colza Oil under Atmospheric Corrosion of Steel 41

METHODS OF ANALYSIS

- M. Yu. Dolomatov and G. U. Yarmukhametova.* Evaluation of Average Molecular Weight of Crude Oil and Oil Residue on Colour Characteristics 46
- V. T. Bugai, S. N. Volgin, and A. A. Sautenko.* Estimation of Stability of Fuel with Residual Products of Oil Refining 50

ECOLOGY

- V. I. Glazunov and O. V. Fomin.* Forecasting the Effect of Low Tonnage Petrochemical Industry on the Environment 54

А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский, Л. Л. Колдобская,
А. С. Ерженков, И. А. Соловых

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
ООО «КИНЕФ»

Экстракция аренов C_6-C_8 из объединенного риформата смешанным экстрагентом триэтиленгликоль—сульфолан—вода

Исследована противоточная семиступенчатая экстракция аренов C_6-C_8 из объединенного риформата (сырья блока экстракции установки ЛГ-35-8/300Б) смешанным экстрагентом, включающим сульфолан и триэтиленгликоль (ТЭГ) при массовом отношении 1:1 и 60:40%, температуре процесса 50 и 70°C.

Повышенное содержание сульфолана в смешанном экстрагенте и сниженная температура экстракции приводят к сокращению расхода рисайкла более чем в 4 раза, что позволяет увеличить выход бензольной и доксилольной фракций с установки получения суммарных ксилолов, дополнительно перерабатываемых в блоке экстракции установки ЛГ-35-8/300Б.

Исследованиями Санкт-Петербургского государственного технологического института (СПбГТИ) установлено [1–4], что эффективность процесса экстракции аренов C_6-C_8 из риформата на установках ЛГ-35-8/300Б может быть существенно повышена при замене триэтиленгликоля (ТЭГ) смешанным экстрагентом ТЭГ—сульфолан.

Реализация результатов этих исследований в ООО «КИНЕФ» способствовала снижению отношения экстрагента и рисайкла к сырью на 20% при той же степени извлечения аренов уже при содержании в смешанном экстрагенте 15% мас. сульфолана. При другом режиме работы с такими же соотношениями экстрагента и рисайкла к сырью, как и при использовании ТЭГ без сульфолана, суммарная степень извлечения аренов повысилась на 2,1%, в том числе толуола и ксилолов — соответственно на 2,4 и 10,1% [5].

В дальнейшем в соответствии с рекомендациями [1] содержание сульфолана в смеси с ТЭГ было повышено до 28–30% мас., что позволило снизить массовое

отношение экстрагента к сырью до 4,9:1 и, в свою очередь, перерабатывать в блоке экстракции установки ЛГ-35-8/300Б дополнительные виды сырья — часть доксилольной фракции и бензольную фракцию, выделяемую на установке суммарных ксилолов из риформата бензиновой фракции. В результате объем производства бензола возрос на 19,4 тыс. т/год, экономический эффект составил 123,3 млн. руб./год, появилась возможность решения проблемы снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до уровня менее 1% об. в соответствии с требованиями Евро-4 [6].

Возможны дальнейшее повышение эффективности процесса экстракции аренов и производительности экстрактора, а также снижение удельных энергозатрат.

Недостатки существующего процесса обусловлены в основном несовершенством технологической схемы блока экстракции, спроектированного Ленгипрофтехимом (в 1960-е годы — Ленгипрогаз) по данным лаборатории экстракции

ВНИИнефтехима. Отметим следующие из недостатков:

- большой расход рисайкла (100–110% на сырье), что приводит к снижению производительности экстрактора, снижению реальной концентрации экстрагента в системе и его селективности; повышенный расход рисайкла обусловлен высокой температурой процесса, спроектированного ВНИИнефтехимом в расчете на использование диэтиленгликоля — сильноассоциированного растворителя с низкой растворяющей способностью и отличающегося от аналогичного зарубежного Udex-процесса схемой с так называемыми «скоординированными температурами», не предусматривающей охлаждения (рекуперации тепла) регенерированного экстрагента;

- попадание в рисайкл помимо насыщенных углеводородов бензола и толуола в больших количествах, что обусловлено высоким давлением в экстракторе, сброс которого в камере однократного испарения приводит к установлению неэффективного одноступенчатого равновесия

жидкость — пары и попаданию в результате в паровую фазу даже толуола;

- значительный расход еще одного рециркулирующего потока — предбензольной фракции (дистиллята колонны К-107);

- попадание в экстракт примесей экстрагентов, что обусловлено совмещением (в отличие от зарубежных процессов) отпаривания рисайкла и экстракта в одной колонне (К-102) и отбором экстракта в виде бокового погона.

Цель данной работы — устранение перечисленных недостатков путем использования смешанного экстрагента ТЭГ—сульфофан с повышенным содержанием сульфофана, что приведет к повышению селективности и растворяющей способности и снижению температуры и давления в экстракторе, отказу от использования камеры однократного испарения и резкому снижению расхода рециркулирующего потока — рисайкла. Ликвидировать вторую рециркулирующий поток — предбензольную фракцию, с которой в экстрактор возвращаются наиболее трудноудаляемые примеси насыщенных углеводородов, можно путем рекомендованной ранее замены простой ректификации в колонне К-107 на азеотропную ректификацию с высокооктановыми азеотропобразующими компонентами (этанолом, *трет*-бутанолом и др.), не требующими регенерации [7, 8]. Наконец, избежать попадания примесей экстрагентов в экстракт можно путем установки в отпарной колонне К-102 вертикальной перегородки.

В качестве сырья использовали объединенный риформат, отобранный с установки ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ». Характеристики сырья и рисайкла приведены в **табл. 1**.

Объединенный риформат включает стабильный катализат риформинга, полученный из

Таблица 1

Показатели	Сырье	Рисайкл
Показатель преломления при 20°C	1,4181	1,4680
Плотность при 20°C, кг/м ³	725	821
Содержание аренов, % мас.	37,14	79,77
бензола	20,0	63,85
толуола	16,83	15,92
ксилолов	0,31	—

фракции 62–105°C на установке ЛГ-35-8/300Б, бензольную фракцию, выделяемую в качестве бокового погона в колонне К-4 установки суммарных ксилолов, и часть доксилольной фракции с этой же установки. Бензольная фракция, дополнительно перерабатываемая в блоке экстракции, содержит ~30,5% мас. бензола и 0,5% мас. толуола [9], доксилольная фракция — ~29% мас. толуола, ~1% мас. бензола и ~2% мас. аренов C₈. Однако из-за большого расхода рециркулирующих потоков, возвращаемых в экстрактор К-101, на экстракцию направляется лишь часть доксилольной фракции — около 28%. Поэтому в объединенном риформате бензол преобладает над толуолом.

В рисайкле кроме насыщенных углеводородов и бензола присутствует в значительном количестве толуол, что обусловлено использованием для удаления насыщенных углеводородов из экстрактной фазы камеры одно-

кратного испарения, в которой устанавливается одноступенчатое равновесие жидкость—пар.

Опыты по многоступенчатой противоточной экстракции проводили в системе из семи термостатированных делительных воронок с мешалками по методике, описанной в [10]. Условия опытов приведены в **табл. 2**.

В **табл. 3** в качестве примера приведен материальный баланс экстракции аренов из объединенного риформата смешанным экстрагентом ТЭГ—сульфофан—вода в опыте 2, в **табл. 4** — характеристики рафинатов и экстрактов, выделенных в опытах 1—3.

Для выделения рафината растворители из рафинатной фазы отмывали дистиллированной водой до отсутствия ТЭГ и сульфофана в рафинате. Из экстрактной фазы на ректификационной колонке эффективностью 15 теоретических тарелок отгоняли рисайкл (при температуре куба до 150°C), затем с острым водяным

Таблица 2

Параметры процесса	Многоступенчатое экстрагирование аренов C ₆ —C ₈ из объединенного риформата		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
Соотношение компонентов в смешанном экстрагенте ТЭГ—сульфофан—вода, % мас.	47,8:47,8:4,4	47,8:47,8:4,4	38,4:57,5:4,1
Число ступеней экстракции	7	7	7
Температура в экстракторе, °C			
вверху	50	70	50
внизу	45	65	45
Массовое отношение			
экстрагент:сырье	4:1	6:1	6:1
рисайкл:сырье	1:4	1:4	1:4
Состав рисайкла, % мас.			
насыщенные углеводороды	20,23	39,32	40
бензол	63,85	60,68	60
толуол	15,92	—	—

Таблица 3

Компонент	Приход*	Расход*	
		рафинатная фаза	экстрактная фаза
Сырье	100	63,45	36,55
насыщенные углеводороды	62,86	62,68	0,18
бензол	20,0	0,06	19,94
толуол	16,83	0,67	16,16
ксилолы	0,31	0,04	0,27
Рисайкл	25	—	25
насыщенные углеводороды	9,83	—	9,83
бензол	15,17	—	15,17
Смешанный экстрагент	600	2,54	597,46
Всего	725	65,99	659,01

*В расчете на 100 ед. массы сырья.

паром от смешанного экстрагента отгоняли экстракт. Состав отогнанного рисайкла отличался от заводского.

Как следует из табл. 4, в опыте 1, проведенном с использованием заводского рисайкла, содержание в рафинате аренов, особенно толуола, выше, чем на действующей установке.

Для повышения степени извлечения аренов условия опыта 2 были изменены следующим образом (см. табл. 2): повышены массовое отношение экстрагент:сырье и температура процесса экстракции; использован рисайкл, полученный в опыте 1, не содержащий толуола. Благодаря этим изменениям режим экстракции суммарное содержание аренов в

рафинате снизилось в 4 раза, степень их извлечения повысилась на 6,7%, в том числе бензола — на 3,8% (см. табл. 4).

Повышение степени извлечения аренов может быть достигнуто и путем увеличения содержания сульфолана в смешанном экстрагенте (опыт 3). В этом случае полученные результаты несколько лучше, чем в опыте 2: на 0,37% мас. ниже содержание аренов в рафинате и соответственно на 0,64% мас. выше суммарная степень извлечения аренов. Кроме того, снижение температуры процесса экстракции до 50°C позволит осуществить более глубокую утилизацию тепла потока регенерированного экстрагента.

Еще одно важное преимущество проведения экстракции при рекомендованном режиме — снижение расхода рисайкла с 1,1:1 до 0,25:1, т.е. более чем в 4 раза. Это позволит перерабатывать в блоке экстракции установки ЛГ-35-8/300Б в еще больших количествах дополнительное сырье — бензольную фракцию, выделенную ректификацией риформата широкой бензиновой фракции, и доксилольную фракцию, а также повысить объем выпуска товарных бензола и толуола.

Экстракт, выделенный из риформата семиступенчатой противоточной экстракцией смешанным экстрагентом ТЭГ—сульфолан—вода с соотношением компонентов соответственно 38,4:57,5:4,1% мас., разделяли ректификацией в колонке эффективностью 20 теоретических тарелок при флегмовом числе $R=5$. Степень чистоты бензола и толуола, по данным хроматографического анализа, составила 99,85 и 99,92% мас. соответственно. Основная примесь к бензолу — толуол (0,1% мас.), а к толуолу — бензол (0,03% мас.) и арены C_8 (0,02% мас.) Снижение содержания в аренах примесей гомологов возможно при увеличении эффективности бензольной и толуольной колонн.

Таблица 4

Показатель	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
Выход, % мас. на сырье	65,90	34,10	63,45	36,55	63,20	36,80
Содержание углеводородов, % мас.						
насыщенных	95,03	0,70	98,79	0,49	99,16	0,52
аренов	4,97	99,3	1,21	99,51	0,84	99,48
бензола	1,24	56,25	0,09	54,56	0,11	54,16
толуола	3,64	42,32	1,06	44,21	0,70	44,54
ксилолов	0,09	0,73	0,06	0,74	0,03	0,78
Степень извлечения аренов, % мас.	—	91,17	—	97,93	—	98,57
бензола	—	95,90	—	99,70	—	99,65
толуола	—	85,74	—	96,02	—	97,38
ксилолов	—	80,64	—	87,10	—	93,55

С повышением отношения сульфолан:ТЭГ в смешанном экстрагенте до 1:1 (мас.) при одновременном снижении температуры экстрагента до 70°C повышается селективность выделения аренов и снижается расход рисайкла с 1,1:1 до 0,25:1 (мас.) на сырье. Еще более эффективно использование смешанного экстрагента с отношением сульфолан:ТЭГ, равным 60:40% мас., при температуре экстракции 50°C: при отношениях экстрагента к рисайкла к сырью соответственно 6:1 и 0,25:1 (мас.) степень извлечения высококаче-

ственных бензола и толуола составляет соответственно около 99,7 и 97,4%.

На основе полученных результатов рекомендовано следующим образом изменить технологический режим и схему блока экстракции установки ЛГ-35-8/300Б:

- повысить отношение сульфолан:ТЭГ в смешанном экстрагенте до 60:40% мас.;

- снизить температуру процесса экстракции до 50–70°C, для чего на линии горячего регенерированного экстрагента устано-

вить теплообменник, предусмотреть утилизацию тепла — нагрев экстракционной фазы, поступающей в отпарную колонну К-102;

- отказаться от использования камеры однократного испарения для выделения части рисайкла;

- снизить расход рисайкла более чем в 4 раза, что позволит значительно повысить объем дополнительного сырья, перерабатываемого в блоке экстракции, — бензольной и доксилальной фракций с установки суммарных ксилолов и увеличить выпуск товарных бензола и толуола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марусина Н.Б., Гайле А.А., Семенов Л.В. — Журнал прикладной химии. — 1994. — Т. 67. — № 8. — С. 1311–1315.
2. Марусина Н.Б., Гайле А.А., Семенов Л.В. — Там же. — 1996. — Т. 69. — № 7. — С. 1163–1169.
3. Пат. 2127718 (РФ).
4. Пат. 2177023 (РФ).
5. Гайле А.А., Ерженков А.С., Семенов Л.В. и др. — Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — № 10. — С. 1618–1621.
6. Варшавский О.М., Сулягин Н.В., Иванов А.М. и др. — В кн.: Сборник материалов 8-го Петербургского международного форума ТЭК, 8–10 апреля 2008 г. — СПб., 2008. — С. 180–185.
7. Гайле А.А., Сомов В.Е., Зуйков А.А. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — № 5. — С. 30–32.
8. Пат. 2157799 (РФ).
9. Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Ерженков и др. — Журнал прикладной химии. — 2008. — Т. 81. — № 8. — С. 1296–1302.
10. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. — М.: Изд-во иностр. лит., 1969. — 285 с.

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.

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

Р. Р. Везилов, Т. Х. Султанов, Э. Г. Теляшев
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

Тенденции развития процесса замедленного коксования и перспективы производства электродного кокса

Процесс замедленного коксования является одним из основных и относительно недорогих процессов углубления переработки нефти. В этом процессе высокомолекулярная часть (асфальтены, смолы, полициклические ароматические углеводороды) нефтяных остатков с низким содержанием водорода и высоким содержанием серы, азота и металлов крекируется с превращением в твердый продукт полимеризации и поликонденсации — кокс и легкие продукты — газ, бензин, легкий и тяжелый газойли.

В бывшем СССР установки замедленного коксования (УЗК) строили исключительно для получения кокса — сырья для производства электродов, анодных масс, графита и другой углеродной продукции. Однако в последние 10—15 лет роль и место процесса замедленного коксования на НПЗ значительно изменились. Низкая стоимость кокса и, напротив, высокая стоимость жидких нефтепродуктов — бензина, дизельного топлива и даже печного топлива и флотских мазутов привели к тому, что многие НПЗ стали переориентировать УЗК на процессы с максимальным выходом дистиллятов и минимальным входом кокса.

Основным потребителем кокса в РФ являются производители алюминия, которые используют прокаленный кокс для получения анодных масс для выплавки алюминия. При прокатке кокса

низкой прочности с высоким содержанием летучих веществ и большой долей мелочи технологические потери значительно увеличиваются. Поэтому такие показатели качества кокса, как прочность, содержание мелочи и содержание летучих, являются очень важными наряду с содержанием серы и металлов.

На одном из российских НПЗ типовая УЗК производительностью 600 тыс. т/год была реконструирована в 1990-е годы по импортной технологии с увеличением производительности до 1000 тыс. т/год путем снижения коэффициента рециркуляции, замены шатровых печей на импортные с двусторонним облучением змеевика и сокращением цикла коксования до 24 ч. На установке поддерживается высокая температура (не ниже 485°C) на входе в камеры коксования, что обеспечивает приемлемое содержание летучих веществ в коксе. Однако низкий коэффициент рециркуляции привел к снижению прочности кокса и увеличению в суммарном коксе доли мелочи.

На этой УЗК ведутся работы по дальнейшему сокращению времени коксования и увеличению в результате этого производительности по сырью. Сокращение времени коксования приведет к неизбежному дальнейшему уменьшению прочности кокса и увеличению содержания мелочи. Мотивация в данном случае совершенно очевидная: возможные экономические потери, связан-

ные со снижением качества кокса, многократно перекроются прибылью от реализации дополнительно полученных светлых нефтепродуктов.

Позднее на одном из туркменских НПЗ аналогичная УЗК для увеличения ее производительности с 600 до 900 тыс. т/год была реконструирована по российской технологии с низким коэффициентом рециркуляции, коротким циклом коксования и облегченным рециркулятом. В результате на НПЗ, традиционно производившем для российских потребителей из малосернистого сырья электродный кокс хорошего качества, стали получать в значительном количестве кокс, не соответствующий требованиям к электродному коксу по прочности, содержанию мелочи и летучих веществ. Из-за отказа потребителей от такого кокса на НПЗ были вынуждены осуществлять его прокатку, при этом выросли технологические потери с обычных 21—23% до 30—35% вследствие большего сгорания летучих веществ, угара и уноса коксовой пыли. Из-за экономических потерь, связанных с резким увеличением технологических потерь при прокатке, НПЗ был вынужден снизить производительность УЗК, увеличить время коксования и коэффициент рециркуляции для повышения прочности кокса и снижения содержания в нем летучих веществ.

На одном из российских НПЗ

трехкамерная УЗК производительностью по первоначальному проекту 300 тыс. т/год, ранее вырабатывавшая в основном электродный кокс из малосернистого сырья, была переориентирована на коксование тяжелых высокосернистых гудронов и остатков висбрекинга. Это, естественно, негативно сказалось на качестве кокса: в нем значительно увеличилось содержание серы и металлов.

Затем установка была переведена на технологию с низким (1,05–1,1) коэффициентом рециркуляции и коротким (до 12 ч) циклом коксования, что позволило увеличить ее производительность по сырью до 450 тыс. т/год, но привело к дальнейшему ухудшению качества кокса уже по показателям, зависящим не от качества сырья, а от технологии производства. Выросло содержание летучих веществ, снизилась прочность, увеличилась доля мелочи в суммарном коксе. В общей массе кокса стала значительной доля «дробевидного» кокса, характерного для топливного кокса короткого цикла коксования.

Прочностные качества кокса немного улучшились при использовании в качестве сырья остатка висбрекинга, подвергнутого предварительной термической обработке. При коксовании же прямогонных гудронов прочность кокса и содержание в нем мелочи не выдерживали никакой критики.

Но, несмотря на претензии потребителей к качеству кокса, экономические потери от его ухудшения полностью перекрывались прибылью от реализации дистиллятных нефтепродуктов — бензина, легкого и тяжелого газойлей.

В дальнейшем установка была дополнена четвертой камерой коксования с разделением на два блока. Ее производительность увеличилась до 700 тыс. т/год

при сохранении низкого коэффициента рециркуляции. С целью снижения капитальных затрат шатровая печь УЗК была не заменена, а реконструирована путем установки змеевика с большей поверхностью. Из-за недостаточной тепловой мощности печи снизилась температура (465–470°C) на входе в камеру коксования при работе установки с проектной производительностью.

Низкая температура на входе в камеру в сочетании с низким коэффициентом рециркуляции и коротким циклом коксования привели к дальнейшему ухудшению качества кокса: содержание летучих веществ достигло 15–20%, увеличилась доля мелочи, снизилась прочность. По сути, получаемый кокс соответствует «топливному коксу», являющемуся общепризнанным мировым понятием.

Кроме того, низкая температура на входе в камеры коксования в сочетании с низким коэффициентом рециркуляции приводит к частому перебросу коксующейся массы из камер в шлемовую линию и колонну из-за сильного пенообразования и, как следствие, к необходимости частой остановки установки для очистки от кокса трубопроводов и оборудования.

С точки зрения экономической эффективности переработки нефти осуществленные на НПЗ мероприятия являются, безусловно, выгодными: значительно увеличилась глубина переработки, повысился выход светлых нефтепродуктов.

Аналогичные тенденции наблюдаются и на стадии проектирования новых УЗК.

Так, для одного из российских НПЗ был разработан базовый проект новой установки замедленного коксования остатка висбрекинга производительностью 1200 тыс. т/год. Предусматривалось получение качественного кокса

по тем показателям, которые зависят в основном от технологии коксования: прочности, содержанию летучих и доли мелочи в суммарном коксе. Для этого были приняты: коэффициент рециркуляции кубового остатка — 1,3–1,5, время коксования — 24 ч, температура на входе в камеры — не ниже 485°C. С учетом высокого выхода кокса на проектное сырье предусматривалась трехблочная шестикамерная конфигурация реакторного блока.

Условия коксования по первоначальному базовому проекту обеспечивали в общей массе кокса значительную долю кокса дистиллятного происхождения (т.е. кокса, получающегося при коксовании рециркулирующих тяжелых кубовых фракций), а следовательно, снижение в нем содержания серы и особенно металлов.

Как возможный вариант предполагалось, что после ввода УЗК в эксплуатацию заинтересованные в получении качественного электродного кокса фирмы-потребители решат совместно с НПЗ вопрос увеличения в общем объеме перерабатываемого сырья доли малосернистых нефтей, что обеспечит возможность получения наряду с дополнительным количеством светлых нефтепродуктов кокса высокого качества.

Однако уже на стадии проектирования УЗК предусматриваемая технология с целью снижения капитальных затрат была заменена на другую — с низким (менее 1,1) коэффициентом рециркуляции дистиллятных фракций и получением кубового продукта основной колонны как целевого. На основании этого конфигурация реакторного блока была уменьшена до двухблочной четырехкамерной и мощность печей коксования снижена в 1,5 раза при той же производительности по сырью и выходе кокса 350–420 тыс. т/год.

Очевидно, что внесенные из-

менения приведут к получению малопрочного кокса с большой долей мелочи. Высокая коксуемость сырья в сочетании с низким коэффициентом рециркуляции дистиллятного (т.е. более легкого фракционного состава) рециркулята и высокой температурой на входе в камеру коксования неизбежно приведет к значительной доле в общей массе «дробевидного» кокса. Пониженный коэффициент рециркуляции и дистиллятный рециркулянт обусловят увеличение содержания серы и металлов в коксе по сравнению с предусмотренным первоначальной технологией, так как доля «дистиллятного» кокса снижается практически до нуля.

Тем не менее экономическая сторона вопроса безусловно выигрышна для НПЗ, так как снижаются капитальные затраты на строительство УЗК (введение ее в эксплуатацию планируется в 2009 г.), уменьшается выход кокса (за счет уменьшения количества «дистиллятного» кокса), а возможные экономические потери, связанные с низким качеством кокса, многократно перекрываются прибылью от реализации получаемых светлых нефтепродуктов и экономией от сокращения числа единиц оборудования реакторного блока.

Новую УЗК, аналогичную по технологическому оформлению (низкий коэффициент рецирку-

ляции, дистиллятный рециркулянт, короткий цикл коксования), производительности и конфигурации реакторного блока, планируется построить на другом российском НПЗ.

На одном из российских НПЗ ведется строительство УЗК производительностью 1000 тыс. т/год с одноблочной двухкамерной конфигурацией реакторного блока по импортной технологии. Несмотря на достаточно большое проектное время (24 ч) коксования и относительно низкое содержание серы и металлов (V+Ni) в сырье (не более соответственно 1,5% и 50 млн⁻¹) ожидается, что получаемый кокс вследствие низкого коэффициента рециркуляции и низкого давления (~0,1 МПа) коксования тоже будет приближаться по качеству к «топливному»: с большой долей мелочи, содержанием серы более 2% и металлов (V+Ni) около 200 млн⁻¹. Ожидаемое относительно низкое качество кокса также связано с практическим отсутствием в общей массе кокса «дистиллятного» кокса.

Реализуемая технология, хотя и неизбежно отрицательно скажется на качестве кокса, выгодна для НПЗ, так как обеспечивает низкий выход кокса (ориентировочно 25% при коксуемости сырья 20%) и высокий выход дистиллятов.

Таким образом, несмотря на

реконструируемые с целью увеличения производительности действующие и планируемые к пуску новые УЗК для увеличения в ближайшее время объема производства кокса в РФ на 1000 тыс. т/год и более, подавляющая часть получаемого кокса будет относиться по своему качеству к «топливному» коксу, характеризующемуся низкой прочностью, большой долей мелочи и «дробевидного» кокса в суммарном коксе, а в случае переработки сернистого сырья — еще и высоким содержанием серы и металлов.

Дефицит кокса для производства электродов и анодных масс, получаемого некоторыми НПЗ по хорошему с точки зрения показателей качества кокса технологиям (коэффициент рециркуляции — не ниже 1,3, время коксования — не менее 24 ч, давление в камерах коксования — не ниже 0,25 МПа, температура на входе в камеру коксования — не ниже 485°C), будет не уменьшаться, а увеличиваться. Это объясняется переводом части действующих УЗК на низкорцикловые технологии* с коротким циклом коксования при низком давлении, направленные главным образом на максимальный выход дистиллятных нефтепродуктов.

* Ковальчук Р.С., Климов Д.С., Морозкин Ю.Г. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 7. — С. 11.

Внимание 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.

И. Е. Селезнева, А. Я. Левин, Г. Л. Трофимова, О. В. Иванова, Г. А. Будановская
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам

Разработан способ получения сверхщелочной алкилфенольной присадки В-7130 для масел уровня SG/CD, CF-4 и выше, позволяющей при значительном сокращении общего содержания детергентных присадок сохранить качество масла.

Производство присадки может быть реализовано на промышленных установках, вырабатывающих присадки аналогичного типа, без существенного их дооборудования.

В современных моторных маслах неотъемлемой составной частью являются детергентно-диспергирующие присадки. К одним из наиболее распространенных в мировой практике типов металлсодержащих детергентов относятся сверхщелочные алкилфенольные присадки. Они характеризуются широким спектром и высоким уровнем эксплуатационных свойств, относительной доступностью сырья и простотой технологии получения. Ведущие в области разработки моторных масел фирмы в течение ряда лет успешно применяют сверхщелочные алкилфеноляты в составе пакетов присадок к маслам различного назначения.

Первый отечественный процесс получения сверхщелочного алкилфенолята — присадки В-714 с достаточно высоким уровнем эксплуатационных свойств был разработан нами и внедрен в промышленность в начале 1990-х годов. Эта присадка представляет собой карбонатированный серосодержащий алкилфенолят кальция со щелочностью 140–170 мг КОН/г. Благодаря ее успешному применению во всех маслах групп В и Г на отечественных заводах были закрыты производства низкощелочных, морально устаревших алкилфенольных присадок, что позволило существенно снизить затраты на

производство масел, а в ряде случаев повысить их качество [1].

В 1998 г. в ПО «Нафтан» (г. Новополоцк, Беларусь) нами внедрена в промышленное производство присадка В-7120, представляющая собой карбонатированный серосодержащий алкилфенолят со щелочным числом более 200 мг КОН/г. Эта присадка предназначена прежде всего для применения в моторных маслах групп Г₂К и ДМ, а также в маслах для судовых двигателей, работающих на высокосернистом топливе. Ее использование взамен присадки В-714 обеспечило снижение затрат на производство этих масел [1].

Однако уровень эксплуатационных свойств присадки В-7120 не позволяет использовать ее в составе моторных масел более высоких серий. Это обусловило необходимость разработки процесса получения новой сверхщелочной присадки, отличающейся по своим свойствам от применяемых в отечественной промышленности.

Анализ патентной литературы свидетельствует о неослабевающем интересе к разработке новых способов получения и модификации присадок этого типа, а также к созданию на их основе новых композиций моторных масел

Например, фирмой «Lubrizol» запатентованы способы получения высокощелочных алкилфе-

нолятов, позволяющие улучшить их свойства [2], а также составы моторных масел с присадками этого типа для форсированных дизельных двигателей, морских дизелей и др. [3].

Фирмой «Chevron» заявлены смазочные композиции, включающие высокощелочные алкилфенольные присадки, обеспечивающие улучшение эксплуатационных свойств масел различного назначения [4].

Ряд составов смазочных масел, включающих в качестве детергентных присадок высокощелочные алкилфеноляты, преимущественно для морских и высоконагруженных дизельных двигателей запатентовала фирма «Infinium» [5].

В состав масла для бензиновых и дизельных двигателей, запатентованный фирмой «Ethyl Corp.», в качестве детергента входит высокощелочной алкилфенолят из числа присадок, производимых фирмами «Chevron» (OLOA 219, OLOA 247E и др.) и «Lubrizol» (Lubrizol 6499, Lubrizol 6500 и др.) [6]. Фирма также предлагает малозольную композицию присадок с низким содержанием серы и фосфора, включающую высокощелочной алкилфенолят [7].

В ряде патентов известных своими разработками в этой области японских фирм «Idemitsu Kosan Co.» [8] и «Nippon» [9] заяв-

лены отвечающие современному уровню требований композиции смазочных масел, в состав которых входят высокощелочные алкилфеноляты в качестве детергентных присадок.

Таким образом, анализ патентной литературы подтверждает актуальность применения в моторных маслах новых, более эффективных, чем производимые на отечественных предприятиях, присадок алкилфенолятнотипа.

Нами разработан способ получения сверхщелочной алкилфенольной присадки следующего поколения — В-7130, предназначенной для применения в составе моторных масел высоких серий. Эта присадка представляет собой модифицированный серосодержащий алкилфенолят кальция, обработанный диоксидом углерода. Физико-химические характеристики ее типичного образца и для сравнения присадки В-7120, широко применяемой в отечественных моторных маслах, приведены в табл. 1.

Разработанный способ получения присадки В-7130 по технологическому оформлению процесса близок к способу производства присадки В-7120 и других алкилфенолятных присадок аналогичного строения — таких как В-714 и АФП-73. Поэтому он может быть реализован на установках, производящих данные присадки, без какого-либо существенного их дооборудования. Согласно расчетам, выполненным с учетом затрат на сырье и энергоресурсы,

Таблица 1

Показатели	Присадка	
	В-7130	В-7120*
Общее щелочное число, мг КОН/г	299	220
Вязкость при 100°С, мм ² /с	220	120
Сульфатная зольность, % мас.	36,2	26
Температура вспышки (в открытом тигле), °С	170	175

*Приведенные показатели относятся к промышленным партиям этой присадки.

Таблица 2

Показатели	Присадка	
	В-7120	В-7130
Дисперсность*, %	72	81
Коллоидная стабильность*, %	84	91
Термическая стабильность ^{2*} , усл.ед.	0,16	0,10
Коррозионная агрессивность ^{2*} по отношению к меди, мг	10	8
Обобщенный показатель ^{2*} свойств присадки	10	4,5

*Чем выше значение показателя, тем лучше соответствующее свойство.
^{2*}Чем ниже значение показателя, тем лучше соответствующее свойство.

Таблица 3

Показатели	Масло М-10ДМ		
	по ГОСТ 8581	с присадкой	
		В-7120	В-7130
Содержание фенолята в масле, %	—	2,8	2,1
Щелочное число, мг КОН/г	Не менее 8,2	8,4	9,1
Зольность (сульфатная), %	Не более 1,5	1,4	1,4
Содержание активных элементов, %			
кальция	Не менее 30	0,31	0,37
цинка	Не менее 0,09	0,09	0,10
фосфора	—	0,084	0,09
Обобщенный показатель противонагарных и противоокислительных свойств*	—	27,5	24

*Чем меньше значение обобщенного показателя, тем лучше эти свойства масла.

присадки В-7130 и В-7120 по себестоимости производства близки между собой.

Результаты сравнительной оценки функциональных свойств присадок В-7130 и В-7120 приведены в табл. 2. Оценку проводили методами, входящими в разработанный нами Комплекс нестандартных лабораторных методов оценки качества масел и присадок (КМЛО) [11]. Обобщенный показатель ОП функциональных свойств присадки рассчитывали по формуле

$$ОП = (D'_{240} \cdot \Delta M_{Cu}) / (КС + Д) 1000,$$

где D'_{240} — термическая ста-

бильность раствора присадки в масле; ΔM_{Cu} — потеря массы медного стержня в результате коррозионно-абразивного изнашивания (коррозионная агрессивность по отношению к меди); КС — коллоидная стабильность присадки; Д — дисперсность раствора присадки в масле.

Более высокое щелочное число и лучшие функциональные свойства присадки В-7130 создают предпосылки для ее использования в моторных маслах различных групп в концентрациях, меньших концентрации присадки В-7120.

В табл. 3 приведены результаты сравнения физико-химических и функциональных свойств образцов масла М-10ДМ с присадками В-7120 и В-7130. Образцы были приготовлены на основе одного и того же базового масла и содержали композиции присадок, различающиеся только алкилфенолятами. Функциональные свойства оце-

нивали по методам, описанным в работах [10, 11].

Поскольку по себестоимости присадки В-7120 и В-7130 близки между собой, пониженное

содержание в масле присадки В-7130 приведет к снижению затрат на производство дизельных масел разных марок на 20—25%.

Масло типа SAE 10W/40 API SG/CD с присадкой В-7130 успешно прошло испытания по методам ВАЗ-04 и ВАЗ-05, а также на установках ИМ-1 и Petter W-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селезнева И.Е., Левин А.Я., Монин С.В. — ХТТМ. — 1999. — № 6. — С. 39–43.
2. Пат. 6028039, 6090759, 6090760 (США), 2000; WO 2005/042677 (PCT), 2005; 1652910, 1694802 (EP), 2006.
3. Пат. 6310011 (США), 2001; WO 2002/099016 (PCT), 2002; WO 2003/040273 (PCT), 2004.
4. Пат. 62945061 (США), 2001; 1314773 (EP), 2003; 1452581 (EP), 2004.
5. Пат. 6277794, 6300291 (США), 2001; 1324244 (EP), 2002; 1354933 (EP), 2003; 1728849 (EP), 2006; 1803793 (EP), 2007.
6. Пат. 6174842 (США), 2001.
7. Пат. 1475430 (EP), 2004.
8. Пат. 6809069 (США), 2004; WO 2006/126651 (PCT), 2006.
9. Пат. 6306801 (США), 2001; 1816183 (EP), 2007.
10. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов / Под ред. Е.М.Никонорова. — М.: ВНИИ НП, 1998. — Ч. 3. — С. 108–142.
11. Левин А.Я., Трофимова Г.Л., Иванова О.В. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 50–51.

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.

В. П. Евстафьев, Е. А. Кононова, А. Я. Левин, О. В. Иванова

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Новая дитиофосфатная присадка к моторным маслам

Синтезирована дитиофосфатная присадка ЦД-13, сочетающая в своем строении алкильные и арильные радикалы. По противоизносным свойствам она не уступает известным дитиофосфатам и при этом обеспечивает маслу высокий уровень противонагарных свойств.

В большей части современных моторных масел требуемый уровень противоокислительных, противоизносных и антикоррозионных свойств обеспечивается в основном содержащимися в них диалкил- или диарилдитиофосфатами цинка. Широкое применение в течение более 60 лет присадок этого типа объясняется как уникальным сочетанием противоокислительных и смазочных свойств, так и сравнительно низкими затратами на их производство.

Оборудование современных двигателей системой дожига отработавших газов обуславливает необходимость ограничения концентрации дитиофосфатов цинка в масле, так как образующиеся при сгорании масла соединения фосфора отравляют катализатор дожига. Однако требование ограничения содержания фосфора в моторных маслах вступает в противоречие с необходимостью улучшения противоизносных и противоокислительных (противонагарных) свойств масел.

В ряде стран проведены обширные исследования с целью замены дитиофосфатов цинка более приемлемыми с точки зрения охраны окружающей среды соединениями. Разработанные присадки, как правило, не являются полифункциональными. Для замены дитиофосфата приходится вводить две присадки, производство каждой из которых требует больших затрат [1].

Поэтому в ближайшее время полной замены дитиофосфатов на присадки такого же уровня функциональных свойств, но не содержащих фосфора, не ожидается. Ставится задача только снижения содержания фосфора в современных моторных маслах до 0,08–0,05%, что обеспечит достаточно длительную работу катализаторов дожига.

Как известно, дитиофосфаты в зависимости от выбранных реагентов (спиртов, алкилфенолов) и технологии для их производства обладают разным уровнем функциональных свойств. Диалкилдитиофосфаты, получаемые из короткоцепных, особенно вторичных, спиртов, имеют наилучшие противоокислительные и противоизносные свойства.

Так, присадка ЦД-7 [2], получаемая из короткоцепных спиртов, включающих один вторичный, обладает хорошими противоокислительными свойствами и обеспечивает необходимыми противонагарными свойствами наиболее массовые масла, в том числе масла уровня DM. Для обеспечения требуемым уровнем противонагарных свойств моторных масел высших серий может потребоваться более термостабильный дитиофосфат.

Ведущие зарубежные фирмы производят различные дитиофосфаты. В России наряду с присадкой ЦД-7 производятся дитиофосфаты ДФ-11, ДФБ и А-22 из первичных спиртов, а также диа-

рилдитиофосфат ВНИИ НП-354. Принятая для получения последнего технология не обеспечивает ему достаточно высокого рН и присадка получается менее термостабильной, чем могут быть диарилдитиофосфаты цинка.

Для обеспечения одновременно хороших противоокислительных, противоизносных и противонагарных свойств моторного масла предложено в композиции моторного масла сочетать диалкил- и диарилдитиофосфаты [3]. Вероятно, той же цели можно достичь, сочетая в дитиофосфате цинка алкильные и арильные радикалы. Для проверки этого предположения разработана технология синтеза присадки ЦД-13 на основе короткоцепного первичного спирта и алкилфенола. Эта технология позволяет получать присадку с рН не менее 6,1.

Противоизносные и антифрикционные свойства присадки ЦД-13 в сравнении со свойствами известных диалкилдитиофосфатов определяли на четырехшариковой машине трения по исследовательской методике. Согласно этой методике, перед испытанием проводили приработку шаров в маловязком нефтяном масле, в результате которой на нижних шарах натирался отпечаток диаметром $0,3 \pm 0,02$ мм. О противоизносных свойствах испытуемого масла судили по среднему приросту диаметров Δd_1 отпечатков на нижних шарах за 30 мин испытания. Одновременно

Таблица 1

Показатели	Присадка				
	ДФ-11	А-22	ЦД-7	ВНИИ НП-354	ЦД-13
Содержание активных элементов, %					
цинка	5,5	8,5	11,2	2,5	8,1
фосфора	5,3	7,9	10,2	2,3	7,2
рН	6,4	6,1	6,3	3,9	6,5
Щелочное число* , мг КОН/г	7,3	4,4	7,2	0,0	11,9
Концентрация^{2*} в масле при испытании, %	0,94	0,63	0,49	2,2	0,69
Смазочные свойства в масле И-40					
Δd_1	0,04	0,04	0,04	0,12	0,05
Δt_1	40	38	40	44	40
Δd_2	0,01	0,01	0,01	0,19	0,01
Δt_2	20	16	19	40	22

*Определено прямым титрованием 0,1 н. раствором HCl по ГОСТ 11362–76.
^{2*}Соответствует массовой доле фосфора 0,05% в образцах масла.

Таблица 2

Показатели	Присадка	
	ЦД-7	ЦД-13
Концентрация* дитиофосфата в масле, %	1,0	1,4
Моющие свойства: загрязненность поршня, баллы		
канавок		
всех	6,14	5,5
первой	4,2	2,5
юбки	0,57	0,5
поверхности		
наружной	6,7	6,0
внутренней	2,5	2,1
общая	9,2	8,1

*Обеспечивала одинаковое содержание фосфора в масле — 0,1%.

регистрировали разогрев Δt чашки с маслом, характеризующий его фрикционность. Затем масло с присадкой заменяли маслом без присадок и по аналогичным значениям Δd_2 и Δt_2 оценивали последствие присадки [4].

Физико-химические характеристики испытанных присадок

и результаты испытания приведены в **табл. 1**. Из этих данных следует, что диарилдитиофосфат — присадка ВНИИ НП-354 имеет неудовлетворительные противоизносные свойства: как на первой стадии, так и на этапе последствия Δd_1 и Δd_2 составляют соответственно 0,12 и

0,19 мм. В случае же с известными диалкилдитиофосфатами Δd_1 и Δd_2 составляют соответственно 0,04 и 0,01 мм.

Разработанная присадка ЦД-13, сочетающая в своем строении алкильные и арильные радикалы, обладает противоизносными свойствами, близкими к противоизносным свойствам диалкилдитиофосфатов: Δd_1 и Δd_2 составляют соответственно 0,05 и 0,01 мм.

Возможность присадки ЦД-13 обеспечивать противонагарные свойства была оценена на установке ИМ-1 по ГОСТ 20303–74 в составе масла М-8ДМ. Из результатов оценки (**табл. 2**) следует, что масло с присадкой ЦД-13 имеет лучшие противонагарные свойства по сравнению с таким же маслом, но с присадкой ЦД-7, особенно в высокотемпературной зоне первого поршневого кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott F. — Tribology and Lubrication Technology. — 2005. — N 5. — P. 25–30.
2. Евстафьев В.П., Кононова Е.А., Левин А.Я. и др. — ХТТМ. — 2001. — № 6. — С. 32–35.
3. Пат. 2117033 (РФ).
4. Шор Г.И. — В кн.: Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 88 с.

С. Д. Лихтеров, А. В. Антоненко, О. И. Кириллова, Т. В. Маркова
Федеральное государственное учреждение «Научно-исследовательский институт проблем хранения Росрезерва» (ФГУ «НИИПХ Росрезерва»)

Коллоидная стабильность моторных масел при длительном хранении

Исследованы образцы моторного масла М-10Г2к различных заводов-изготовителей с целью определения дисперсности находящихся в них кальцийсодержащих моюще-диспергирующих присадок. Результаты исследования использованы для сравнительной оценки физической стабильности масел в процессе хранения.

Показана возможность повышения дисперсности композиций присадок в маслах при хранении с помощью специально разработанной технологии.

Эффективность работы моторных масел обеспечивается, как правило, содержащимися в них различными функциональными присадками. Наибольшую долю в моторном масле составляют моюще-диспергирующие присадки, которые представляют собой коллоидные дисперсии в основном карбоната кальция, стабилизированные различными ПАВ — сульффонатами, алкилфенолятами или алкилсалицилатами. Физическая стабильность этих дисперсий является необходимым условием обеспечения длительного хранения моторных масел.

Разрушение коллоидной структуры, образованной в маслах этими присадками, сопровождается образованием эмульсионных отложений на дне резервуаров. Существенную роль в этом процессе играет поглощаемая из атмосферы влага [1]. В состав эмульсионных отложений входят вода, масло, выпавшие из раствора грубодисперсная часть моюще-диспергирующих присадок и частицы карбоната кальция [2].

Как известно, коллоидные системы тем устойчивее, чем выше степень их дисперсности [3]. Поэтому в данной работе была предпринята попытка использовать для сравнительной оценки

коллоидной стабильности масел критерии, которые характеризуют степень дисперсности коллоидных систем.

Широкое распространение для оценки дисперсности коллоидных растворов, в том числе нефтяных дисперсных систем, получили оптические методы, основанные на определении светорассеяния [3–6]. В работах [4, 5] показано, что дисперсность таких систем можно оценивать, используя эмпирическую зависимость их оптической плотности D от длины λ волны проходящего света:

$$D = \text{const } \lambda^{-n},$$

где n — показатель степени, который в определенном диапазоне длин волн зависит только от размера частиц (он обратно пропорционален их эффективному радиусу), но не зависит от λ .

Таким образом, показатель n может служить количественной характеристикой дисперсности коллоидной системы: чем больше его значение, тем меньше размер частиц.

Для определения показателя n требуется в выбранном диапазоне длин волн измерить оптическую плотность D исследуемого раствора при различных значениях λ и построить график зависимости $\lg D$ от $\lg \lambda$. Полученная графиче-

ская зависимость представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен минус n .

Нами определены значения показателя n дисперсности модельных композиций базового масла с различными типами моюще-диспергирующих присадок и образцов товарных масел. В процессе исследований были выбраны: растворитель (толуол), степень разбавления (1:3), а также интервал значений длин волн (525–700 нм), в котором соблюдается линейная зависимость $\lg D$ от $\lg \lambda$. Повторяемость в определении этого показателя не превышает 0,2.

На рис. 1 в качестве примера приведены графические зависимости, по которым были рассчитаны значения n для образцов масла М-10Г₂к.

В табл. 1 приведены значения n для индивидуальных растворов некоторых типов кальциевых моюще-диспергирующих присадок в базовом масле М10. Следует отметить возможность заметного дифференцирования присадок по дисперсности в зависимости как от их типа (сульфонаты, феноляты или салицилаты), так и от марки в пределах одного типа (это проиллюстрировано на примере нефтяных сульффонатов).

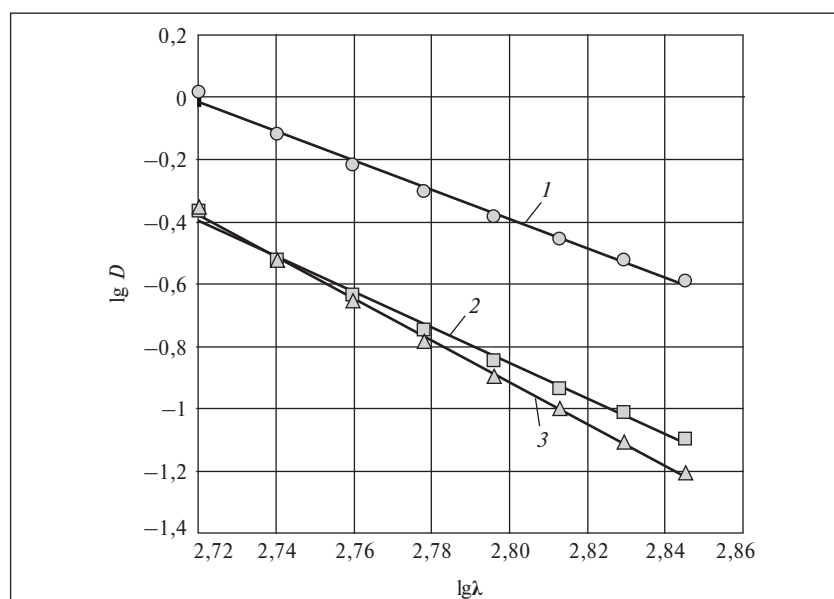


Рис. 1. К определению показателя n дисперсности для образцов масел М-10Г₂к:
 $1 - y = -4,7x + 12,8$; $2 - y = -5,7x + 15,2$; $3 - y = -6,7x + 17,9$

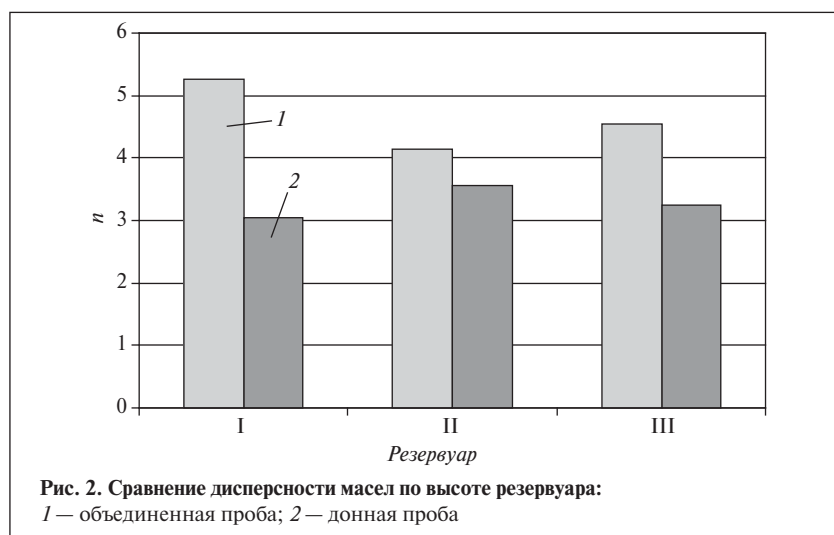


Рис. 2. Сравнение дисперсности масел по высоте резервуара:
 1 — объединенная проба; 2 — донная проба

В табл. 2 приведены результаты оценки степени дисперсности растворов композиций присадок в пробах масел М-10Г₂к, выпущенных разными заводами.

Сравнивая данные табл. 1 и 2, можно отметить, что дисперсность у растворов композиций присадок в товарных маслах (см. табл. 2) в основном ниже, чем у растворов отдельных присадок (см. табл. 1). Этот факт можно объяснить тем, что композиции различных присадок образуют более крупные частицы вследствие происходящих межкомпонентных взаимодействий. В результате

проведенных исследований было установлено, что показатель n для товарных масел М-10Г₂к может изменяться в зависимости от завода-изготовителя в пределах 4–7.

Таблица 2

Завод-изготовитель	Код образца масла	Показатель дисперсности n
ОАО «Сибнефть—Омский НПЗ»	Н 43	3,9
	Н 44	4,0
ООО «ЛУКОЙЛ—Волгограднефтепереработка»	Б 77	5,4
	Б 80	6,8
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»	Т 5	6,1
	Т 6	5,3

Таблица 1

Тип присадки	Марка	Показатель дисперсности n
Нефтяные сульфонаты	КНД	8,6
	С-150	9,8
	С-300	6,7
Алкилфенолят	В-714	6,2
Алкилсалицилат	Д-140	8,2

В процессе длительного хранения моторных масел в резервуарах обычно происходит выпадение наиболее крупных частиц карбоната кальция, входящих в состав моюще-диспергирующих присадок. Накопление таких частиц в нижних слоях отражается на степени дисперсности масла по высоте резервуара. Как следует из рис. 2, во всех исследованных резервуарах дисперсность у объединенных проб выше, чем у донных.

Как видно из табл. 3 на примере резервуара I, этот процесс сопровождается накоплением кальция в его донных слоях. При одних и тех же условиях хранения масла М-10Г₂к концентрация цинка в обеих пробах одинаковая. Это указывает на высокую физическую стабильность раствора дитиофосфата цинка.

Разрушение мицелл моюще-диспергирующих присадок при хранении масел и их частичное выпадение из раствора в эмульсионные отложения негативно отражаются на ряде показателей масла и в конечном счете могут привести к непригодности его для использования в технике. Одним из возможных путей обе-

Таблица 3

Проба масла	Содержание, % мас.		
	кальция	цинка	воды
Объединенная	0,25	0,08	0,02
Донная	0,34	0,08	0,16

спечения надежного хранения масел в течение гарантийных сроков является создание в них высокодисперсной коллоидной структуры.

Дисперсность коллоидной структуры масла можно повысить и в процессе его длительного хранения, если масло изначально не обладало достаточной физической

стабильностью. Это достигается переработкой масла по технологии НПО «КВАЛИТЕТ» [7], которая помимо удаления механических примесей и воды из масла включает добавление специального пакета присадок, повышающего стабильность коллоидной системы. В случае необходимости возможно также добавление частично выпавших функциональных присадок для создания необходимого запаса качества по соответствующим показателям. Этот комплекс мер обеспечивает возможность последующего длительного хранения масла, которое первоначально

не обладало достаточной стабильностью.

Влияние переработки масел марки М-10Г₂к по технологии НПО «КВАЛИТЕТ» на их дисперсность показано в табл. 4.

Из результатов сравнительных определений показателя *n* следует, что дисперсность у восстановленных масел выше, чем у исходных, т.е. их коллоидная стабильность возросла.

Таким образом, по результатам определения светорассеяния минеральных моторных масел можно оценить дисперсность растворов входящих в них присадок.

Дисперсность у растворов индивидуальных моюще-диспергирующих присадок выше, чем у моторных масел с композициями этих присадок.

Переработка хранившихся моторных масел по технологии НПО «КВАЛИТЕТ» приводит к повышению дисперсности входящих в их состав композиций присадок и, следовательно, физической стабильности масел.

Таблица 4

Завод-изготовитель	Код образца масла	Показатель <i>n</i> дисперсности масла	
		исходного	восстановленного
ОАО «Сибнефть—Омский НПЗ»	Н 43	3,9	4,7
	Н 44	4,0	4,7
ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»	П 64	5,5	5,8
ООО «Лукойл—Волгоград-нефтепереработка»	К 70	4,3	6,5
	К 71	5,3	6,2
	К 72	5,3	6,5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Е.А., Ратманская А.И., Рубинштейн И.А. — ХТТМ. — 1975. — № 5. — С. 46–50.
2. Кичкин Г.И., Клейменова З.А., Постникова Н.П. — Там же. — 1979. — № 8. — С. 24–27.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 352 с.
4. Нестеров А.Н., Хайдура Х.М., Мережко Ю.И. и др. — ХТТМ. — 1988. — № 5. — С. 31–32.
5. Слоним И.Я. — Оптика и спектроскопия. — 1960. — Т. 8. — Вып. 1. — С. 98–108.
6. Шор Г.И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. Тематический обзор. — М: ЦНИИТЭнефтехим, 1966. — 109 с.
7. Безруков А.В. — В кн: Сборник докладов Международной научно-практической конференции по проблемам материального государственного резерва, Москва 14–15 сентября 2006 г. — М.: Изд-во Ипполитова, 2006. — С. 171–176.

Вниманию специалистов!

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.

Серосодержание и металлоносность — генетические аспекты нефтей

С точки зрения образования abiогенной составляющей нефтяных систем, являющегося частью общего процесса окислительных преобразований эндогенных флюидов при движении их к поверхности Земли и обусловленного окислительным дегидроконденсационным воздействием на углеводородный компонент имеющейся во флюидах элементной серы S^0 , объяснены наблюдаемые в реальных нефтяных системах, залегающих ближе к поверхности Земли, повышенные серосодержание, конденсированность и количество ванадия ($V > Ni$).

Данные закономерности обусловлены окислением глубинного сероводорода до S^0 и SO_4^{2-} в результате усиления окислительной обстановки в процессе восходящего движения флюида и ускорения окислительных процессов имеющихся в системе ванадием.

Независимо от того, каковы взгляды на источники и пути образования углеводородной составляющей нефтяных систем, для понимания процессов нефтегенеза важно выяснить, каким образом сформировалась наблюдаемая ассоциация элементов и каковы причины появления в нефтях гетероатомов, прежде всего серы и металлов (V, Ni). Являются ли эти гетероэлементы «спутниками» углеводородной системы, внедряющимися в нее в том или ином количестве на какой-либо из стадий ее генезиса и придающими ей некую специфику, но не определяющими такие важные характеристики, как конденсированность и фракционный состав нефти, или они активно участвуют в процессе нефтеобразования с самых начальных его стадий и их воздействие носит детерминистический характер.

В пользу последнего свидетельствуют многочисленные данные об устойчивых прямых корреляциях между концентрациями гетероэлементов, прежде всего доминирующих среди них S, V и Ni, относительным количеством V (V/Ni), концентрациями ароматических, асфальтосмолистых структур и величинами вязкости и плотности [1]. Особенно следует отметить сочетание высоких кон-

центраций серы и ванадия в тяжелых сернистых нефтях, мальтах, битумах и черных сланцах [2].

Кроме того, обнаруживается прямая корреляция между серосодержанием нефтей и их запасами для ряда стран и континентов, а также в пределах одного нефтеносного региона (Западная Сибирь) [3]. К этому следует добавить, что запасы битуминозных высокосернистых нефтей в 3–4 раза выше остальных [4], что не соответствует биогенной концепции, рассматривающей осерненность нефти как следствие сульфатредукции.

В случае усиленного осадконакопления и увеличения количества органического вещества (ОВ) следовало ожидать, что оно в той или иной степени будет изолироваться от сульфатсодержащих вод. Доступ последних к части ОВ может быть затруднен или вообще прекратится. Следовательно, должно наблюдаться уменьшение серосодержания нефти с ростом ее запасов, однако обнаруживается противоположная зависимость. Такое же несоответствие между положениями биогенной концепции и действительностью должно наблюдаться и в случае металлов, так как их концентрация в нефти прямо коррелирует с серосодержанием.

В рамках органической теории трудно выявить подход к объяснению причин широкого диапазона колебаний концентрации серы, металлов и соотношения концентраций последних при устойчивости указанных выше корреляций. Такие же трудности при объяснении причин появления гетероатомов в нефтях и закономерностей, относящихся к показателям элементного состава, возникают, если полагать, что реализуется abiогенный механизм на основе протекания реакции Фишера—Тропша. К тому же следует учесть, что имеется целый ряд ограничений возможности протекания этой реакции в условиях земной коры [5].

Предложенная авторами гипотеза происхождения abiогенной составляющей нефтей [5–7], основанная на представлениях о составе эндогенных флюидов, наличии в них водорода, метана, элементной серы (S^0), сероводорода и других газов, а также металлов, в частности ванадия и никеля, варибельности соотношений данных компонентов [8–10], их реакционных способностях, в частности дегидроконденсационного воздействия S^0 на углеводородную составляющую с образованием всех типов компонентов нефтей [11], способна

объяснить указанные выше закономерности изменения состава нефтей, нефтяных фракций, распределения в них серы и типов серосодержащих соединений.

Наиболее важной следует считать возможность объяснения прямой корреляции между масштабом месторождений, конденсированностью и серосодержанием нефтей [12, 13]. Чем выше содержание S^0 во флюидном эндогенном потоке, тем интенсивнее протекают конденсационные превращения углеводородного компонента с образованием большего количества соединений серы. При этом объемы неконденсированных углеводородов (УВ) — газов закономерно уменьшаются [12, 13].

Существует еще ряд явлений, не объясненных к настоящему времени ни одной из распространенных концепций нефтегенеза. К таким явлениям относятся, в частности, особенности пространственного распределения нефтей, отличающихся концентрацией серы. Для большого количества нефтеносных бассейнов методами статистического и кластерного анализов убедительно показано [14], что на больших глубинах находятся в основном малосернистые и малосмолистые нефти, а чем ближе нефть к поверхности Земли, тем, как правило, выше концентрация в ней серосодержащих соединений, ароматических УВ, высокомолекулярных и асфальтосмолистых структур.

Эта закономерность может быть объяснена с позиции предложенной нами гипотезы о ключевой роли S^0 . В восходящих глубинных потоках наряду с ней имеется сероводород, практически не обладающий способностью инициировать конденсационные превращения УВ [11, 15]. Таким образом, интенсивность этих процессов должна зависеть от количественного соотношения S^0 и H_2S во флюиде. Доля H_2S ,

видимо, зависит от концентрации H_2 и гидрирующей способности окружающих пород.

С учетом вышеизложенного становится понятным, почему H_2S , отсутствующий в тяжелых нефтях, присутствует в легких нефтях и конденсатах. Особенно в больших концентрациях он находится в газовых месторождениях. В астраханском газоконденсате содержание H_2S превышает 25% [16].

При движении флюидного потока к поверхности Земли доля H_2S должна уменьшаться вследствие нарастания окислительного воздействия среды и появления окисленных форм (S^0 , SO_4^{2-}), что можно рассматривать как часть общего процесса окислительных преобразований флюидов в ходе их эволюции при движении к поверхности Земли. Реакции окисления H_2S хорошо известны. При каталитической реализации этих реакций образующаяся S^0 оказывает на них автокаталитический эффект, а наилучшим катализатором считается железосодержащий, способный проводить окисление H_2S в присутствии больших количеств УВ [17]. Катализаторами этого процесса при температурах 200–800°C могут быть как оксиды, так и сульфиды переходных металлов [17], контактирование с которыми газового флюида вполне вероятно.

Возможно также низкотемпературное разложение H_2S на H_2 и S^0 в случае сопряженной хемосорбции двух молекул H_2S на ионах металла [18]. Еще одним источником подпитки серой S^0 потока газов могут быть сульфиды. Так, сульфиды железа под воздействием кислорода или воды выделяют S^0 и, кроме того, могут образовывать сульфаты [19, 20]. Возможно также разложение сульфида ($2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2$) в условиях сульфидного расплава [19]. Следует отметить, что сульфаты под воздействием

сульфатредуцирующих бактерий, в свою очередь, могут генерировать H_2S и S^0 . Таким образом, при транспорте эндогенного потока в направлении к поверхности Земли появляется достаточно возможностей для усиления процессов конденсации нефтяной системы.

Другой необъяснимой к настоящему времени особенностью нефтяных систем является различие характеристик «ванадиевых» и «никелевых» нефтей. В первых преобладает V, во вторых — Ni. Нефти второго типа более легкие, с низким содержанием смол, асфальтенов и соединений серы, зачастую содержат H_2S и залегают на больших глубинах. «Ванадиевые» нефти — тяжелые, высокосмолистые и высокосернистые, залегают на средних и небольших глубинах [21, 22]. Особенно следует отметить существование битумов, содержащих огромное количество V и S [2].

Оба металла, являясь «мантейными» метками [9, 10] и обладая большим сродством к восстановленным флюидам, селективно экстрагируются из магматических расплавов [2]. Благодаря высоким реакционным способностям V и Ni несомненно должны оказывать определенное воздействие на углеводородную систему. Однако их физико-химические и прежде всего каталитические свойства существенно различаются, что и должно отразиться на качестве нефтей при изменчивости количественного соотношения V и Ni во флюидах.

Находясь в составе углеводородной системы, эти металлы в силу каталитических особенностей должны проявить себя как явные антагонисты. Обладая гидрирующей активностью, Ni может переводить S^0 в менее активную форму (H_2S) и увеличивать величину H:C, т.е. способствовать снижению конденсированности

нефти. Широко известна также способность никельсодержащих катализаторов разрушать серосодержащие соединения с образованием H_2S .

Катализаторы, содержащие V, в частности VO-порфирины, являются катализаторами окисления УВ и в присутствии такого окислителя, как S^0 , могут усиливать окислительную конденсацию. К тому же активность сульфида ванадия в реакции гидрогенолиза связи C—S на ~ два порядка ниже, чем сульфида

никеля [23], т.е. первый практически не снижает серосодержание нефтяной системы. Кроме того, известно [24], что при обработке сульфида ванадия сероводородом генерируется S^0 и, следовательно, увеличивается концентрация конденсирующего агента. Более близкое к поверхности Земли залегание «ванадиевых» нефтей можно объяснить большей подвижностью ванадия в процессе диффузионного переноса минеральных элементов в составе газообразных соединений.

Вышеизложенное позволяет заключить, что физико-химические свойства реальных нефтей хорошо согласуются с ожидаемым характером влияния ванадия и никеля на нефтяную систему в ходе ее генезиса.

Развиваемые авторами представления о формировании абиогенной нефти позволяют выявить подход к объяснению рассматриваемой в статье изменчивости состава нефтей, различающихся глубиной залегания и соотношением в них ванадия и никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйгенсон А.С. — ХТТМ. — 1998. — № 3. — С. 3–5.
2. Маракушев А.А., Маракушев С.А. — Доклады РАН. — 2006. — Т. 411. — № 1. — С. 111–117.
3. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. — М.: Недра, 1987. — 180 с.
4. Технология переработки нефти. Ч. I. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой. — М.: Химия, 2006. — 399 с.
5. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. — Российский химический журнал. — 2004. — № 6. — С. 135–147.
6. Лурье М.А., Курец И.З., Шмидт Ф.К. — ХТТМ. — 2003. — № 1–2. — С. 3–5.
7. Lur'e M.A., Shmidt F.K. — Journal of Sulfur Chemistry. — 2007. — V. 27. — N 6. — P. 1–15.
8. Летников Ф.А. — В кн.: Материалы конференции «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, 20–24 мая 2002 г. — М.: ГЕОС, 2002. — С. 6–7.
9. Летников Ф.А. — Геология рудных месторождений. — 2001. — Т. 43. — № 4. — С. 201–307.
10. Летников Ф.А. — Доклады РАН. — 2005. — Т. 401. — № 2. — С. 205–207.
11. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М.Г. Воронкова. — Новосибирск: Наука, 1979. — 364 с.
12. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. — ХТТМ. — 2007. — № 4. — С. 3–6.
13. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. — Отечественная геология. — 2008. — № 1. — С. 10–18.
14. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. — Геология нефти и газа. — 2001. — № 5. — С. 40–44.
15. Савченко В.И., Диденко Л.П., Семенов Л.А. — Нефтехимия. — 1998. — Т. 38. — № 1. — С. 68–74.
16. Дмитриевский А.Н. — Вестник РАН. — 2008. — Т. 78. — № 8. — С. 704–711.
17. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. — М.: Академкнига, 2004. — 679 с.
18. Захаров И.И., Старцев А.Н., Ворошина О.В. и др. — Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80. — № 9. — С. 1589–1596.
19. Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. — М.: Наука, 1982. — 148 с.
20. Павелко Г.Ф. — Журнал неорганической химии. — 2008. — Т. 53. — № 7. — С. 1061–1067.
21. Нукунов Д.Н., Пунанова С.А. — В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. — М.: Научный мир. — 2001. — С. 347–353.
22. Николаева Т.Л., Гулая Е.В., Томсон Г.А. и др. — В кн.: Материалы V международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 22–26 сентября 2003 г. — Томск: СО РАН, 2003. — С. 98–100.
23. Старцев А.Н., Захаров И.И. — Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 6. — С. 579–601.
24. Janssens J.P., van Langeveld, Moulijn J.A. — Applied Catalysis A: General. — 1999. — V. 179. — N 1–2. — P. 229–239.

Вниманию специалистов!

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Книга посвящена синтетическим смазочным маслам для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в создании и улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены проблемы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга представляет интерес для специалистов по производству, применению и реализации смазочных материалов, аспирантов и студентов нефтегазовых вузов, а также для широкого круга пользователей современной техники.

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

А. Т. Пивоваров, А. Р. Рамазанова, Н. А. Пивоварова, И. В. Немов
Астраханский государственный технический университет

Получение автомобильных бензинов из мазута астраханского газового конденсата

Исследована возможность использования остатка выше 350°C астраханского газового конденсата в качестве сырья каталитического крекинга. Для улучшения экологических свойств продуктов крекинга сырье подвергли экстракционной очистке смесью N-метилпирролидона с гептаном.

Остаток выше 350°C ректификации астраханского газового конденсата — мазут используют в основном как котельное топливо. Однако характеризующий фактор этого мазута, равный 11,21, позволяет ожидать удовлетворительные показатели выхода бензиновых фракций при его крекинге [1, 2].

Методом жидкостной хроматографии установлено, что мазут содержит более 60% мас. парафино-нафтеновых и 13,61% мас. полициклических ароматических углеводородов, а также 2,8% мас. общей серы. Последние компоненты отрицательно воздействуют на результаты крекинга.

Для улучшения качества сырья такого типа обычно подвергают гидроочистке. Однако данный процесс требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Поэтому нами исследована возможность проведения взамен гидроочистки предварительной селективной очистки сырья каталитического крекинга [3–5]. Для уменьшения содержания смолистых соединений и удаления асфальтенов мазут астраханского конденсата подвергали вакуумной перегонке на аппарате АРН-2. Физико-химические характеристики мазута и фракции 350–450°C, служащей сырьем процесса се-

лективной очистки, приведены в табл. 1.

Селективную очистку фракции проводили с использованием полярного экстрагента — N-метилпирролидона (N-МП) и неполярного растворителя — гептана при температуре 40°C. Гептан добавляли в количестве 30% мас. на сырье с целью увеличения селективности N-МП.

Экстракцию сырья проводили в одну и две ступени при выбранной концентрации N-МП: одноступенчатую экстракцию — при отношении сырья:N-МП, равных 1:0,8 и 1:1,2 (мас.), двухступенчатую экстракцию — при отношении сырья:N-МП, равном 1:1 (мас.).

Физико-химические характеристики полученных рафинатов приведены в табл. 2.

В результате селективной очистки фракции 350–450°C значительно снижается содержание полициклических ароматических углеводородов и возрастает доля парафино-нафтеновых углеводородов. Наилучший результат достигается при двухступенчатой экстракции, однако выход целевого продукта снижается до 49,7% мас. на сырье.

Каталитический крекинг фракции 350–450°C и соответствующих рафинатов проводили в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина в реакторе со стационарным слоем катали-

Таблица 1

Показатели	Мазут	Фракция 350–450°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	926	924,5
Температура застывания, °C	24,5	29
Вязкость при 50°C, мм ² /с	20,98	26,09
Коксуемость (по Конрадсону), % мас.	2	0,31
Содержание серы, % мас.	2,9	2,8
Групповой химический состав, % мас.		
углеводороды		
парафино-нафтеновые	61,33	65,26
ароматические		
моноциклические	8,39	11,89
бициклические	12,41	9,74
полициклические	13,61	12,01
смолы		
асфальтены	2,39	1
	1,87	—

Таблица 2

Показатели	Рафинат селективной очистки		
	одноступенчатой при отношении сырье:N-МП		двухступенчатой при отношении сырье:N-МП, равном 1:1 (III)
	1:0,8 (I)	1:1,2 (II)	
Выход, % мас. на фракцию 350–450°C	67,2	63,5	49,7
Плотность при 20°C, кг/м³	898,6	887,9	857,4
Коксуемость, % мас.	0,11	0,10	0,09
Групповой химический состав, % мас.			
углеводороды			
парафино-нафтеновые	76,63	78,08	86,39
ароматические			
моноциклические	9,79	8,30	5,17
бициклические	5,81	7,37	5,05
полициклические	7,06	5,59	2,76
смолы	0,71	0,69	0,64

Примечание. В скобках — условное обозначение рафинатов.

Таблица 3

Продукты крекинга	Выход (% мас.) при крекинге			
	фракции 350–450°C	рафината		
		I	II	III
Фракция				
бензиновая н.к.—200°C	32,9	37,4	41,7	46,4
дизельная 200—350°C	21,2	21,4	20,6	19,4
Газ	12,4	12,4	14,1	16,0
Кокс	1,7	1,4	1,2	1,2
Остаток	28,5	22,9	17,9	10,5

Таблица 4

Показатели	Бензиновая фракция крекинга			
	фракции 350–450°C	рафината		
		I	II	III
Групповой углеводородный состав, % мас.				
<i>n</i> -парафиновые	5,67	5,84	5,96	5,75
изопарафиновые	36,06	39,01	41,64	42,45
олефиновые	6,46	4,84	5,66	5,43
нафтеновые	8,45	11,99	12,99	12,34
ароматические	43,36	38,32	33,75	33,61
в том числе бензол	0,774	0,702	0,548	0,482
Октановое число	75	77	79	80
Выход, % мас. на фракцию 350–450°C	—	25,1	26,5	23,0

затора (загрузка 40 см³) при температуре 460°C и объемной скорости подачи сырья 1,8 ч⁻¹. Длительность опыта составляла 20 мин. В качестве катализатора использовали алюмосиликатный цеолитсодержащий катализатор Ц-100 производства ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Материальные балансы крекинга сырья этих видов приведены в табл. 3.

Групповой углеводородный состав полученных бензиновых фракций, определенный методом газожидкостной хроматографии, и их октановые числа приведены в табл. 4. Как видно, бензиновые фракции, полученные в результате крекинга рафинатов селективной очистки, по сравнению с бензиновой фракцией, полученной при крекинге исходной фракции 350–450°C, содержат меньше ароматических углеводородов, наличие которых способствует росту нагарообразования и токсичности отработавших газов двигателя. Наибольший выход бензиновой фракции с учетом выхода (% мас.) очищенных рафинатов на сырье наблюдается при крекинге рафината II одноступенчатой селективной очистки, проведенной при отношении сырье:N-МП, равном 1:1,2.

Таким образом, экстракционная очистка фракции 350–450°C астраханского газового конденсата способствует вовлечению мазута в производство автомобильных бензинов и улучшению их экологических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelson W. L. — Oil and Gas J. — 1952. — V. 50. — N 36.
2. Пивоваров А.Т., Мильковский Я.И., Суманов В.Т. и др. — ХТТМ, — 1966. — № 7. — С. 1–4.
3. Гайле А.А., Семенов Л.В., Варшавский О.М. — Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — Вып. 2. — С. 320–324.
4. Гайле А.А., Варшавский О.М., Семенов Л.В. — Там же. — С. 324–327.
5. Гайле А.А., Хворов А.П., Залищевский Г.Д. и др. — ХТТМ. — 2005. — № 1. — С. 19–21.

Х. И. Абад-заде, Ф. М. Велиева, Г. С. Мухтарова, Х. Г. Гадиров
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Закономерности гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков

По результатам исследований разработана технология гидрокрекинга мазута с суспендированным катализатором при низком давлении. Исследована кинетика реакции, оценены кинетические параметры. Найдены оптимальные режимные параметры, обеспечивающие максимальный выход бензиновой фракции.

Основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности на современном этапе является увеличение глубины переработки нефти с вовлечением в переработку тяжелых нефтяных остатков для увеличения выработки моторных топлив.

Основным резервом для углубления переработки нефти является мазут, выход которого составляет около 50% на нефть и значительная доля которого используется для получения топочных мазутов или сырья для производства битума и кокса.

Тяжелые нефтяные остатки характеризуются повышенным содержанием серы, металлоорганических соединений, смолисто-асфальтеновых веществ, значительным дефицитом водорода. Поэтому их глубокая переработка с целью получения моторных топлив возможна с помощью либо гидрогенизационных процессов, либо термических.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей и оптимизация режимных параметров процесса гидрокрекинга мазута с использованием диспергированной в сырье микрокаталитической добавки [1]. В качестве сырья был взят мазут из смеси бакинских нефтей.

Опыты проводили в автоклаве под давлением водорода 4–8

МПа при температуре 400–450°C и продолжительности реакции 30–90 мин. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2.

На основе общих закономерностей процесса гидрокрекинга мазута была исследована кинетика реакции [2]. В процессе одновременно протекают с разной скоростью k_i параллельные реакции образования следующих продуктов: G_1 — газа C_1 – C_4 (k_1); G_2 — бензиновой фракции

н.к.–200°C (k_2); G_3 — фракции 200–360°C (k_3); G_4 — остатка >360°C (k_4); G_5 — кокса (k_5).

Результирующая константа скорости гидрокрекинга мазута

$$k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5.$$

Концентрацию $[G_i]$ i -го продукта в смеси в момент времени τ можно представить в виде зависимости

$$[G_i] = [G_0]e^{-k\tau},$$

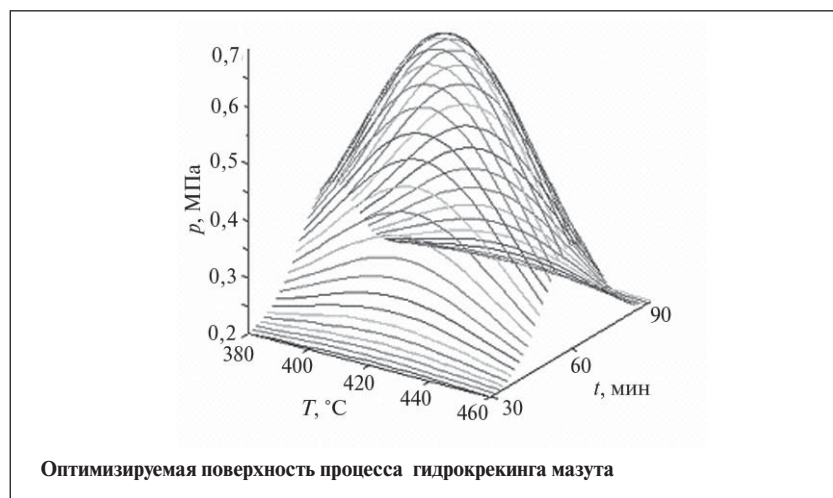
Таблица 1

Продукты гидрокрекинга	Выход (% мас. на мазут) при продолжительности процесса, мин		
	30	60	90
Газ	3,5	5	7
Бензиновая фракция н.к.–200°C	25	33,59	35,5
Фракция 200–360°C	31,5	29,5	33,7
Остаток >360°C	40	30,9	22,5
Кокс	0	1	2,3

Примечание. Процесс проводили при температуре 440°C и давлении 7 МПа.

Таблица 2

Режим гидрокрекинга		Выход продуктов, % мас.				
температура, °C	давление, МПа	газа G_1	бензиновой фракции н.к.–200°C G_2	фракции 200–360°C G_3	остатка >360°C G_4	кокса G_5
400	7	2	5,26	23,91	68,33	0,5
420	7	4	25,51	27,29	42,6	0,6
440	4	5	32,62	29,75	29,63	3
440	6	6	31,8	30,42	29,78	2
440	7	5	33,59	2,5	31,21	0,8
440	8	6	32,175	31,11	30,215	0,5
450	7	7	34,5	29,5	27,5	1,5



где $[G_0]$ — концентрация продукта в начальный момент времени.

Концентрацию образующихся продуктов в любой момент времени в зависимости от времени контактирования можно найти по уравнению

$$[G_i] = [G_0](1 - e^{-kt})k_i/k.$$

Расчет кинетических констант проводили на ПК с использованием алгоритма поиска минимума функции многих переменных [2, 3]. Вычисленные константы скоростей образования газа, бензиновой фракции, фракции 200–360°C, остатка >360°C и кокса при давлении 4–8 МПа и температуре 400–450°C приведены в табл. 3.

Температурные зависимости констант скоростей подчиняются уравнению Аррениуса:

$$k_1 = 1,58 \cdot 10^6 \exp(-81,28/RT),$$

$$k_2 = 48701 \exp(-66,259/RT),$$

$$k_3 = 744052 \exp(-90,404/RT),$$

$$k_4 = 0,0003 \exp(41,853/RT),$$

$$k_5 = 2565 \exp(-35,061/RT),$$

где $R = 0,0083136$ кДж/(моль) — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов технологического режима,

был использован метод активного планирования эксперимента с последующей математико-статистической обработкой экспериментальных данных.

Коэффициенты уравнения регрессии определяли с помощью программы S-plus 2000 Professional [3], используемой для автоматизированной математической обработки экспериментальных данных.

Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом множественной корреляции, критерием Стьюдента, а также погрешностью аппроксимации опыта. Полученные уравнения регрессии имеют вид:

для газа

$$Y_1 = -36,38 + 0,137X_1 + 0,085X_2 + 0,058X_3;$$

для бензиновой фракции н.к.—200°C

$$Y_2 = -238 - 1,137X_1 + 0,609X_2 + 0,175X_3;$$

для фракции 200–360°C

$$Y_3 = -55,69 + 0,4607X_1 + 0,185X_2 + 0,037X_3;$$

для остатка >360°C:

$$Y_4 = 437,27 + 0,308X_1 - 0,89X_2 - 0,29X_3;$$

для кокса

$$Y_5 = -4,12 - 0,75X_1 + 0,0187X_2 + 0,0383X_3;$$

здесь Y_1 – Y_5 — выходы соответствующих продуктов; X_1 , X_2 , X_3 — параметры процесса: соответственно давление, температура и время.

Полученная статистическая модель была использована для прогнозирования выхода продуктов гидрокрекинга, а также для выбора оптимальных режимных параметров процесса (см. рисунок). Для решения задачи оптимизации была применена программа Matlab-7 [4], содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования.

Решение задачи оптимизации показало, что максимальные выходы бензиновой фракции н.к.—200°C ($Y_2 = 33,638$) и фракции 200–360°C ($Y_3 = 31,15$) можно получить при давлении 0,7 МПа, температуре 440°C и продолжительности процесса 60 мин. При этом суммарный выход фракции <360°C составляет 64,788% мас.

Расчитанные на ПК и экспериментальные значения выходных параметров регрессионной модели приведены в табл. 4.

Для проверки адекватности полученной модели был использован критерий Фишера:

$$F = S_{ad}^2 / S_t^2,$$

где S_{ad}^2 , S_t^2 — дисперсия соответственно адекватности и воспроизводимости.

Таблица 3

Температура процесса, °C	k_i, c^{-1}				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
400	0,0116	0,0058	0,0011	0,0096	0,0808
420	0,0239	0,00831	0,00218	0,0072	0,0981
450	0,0327	0,01318	0,00344	0,00568	0,1248

Таблица 4

Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
5/6,79	36,62/40,76	29,75/30,88	29,13/20,80	3,5/4,56
6/6,02	31,8/33,24	30,42/30,69	29,33/30,12	2/1,91
5/5,16	33,59/32,10	29,5/31,15	30,91/30,43	1/1,16
6/5,99	32,175/30,97	31,11/31,61	30,02/30,73	0,7/0,71
2/2,06	5,26/5,74	23,91/23,75	68,28/66,03	0,55/0,51
4/3,96	25,51/25,92	27,29/27,45	42,6/42,23	0,6/0,68
3,5/3,72	25/26,85	31,5/30,04	40/39,13	0,001/0,01
7/7,19	35,5/35,35	33,7/32,26	22,5/21,73	2,3/2,30

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

На основе результатов расчетов

$$F_p = \frac{5,46 \cdot 10^{-9}}{0,11875 \cdot 10^{-7}} = 0,4598.$$

При уровне значимости 5% табличное значение F_t составляет 4,49. Так как $F_p < F_t$, статистическая модель адекватно описывает исследуемый процесс и результаты оптимизации подтверждены опытными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С. и др. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2007. — № 2. — С. 46.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974. — 400 с.
3. S-plus 2000. Professional Release I.Math Soft Inc.USA.2000.
4. Matlab — 7. The MathWorks, Inc. All Right Reserved. USA. 2005.

Вниманию специалистов!

С. Н. Оноиченко

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Рассмотрены производство октаноповышающих кислородсодержащих добавок и их применение в составе перспективных автомобильных бензинов. Представлены материалы по исследованию влияния оксигенатов на физико-химические и эксплуатационные свойства бензинов. Приведены сведения об ассортименте октаноповышающих кислородсодержащих добавок и технические требования к ним.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 64 с.

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.

Структурный коэффициент как характеристика однородности фракционного состава масла и происходящих в нем вторичных окислительно-деструкционных процессов

Экспериментально установлено, что величина структурного коэффициента отражает неоднородность структурно-группового и фракционного составов углеводородных масел, а динамика его изменения характеризует начало вторичных окислительно-деструкционных процессов.

Методами ИК-спектрального анализа показано, что в условиях высокотемпературного каталитического окисления в результате вторичных процессов образуются ангидриды карбоновых кислот. Характер вторичных процессов, протекающих в лабораторных условиях и при эксплуатации, идентичен.

При эксплуатации смазочных масел в теплонапряженных газотурбинных двигателях (ГТД) важным фактором является неизменность основных физико-химических свойств, в первую очередь кинематической вязкости. Изменение вязкости масла в процессе эксплуатации ГТД обусловлено испарением легких фракций и его окислением. Наиболее значительно вязкость начинает возрастать при протекании в масле вторичных окислительно-деструкционных процессов. Оценить однородность структурно-группового и фракционного составов масла, а также интенсивность вторичных окислительно-деструкционных процессов можно, используя структурный коэффициент β [1].

Этот коэффициент представляет собой безразмерную величину и определяется по формуле

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

где $\Delta v_{50} = [(v_2 - v_1) / v_1] 100$ — относительный прирост вязкости, %; v_1, v_2 — вязкость масла при 50 °С соответственно до окисления и после него, мм²/с; $\Delta X = [(m_2 - m_1) / m_1] 100$ — испаряемость, %;

m_1 и m_2 — масса масла до окисления и после него, г. (Окисление масла проводят в стальных чашечках на приборе Папок-Р в течение 3 ч: минерального — при 180 °С, синтетического — при 200 °С.)

Минеральные базовые компоненты, используемые для приготовления турбинных и авиационных масел, выкипают в достаточно узких температурных пределах и имеют однородный

структурно-групповой состав, что выражается в относительно малых значениях коэффициента β (табл. 1).

Увеличение неоднородности структурно-группового и фракционного составов влияет на величину коэффициента β , о чем можно судить по экспериментальным данным, приведенным в табл. 2 для образцов масел Тп-22с, МС-8п и МС-20 товарных партий,

Таблица 1

Базовое масло	Вязкость, мм ² /с		Температура, °С		β , отн. ед.
	при 50 °С	при 100 °С	начала кипения	конца кипения	
МС-8	8	3	300	380	0,6–0,9
Тп-22	20	5	380	440	0,9
МС-20	155	20	>500	—	1–1,2

Таблица 2

Масло	Вязкость при 50 °С, мм ² /с	Содержание продуктов окисления $C_{>C=O}$, ед. погл.	β , отн. ед.
Тп-22с*	21,24	1,35	0,96
МС-20	153,24	0,95	1,10
МС-8п	8,26	3,33	0,86
30% МС-8п + 70% Тп-22с*	15,60	1,94	1,39
~85% МС-8п + ~15% МС-20	19,00	4,96	2,63
~42% МС-8п + ~8% МС-20 + ~50% Тп-22с*	19,88	1,73	2,00

*Производитель А.

Исследования

Таблица 3

Номер образца	Исследуемое масло	Вязкость при 50°С, мм ² /с	Содержание продуктов окисления C _{>C=O} , ед. погл.	β, отн. ед.	Примечание
1	Тп-22с*	20,12	3,19	1,31	Получено без нарушения технологии
2	То же	19,62	2,88	1,81	Присутствует примесь керосина
3	»	19,64	7,48	2,72	Присутствует примесь бензина
4	Тп-22с ^{2*}	22,27	1,50	2,26	Получено на основе смеси двух промышленных масел
5	Тп-22с ^{3*}	21,47	1,60	1,13	Получено без нарушения технологии
6	Тп-22с ^{3*} с примесью 0,5% бензина	21,18	1,02	1,27	—
7	Тп-22с ^{3*} с примесью 1% бензина	20,15	0,84	2,02	—

*Производитель В, получено с компрессорной станции.
²*Производитель С, получено от производителя.
³*Производитель Д, получено с компрессорной станции.

а также смесей этих масел в различном соотношении

Чем неоднороднее состав, тем больше структурный коэффициент β. Например, значительная неоднородность смеси масел МС-8п и МС-20 обусловлена отсутствием в ней компонентов, выкипающих в пределах 380–440°С. Для данной смеси β в 2,6 раза больше, чем для ее компонентов. Если в эту смесь добавить масло Тп-22с (фракцию 380–440°С) и тем самым уменьшить неоднородность, то β уменьшится до 2. Наименьшее увеличение β происходит при смешивании двух следующих друг за другом по интервалам выкипания фракций. Так, для смеси 30% МС-8п и 70% Тп-22с значение β всего в 1,4 раза больше, чем для ее компонентов.

Следовательно, по величине β можно судить как о нарушениях технологического регламента при производстве базового компонента (искусственном расширении интервала выкипания отбираемой фракции с целью увеличения выхода продукта), так и о попадании в товарную продукцию легких нефтепродуктов (бензина, керосина и др.) при транспортировке ее потребителю. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Как видно, в отсутствие нарушений технологии получения средневязкого базового компонента значения коэффициента β для товарных партий масла Тп-22с лежат в пределах 1,1–1,3 отн. ед. (образцы № 1 и 5). При получении базового компонента турбинного масла Тп-22с смешением двух промышленных масел (образец № 4) коэффициент β существенно возрастает и может достигнуть 2 отн. ед. и более. Значение β увеличивается и в присутствии в масле примесей легких нефтепродуктов. Например, для приготовленных в лаборатории на основе масла, полученного без нарушения технологии, смесей, содержащих 0,5% (образец № 6) и 1% (образец № 7) бензина, β составляет соответственно 1,27 и 2,02 против 1,13 для исходного масла. Для товарного масла (образцы № 2 и 3), поставленного на компрессорные станции с примесями легких нефтепродуктов, значения β существенно превышают норму.

По динамике изменения коэффициента β при окислении масла в течение различных промежутков времени можно судить о накоплении продуктов окисления и протекании вторичных окислительно-деструкционных процессов. На рис. 1, а и б по-

казаны кинетическая кривая накопления продуктов окисления в синтетических маслах М1 и М2 и соответствующее изменение структурных коэффициентов β этих масел. Образование продуктов окисления определяли методом ИК-спектроскопии по интегральной площади поглощения в области 1650–1850 см⁻¹. Запись и обработку ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы «BRUKER». Как видно из рис. 1, изменение коэффициента β коррелирует с накоплением в масле продуктов окисления.

Вторичные окислительно-деструкционные процессы обусловлены взаимодействием накопившихся в масле продуктов окисления (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и др.). В результате этих процессов резко возрастают вязкость масла и количество образовавшегося в нем осадка, что вынуждает производить замену масла в агрегате. На рис. 1, а и б начало вторичных окислительно-деструкционных процессов отмечается резким перегибом кинетической кривой накопления продуктов окисления в маслах М1 и М2 и соответствующим скачкообразным изменением структурных коэффициентов

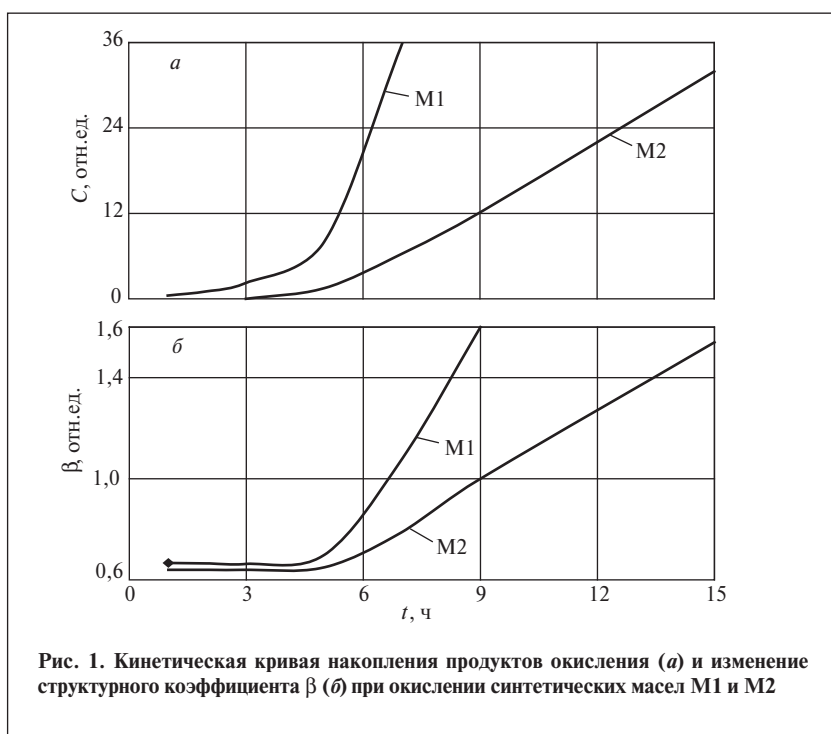


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления продуктов окисления (а) и изменение структурного коэффициента β (б) при окислении синтетических масел M1 и M2

β масел. Так как коэффициент β определяется отношением прироста вязкости масла к его испаряемости при окислении, скачкообразное изменение β возможно при одновременно резком увеличении вязкости и уменьшении испаряемости.

Вязкость и испаряемость масла определяются силами межмолекулярного взаимодействия и средней молекулярной массой. Межмолекулярное взаимодействие при окислении масла возрастает постепенно и не может носить скачкообразный характер, а средняя молекулярная масса может измениться скачкообразно, например при взаимодействии двух окисленных молекул (при образовании простых и сложных эфиров, лактонов и т.д.), что относится к вторичным окислительно-деструкционным процессам [2]. Предположение о связи скачкообразного изменения коэффициента β при окислении с протеканием вторичных окислительно-деструкционных процессов подтверждается данными ИК-спектрального анализа (рис. 2, а и б) синтетического мас-

ла, окисленного в лабораторных условиях и отобранного из масло-системы ГТД при эксплуатации.

Из рис. 2, а следует, что первоначально при окислении масла наблюдается рост интенсивности полосы поглощения 1720 см^{-1} . Этот рост связывают с образованием карбонильных групп $>C=O$. При окислении более 5 ч помимо увеличения интенсивности полосы при 1720 см^{-1} в ИК-спектре отмечается появление новой полосы при 1780 см^{-1} , что обусловлено скачкообразным увеличением структурного коэффициента β и образованием осадка в масле. Характерное изменение коэффициента β и появление в ИК-спектре полос поглощения 1720 и 1780 см^{-1} при глубоком окислении масла в стальных чашечках на приборе Папок-Р наблюдаются и при

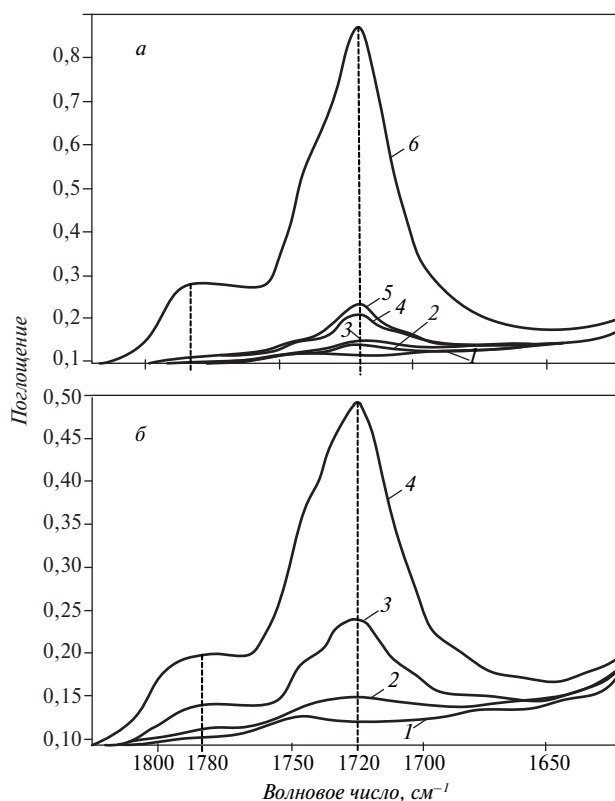


Рис. 2. ИК-спектры поглощения синтетического масла M1:

а — окисленного в лабораторных условиях: 1 — до окисления; 2, 3, 4, 5, 6 — после окисления при 200°C в течение соответственно 1, 2, 3, 5 и 7 ч; б — окисленного в процессе эксплуатации в ГТД АЛ31СТ: 1 — неработавшее масло; 2, 3, 4 — работавшее в течение соответственно 276, 515 и 2620 ч

испытании минеральных масел, например турбинного Тп-22с.

По данным [3], появление в ИК-спектре двух полос разной интенсивности со смещением 60–80 см⁻¹ объясняется поглощением ангидридов карбоновых кислот. Аналогичная зависимость наблюдалась для масла, эксплуатируемого в маслосистеме ГТД АЛЗІСТ, для которого с увеличением времени наработки отмечались появления в ИК-спектре полос поглощения при 1720 и 1780 см⁻¹ и одновременно образование шлама и осадка. Масло было слито из маслосистемы ГТД, так как образование шлама при-

вело к закупорке маслопровода и повышению давления в системе.

Совпадение характеров вторичных окислительно-деструкционных процессов при окислении масла в лабораторных условиях и в условиях реальной эксплуатации свидетельствует о близости выбранного лабораторного метода исследования — высокотемпературного каталитического окисления (ВКО) масла в стальных чашечках на приборе Папок-Р к условиям эксплуатации масла в теплонапряженных ГТД.

Полученные экспериментальные данные показывают,

что по величине структурного коэффициента β можно судить об однородности структурно-группового и фракционного составов, контролировать технологические режимы и определять примеси легких углеводородов в товарных маслах, а по динамике его изменения при ВКО — о начале вторичных окислительно-деструкционных процессов. При ВКО в лабораторных условиях и в процессе эксплуатации в теплонапряженных ГТД вторичные окислительно-деструкционные процессы протекают преимущественно с образованием ангидридов карбоновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин А.А., Кащицкая В.Ю., Потапова С.А. — ХТТМ. — 2008. — № 3. — С. 55–57.
2. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков В.В. — Химия минеральных масел. — М.: Гостоптехиздат, 1959. — 415 с.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. / Под ред. А. А. Мальцева. — М.: Мир, 1965. — 74 с.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, 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.

Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский

ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В книге приведены сведения о параметрах процесса висбрекинга, химизме, влиянии качества сырья на его результаты. Даны современные представления о строении нефтяного сырья. Рассмотрены применяемые в промышленности способы повышения эффективности процесса, варианты технологических схем, рекомендации по расчету материального баланса.

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

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

Шен Хань, Хинго Чен, Шут Ма, Тьенхуи Джен

Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai,
Petrochina Lubricating Oil R&D Institute, Lanzhou,
Petrochina Lubricating Oil R&D Institute, Kelemayi,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, P. R. China

Механизм окисления гидрированного нефтяного базового масла при высокой температуре

Исследовано изменение во времени количества пероксидных и других кислородсодержащих соединений в гидрированном нефтяном базовом масле при высокой температуре методами иодометрии и ИК-спектроскопии для установления механизма окисления масла.

Показано, что механизм окисления в этих условиях соответствует радикальной теории, которая используется для объяснения средней фазы окислительного процесса.

Установлено, что в процессе окисления при высокой температуре суммарное содержание карбонильных и гидроксильных соединений уменьшается при некотором увеличении содержания гидроксильных соединений, а органические кислоты или эфиры не образуются.

Исследуемое гидрированное нефтяное базовое масло KN4010, выпускаемое заводом Келемайи (провинция Ксинджианг, КНР), имеет ряд преимуществ: высокий индекс вязкости, низкие летучесть и содержание ароматических соединений. Но этому маслу присущ серьезный недостаток: оно обесцвечивается при высокой температуре и на солнечном свете [1, 2] и вследствие этого не соответствует по цвету высококачественным белым маслам, что снижает его коммерческую ценность. Для устранения вышеназванного недостатка был изучен механизм окисления этого масла при высокой температуре.

Современная теория окисления углеводородов основана на двух общепризнанных теориях: пероксидной Баха—Энглера и радикальной Семенова. Процесс окисления углеводородов может быть разделен на три фазы: начальную, среднюю и глубокую. Гидрированное нефтяное масло более чем на 99% состоит из алканов. Следовательно, в этих фазах

продуктами окисления масла будут пероксидные, гидроксильные и карбонильные соединения, а также эфиры. Выявив изменение содержания этих соединений при высокой температуре, можно будет установить механизм окисления исследуемого масла.

Для выявления изменения количества кислородсодержащих соединений использовали методы ИК-спектроскопии и иодометрии. ИК-спектры снимали при помощи ИК-спектрометра «Nexus 670» («Nicolet Company», США).

Ниже приведены физико-химические характеристики масла KN4010:

Плотность при 20°C, кг/м ³	895,7
Вязкость, мм ² /с	
при 40С	130,6
при 100С	9,666
Индекс вязкости	14
Содержание, % мас.	
серы	<10
азота	<6
Цвет (по шкале Сейболта)	+30

Структурно-групповой состав, %

C _{II}	45,7
C _{III}	54,3
C _a	0

Компонентный состав

(по данным геляпрои-кающей хроматографии), % мас.

парафиновые	95,60
ароматические	4,29
полярные	0,11

Термическую обработку масляной пробы (100 мл), помещенной в мерный стакан емкостью 250 мл, проводили в термостате с воздушной вентиляцией при температуре 160±1°C.

Для определения в масле после термообработки содержания пероксидных соединений использовали растворы иодида калия в дистиллированной воде и кристаллического хлороформа в уксусной кислоте. Все эти реактивы относились к классу ч. д. а.

Насыщенный раствор иодида калия приготавливали, растворяя 14 г иодида калия в 10 мл дистиллированной воды, и при необхо-

димости нагревали для увеличения растворимости иодида калия. Полученный раствор хранили в темной бутылке при комнатной температуре.

Раствор кристаллического хлороформа в уксусной кислоте получали, добавляя к 60 мл уксусной кислоты 40 мл хлороформа.

Пробу (5 г) масла помещали в мерный стакан емкостью 250 мл и последовательно добавляли раствор (50 мл) хлороформа в уксусной кислоте до полного ее растворения и насыщенный раствор (1 мл) иодида калия. После этого мерный стакан накрывали, слегка встряхивали в течение 30 с и помещали в темное место на 3 мин. Затем в стакан добавляли свежую дистиллированную воду (100 мл). Полученный раствор перемешивали и проводили титрование стандартным раствором гипосульфита N/1000 с использованием потенциометра.

Содержание X пероксидных соединений рассчитывали по формуле:

$$X = (V_2 - V_1) \cdot 0,01 \cdot 1000 / M,$$

где V_2 , V_1 — объем стандартного раствора гипосульфита, пошедшего соответственно на титрование и на холостой опыт, мл; M — масса пробы, г.

Эффективным и простым методом определения стабильности гидрированного масла, по мнению многих исследователей, является седиментационный анализ при высокой температуре. Однако седиментация гидрированного нефтяного масла, хотя оно и теряет цвет при высоких температурах, отличается от седиментации обычного гидрированного масла, так как фотоокисленные полярные компоненты нефтяных масел склонны в них растворяться. По этой причине исследование этих полярных компонентов при помощи высокотемпературного окисления может дать результаты, сходные с результатами седиментационно-

го анализа. Следовательно, для определения содержания полярных соединений требуется применение методики разделения.

Для решения данной проблемы гидрированное нефтяное масло было пропущено в жидкой хроматографической колонке (диаметр 1 см, длина 50 см) через силикагель. Затем для вымывания неполярных парафиновых и ароматических соединений были использованы небольшие объемы петролейного эфира, очищенного перколяцией через силикагель, и бензола. Соединения, удержанные силикагелем, были определены как полярные и отделены от него при помощи этанола. Все фракции были выпарены в атмосфере азота до постоянной массы, что было отражено в материальном балансе.

Изменение во времени содержания пероксидных соединений в гидрированном нефтяном масле при высокой температуре показано на **рис. 1**. Образование этих соединений в масле под действием высокой температуры свидетельствует о том, что механизм окисления масла соответствует радикальной теории начальной фазы окисления. Содержание пероксидных соединений увеличивалось на начальной стадии окисления и не изменялось в течение следующих 4–8 ч.

В пробе масла на разных стадиях окисления образуются различные кислородсодержащие соединения. Для наблюдения за изменением количества кислородсодержащих функциональных групп при высокой температуре

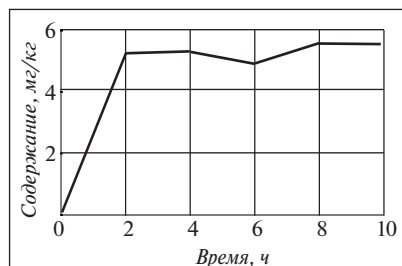


Рис. 1. Изменение во времени содержания пероксидных соединений в масле при высокой температуре

с целью определения механизма окисления масла [3–12] использовали прямой метод ИК-спектроскопии.

Обычно полоса поглощения 1710 см^{-1} относится к карбонильным соединениям, характерным для средней фазы окисления, полоса 1770 см^{-1} — к органическим кислотам и эфирам, характерным для глубокой фазы окисления, полоса 3400 см^{-1} — к гидроксильным соединениям. Результаты прямого метода ИК-спектроскопии, приведенные на **рис. 2**, свидетельствуют о невозможности определения этим методом изменения количества в функциональных группах кислородсодержащих соединений при высоких температурах, а следовательно, и о невозможности исследования им механизма окисления.

Этому могут быть две причины: первая состоит в том, что окислению подвергается лишь малая часть базового масла и количество образующихся продуктов окисления слишком мало; вторая — в относительно низкой чувствительности метода к этим соединениям. Таким образом, необходимо было предварительно провести отделение полярных компонентов и использовать для анализа механизма окисления косвенный метод.

Для отделения полярных компонентов от кислородсодержащих соединений использовали метод жидкостно-адсорбционной хроматографии, а затем методом ИК-спектроскопии анализировали изменение количества кислородсодержащих функциональных групп. ИК-спектры полярных соединений масла после обработки при высокой температуре приведены на **рис. 3**.

Область поглощения $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ относится к гидроксильным соединениям, область $1700\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ — к карбонильным соединениям, полоса 1770 см^{-1} — к органическим кислотам и эфирам. В полученном ИК-спектре область поглощения при 1770 см^{-1} не на-

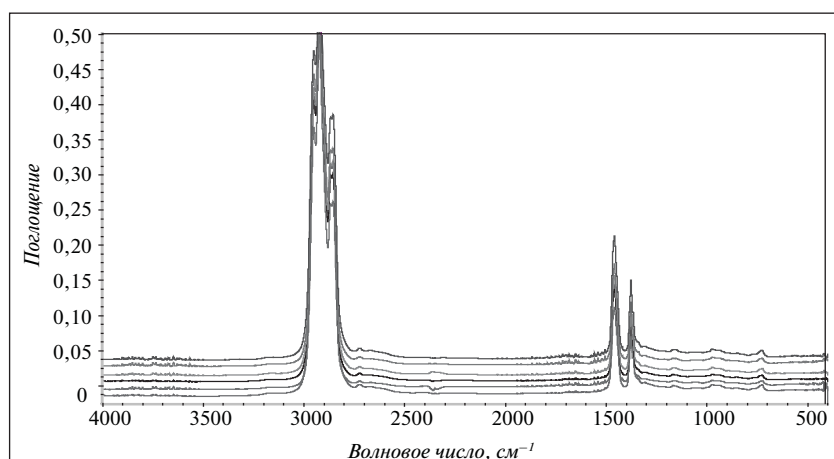


Рис. 2. Спектры гидрированного нафтенного базового масла после высокотемпературной обработки, полученные прямым методом ИК-спектроскопии

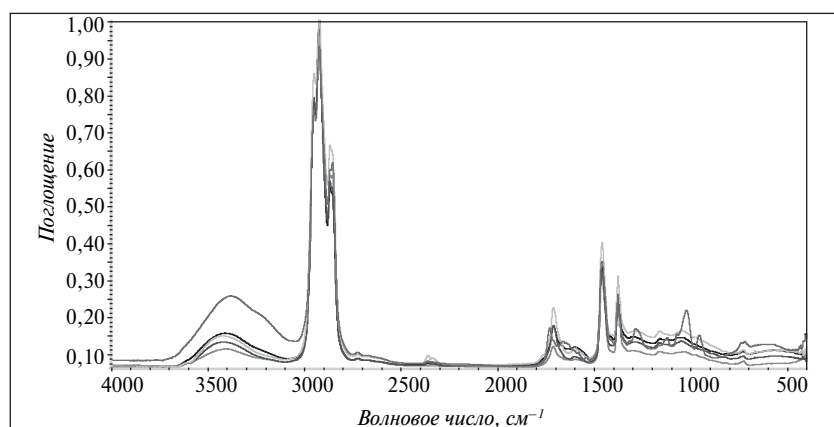


Рис. 3. Спектры полярных компонентов, выделенных из гидрированного нафтенного масла после его высокотемпературной обработки, полученные косвенным методом ИК-спектроскопии

блюдается. Следовательно, при высокотемпературном окислении органические кислоты и эфиры не образовывались, что характерно для средней фазы окисления и частично может объяснить отсутствие осадка после окисления.

Для оценки изменения содержания карбонильных и гидроксильных соединений при

высокотемпературном окислении гидрированного нафтенного масла был использован полуколичественный метод. Площадь A пика в области $1405\text{--}1521\text{ см}^{-1}$ была выбрана в качестве сравнительной, затем оценивали изменения путем расчета относительных площадей: $A_{1654\text{--}1808\text{ см}^{-1}}/A_{1405\text{--}1521\text{ см}^{-1}}$ и $A_{3102\text{--}3698\text{ см}^{-1}}/A_{1405\text{--}1521\text{ см}^{-1}}$.

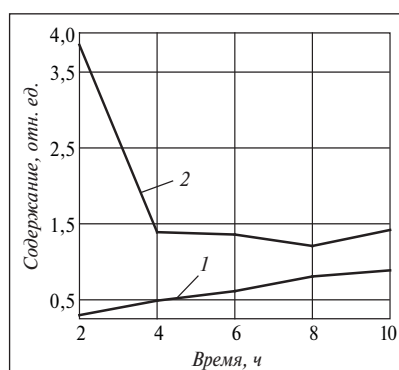


Рис. 4. Изменение во времени содержания гидроксильных (кривая 1) и карбонильных (кривая 2) соединений в гидрированном нафтенном базовом масле при его высокотемпературной обработке

Результаты оценки приведены на рис. 4. Как видно, относительное содержание карбонильных соединений с увеличением длительности окисления при высокой температуре уменьшается. В соответствии с радикальной теорией основной причиной этого, возможно, является превращение карбонильных соединений в оксиды и увеличение в связи с этим содержания продуктов окисления. Увеличение содержания гидроксильных соединений с увеличением времени температурной обработки было незначительным.

Таким образом, путем наблюдения за изменением содержания пероксидных и других кислородсодержащих соединений установлено, что высокотемпературное окисление гидрированного нафтенного масла происходит по радикальному механизму, характерному для средней фазы окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng Han, Xingguo Cheng, Shujie Ma et al. — Petroleum Science and Technology. — 2007. — V. 25. — P. 343–352.
2. Sheng Han, Chao Qiu, Xingguo Cheng et al. — Energy Fuels. — 2005. — V. 19. — P. 625–628.
3. Jeil J. L., Stuart A. P., Schneider A. — Ind. Eng. Chem. — 1958. — V. 50. — P. 947–950.
4. Denison G. H., Condit P. C. — Ind. Eng. Chem. — 1949. — V. 41. — P. 944–948.
5. Guillen M. D., Cabo N. — J. Agric. Food Chem. — 1999. — V. 47. — P. 709–719.
6. Ozen B. F., Mauer L. J. — Ibid. — 2002. — V. 50. — P. 3898–3901.
7. Hannisdal A., Hemmingsen P. V, Sjoblom J. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2005. — V. 44. — P. 1349–1357.
8. Elizabeth M. C., Richard E. M., Samuel W. P. et al. — J. Agric. Food Chem. — 1991. — V. 39. — P. 542–548.
9. Wilt B. K., Welch W. T., Rankin J. G. — Energy & Fuels. — 1998. — V. 12. — P. 1008–1012.
10. Liescheski P. B. — J. Agric. Food Chem. — 1996. — V. 44. — P. 823–828.
11. Gullen M. D. — Food Chemistry. — 2002. — V. 77. — P. 503–510.
12. Sastry M. I. S., Suman Mukherjee, Kapur G. S. et al. — Fuel. — 1995. — V. 74. — P. 1343–1346.

Тройные сополимеры малеинового ангидрида и длинноцепных алкилметакрилатов как вязкостные присадки к минеральным маслам

Исследованы вязкостные свойства разбавленных и концентрированных растворов в минеральном масле тройных сополимеров (терполимеров) малеинового ангидрида (МА), додецилметакрилата (ДДМА) и октадецилметакрилата (ОДМА) с содержанием МА 5 и 10% мол. Синтез терполимеров проведен посредством свободнорадикальной полимеризации в минеральном базовом масле.

Все полученные терполимеры проявляют в базовом масле высокую загущающую способность, обеспечивая ему высокие кинематическую вязкость и индекс вязкости (> 140). Увеличение содержания МА в терполимере приводит к снижению вязкости раствора. По сравнению с обычными присадками на основе алкилметакрилатов, повышающими индекс вязкости, сополимеры длинноцепных алкилметакрилатов и небольшого количества МА в большей мере повышают сопротивляемость сдвигу и термическую стабильность масла.

По мере совершенствования конструкции двигателей ужесточаются требования к свойствам минеральных смазочных масел [1–3]. Соплимеры алкилметакрилатов — наиболее широко используемые присадки к этим маслам. Они улучшают вязкостно-температурные свойства и в то же время значительно уменьшают температуру потери текучести базовых масел.

Полиметакрилатные присадки для придания новых свойств, повышения термической и окислительной стабильности, а также сопротивляемости механическому воздействию модифицируют, вводя в их структуру новую функциональную или стабилизирующую мономерную группу, содержащую малеимид, фенол, амин или эфир [4, 5]. Введение в полимерную цепь реакционноактивных сомономеров — ангидрида дикарбоновой кислоты или акрилатов и метакрилатов является гибким методом получения присадки с улучшенными свойствами [6].

Исследования взаимосвязи между структурой и активностью полимера алкилметакрилатмалеинового ангидрида показали возможность его использования как присадки, улучшающей текучесть дизельного топлива [7].

В данной работе исследованы терполимеры малеинового ангидрида (МА), додецилметакрилата (ДДМА) и октадецилметакрилата (ОДМА), синтезированные в растворе минерального базового масла. Изучены зависимости индекса вязкости, сопротивляемости сдвигу и температуры потери текучести базового масла от состава и концентрации терполимера при разной температуре. Вязкость как наиболее важное свойство смазочных масел тщательно изучена в рамках молекулярного взаимодействия в растворе. Дополнительно проанализирована термическая стабильность терполимеров.

Для синтеза использовали МА, ДДМА и ОДМА, производимые «Rohm Chem. Co.» (Германия), без дополнительной обработки.

Инициатором служил трет-бутилперокси-2-этилгексаноат (Trigonox 21 компании «Akzo Nobel», Швеция). В качестве растворителей использовали минеральные базовые масла SN-150 и SN-200 (INA Refinery Rijeka, Хорватия). Характеристики этих масел приведены в табл. 1.

Тройную сополимеризацию смеси мономеров осуществляли при постоянной температуре — 100°C в растворе масла SN-150 в атмосфере азота (рис. 1). Реакцию проводили в стеклянном реакторе (объем 1 дм³) с масляной рубашкой, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Общая концентрация мономеров в растворе составляла 2 моль/дм³ (50% мас.), концентрация инициатора — 1% мас. по отношению к мономерам. Полное превращение мономеров достигалось за 5 ч введением инициатора во время перемешивания.

Среднечисленную M_n и средневзвешенную M_w молекулярную массу проб полученных терполи-

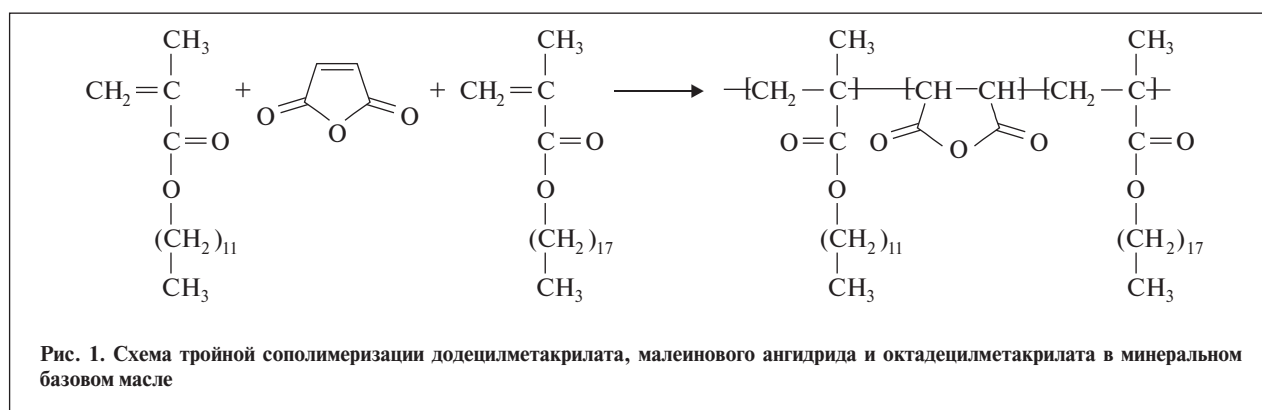


Таблица 1

Показатели	Базовое масло	
	SN-150	SN-200
Вязкость, мм²/с		
при 40°С	25,7	40,6
при 100°С	4,68	6,31
Индекс вязкости	97	104
Температура потери текучести, °С	-12	-9

меров определяли методом гелепроникающей хроматографии на приборе Polymer Laboratories GPC 20 при комнатной температуре. В качестве растворителя/элюента использовали тетрагидрофур, расход которого составлял 1 см³/мин. Для калибровки использовали стандарты полистирена.

Полидисперсный индекс (ПИ) подсчитывали как M_w/M_n . Содержание остаточных непрореагировавших мономеров, а также состав тройных сополимеров определяли методом ¹H ЯМР-спектроскопии на приборе Bruker Avance при 300 МГц. Пробы растворяли в дейтерированном хлороформе. Тетраметилсилан использовали как стандарт.

Реологические свойства раствора терполимера в масле SN-200 определяли стандартными методами: кинематическую вязкость — по ASTM D-445, индекс вязкости — по ASTM D-2270. Вязкость измеряли при 40, 70 и 100°С с помощью калиброванного капиллярного вискозиметра Канона-Фенске в термостате.

Сопrotивляемость сдвигу масла определяли с помощью метода

DIN-51382. Вначале измеряли вязкость полимера в растворе масла. Затем на масло воздействовали нагрузкой, осуществляя повторяющуюся прокачку его через инжекторную форсунку при высоком давлении. После снятия нагрузки вновь измеряли вязкость. Потерю (%) вязкости, вызванную деградацией полимера из-за нагрузки в форсунке, определяли сравнением второго измерения вязкости с первым.

Температуру потери текучести определяли по методу ISO 3016. За нее принимали наименьшую температуру, при которой проба сохраняет подвижность. Для определения температуры потери текучести тестовую пробирку с 50 мл пробы погружали в холодную среду. Состояние пробы определяли с шагом в 1° до потери ею текучести. Температуру, при которой проба не течет при приведении пробирки в горизонтальное положение в течение 5 с, принимали за температуру потери текучести. Эта температура считалась температурой застывания пробы. Вязкость и температуру потери текучести определяли

дважды, принимая за результат их средние значения.

Термическую стабильность терполимера исследовали при температурах 35–600°С в атмосфере азота методом термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью термовесов Perkin Elmer TGS-2. Масса проб составляла около 10 мг, скорость нагревания — 10 град/мин.

Концентрированные растворы терполимеров МА-ДДМА-ОДМА были получены свободнорадикальной сополимеризацией соответствующих мономеров в растворе масла SN-150 [8]. Для сравнения были синтезированы и протестированы терполимеры метилметакрилата (ММА)-ДДМА-ОДМА. Общая концентрация мономеров в расворе составляла 50% мас.

В табл. 2 приведены составы терполимеров, степень полимеризации *DP* и кинематическая вязкость при 100°С раствора 50% мас. терполимера в масле. Содержание МА в терполимере было ограничено растворимостью полимера в минеральном масле и составило 10% мол.

Степень полимеризации для всех терполимеров была одинаковой, что делает их сравнение корректным. Тем не менее вязкость раствора терполимера с содержанием 10% мол. МА намного ниже вязкости раствора терполимера с содержанием 5% мол. МА, что свидетельствует о большой зависимости вязкостных

Таблица 2

Показатели	Терполимер		
	1	2	3
<i>Характеристики терполимеров</i>			
Состав, % мол.			
МА	5	10	—
ДДМА	75	70	75
ОДМА	20	20	20
ММА	—	—	5
M_w , кг/моль	117	106,3	162,2
M_n , кг/моль	56,7	51,4	61,8
M_w/M_n	2,06	2,07	2,62
DP	215	201	234
<i>Раствор 50% мас. терполимера в масле SN-150 до разбавления</i>			
Вязкость при 100°C, мм ² /с	258,4	165,9	427
<i>после разбавления маслом SN-200 до концентрации 5% мас.</i>			
Вязкость, мм ² /с			
при 40°C	76,94/73,21	66,5/65,07	84,75/78,59
при 100°C	13,03/12,33	11,27/10,67	13,76/12,6
Индекс вязкости	163/159	140/139	167/159
Потеря вязкости, %			
при 40°C	4,9	2,2	7,3
при 100°C	5,4	5,3	8,4
Примечание. В числителе — до воздействия нагрузки, в знаменателе — после воздействия.			

свойств от состава сополимера. Более того, вязкость терполимера ММА-ДДМА-ОДМА намного выше вязкости терполимеров, содержащих МА, что частично обусловлено его более высокой молекулярной массой, более широким молекулярным распределением и межмолекулярными взаимодействиями в растворе [9].

Растворы с 5% мас. терполимеров были приготовлены разбавлением растворов с 50% мас. соответствующих терполимеров в масле SN-150 минеральным маслом SN-200. Их вязкость при 40 и 100°C, индекс вязкости и сопротивляемость сдвигу также приведены в табл. 2. Как видно, все эти растворы имеют высокие вязкость и индекс вязкости, что свидетельствует о высокой загущающей способности терполимеров. Зависимость вязкости от состава сополимера для них имеет тот же характер, что и для концентрированных растворов, но при значительно

меньшем расхождении ее значений. Сопротивляемость сдвигу раствора сополимера оценивали по потери вязкости, измерение которой является частью стандартизованного метода определения этого параметра.

Растворы терполимера, содержащего МА, значительно стабильнее растворов терполимера, содержащего ММА. Это согласуется с распределением значений вязкости и молярной массы. Такое же поведение может быть описано более детально параметрами молекулярного взаимодействия между полимерами и базовым маслом, определенными при измерении вязкости разбавленного раствора.

Для разбавленных растворов зависимость вязкости от концентрации описана эмпирическим выражением Хаггинса:

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + b,$$

где η_{red} , η_{sp} — соответственно уменьшенная и специфиче-

ская вязкость; c — массовая концентрация раствора; $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$; $b = k_H [\eta]^2$ — параметр молекулярного взаимодействия полимеров в растворе; k_H — коэффициент Хаггинса.

Экспериментально определенные значения уменьшенной вязкости при 40 и 70°C разбавленных растворов терполимеров разного состава в минеральном масле в зависимости от концентрации растворов приведены на рис. 2 и 3. Там же нанесены экстраполяционные линии Хаггинса. Как видно, все исследуемые системы подчиняются предложенной Хаггинсом линейной зависимости вязкости от концентрации (линейный коэффициент регрессии > 0,99).

Вязкостные характеристики разбавленных растворов терполимеров в базовом масле приведены в табл. 3. По пределу вязкости $[\eta]$ с помощью выражения Флори были вычислены значения гидродинамического объема V_e (см. табл. 3), эквивалентного размеру полимерных молекул при бесконечном растворении [10]:

$$V_e = M[\eta]/fN,$$

где M — молекулярная масса; f — фактор формы, равный для сфер 2,5; N — число Авогадро.

Вязкость раствора увеличивается с концентрацией терполимера для всех исследуемых систем. Вязкость раствора терполимера, содержащего ММА, выше вязкости раствора терполимера, содержащего МА, при одинаковой концентрации растворов. Так как степени полимеризации обоих терполимеров очень близки, можно заключить, что минеральное базовое масло является для терполимера, содержащего ММА, термодинамически лучшим растворителем. Вязкость раствора с увеличением содержания МА в терполимере уменьшается. При повышении температуры с 40 до 70°C она увеличивается для

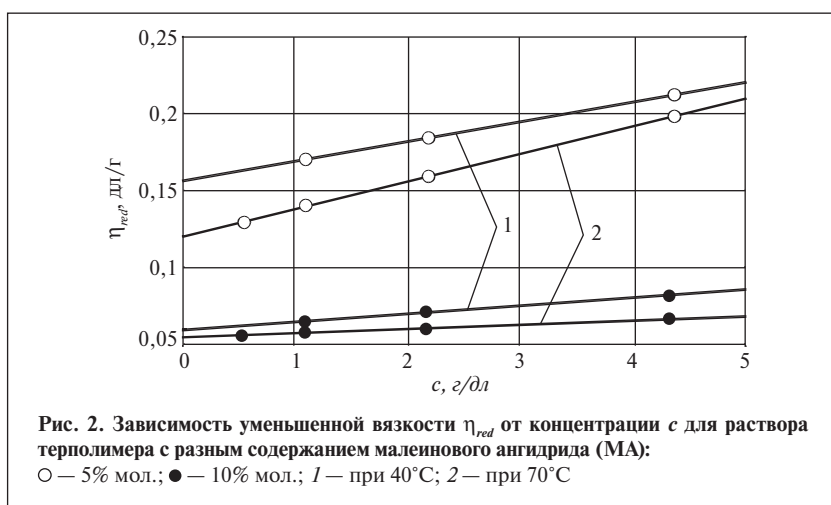


Рис. 2. Зависимость уменьшенной вязкости η_{red} от концентрации c для раствора терполимера с разным содержанием малеинового ангидрида (МА):
 ○ — 5% мол.; ● — 10% мол.; 1 — при 40°C; 2 — при 70°C

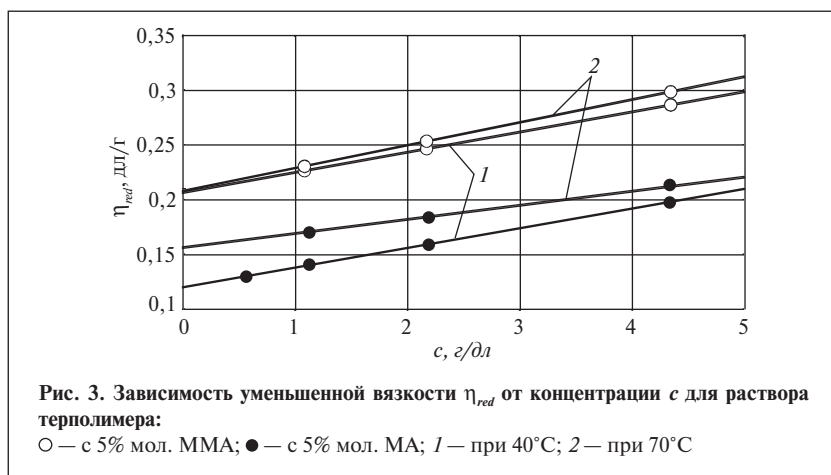


Рис. 3. Зависимость уменьшенной вязкости η_{red} от концентрации c для раствора терполимера:
 ○ — с 5% мол. MMA; ● — с 5% мол. МА; 1 — при 40°C; 2 — при 70°C

растворов всех трех терполимеров. Одновременно значительно изменяется наклон кривых Хаггинса, что, видимо, связано с изменением межмолекулярного взаимодействия в растворе.

В некотором смысле обе вязкостные характеристики — и предел вязкости, и коэффициент Хаггинса отражают молекулярное взаимодействие полимер — растворитель, т. е. размер макромолекулярных глобул в растворе. Полученные данные показывают, что значение $[\eta]$ для раствора терполимера МА-ДДМА-ОДМА значительно ниже, чем для раствора терполимера ММА-ДДМА-ОДМА. Оно уменьшается с увеличением содержания МА в сополимере. Коэффициент Хаггинса уменьшается со степенью растворения. Для полимеров, растворенных в термодинамически благо-

приятных растворах, он обычно снижается до 0,2–0,5 [9].

В табл. 3 приведены значения k_H , которые показывают, что базовое масло является хорошим растворителем для терполимера, содержащего ММА, и плохим растворителем для терполимера, содержащего МА. Избыточно большие значения этого коэффициента для раствора терполимера, содержащего МА, характерны для систем с самоассоцииро-

ванием молекул полимеров [9, 11]. По мере повышения температуры с 40 до 70°C значение k_H для раствора терполимера, содержащего ММА, остается примерно таким же, как и значение b . Это означает, что взаимодействия полимер—растворитель и полимер—полимер незначительно зависят от температуры.

С другой стороны, оба терполимера, содержащих МА, показывают значительную зависимость взаимодействия и вязкостных свойств от температуры. Терполимер с 5% мол. МА вызывает более значимые взаимодействия полимер—растворитель при высоких температурах и, следовательно, большее эквивалентное гидродинамическое значение ($\Delta[\eta] = +0,036$ дл/г, $\Delta V_e = +30\%$), что сопровождается одновременным снижением взаимодействий полимер—полимер ($\Delta b = -6,8 \cdot 10^{-3}$ дл²/г²). Отсюда увеличение растворимости при более высоких температурах, что приводит к диссоциации молекул полимеров и отражается на значении k_H , которое снижается с 1,25 до 0,53, как при благоприятном растворителе. Для терполимеров с 10% мол. МА с повышением температуры значительно увеличивается k_H , что свидетельствует о некотором снижении их растворимости в базовом масле.

Для растворов терполимеров в масле в дополнение к вязкостным свойствам были определены температуры потери текучести в зависимости от концентрации в них полимеров (табл. 4). Для всех

Таблица 3

Показатели	Разбавленный раствор в минеральном масле терполимера		
	МА-ДДМА-ОДМА		ММА-ДДМА-АДМА
	с 5% мол. МА	с 10% мол. МА	с 5% мол. ММА
$[\eta]$, дл/г	0,120/0,156	0,054/0,059	0,206/0,208
$V_e \cdot 10^{18}$, см ³	0,933/1,21	0,381/0,417	2,22/2,24
$b \cdot 10^2$, дл ² /г ²	1,80/1,28	0,27/0,53	1,84/2,08
k_H	1,25/0,53	0,92/1,52	0,43/0,48

Примечание. В числителе — при 40°C, в знаменателе — при 70°C.

Таблица 4

Концентрация терполимера в масле, % мас.	Температура (°C) потери текучести масла с терполимером		
	МА-ДДМА-ОДМА		ММА-ДДМА-ОДМА с 5% мол. ММА
	с 5% мол. МА	с 10% мол. МА	
0,1	-27	-21	-30
0,3	-30	-27	-30
0,5	-30	-30	-30

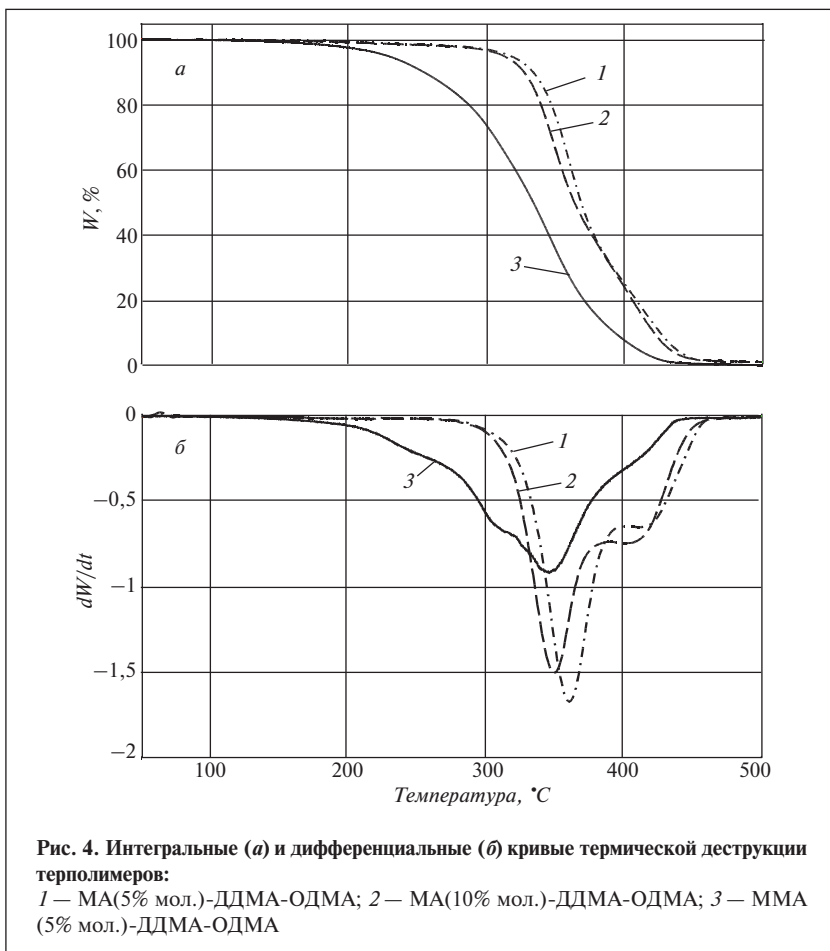


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые термической деструкции терполимеров: 1 — МА(5% мол.)-ДДМА-ОДМА; 2 — МА(10% мол.)-ДДМА-ОДМА; 3 — ММА (5% мол.)-ДДМА-ОДМА

исследуемых растворов они ниже -20°C , что объясняется высоким содержанием в терполимере длинноцепных алкилметакрилатов, которые необходимы для сокристаллизации сополимеров как депрессоров температуры потери

текучести смазочных минеральных масел [1].

Термическая стабильность терполимера МА-ДДМА-ОДМА была исследована в сравнении со стабильностью терполимера ММА-ДДМА-ОДМА. На рис. 4

приведены интегральные и дифференциальные кривые термической деструкции этих терполимеров. Все исследуемые терполимеры разрушаются при повышении температуры от 150 до 450°C без образования какого-либо твердого остатка. Термическая деструкция терполимера ММА-ДДМА-ОДМА начинается при температуре около 150°C по многостадийному механизму (см. рис. 4, б). Первичным продуктом деструкции является метакрилат. Основной механизм деструкции — деполимеризация, вызванная хаотичным разрывом цепи [12]. Основная потеря массы W для этого терполимера происходит при 200°C , тогда как для терполимера МА-ДДМА-ОДМА — при 300°C . При введении МА в структуру полимера процесс деструкции упрощается, возможно в связи с регулярной структурой голова — хвост такого полимера. Поэтому термогравиметрическое исследование показало, что терполимер МА-ДДМА-ОДМА характеризуется большей термической стабильностью, чем терполимер ММА-ДДМА-ОДМА. Например, температура потери 5% массы для терполимера, содержащего 5% мол. ММА, составила 230°C , а для терполимера с таким же содержанием МА — 320°C

Таким образом, терполимеры малеинового ангидрида и метакрилатов сопоставимы по вязкостным свойствам с терполимером чистых метакрилатов, но показывают лучшие сопротивление сдвигу и термическую стабильность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortier R. M., Orszulik S. T. Chemistry and Technology of Lubricants. 2nd Ed. — London: Chapman & Hall, 1997.
2. Solomin B. A., Galkin V. B., Podgornov A. A. — Chem. and Tech. of Fuels and Oils. — 2008. — V. 44. — P. 357.
3. Dementev A. V., Medzhibovskii A. S., Nemsadze G. G. et al. — Ibid. — P. 425.
4. Akhmedov A. I. — Ibid. — 1987. — V. 23. — P. 147.
5. Jukic A., Vidovic E., Janovic Z. — Ibid. — 2007. — V. 43. — P. 386.
6. Пат. 4668412 (USA), 1987.
7. Song Y., Ren T., Fu X. et al. — Fuel Process. Technol. — 2005. — V. 86. — P. 641.
8. Jukic A., Rogosic M., Janovic Z. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2007. — V. 46. — P. 3321.
9. Bohdanecky M., Kovar J. Viscosity of Polymer Solutions. — Amsterdam: Elsevier, 1982.
10. Munk P. Introduction to Macromolecular Science. — New York: John Wiley & Sons, 1989.
11. Jukic A., Rogosic M., Bolovic I. et al. — J. Mol. Liq. — 2004. — V. 112. — P. 161.
12. Pielichowski K., Njuguna J. Thermal Degradation of Polymeric Materials. — Shawbury: Rapra Technology, 2005.

Волновая технология получения эмульсии минеральное масло—вода

Показана возможность получения тонкодисперсных устойчивых эмульсий из разнополярных жидкостей с использованием волновой технологии. Дисперсность эмульсий, полученных волновым способом, на порядок выше дисперсности эмульсий, полученных по традиционной технологии с использованием механической мешалки (до 1000 мин⁻¹) при том же времени приготовления. Установлено, что при применении таких эмульсий в качестве смазочно-охлаждающей жидкости увеличивается скорость резания металла и повышается чистота обработки заготовки.

Для разработки волновой технологии получения тонкодисперсной стабильной водомасляной эмульсии, применяемой в качестве смазочно-охлаждающей жидкости в процессе резания металлов, проведены исследования на установке производительностью 1300 л/ч, основным элементом которой является генератор волновых колебаний, разработанный в НЦ НВМТ РАН [1, 2]. Результаты исследования сопоставлены с данными, полученными традиционным способом — с использованием механической мешалки.

Компоненты эмульсии — различающиеся по полярности и плотности жидкости: вода (дисперсионная среда) — полярная жидкость плотностью 1000 кг/м³ и веретенное масло (дисперсная фаза) — неполярная жидкость плотностью 876 кг/м³.

При приготовлении эмульсий эмульгаторы не применяли. Критериями качества эмульсий являлись их структура (дисперсность) и устойчивость к расслоению.

На волновой установке (рис. 1) эмульсии получали следующим образом. Компоненты из приемной емкости подавались в волновой генератор, который возбуждал колебания жидкости в рабочей камере. Образующаяся в

процессе волнового воздействия эмульсия из рабочей камеры через шаровый кран 8 возвращалась в приемную емкость.

Расход и давление жидкости регулировали изменением частоты вращения вала электродвигателя с помощью преобразователя

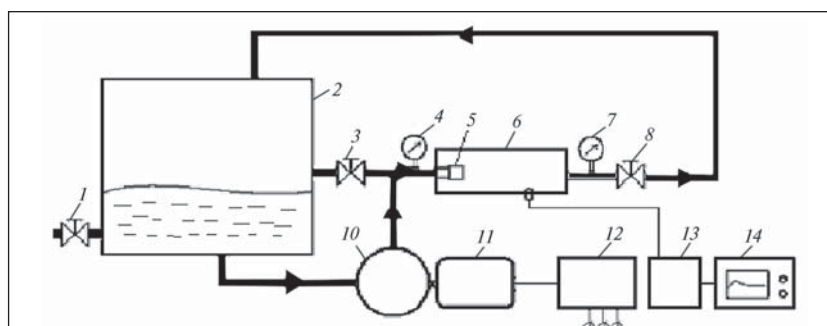


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема волновой установки:
1, 3, 8 — шаровые краны; 2 — приемная емкость; 4, 7 — манометры; 5 — гидродинамический генератор; 6 — рабочая камера; 9 — датчик давления; 10 — насос; 11 — электродвигатель; 12 — преобразователь частоты; 13 — усилитель сигналов; 14 — осциллограф

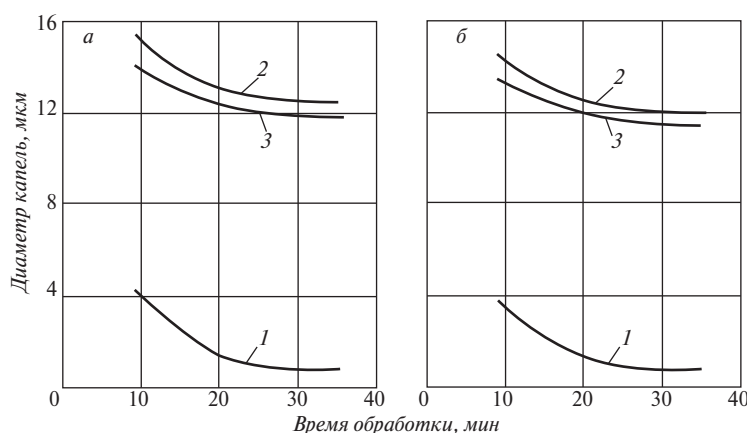


Рис. 2. Зависимость дисперсности 5%-ной (а) и 3%-ной (б) эмульсий от времени их обработки:
1 — волновым способом; 2, 3 — механическим способом при частоте вращения ротора мешалки соответственно 500 и 1000 мин⁻¹

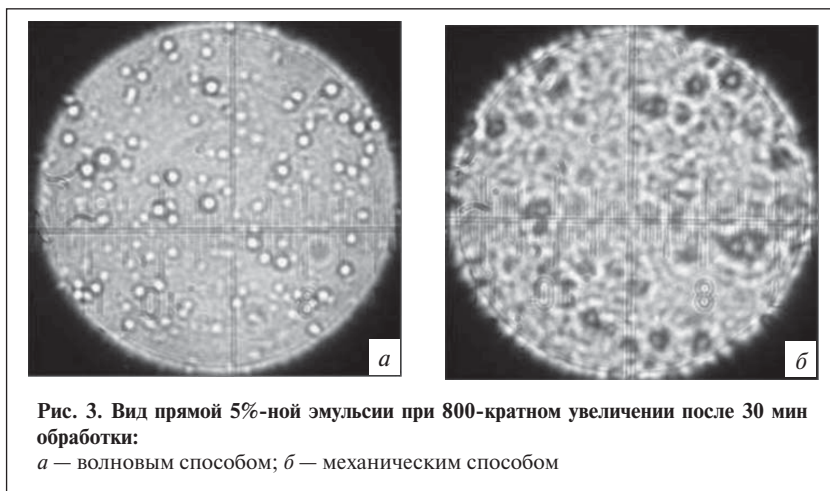


Рис. 3. Вид прямой 5%-ной эмульсии при 800-кратном увеличении после 30 мин обработки:
а — волновым способом; б — механическим способом

частоты. Давление до генератора регистрировалось манометром 4, после рабочей камеры — манометром 7. Пульсация давления жидкости в рабочей камере фиксировалась пьезодатчиком, сигнал с которого передавался в усилитель, а затем в осциллограф для регистрации и записи.

Для измерения пульсации давления применяли пьезодатчик, усилитель типа 5011 фирмы «Kistler» (Швейцария) и осциллограф типа 2034 фирмы «Bruel & Кjaег» (Дания). Дисперсность определяли с помощью микроскопа фирмы «ЛОМО Микомед-2» (Россия) с 800-кратным увеличением. Фотографирование проводили цифровой фотокамерой «OLUMPUS» (Россия), при этом цена делительной решетки составляла 0,865 мкм.

Механическим способом эмульсию приготавливали в стеклянном стакане при помощи пропеллерной мешалки, закрепленной на штативе.

Физические характеристики эмульсий определяли по стандартным методикам: плотность — по ГОСТ 18481–81; объем — по ГОСТ 1770–74 с помощью цилиндров; температуру — образцовым термометром.

Технологические параметры получения эмульсий:

волновым способом: давление компонентов на входе в генератор — 1,5 МПа; давление эмульсии на

выходе из генератора — 0,05 МПа; температура эмульсии в приемной емкости в начале опыта — 20°C, в конце опыта — 40°C; объем компонентов — 10 л; содержание масла в эмульсии — 3 и 5% мас.; диаметр тангенциальных отверстий в камере генератора — 1,5 мм; длина камеры смешения — 30 мм; время работы установки — 35 мин;

механическим способом: температура компонентов в начале опыта — 20°C; частота вращения ротора мешалки — 500 и 1000 мин⁻¹; содержание масла в эмульсии — 3 и 5% мас.; объем компонентов — 500 мл; время работы установки — 35 мин.

Изменение дисперсности 5 и 3%-ных эмульсий в процессе их приготовления волновым и механическим способами показано соответственно на рис. 2, а и б. Как видно, характер кривых име-

ет одинаковую закономерность. Наибольшее диспергирование масла в воде происходит за первые 20 мин работы установок, после 30 мин дисперсность эмульсии не изменяется.

На рис. 3, а и б приведены фотографии 5%-ной эмульсии, приготовленной соответственно волновым и механическим способами, после 30 мин работы установок. При визуальном рассмотрении эмульсия, полученная волновым способом, более плотная и однородная. Капли масла покрыты оболочкой, их ассоциация в поле зрения не наблюдается. Эмульсия, полученная механическим способом при частоте вращения ротора 1000 мин⁻¹, представляет собой рыхлую разнородную массу. Покрытие капель оболочками менее выражено, отмечается ассоциация капель.

При работе волновой установки наблюдается явление инвертности: переход прямой эмульсии (масло—вода) в обратную (вода—масло). Количество обратной эмульсии составляет примерно 10% от состава.

На рис. 4, а приведена фотография 3%-ной эмульсии, полученной на волновой установке после 30 мин обработки. Эта эмульсия представляет собой мелкодисперсную однородную массу. Крупные капли в поле фотографии являются, по-видимому, обратной эмульсией вода—масло.

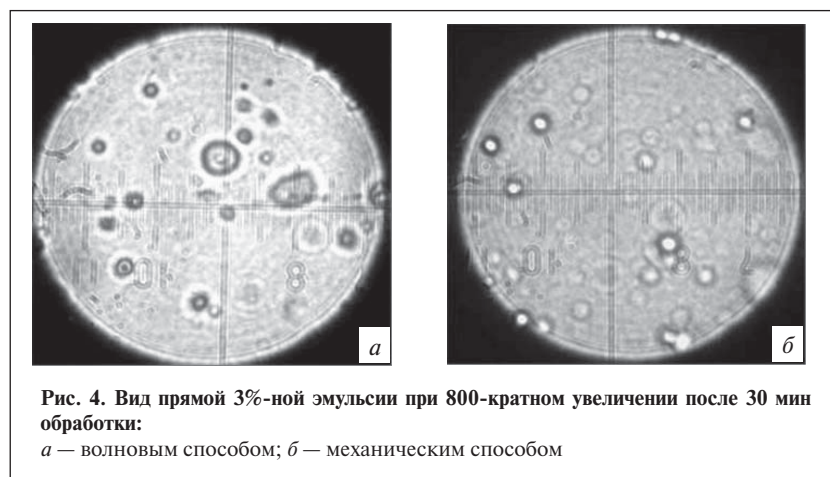


Рис. 4. Вид прямой 3%-ной эмульсии при 800-кратном увеличении после 30 мин обработки:
а — волновым способом; б — механическим способом

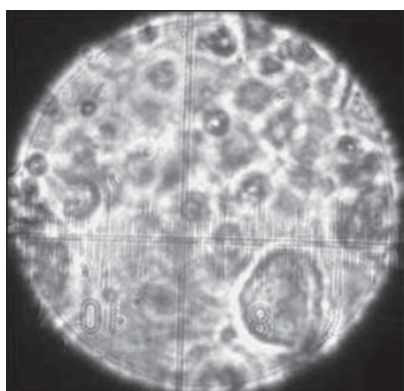


Рис. 5. Вид обратной 3%-ной эмульсии при волновом способе получения после 30 мин обработки

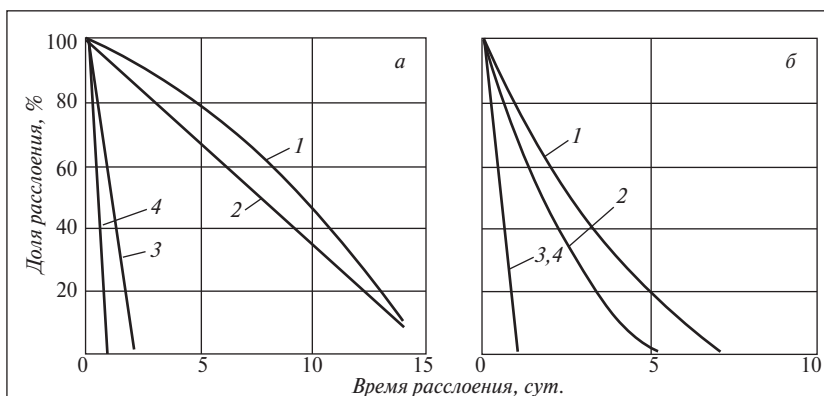


Рис. 6. Динамика расслоения эмульсий: а — прямых; б — обратных; 1, 2 — соответственно 3 и 5%-ной, полученных волновым способом; 3, 4 — то же, полученных механическим способом

Частота пульсации давления при максимальной амплитуде, кГц	Минимальный размер капель эмульсии, мкм	Максимальная амплитуда волны в процессе кавитации, МПа	Амплитуда отраженных (стоячих) волн, МПа	Интервал частоты пульсации в процессе кавитации, кГц	Рабочее давление/противодавление, МПа
3,25	3	0,085	0,76	4,5–2,3	1/0,05
4,17	2	0,04	1	5–3,2	1,5/0,1
4,51	1	0,055	0,65	6,9–2,8	2/0,1
5,77	0,8	0,035	1,05	7,3–3	3/0,15

Эмульсия такой же концентрации, полученная с помощью механической мешалки (см. рис 4, б), имеет менее плотную структуру с более значительным средним диаметром капель. При этом образование обратной эмульсии незначительно, что подтверждается отсутствием на фотографии особо крупных капель.

Структура обратной эмульсии (рис. 5) отличается рыхлостью, неоднородностью и наличием большого количества включений — крупных ассоциатов.

Дисперсность эмульсий отражается на их устойчивости, что следует из динамики расслоения прямой и обратной эмульсий. Как видно из рис. 6, разложение 5%-ной эмульсии, приготовленной волновым способом, и такой же эмульсии, приготовленной механическим способом, протекает линейно во времени.

Расслоение 3%-ной эмульсии, полученной волновым способом, в первые 7 сут. протекает с меньшей скоростью, чем в последующие. После 14 сут. 3 и 5%-ные эмульсии расслоились на 95%. Эмульсии, полученные механическим способом, менее устойчивы к расслоению. Например, 3%-ная для обоих режимов полностью расслоилась через 2 сут. после получения, а 5%-ная — на следующие сутки (см. рис. 6, а).

Обратные эмульсии менее устойчивы. Закономерность процесса расслоения для них сохраняется. Так, время расслоения эмульсии при волновом способе получения составляет 5 сут., а при механическом — не более 1 сут. (см. рис. 6, б).

При исследованиях влияния давления и частоты пульсации при максимальной амплитуде на дисперсность эмульсии, полученной на волновой установке,

рабочий режим был близок к кавитационному, что определялось по амплитудно-частотным характеристикам. Результаты исследования 5%-ной эмульсии масло—вода, приведенные в таблице, показывают наличие положительной корреляции между повышением давления и ростом частоты пульсации, с одной стороны, и увеличением дисперсности, с другой.

Корреляция между увеличением рабочего давления и достижением максимальной амплитуды волнового процесса в экспериментах не установлена.

Применение полученной по волновой технологии 3%-ной водомасляной эмульсии в качестве смазочно-охлаждающей жидкости на токарном станке 1К-62 при проточке болванки диаметром 50 мм из сталей 45 и Х18Н9Т способствовало увеличению скорости резания на 25% и значительному повышению чистоты обработки заготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганиев Р.Ф., Украинский Л. Е. Нелинейная волновая механика и технология. — М.: Dynamics. — С. 54.
2. Ганиев Р.Ф., Украинский Л. Е., Андреев В.Е. и др. Проблемы и перспективы волновой технологии многофазных систем в нефтяной и газовой промышленности. — СПб.: Недра, 2008. — С. 38.

В. И. Вигдорович, А. Ю. Таныгин, Е. Д. Таныгина

Тамбовский государственный технический университет,
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

Эффективность защитных составов на основе рапсового масла в условиях атмосферной коррозии стали

Исследована защитная эффективность свежего и окисленного рапсового масла (РМ) в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Изучено влияние на нее, в том числе на кинетику парциальных электродных реакций в 0,5 М растворе NaCl, присадки ИФХАН-29А. Установлено, что в термовлагокамере и в натуральных условиях тонкие пленки РМ обеспечивают защитный эффект более 95%, который существенно снижается в присутствии хлор-ионов.

Защитные составы на масляной основе находят широкое применение в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали [1–3]. Перспективным представляется использование в качестве их связующего отработавших моторных масел [4]. Однако подобные продукты имеют ряд недостатков, ограничивающих их внедрение в практику.

В частности, при расконсервации техники возможно попадание собственно масел и содержащихся в них присадок в почву, что создает экологические проблемы. Компоненты пакетов присадок, вводимых производителем в товарные масла, в паспортах продукции не указываются, хотя в их составе могут находиться вещества повышенной токсичности [5]. Кроме того, в отработавших маслах накапливаются канцерогенные полициклические соединения, в том числе бенз- α -пирен, что особенно характерно для эксплуатации карбюраторных двигателей [6].

В связи с этим для подобных защитных составов актуален поиск дешевых альтернативных связующих, обеспеченных отечественной сырьевой базой и лишенных указанных недостатков.

Представляет интерес использование в качестве связующего рапсового масла (РМ). На наш

взгляд, оно является оптимальным как по доступности, поскольку представляет собой возобновляемый природный продукт, так и по физико-химическим и экологическим свойствам. РМ-сырец обладает лучшими по сравнению с нефтяными маслами трибохимическими характеристиками, высокой биоразлагаемостью [7]. В почве без вновь возникающей экотоксичности за 7 сут. разрушается до 98% мас. РМ, за следующие 14 сут. — все остальное [8]. За такие же периоды претерпевает превращение соответственно лишь 25 и 45% мас. минерального масла, при этом неизвестно и непредсказуемо поведение в почве компонентов вводимого в него пакета присадок. Кроме того, РМ содержат фосфолипиды, которые являются эффективными ингибиторами коррозии анодного действия [9].

Цель настоящей работы — исследование защитной эффективности РМ и его композиций с присадкой ИФХАН-29А в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали Ст3.

Исследуемое низкоэруковое РМ имело следующий кислотный состав, % мас.: октадекадиеновая (линолевая) — 46; октадеценивая (олеиновая) — 15,5; арахиновая — 8,7; миристолеиновая — 8,3; гексадекановая (пальми-

тиновая) — 6,9; октадекановая (стеариновая) — 3,0; докозадиеновая — 1,6; эйкотриеновая — 1,4; гексадеценивая (пальмитинолеиновая) — 1,3; докозановая (бегеновая) — 0,9; докозановая (эруковая) — 0,1. Кислотное число — 61,8 мг КОН/г; перекисное число — 3,6% I_2 .

Ускоренные коррозионные испытания стали Ст3 проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9042–75, 336 ч, образцы размером 70×30×3 мм, шлифованные по 6-му классу чистоты, обезжиренные CH_3COCH_3 и высушенные) по общепринятой методике [10] и в термовлагокамере Г-4 с автоматическим регулированием влажности и температуры. Натурно-стендовые испытания (3 и 6 мес.) — по ГОСТ 17332–71 с установкой образцов на стендах под углом 45° к горизонту в направлении на юг.

Защитные составы на основе РМ и его композиции с присадкой ИФХАН-29А (продукт взаимодействия талового пека с высшими алифатическими аминами в присутствии специального катализатора, разработанный в ИФХиЭ им. А. Н. Фрумкина РАН) наносили на образцы стали окунанием их на 30 мин в ванну консервации с последующей выдержкой в течение 1 сут. на воздухе в вертикальном положении для

стока избытка состава и формирования защитной пленки.

Толщину пленки рассчитывали по данным гравиметрических измерений в предположении равномерного покрытия. Защитную эффективность Z (%) покрытий оценивали по формуле:

$$Z = [(K_0 - K_n)/K_0] \cdot 100,$$

где K_0 и K_n — скорость коррозии стали соответственно без покрытия и с покрытием.

Для электрохимических измерений использовали потенциостат П5827м (температура — комнатная, атмосфера — воздух) и трехэлектродную ячейку из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Electrodes: рабочий — Ст3, армированный в оправку из отвержденной эпоксидной смолы с полированной (без применения паст) рабочей поверхностью (1 см²); вспомогательный — гладкая платина; сравнения — хлоридсеребряный насыщенный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Связующее защитных составов — низкоэруковое нерафинированное РМ указанного выше кислотного состава.

Поверхностное натяжение $\sigma_{жт}$ составов определяли методом отрыва кольца на приборе Дю-Нуи (при $20 \pm 1^\circ\text{C}$). Работу когезии и адгезии рассчитывали соответственно по формулам:

$$W_k = 2\sigma_{жт} \\ W_a = \sigma_{жт}(1 + \cos\theta),$$

где θ — краевой угол смачивания поверхности РМ, равный 8° .

Результаты коррозионных испытаний показали. Пленки рапсового масла и его композиции с присадкой ИФХАН-29А в 0,5 М растворе NaCl не оказывают существенного защитного действия. Наблюдаемая картина не зависит от продолжительности испытания (от 3 до 14 сут.). Это же характерно для составов на базе

Таблица 1

РМ	Толщина пленки, мкм	Защитная эффективность Z (%) при продолжительности испытания, сут.		
		3 ($K_0 = 0,08 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$)	7 ($K_0 = 0,07 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$)	14 ($K_0 = 0,06 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$)
Без присадки	25–27	C/C	C/35	C/23
С присадкой ИФХАН-29А				
1%	25–28	C/28	6/27	18/4
20%	32–42	C/45	13/46	16/20

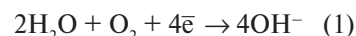
Примечания: 1. C — стимуляция процесса коррозии. 2. В числителе — для окислившегося масла, в знаменателе — для свежего.

РМ, окисленного кислородом воздуха при хранении в неплотно закрытой емкости в течение почти 2 лет (табл. 1), как правило, приводящем к существенному повышению концентрации продуктов окисления.

Защитная эффективность (см. табл. 1) свежего нерафинированного масла и композиции на его основе несколько выше. Ранее [11] было показано, что присадка ИФХАН-29А, введенная в товарное трансформаторное масло (ТМ), обеспечивает для стали Ст3 в подобных условиях защитную эффективность покрытия на уровне 86–93%. Правда, и в этом случае увеличение длительности испытания с 7 до 14 сут., как и замена ТМ на индустриальное масло И-20А, вызывает снижение Z до 57–66%. Подобное явление несколько неожиданно, так как в пакете присадок к маслу И-20А содержится ингибитор коррозии, а в пакете присадок к ТМ его нет.

При переходе к РМ наблюдаемый эффект проявляется в большей мере. Если ингибиторы коррозии — продукты окисления углеводородов в трансформаторном и особенно в отработавших маслах [12] способствуют торможению коррозии, то в РМ они стимулируют этот процесс (см. табл. 1). К сожалению, проведенные испытания за существенно меньший промежуток времени невозможно из-за небольшой скорости коррозии стали и существенного возрастания ошибки эксперимента.

Для получения данных о скорости коррозии сразу после погружения электрода в коррозионную среду использовали метод потенциостатических поляризационных измерений. Согласно этому методу, нанесенная на электрод пленка РМ, не содержащая присадку ИФХАН-29А, ускоряет катодную реакцию восстановления растворенного кислорода и затормаживает анодную реакцию ионизации металла. Оба эти эффекта должны вести к повышению потенциала $E_{кор}$ коррозии, что и наблюдалось экспериментально (рис. 1). Введение в защитную пленку 20% мас. присадки ИФХАН-29А приводит к еще большему увеличению скорости реакции



(другие катодные процессы в 0,5 М растворе NaCl маловероятны) и облегчению анодной ионизации металла (см. рис. 1, кривые 2 и 3).

При смещении потенциала от $E_{кор}$ в катодную область на 0,04–0,05 В кислородная деполяризация протекает на предельном токе в силу малой растворимости O_2 в воде и минерализованных водных средах (коэффициент Бунзена для O_2 в воде составляет порядка 0,03 при 20°C [13] и должен еще более снизиться в присутствии поваренной соли). Этим объясняется небольшая протяженность тафелевских участков кривых катодного восстановления растворенного кислорода.

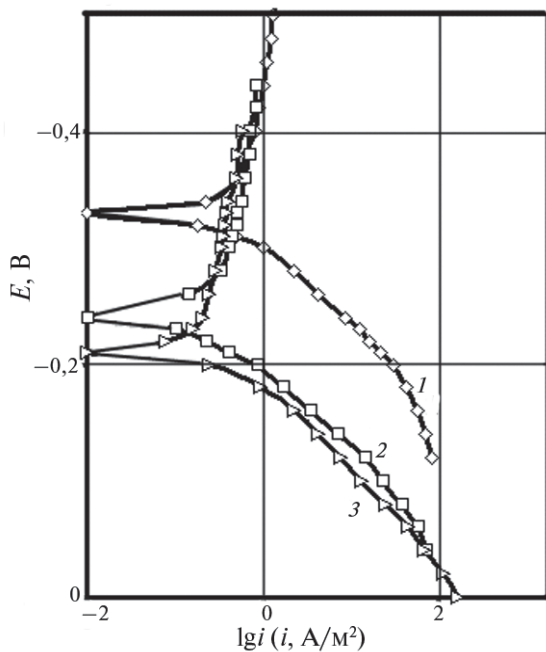


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl (температура — комнатная, атмосфера — воздух): 1 — без покрытия; 2, 3 — с покрытием соответственно из рапсового масла и его композиции с 20% мас. присадки ИФХАН-29А

Можно было ожидать, что в результате реакции (1) произойдет существенное защелачивание приэлектродного слоя, ведущее к пассивации стали, однако этого не произошло. Сталь, покрытая пленкой РМ, в 0,5 М растворе NaCl корродирует в активном состоянии. Более того, на анодной ветви поляризационной кривой отмечаются протяженные тафелевские участки, а максимумы пассивации, даже при внешних анодных токах порядка 10^2 А/М^2 , не наблюдаются. Так как нанесенное РМ при сравнительно малом времени τ коррозионных испытаний стимулирует коррозию, можно полагать, что катодная реакция (1) является лимитирующей.

Однако с увеличением τ $Z > 0$, что можно рассматривать в первом приближении как переход к лимитирующей стадии ионизации стали.

Сравнительно низкая величина Z композиций на основе РМ в хлоридных растворах обусловлена следующим. На поверхности ста-

ли из нанесенных на нее составов до погружения в коррозионную среду адсорбируются компоненты РМ. В 0,5 М растворе NaCl хлор-ионы в результате конкурентной адсорбции вытесняют эти компоненты, занимая наиболее активные центры на поверхности металла, вследствие чего защитная эффективность поверхностных масляных пленок снижается.

Все изложенное подтверждают данные табл. 2, характеризующие кинетические закономерности электродных реакций. Величина

Таблица 2

Сталь Ст3	Толщина пленки, мкм	$E_{\text{кор}}, \text{ В}$	$\frac{dE_a}{d \lg i_a}$	$\frac{dE_k}{d \lg i_k}$	$Z_{\text{кор}}, \%$	$Z_a, \%$
Без покрытия	—	-0,34	0,06	0,25	—	—
С покрытием РМ						
без присадки	12	-0,23	0,06	0,25	63	92
с 20% присадки	15	-0,21	0,07	0,25	74	95

Обозначения: E_a, E_k — соответственно анодный и катодный потенциалы стали; i_a, i_k — соответствующие скорости внешнего поляризующего тока; $Z_{\text{кор}}, Z_a$ — защитная эффективность масляных пленок в отсутствие и при наличии внешнего анодного тока ($E_a = -0,1 \text{ В}$).

$dE_a / d \lg i_k$ тафелевского наклона линейных анодных участков практически не зависит от наличия на них поверхностных масляных пленок и их состава. В нулевом приближении это указывает на то, что нанесение масляных пленок не изменяет и механизм ионизации. Величина $dE_k / d \lg i_k$ завышена в силу значительного вклада диффузионной составляющей.

Анодная ионизация ведет к повышению защитной эффективности пленок, что дополнительно доказывает существенное торможение исследуемыми пленками анодного процесса, когда погрешности, связанные с протеканием реакции (1), практически полностью отсутствуют.

Смыв масляной пленки ламинарным потоком дистиллированной воды качественно не влияет на характер защитного действия пленок (рис. 2). Практически не изменяются величины $E_{\text{кор}}$, предельного катодного и анодного токов (см. рис. 1 и 2), хотя в результате смыва торможение пленкой анодной ионизации снижается. В присутствии в РМ 20% мас. присадки ИФХАН-29А ситуация не изменяется (см. рис. 2).

Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что работа W_a адгезии и работа W_k когезии пленок РМ достаточно велики, что может привести к значительному эффекту последействия.

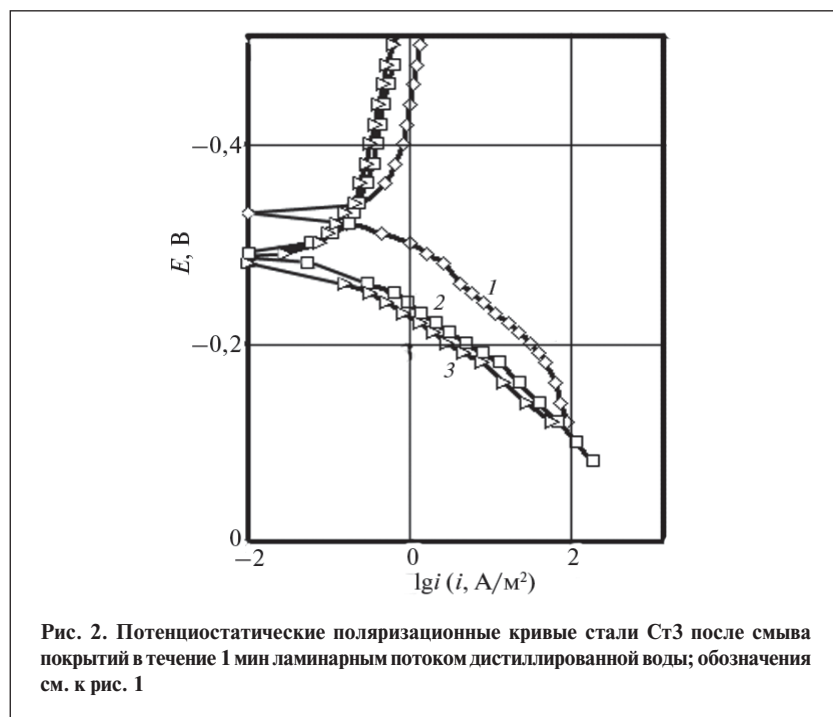
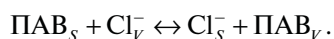


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 после смыва покрытий в течение 1 мин ламинарным потоком дистиллированной воды; обозначения см. к рис. 1

Экспериментальная оценка W_a и W_k (краевой угол смачивания рапсовым маслом стали $\theta = 8^\circ$) подтвердила эти предположения (табл. 3). Отметим, что поверхностное натяжение РМ близко к таковому воды. При использовании прибора Дю-Нуи кольцо отрывается от поверхности масла не сразу. Композиции вытягиваются в виде тонкой пленки, которая рвется при достижении критической толщины. Подобный эффект обычно отсутствует при исследовании составов на базе минеральных масел или чистых алканов. При наличии присадки ИФХАН-29А W_a несколько повышается.

В целом эффект последнего не имеет существенного значения, так как протекающие под масляной пленкой иные адсорбционные процессы играют определяющую роль. Они обуславливают сдвиг адсорбционного равновесия вправо:



Индексы S и V указывают на местонахождение частиц ПАВ и ионов Cl^- : соответственно на по-

верхности металла или в объеме фазовой пленки. В данном случае тонкая структура последней не рассматривается.

Можно утверждать, что масляная пленка не оказывает существенного влияния на механизм парциальных электродных реакций. Анализ наблюдаемых закономерностей позволяет предположить, что в отсутствие в системе хлор-ионов защитная эффективность пленок РМ может существенно повыситься. Для

Таблица 3

РМ	Работа, мДж/м ²	
	когезии W_k	адгезии W_a
Без присадки	141	140
С 20% присадки ИФХАН-29А	140	147

Таблица 4

Сталь Ст3	Толщина пленки, мкм	Z, %	Доля поврежденной поверхности, %
Без покрытия	—	—	100
С покрытием РМ			
без присадки	31/29	99/71	5/35
с 20% присадки ИФХАН-29А	32/29	98/97	5/20

Примечание. В числителе — для составов на базе свежего РМ, в знаменателе — на базе окисленного кислородом РМ. В первом случае продолжительность испытания 30 сут., во втором — 21 сут.

подтверждения этого предположения проведены испытания в термовлагокамере Г-4. Дело в том, что знакопеременное изменение температурной нагрузки (8 ч при 40°C и 100%-ной относительной влажности воздуха, остальное время — при отключенной камере и открытой двери, т.е. при переходе от мокрой коррозии к влажной) должно проявиться двояко:

- в повышении коррозионной агрессивности среды в результате действия знакопеременных температурных нагрузок и роста относительной влажности;
- в снижении коррозионной агрессивности среды вследствие отсутствия хлор-ионов — известных стимуляторов коррозии углеродистой стали.

Испытания в термовлагокамере Г-4 при указанных условиях выявили резкое повышение защитной эффективности составов (табл. 4).

Таким образом, в хлоридных средах именно анион вызывает значительное снижение Z. Присадку ИФХАН-29А целесообразно вводить только в окисленные масла, например при использовании их в качестве консервационных составов для хранения техники, агрегатов и запасных частей в закрытом, в

Таблица 5

РМ	Z (%) при продолжительности испытания, мес.	
	3	6
Без присадки	96	99
С 20% присадки ИФХАН-29А	93	99

том числе и в неотапливаемом, помещении.

Можно предположить, что результаты, подобные полученным в термовлагодателе Г-4, будут иметь место и при натурно-стендовых испытаниях, проводимых в городской атмосфере, в

которой возможно превышение ПДК фенола, алифатических α - и циклических аминов.

Действительно, при отсутствии в воздухе, а следовательно, и в поверхностной защитной пленке хлор-ионов, но в присутствии в воздухе указанных выше

микрокомпонентов защитная эффективность композиций на базе РМ достигает высокого значения (табл. 5). Причем наличие в защитном составе присадки ИФХАН-29А нежелательно.

Не исключено, что компоненты присадки вступают во взаимодействие с микропримесями атмосферного воздуха, образуя стимуляторы коррозии. Но это предположение требует дополнительного специального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И и др. Рабоче-консервационные смазочные материалы. — М.: Химия, 1979. — 256 с.
2. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лаихи В. Л. Химмотология. — М.: Химия, 1986. — 368 с.
3. Вигдорович В. И., Насытайко И. Г., Прохоренков В. Д. Антикоррозионные консервационные материалы. — М.: Агропромиздат, 1987. — 128 с.
4. Прохоренков В. Д., Князева Л. Г., Петрашев А. И. и др. — Практика противокоррозионной защиты. — 2005. — № 4 (38). — С. 39–49.
5. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
6. Фукс И. Г., Евдокимов А. Ю., Лаихи В. И. и др. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов. — М.: Нефть и газ, 1993. — 162 с.
7. Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Багдасаров Л. И. Смазочные масла на основе растительных и животных жиров. — М.: Мосстройматериалы, 1992. — С. 46.
8. Ефимов В. Д. Канд. дис. Самара, 2000.
9. Вигдорович В. И., Дольская Ю. С., Прохоренков В. Д. и др. — Защита металлов. — 1986. — Т. 22. — № 1. — С. 164–168.
10. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов. — М.: Металлургия, 1965. — 280 с.
11. Габелко Н. В. Канд. дис. Тамбов. 2003.
12. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Прохоренков В. Д. и др. — Защита металлов. — 1985. — Т. 21. — № 4. — С. 638–641.
13. Справочник химика. М.: Химия, 1964. — Т. 3. — С. 316.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

Определение средней молекулярной массы нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам

Средняя молекулярная масса является важнейшей характеристикой нефтей и нефтепродуктов. Для определения молекулярной массы легких нефтяных фракций (бензиновых, дизельных, легких газойлей и т.д.) наиболее распространен метод Войнова. Согласно этому методу, ее рассчитывают по температуре кипения фракции. Однако метод Войнова [1] не применим для нефтяных остатков, содержащих высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества. Определение их средней молекулярной массы осуществляют криоскопическим методом или по спектроскопическим данным [2].

Нами разработана методика определения средней молекулярной массы нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам (ЦХ). Теоретической основой методики являются корреляционные соотношения между физико-химическими свойствами (ФХС) многокомпонентных углеводородных систем (корреляция цвет—свойства) [3–5].

Ранее было установлено, что для большей части углеводородных многокомпонентных систем существует линейная корреляция между ФХС и ЦХ растворов веществ в оптически прозрачных растворителях в виде соотношения

$$Z = B_0 + B_1 H, \quad (1)$$

где Z — физико-химические свойства, в том числе средняя

молекулярная масса M , углеводородных систем; B_0 , B_1 — константы, имеющие размерность соответствующего свойства (эти константы в заданной колориметрической системе зависят от концентрации раствора, конкретного физико-химического свойства, типа источника излучения и класса исследуемых веществ); H — одна из количественных ЦХ растворов исследуемых веществ, определенная в различных цветиметрических системах, например координата цвета или цветности в системах XYZ и RGB для отдельных стандартных источников излучения.

Константы B_0 и B_1 определяли методом наименьших квадратов путем линейной аппроксимации данных о нефтях и нефтепродуктах с известными средними молекулярными массами и ЦХ.

Как известно [6], цвет любого несветящегося объекта определяется по воспринимаемому глазом потоку отраженного или пропущенного излучения от определенного источника света. При этом он зависит от способности объекта поглощать или отражать излучение в видимой области (спектр поглощения или отражения объекта), от спектра источника излучения, которое действует на объект, и от способности стандартного наблюдателя воспринимать это излучение в видимом диапазоне. Определение ЦХ проводятся в колориметрических системах XYZ и RGB .

Система RGB основана на законе Грассмана, согласно которому любой цвет при данном источнике излучения можно разложить на независимые красную (R), зеленую (G) и синюю (B) компоненты:

$$F = a_1 R + a_2 G + a_3 B,$$

где F — результирующий поток цветного излучения; a_1 , a_2 , a_3 — потоки излучений соответственно красного, зеленого и синего цветов; R , G , B — постоянные коэффициенты, характеризующие вклад каждого составляющего цвета.

Недостаток системы RGB состоит в том, что ЦХ в некоторых случаях принимают отрицательные значения (отрицательные количества основных цветов), что вызывает определенные трудности при расчете ряда спектральных цветов. Поэтому наряду с системой RGB широко используют систему XYZ , которая устраняет указанные недостатки. Любой цвет в этой системе рассматривается как сумма условных цветов X , Y и Z , которые тем не менее отражают реальную картину цвета объекта. На практике ЦХ (координаты цвета и цветности) рассчитывают по спектрам отражения или электронным абсорбционным спектрам веществ в диапазоне 380–780 нм по следующему алгоритму.

1. Определяют функцию распределения спектрального коэффициента пропускания в соответствии с законом Бугера—

Ламберта—Бера, который гласит, что ослабление света прямо пропорционально его интенсивности и концентрации поглощающего вещества:

$$\lg[1/\tau(\lambda)] = k(\lambda)cl = D,$$

или

$$\tau(\lambda) = 10^{-k(\lambda)cl},$$

где $\tau(\lambda)$ — коэффициент пропускания (безразмерная величина); $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения, л/(г·см); c — концентрация раствора вещества, г/л; l — толщина поглощающего слоя раствора, см; D — оптическая плотность (безразмерная величина) [7].

В нашем случае толщина поглощающего слоя раствора $l = 1$ см, поэтому

$$\tau(\lambda) = 10^{-k(\lambda)c}.$$

2. Определяют координаты цвета (X, Y, Z) и светлоту (L) по методике ISO/CIE [8, 9] (для стандартных источников излучения A, B, C и D_{65}), скорректированной для оптически прозрачных сред, по формулам:

$$\left. \begin{aligned} X_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Y_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Z_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda, \end{aligned} \right\} (2)$$

где

$$q_j = 100 / \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda,$$

$$j = A, B, C, D_{65};$$

здесь q_j — нормировочный коэффициент; $E_j(\lambda)$ — спектральная плотность стандартного источника излучения; $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ — функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя; $\Delta\lambda$ — шаг сканирования спектра.

Как известно, в колориметрической системе XYZ координата цвета Y соответствует светлоте цвета или яркости объекта.

Соотношения (2) выражают в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} X_j \\ Y_j \\ Z_j \end{pmatrix} = q_j \begin{pmatrix} E_j(\lambda_1)\bar{x}(\lambda_1) & E_j(\lambda_2)\bar{x}(\lambda_2) & \dots & E_j(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i) \\ E_j(\lambda_1)\bar{y}(\lambda_1) & E_j(\lambda_2)\bar{y}(\lambda_2) & \dots & E_j(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i) \\ E_j(\lambda_1)\bar{z}(\lambda_1) & E_j(\lambda_2)\bar{z}(\lambda_2) & \dots & E_j(\lambda_i)\bar{z}(\lambda_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau(\lambda_1) \\ \tau(\lambda_2) \\ \dots \\ \tau(\lambda_{i-1}) \\ \tau(\lambda_i) \end{pmatrix}$$

или

$$\Phi_{XYZ} = E_{XYZ} T,$$

где Φ_{XYZ} — вектор-столбец координат цвета исследуемого объекта в системе XYZ ; E_{XYZ} — матрица произведений спектра стандартного источника излучения на функцию сложения стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ ; T — вектор-столбец соответствующих коэффициентов пропускания.

3. Определяют координаты цветности x, y, z системы XYZ по формулам:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z};$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z};$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}.$$

4. Координаты цвета преобразуют из системы XYZ в систему RGB по уравнению [10]:

$$\Phi_{RGB} = \Phi^{-1} \Phi_{XYZ},$$

где $\Phi_{RGB} = \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix}$ — вектор-столбец, элементами которого являются

цветовые координаты в системе RGB , скорректированные для определенного источника излучения;

$$\Phi^{-1} = \begin{pmatrix} 2,769148 & -1,00058 & 0,0000516455 \\ -1,73101 & 4,590889 & -0,055539252 \\ -1,13318 & 0,06087 & 5,603962401 \end{pmatrix} \text{ — обратная матрица коэф-}$$

фициентов перехода от системы XYZ к системе RGB .

4. Вычисляют цветовой модуль $m = R + G + B$ и трехцветные координаты цветности в системе RGB :

$$r = R/m;$$

$$g = G/m;$$

$$b = B/m.$$

Таким образом, соответствующие ЦХ системы RGB получают путем стандартного алгебраического преобразования ЦХ системы XYZ . Поэтому в данной методике расчета координаты RGB зависят от стандартных источников излучения и обозначаются соответствующими индексами ($R_A, R_B, R_C, R_D, G_A, G_B, G_C, G_D, B_A, B_B, B_C, B_D$ — координаты цвета; $r_A, r_B, r_C, r_D, g_A, g_B, g_C, g_D, b_A, b_B, b_C, b_D$ — координаты цветности соответственно красного R , зеленого G , синего B излучения).

Для облегчения расчетов разработана соответствующая программа [10].

В табл. 1 приведены оптимальные ЦХ для определения средней молекулярной массы углеводородных систем при различных источниках

Метода анализа

Таблица 1

Углеводородная система (УВС)	ЦХ толуольных растворов УВС	Коэффициент			
		корреляции цвет—свойство в уравнении (1)		корреляции R	вариации V, %
		B_0^*	B_1^*		
Товарные нефти Российской Федерации (Башкортостана, Западной Сибири, Татарстана)	R_A	903,607	-3,209	0,99	3,48
	y_A	5480,562	-11854,678	0,84	11,14
Пластовые нефти	R_A	712,311	-1,804	0,99	0,47
	r_A	78,566	646,535	0,99	0,47
Окисленные, остаточные, дорожные и строительные битумы	B_B	1207,173	23,968	0,99	1,17
	y_A	5033,233	-10762,105	0,96	3,82
Мазуты	R_A	763,375	-2,087	0,98	2,98
	r_A	61,701	706,139	0,99	2,93

* Имеет размерность физико-химического свойства.

излучения по данным [4, 5]. При проведении исследования была использована база данных [11] электронных спектров углеводородных систем.

В табл. 2 приведены в сравнении результаты определения средней молекулярной массы углеводородных систем криоскопическим, спектроскопическим и цветовым методами. Для исследования были выбраны смеси в разных соотношениях: асфальта пропановой деасфальтизации (АПД) гудрона и легкой смолы пиролиза (СП); гудрона котуртепинской (ГК) нефти, выкипающего при температуре $>500^\circ\text{C}$, и дистиллятного крекинг-остатка (ДКО) этой же нефти, выкипающего

при температуре $>400^\circ\text{C}$; АПД и экстракта селективной очистки (ЭСО) масел фенолом. Выбор этих смесей отражает различное содержание ароматических фракций, а также различную природу нефтяных дисперсных систем с разным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ.

Установлены также линейные корреляции между ЦХ и молекулярными массами для нефтей, битумов и мазутов. В табл. 3 приведены отдельные результаты определения средних молекулярных масс обезвоженных товарных нефтей криоскопическим и цветовым методами.

Таким образом, предложенный метод не уступает по точности

стандартным методам исследования. Найденные корреляции дают возможность определять среднюю молекулярную массу нефтей и нефтепродуктов по цветовым характеристикам в течение нескольких минут, не прибегая к сложным и трудоемким криоскопическим методам.

Предлагаемый способ определения средней молекулярной массы реализуется следующим образом.

- Приготавливают растворы нефтей или нефтяных остатков. Берут навеску (0,1–0,2 г) пробы, которую растворяют в оптически прозрачном растворителе (бензоле или толуоле). Концентрацию раствора подби-

Таблица 2

Соотношение компонентов в смеси	Молекулярная масса, определенная методом			Погрешность определения методом			
	криоскопическим	спектроскопическим*	цветовым	спектроскопическим		цветовым	
				абсолютная	относительная, %	абсолютная	относительная, %
Смесь АПД и СП							
3:1	648	615	626	33	5,1	22	3,4
1:1	559	567	590	8	1,4	31	5,5
Смесь ГК и ДА							
3:2	568	556	594	12	2,1	26	4,6
1:1	545	492	514	53	9,7	31	5,7
2:3	523	509	529	14	2,7	6	1,2
1:4	477	495	515	18	3,8	38	7,9
Смесь АПД и ЭСО							
3:2	651	673	664	22	3,4	13	1,9
1:1	605	546	564	59	9,8	41	6,8
2:3	559	588	601	29	5,2	42	7,5
1:4	466	446	443	20	4,3	23	4,9

*По удельному показателю поглощения при длине волны 667 нм.

Метода анализа

Таблица 3

Товарная нефть	Молекулярная масса, определенная методом		Абсолютная погрешность определения цветовым методом
	криоскопическим	цветовым	
Арланская	459	460	1
Сергеевская	432	439	7
Карачаганакская	480	489	9
Узеньская	470	452	18
Ромашкинская	428	405	23
Кушкульская	459	464	5
Вятская	717	713	4
Западносибирская	408	437	29
Игровская	449	443	6

рают исходя из условия, что его оптическая плотность не будет превышать 0,8.

- Проводят снятие электронных абсорбционных спектров растворов в видимой области в диапазоне 380—780 нм. Коэффициенты поглощения растворов определяют с интервалом 10 нм.

- Осуществляют расчет ЦХ по стандартной методике ISO/CIE XYZ или CIE RGB [8,9], скорректированной для оптически прозрачных сред.

- Если постоянные B_0 и B_1 в уравнении (1) не известны, то их определяют методом наименьших квадратов по известным цветовым

характеристикам и средним молекулярным массам для каждого класса исследуемых веществ.

- Исследуют концентрационные зависимости коэффициента корреляции цвет—свойства.

- Определяют погрешность аппроксимации, выбирают те значения постоянных B_0 и B_1 , которые соответствуют максимальному коэффициенту корреляции цвета и молекулярной массы растворов исследуемых веществ.

- Если постоянные B_0 и B_1 зависимостей цвет—свойства известны, то задача существенно упрощается. В этом случае среднюю молекулярную массу определяют по ЦХ растворов исследуемых веществ, отнесенных к определенному классу, по уравнению (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилям, 2002. — 672 с.
2. Доломатов М.Ю., Хашпер Л.М., Кузьмина З.Ф. — ХТТМ. — 1991. — № 7. — С. 34—35.
3. Доломатов М.Ю., Кыдыргычева О.Т., Доломатова Л.А. и др. — Журнал прикладной спектроскопии. — 2000. — Т. 67. — № 3. — С. 387—389.
4. Доломатов М.Ю., Ярмухаметова Г.У., Доломатова Л.А. — Журнал прикладной физики. — 2008. — № 4. — С. 43—49.
5. Доломатов М.Ю., Ярмухаметова Г.У. — Журнал прикладной спектроскопии. — 2008. — Т. 75. — № 3. — С. 406—410.
6. Кириллов Е. А. Цветоведение. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 128 с.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1985. —
8. ISO/CIE 10526. CIE Standard Illuminants for Colorimetry.
9. Fairchild M. D. Color Appearance Models. Second Edition. Munsell Color Science Laboratory. Rochester Institut of Technology, USA, 2004.
10. Заявка № 2008614324 (Россия).
11. Заявка № 2005620293 (Россия).

Вниманию специалистов!

НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

Том 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России
Том 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока

В справочнике представлены накопленные данные ВНИИ НП о свойствах нефтей и газовых конденсатов Российской Федерации, открытых и исследованных в последние десятилетия.

В первом томе представлены характеристики 75 нефтей Европейской части России, включая шельфы Балтийского, Баренцева и Карского морей, а также характеристики 22 газовых конденсатов РФ.

Во втором томе представлены характеристики нефтей Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока, а также товарных смесей нефтей РФ (76 наименований).

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2000. — 192 с.

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2002. — 160 с.

Оценка стабильности топлив, содержащих остаточные продукты переработки нефти

В программу испытаний современных остаточных топлив включены методы оценки показателей их физической стабильности: ксилольного и толуольного эквивалентов, стабильности и совместимости по пятну, общего осадка (ГОСТ Р 50837—95) и расслаиваемости (метод утвержден Межведомственной комиссией по допуску к производству и применению топлив, масел, смазок и специальных жидкостей при Госстандарте России 17.04.2003 г.).

Анализ результатов квалификационных испытаний топлив методами ГОСТ Р 50837—95 за 1997—2009 гг. показывает, что эти методы дают неоднозначную

оценку стабильности исследуемых образцов (табл. 1). Так, обр. I—VII по всем указанным методам оценки относятся к стабильным, обр. VIII—XVI по методам оценки толуольного и ксилольного эквивалентов являются нестабильными, а по методам определения общего осадка (обр. VIII, X, XI) и номера пятна (обр. VIII—XVI) относятся к стабильным. Для обр. I—III, V, IX, XII—XVI данные об общем осадке отсутствуют. Методы определения ксилольного и толуольного эквивалентов, стабильности и совместимости по пятну являются субъективными и не позволяют получать достоверную информацию об уровне стабильности топлив.

Более информативен метод оценки расслаиваемости, так как он позволяет дифференцировать остаточные топлива по их склонности к выделению осадков. Однако этот метод, разработанный для оценки физической стабильности мазута Ф5, не позволяет определять в судовых топливах состав образующихся в них осадков, который влияет на характеристики и надежность элементов топливной системы. В связи с изложенным актуальной задачей является разработка нового метода количественной оценки физической стабильности остаточных топлив по массе образующихся осадков с возможностью оценки их состава.

Таблица 1

Номер образца	Топливо	Содержащиеся в топливе остатки деструктивных процессов	Расслаиваемость, % мас.	Результаты оценки стабильности квалификационными методами			
				толуольный эквивалент	ксилольный эквивалент	общий осадок, % мас.	пятно, номер
I	Ф5, обр. 1	Отс.	0	24 (+)	25/30 (+)	Нет данных	2 (+)
II	Ф5, обр. 2	»	0,6	25 (+)	20/25 (+)	То же	2 (+)
III	СВТ, обр. 1	Нет данных	0,9	18 (+)	15/20 (+)	»	2 (+)
IV	РМН-35	То же	1,9	28 (+)	20/25 (+)	0,01 (+)	2 (+)
V	СВС, обр.1	Отс.	0,8	18 (+)	15/20 (+)	Нет данных	2 (+)
VI	ИФО-380, обр. 1	Нет данных	0,5	18 (+)	15/20 (+)	0,01 (+)	2 (+)
VII	ИФО-180	ОТК	2,1	26 (+)	20/25 (+)	0,01 (+)	1 (+)
VIII	ИФО-30	Нет данных	2,3	45 (–)	40/45 (–)	0,03 (+)	2 (+)
IX	СВЛ, обр. 2	ОВБ (25)	2,5	40 (–)	40/45 (–)	Нет данных	2 (+)
X	ИФО-120	Нет данных	2,7	41 (–)	40/45 (–)	0,04 (+)	2 (+)
XI	ИФО-380, обр. 2	То же	2,8	41 (–)	40/45 (–)	0,05 (+)	2 (+)
XII	СВТ, обр. 2	ОТК (34,5)	3,1	70 (–)	70/75 (–)	Нет данных	2 (+)
XIII	СВС, обр. 2	Нет данных	5,9	45 (–)	45/50 (–)	То же	2 (+)
XIV	СВТ, обр. 4	ОВБ (70)	6,1	44 (–)	55/60 (–)	»	2 (+)
XV	СВС, обр. 3	Нет данных	6,4	44 (–)	55/60 (–)	»	2 (+)
XVI	СВТ, обр. 5	ОВБ (63), ОТК (23)	7,2	69 (–)	70/75 (–)	»	2 (+)

Примечания: 1. ОТК — остаток термического крекинга; ОВБ — остаток висбрекинга. 2. В скобках — содержание остатка в % мас. 3. Знак плюс означает, что топливо стабильно по соответствующему показателю, знак минус — не стабильно.

Требования к разрабатываемому методу обосновывали на основе результатов исследования процесса образования осадков с позиции коллоидной химии. Остаточные топлива представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсионной средой являются жидкие углеводороды и гетероорганические соединения, а дисперсной фазой — высокомолекулярные гетероорганические соединения, образующие нерастворимые осадки, механические примеси (карбены, карбониды, продукты коррозии технических средств, загрязнения почвенного и животного происхождения), высокоплавкие углеводороды, смолисто-асфальтовые вещества (САВ). В мазуте 100 содержание высокоплавких парафиновых углеводородов может составлять 6,9% мас., а САВ — 4,8% мас. [1].

На устойчивость таких коллоидных систем существенно влияют сольватация, а также структура углеводородов и дисперсной фазы. Коагуляция дисперсной фазы происходит постоянно в результате сближения частиц при их движении. Скорость седиментации частиц прямо пропорциональна квадрату их радиуса, обратно пропорциональна вязкости среды и зависит от разности плотностей частиц и среды [2]. Гидродинамическое сопротивление вытеснению дисперсионной среды из прослойки между сближающимися частицами является одним из кинетических факторов стабилизации дисперсных систем.

Отложения при хранении остаточных топлив образуются на днищах резервуаров в результате седиментации дисперсной фазы. Этот процесс происходит постепенно под действием гравитационных сил в противодействие силам, удерживающим дисперсную фазу во взвешенном состоянии в дисперсионной среде. На

скорость выделения осадков при хранении оказывают влияние температура, давление, влажность и другие факторы.

При применении остаточных топлив необходимо учитывать, что их компоненты — остатки вторичных процессов (термического крекинга, висбрекинга) содержат больше САВ, чем остатки первичной переработки нефти (мазут и гудрон). САВ, имеющие высокую молекулярную массу, не могут образовывать стабильные дисперсные системы в относительно маловязких остаточных топливах, таких как флотский мазут Ф5, судовое высоковязкое легкое (СВЛ) топливо и др. Поэтому наличие в топливе остатков вторичных процессов ухудшает их физическую стабильность и тем самым приводит к увеличению отложений в средствах не только хранения, но и транспортирования, а также в узлах и агрегатах судовых энергетических установок, что может вызвать остановку насосов, ухудшение распыла форсунками, забивку последних, срыв пламени, местный перегрев водогрейных трубок и др.

Для ускорения осадкообразования при исследовании стабильности остаточных топлив повышали их температуру и осуществляли центрифугирование. Температуру испытуемых топлив задавали с помощью подогревателя роторной камеры, которым дооборудовали центрифугу ЦЛС-3. В качестве оценочного показателя было принято количество образующихся осадков.

Равные условия осадкообразования обеспечивались доведением вязкости испытуемых образцов до $2 \pm 0,1$ мм²/с при 100°C путем разбавления дизельным топливом. Эта вязкость соответствует минимальной вязкости мазутов Ф5, проходивших квалификационные испытания в 1988—2008 гг.

Для обоснования параметров испытаний использовали образ-

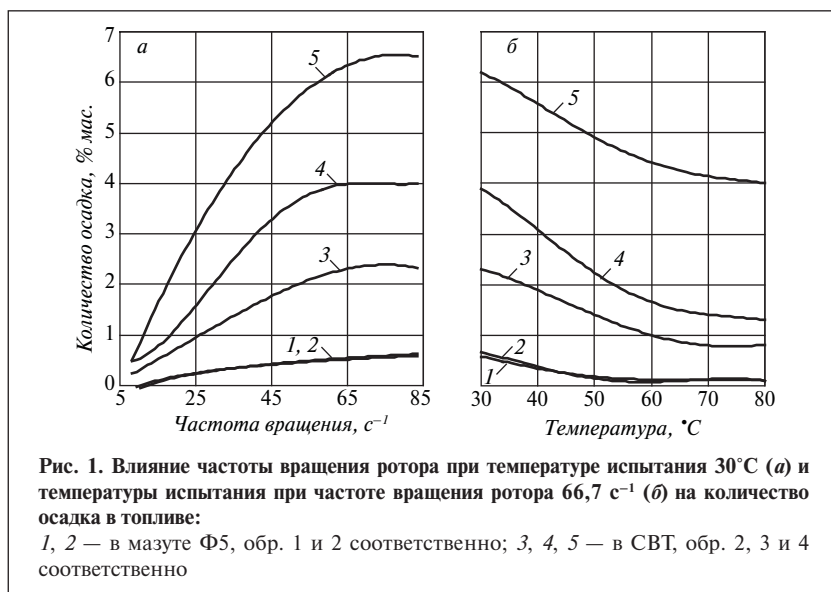
цы остаточных топлив с разным содержанием (указано в скобках в %) остатков деструктивных процессов: мазута Ф5, обр. 1 и 2 (0); топлива судового высоковязкого тяжелого СВТ, обр. 2 (34,5) и 3 (76); топлива СВТ, обр. 4 (86).

Для исследования влияния частоты вращения ротора центрифуги на количество образующегося осадка проведены испытания при ее изменении от 8,3 до 83,3 с⁻¹ с шагом 8,3 с⁻¹. Температура остаточного топлива при этом составляла 30°C, продолжительность центрифугирования — 3600 с. Предварительными испытаниями установлено, что при таких значениях параметров выпадает максимальное количество осадка.

Из приведенных на рис. 1, а результатов испытаний следует, что с увеличением частоты центрифугирования количество образующегося осадка возрастает и при частоте 66,7 с⁻¹ стабилизируется. Это объясняется тем, что с увеличением частоты вращения повышается угловая скорость и соответственно возрастают центробежное ускорение и сила, действующая на частицы дисперсной фазы.

При частоте 66,7 с⁻¹ на частицы, находящиеся в топливе, действует центробежное ускорение порядка 2500g. Как известно [3], для исследования осадков грубых дисперсных систем достаточно (2000—3000)g, так как такое ускорение обеспечивает осаждение высокомолекулярных соединений, механических примесей и воды. На основании изложенного дальнейшие испытания проводили при частоте вращения ротора 66,7 с⁻¹.

Для установления влияния температуры остаточного топлива на количество осадка, образующегося в результате центрифугирования, проведены исследования при частоте вращения ротора 66,7 с⁻¹ продолжительностью 3600 с. Температуру остаточных



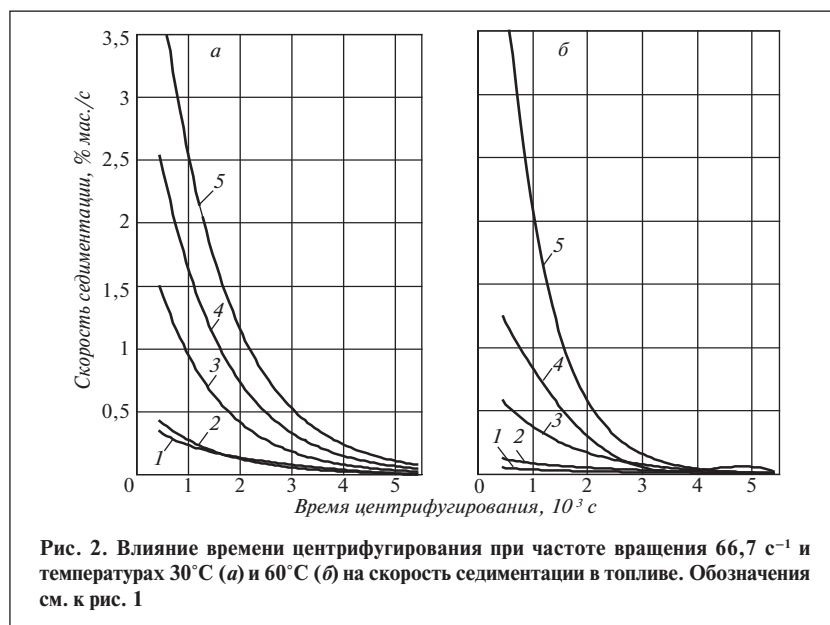
топлив повышали от 30 до 80°C. Нижний предел температуры принят исходя из того, что температура застывания практически всех остаточных товарных топлив ниже 30°C. Верхний предел температуры испытаний ограничен требованиями техники безопасности с учетом температуры вспышки остаточных топлив.

Из анализа полученных зависимостей (см. рис. 1, б) следует, что количество осадка с увеличением температуры испытания от 30 до 60°C при прочих равных условиях уменьшается, а при температуре выше 60°C изменяется незначительно.

При температуре центрифугирования 30°C в осадке присутствуют твердые парафины и САВ, а при 60°C — в основном САВ, так как *n*-парафиновые углеводороды при этой температуре находятся в топливе в жидком состоянии и, следовательно, не могут быть выделены в осадок.

Результаты проведенного исследования соответствуют данным работы [4], в которой указано, что стабильные топливные композиции, в частности мазуты Φ5 (ГОСТ 10585), полученные компаундированием остаточных продуктов прямой перегонки нефти, содержат в повышенном

количестве твердые парафины и в пониженном количестве САВ в отличие от нестабильных топливных композиций, включающих остатки деструктивных процессов. Так, соотношение твердых парафиновых углеводородов и САВ в осадке, полученном центрифугированием при 30°C из топлива Φ5, обр. 1 (не содержащего остатки деструктивных процессов), составляет 5:1, а в осадке, полученном из топлива СВТ, обр. 4 (с содержанием 86% остатков деструктивных процессов), — 0,43:1.



На основании результатов исследования с учетом теоретических положений и важности состава осадка для оценки стабильности остаточных топлив предложено в дополнение к методу оценки раскисляемости мазута Φ5 [5] проводить испытания на стабильность при температурах 30 и 60°C.

Исследование влияния длительности центрифугирования на скорость седиментации по изменению массы осадка во времени проведено при частоте вращения ротора 66,7 с⁻¹ и температурах 30 и 60°C (рис. 2).

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что при температуре остаточного топлива 30°C скорость седиментации снижается в 10 раз после 3600 с центрифугирования, а при 60°C — после 2700 с. Это позволяет считать указанное время достаточным для выделения осадка.

Полученные результаты (см. рис. 2, а и б) свидетельствуют об одинаковом характере влияния времени центрифугирования на количество осадка при температурах 30 и 60°C. Сокращение времени стабилизации количества осадка при повышении температуры от 30 до 60°C объясняется снижением вязкости

Таблица 2

Номер образца топлива (см. табл. 1)	Результаты испытаний по разработанному методу			
	a_1 , % мас.	a_2 , % мас.	P , %	стабильность
I	0,66	0,00	100	+
II	2,62	0,02	99,2	+
III	0,63	0,03	95,2	+
IV	1,20	0,06	95,0	+
V	2,06	0,20	90,3	+
VI	1,80	0,18	90,0	+
VII	1,66	0,21	87,4	–
VIII	0,75	0,22	70,7	–
IX	1,85	0,65	64,9	–
X	1,68	0,67	50,1	–
XI	2,28	0,92	59,6	–
XII	3,94	1,62	58,9	–
XIII	4,60	2,31	38,9	–
XIV	4,35	2,93	32,6	–
XV	4,88	3,35	31,4	–
XVI	6,18	4,31	30,3	–

Примечание. Знак плюс означает, что топливо стабильно, знак минус — не стабильно.

топлива, что способствует более быстрому выделению осадка. Так, вязкость остаточных топлив при температуре 30°C находится в пределах 150–2000 мм²/с, а при температуре 60°C — в пределах 5–700 мм²/с.

Для оценки стабильности остаточных топлив предложен информативный показатель P (%):

$$P = \frac{(a_1 - a_2)}{a_1} 100,$$

где a_1, a_2 — количество осадка, выделенного центрифугированием при температуре соответственно 30 и 60°C, % мас.

Показатель P характеризует качество осадка по отношению содержания парафиновых углеводородов к общему количеству осадка, показатель a_2 — содержание в топливе САВ, выделяющихся в условиях испытания в качестве осадков, поэтому его предложено

рассматривать и как показатель стабильности остаточных топлив.

Сущность разработанного метода состоит в выделении осадков при центрифугировании с частотой 66,7 с⁻¹ при температуре 30±2°C в течение 3600 с и при температуре 60±2°C в течение 2700 с предварительно разбавленного летним дизельным топливом (ГОСТ 305) до вязкости 2±0,1 мм²/с при 100°C образца топлива и определении показателя его стабильности.

Центрифугирование остаточных топлив при повышенных температурах позволяет ускоренно оценивать их стабильность, определять потенциальную склонность топлив к образованию осадков.

Результаты оценки стабильности остаточных топлив разработанным методом (табл. 2) показывают, что данный метод чувствителен к составу остаточных топлив и позволяет дифференци-

ровать современные остаточные топлива различного компонентного состава по их стабильности. Так, для образцов I–VI значение a_2 не превышает 0,20 % мас., а значение P составляет не менее 90%; для образцов VII–XVI значение a_2 находится в пределах 0,21–4,31% мас., а значение P — в пределах 30,3–87,4%. При этом можно сделать вывод о присутствии в образцах VII–XVI остаточных продуктов переработки нефти.

Предложенный метод предъявляет более жесткие требования к стабильности остаточных топлив, так как образцы VII и VIII (см. табл. 1) по известным методам относятся к стабильным (см. табл. 1), а по разработанному являются нестабильными (см. табл. 2).

По результатам испытаний образцов товарных остаточных топлив предложено в качестве критериев стабильности установить следующие значения показателей: $a_2 \leq 0,20\%$ мас., $P \geq 90\%$.

Уровень нестабильности остаточных топлив возрастает с увеличением значения a_2 и снижением значения P . Меньшее значение P при сравнении топлив свидетельствует о том, что в осадке повышается доля САВ и снижается доля твердых парафинов. Осадки таких топлив являются более трудноудаляемыми.

Оценка точности метода при его аттестации по первому этапу показала, что сходимость значений как показателя a_2 , так и показателя P не превышает 10%.

Разработанный метод [6], предложено использовать при проведении квалификационных испытаний и разработке новых образцов стабильных остаточных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митор В.В., Охотников С.С., Павлов И.С. — Энергомашиностроение. — 1975. — № 3. — С.6–8.
2. Лосиков Б.В., Фатьянов А.Д., Микулин Ю.В. и др. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин. — М.: Химия, 1970. — 312 с.
3. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 335 с.
4. Митусова Т.Н., Пугач И.А., Аверина Н.П. — ХТТМ. — 2001. — № 2. — С.6–7.
5. Гришин Н.Н., Гутнев Б.С., Лаихи В.Л. и др. Порядок допуска к производству и применению в Российской Федерации топлив, масел, смазок и специальных жидкостей. — М.: Изд-во стандартов, 1997. — 80 с.
6. Пат. 2305836 (РФ).

В. И. Глазунов, О. В. Фомин

ГУП «Иститут нефтехимпереработки РБ»,
Научно-производственный центр «МиРОС-нефтехимпереработка»

Прогнозирование воздействия малотоннажных нефтехимических производств на окружающую среду

В последнее десятилетие большое распространение получило строительство мини-НПЗ — нефтеперерабатывающих предприятий производительностью по сырью 5—120 тыс. т/год. Основная задача таких предприятий — обеспечение региона их дислокации относительно недорогими моторными и печными топливами, а также минеральными растворителями (типа «Нефрас»). В некоторых случаях в состав мини-НПЗ входит блок для производства дорожных битумов.

Практика показала, что такие предприятия востребованы в местах, удаленных от крупных центров переработки нефти. В 90-е годы прошлого и в начале нынешнего века на окраинах Российской Федерации (в Восточной Сибири, Краснодарском крае, южных районах) построено и успешно эксплуатируется несколько десятков мини-НПЗ, в том числе 17 по разработкам ГУП «ИНХП».

По сравнению с крупными нефтеперерабатывающими предприятиями мини-НПЗ обладают рядом преимуществ:

- срок окупаемости их строительства не превышает одного года;
- выпускаемая ими продукция пользуется достаточно высоким рыночным спросом;
- они обеспечивают возможность переработки отходов, образующихся при нефтедобыче (газовый конденсат) и транспор-

тировании нефти (при промывке и пропарке транспортной техники: емкостей танкеров, железнодорожных цистерн и т.д.);

- для них возможны изготовление и поставка оборудования в модульном варианте заводского производства, что существенно сокращает затраты на строительство.

К недостаткам мини-НПЗ следует отнести: невозможность переработки высокосернистого сырья и низкое качество выпускаемых моторных топлив по сравнению с ожидаемым при переходе на стандарты «Евро-3» — «Евро-5».

Малотоннажные предприятия сегодня рассматриваются как альтернативный и вполне конкурентоспособный вариант переработки нефти. Они способны в ряде случаев решить локальные проблемы с обеспечением регионов их дислокации моторным и печным топливами и с переработкой нефтяных отходов в местах постоянного скопления последних. Кроме того, малотоннажные предприятия являются противовесом крупным нефтяным монополиям и оказывают заметное влияние на уровень цен нефтепродуктов.

Опираясь на накопленный опыт, можно с достаточной достоверностью выбирать месторасположение малотоннажного производства, оптимизировать набор и производительность установок, способных обеспечить производство моторных и печных топлив,

соответствующих современным требованиям.

Малотоннажные производства целесообразно организовывать для переработки отходов добычи и транспортирования нефти; на промыслах, в местах скопления и временного хранения газового конденсата; в районах крупных терминалов по перевалке нефти (например, в морских портах), где собираются и временно хранятся отходы, образующиеся при пропарке и промывке емкостей танкеров и железнодорожных цистерн; на нефтепромыслах небольшой мощности и в районах, удаленных от крупных центров переработки нефти, в случаях, когда транспортные расходы составляют существенную часть стоимости товарных топлив.

По опыту строительства и эксплуатации оптимальная производительность мини-НПЗ по подготовленному углеводородному сырью составляет от 5 до 120 тыс. т/год в зависимости от наличия сырья и потребности региона в топливах.

Однако, несмотря на высокий спрос, строительство малотоннажных производств сдерживается нерешенностью ряда проблем, среди которых центральными являются отсутствие типовых проектов и нормативной базы строительства, а также нормативной базы для оценки влияния таких производств на природную среду, что приводит к существенному удорожанию строительства.

На малотоннажные производства распространяются санитарные нормы, разработанные для нефтеперерабатывающих заводов с объемом переработки более 1 млн. т/год, что едва ли можно считать оправданным. По опыту строительства и эксплуатации малотоннажного производства с объемом переработки до 120 тыс. т/год зона влияния (0,05 ПДК) каждого индивидуального загрязнителя этого производства не превышает 1000 м. В связи с этим целесообразно оценить максимально возможное влияние на окружающую среду мини-НПЗ, в состав которого входят установки атмосферной перегонки (АТ), термического крекинга (ТК) и каталитического риформинга (КР) с блоком изомеризации.

Оценка выполнена для предприятия с объемом переработки 100 000 т/год. Для размещения такого предприятия с товарно-сырьевым парком, очистными сооружениями, котельной и вспомогательными подразделениями требуются до 9 га земли и трудовые ресурсы в количестве 60–100 чел.

По статистическим данным за десять лет (с 1990 по 2000 г.) эксплуатации уфимской группы нефтеперерабатывающих заводов и обслуживающих их ТЭЦ были приняты: производительность установок (АТ — 100 000 т/год, ТК — 35 000 т/год, КР с блоком изомеризации — 56 000 т/год); потребность в топливе технологических печей и котельной; набор источников выбросов и перечень загрязняющих атмосферу веществ; соотношение валовых выбросов от однотипных источников; время работы установок, ч/год; расположение на производственной площадке объектов предприятия (технологических установок, товарно-сырьевого парка, градирни, очистных сооружений).

Массу и мощность выбросов рассчитывали по методикам, во-

шедшим в перечень документов, допущенных к применению [1].

Результаты расчета приведены в **табл. 1**. Как видно, валовой выброс предприятия не превышает 2500 т/год и может быть существенно сокращен в результате применения апробированных промышленных передовых проектных решений:

- достаточно проработанных методов очистки дымовых газов от оксидов азота [2];

- прошедшего промышленные испытания отечественного катализатора на никелевой основе (г. Пермь), который обеспечивает глубину очистки до 90% (единственным фактором, сдерживающим промышленное внедрение этого катализатора, является его высокая стоимость: ~ 400 руб./л);

- широко известных методов сокращения выбросов резервуарного оборудования [3] (среди них наибольшее распространение получили оснащение резервуаров понтоном и обвязка одноцелевых резервуаров газоуравнительной линией);

- герметичных систем слива и налива с полной утилизацией выбросов углеводородного сырья;

- изоляции открытых поверхностей очистных сооружений, что обеспечивает сокращение выбросов от них на 80 %.

В результате применения передовых проектных решений валовой выброс предприятия может быть сокращен на 35–40%. В рассматриваемом примере он составит 1500 т/год.

В соответствии с рекомендациями [4] рассчитана категория опасности источников по критерию источник—загрязняющее вещество. Все источники предприятия относятся к III и IV категориям санитарной опасности. Перечень и санитарная характеристика загрязняющих атмосферу веществ приведены в **табл. 2**.

Там же приведены результаты расчета полей рассеивания загрязняющих веществ в атмосфере средствами лицензионного пакета унифицированных программ расчета загрязнения атмосферы (УПРЗА) «Эколог», версия 3.

Таблица 1

Источники выбросов	Валовой выброс в атмосферу		Сокращение выбросов в результате применения передовых проектных решений, %
	т/год	% от среднестатистического	
Технологические печи	35,100	1,5	25*
Аппаратный парк	741,843	31,0	—
Факел	9,572	0,4	—
Товарно-сырьевой парк	478,608	20,0	80 ^{2*}
Наливные эстакады	7,179	0,3	90 ^{3*}
Вентиляционные системы	28,716	1,2	—
Очистные сооружения	646,121	27,0	80 ^{4*}
Градирни	26,323	1,1	—
Прочие	418,782	17,5	—
Всего	2392,244	100,0	
Котельная	10,755		—
Итого	2402,999		

*При внедрении каталитической очистки дымовых газов от оксидов азота.
^{2*}При оборудовании резервуаров понтонами и газоуравнительными линиями.
^{3*}При организации герметичных систем слива и налива.
^{4*}При внедрении закрытых систем.

Таблица 2

Загрязняющие вещества	Код	Класс опасности	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/м ³				Максимальная концентрация на границе СЗЗ, доля ПДК
			максимально разовая	средне-суточная	рабочей зоны	ОБУВ*	
Диоксид азота	301	3	0,200	0,040	2,000	-	0,20
Оксид азота	304	3	0,400	0,060	-	-	<0,01
Аммиак	303	4	0,200	0,040	20,000	-	<0,01
Диоксид серы	330	3	0,500	0,050	10,000	-	0,05
Сероводород	333	2	0,008	-	10,000	-	0,08
Оксид углерода	337	4	5,000	3,000	20,000	-	0,01
Метан	410	-	-	-	7000,0	50,000	<0,01
Бензол	602	2	0,300	0,100	5,000	-	0,03
Ксилол	616	3	0,200	-	50,000	-	0,02
Толуол	621	3	0,600	-	50,000	-	0,04
Бенз- α -пирен	703	1	-	$1 \cdot 10^{-6}$	0,00015	-	<0,01
Трихлорэтилен	902	3	4,000	1,000	-	-	<0,01
Моноэтаноламин	1852	2	-	0,020	0,500	-	<0,01
Бензин нефтяной малосернистый	2707	4	5,000	1,500	100,00	-	0,25
Углеводороды C ₁₂ -C ₁₉	2754	4	1,000	-	-	-	0,18

* ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия.

Расчет выполнен по данным инвентаризации источников выбросов для климатических условий средней полосы России, без учета фона. В расчете учтена трансформация оксидов азота в атмосферном воздухе в соответствии с рекомендациями [4], ширина санитарно-защитной зоны (СЗЗ) принята равной 500 м от границ предприятия.

По результатам расчета загрязнение приземного слоя воздуха на границе СЗЗ по всем загрязнителям не превышает 0,25 ПДК, а по ряду загрязнителей близко к 0 (меньше 0,01 ПДК).

На основании прогнозной оценки малотоннажное производство по переработке нефти производительностью от 8 до 120 тыс. т/год можно отнести ко II классу санитарной опасности с СЗЗ размером 500 м. По существующей классификации [5] нефтеперерабатывающие предприятия производительностью до 8 тыс. т/год отнесены к III классу санитарной опасности с СЗЗ размером 300 м, а производительностью более 8 тыс. т/год — к I классу санитарной опасности с СЗЗ размером 1000 м.

На основании изложенного считаем правомерным малотоннажное производство по переработке нефти производительностью 8–120 тыс. т/год выделить в отдельную группу и внести соответствующие изменения в СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03.

В заключение следует отметить возможность создания на современном уровне экологически чистых малотоннажных нефтеперерабатывающих производств со значительным снижением стоимости строительства при решении рассмотренных проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перечень документов по расчету выделений (выбросов) загрязняющих веществ в атмосферный воздух, рекомендованных к применению в 2008 г. — М.: МПР РФ, 2008. — 19 с.
2. *Ходаков Ю. С.* Оксиды азота и теплоэнергетика. — М.: ООО «ЭСТ-М», 2001. — 419 с.
3. *Хафизов А. Р.* Технология сокращения промышленных потерь углеводородного сырья. — Уфа: Министерство образования РФ, 1997. — 186 с.
4. Методические пособия по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Доп. и перераб. — СПб.: НИИ Атмосфера, 2005. — 210 с.
5. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов (новая редакция). — М.: 2008. — 28 с.