

Химия и технология топлив и масел

5⁽⁵⁵⁵⁾'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

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- А. Л. Лапидус, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, Ф. Г. Жагфаров.* 3
Производство альтернативных моторных топлив
на основе природного газа

АППАРАТУРА

- А. Н. Литвиненко, Е. С. Климов, С. В. Назаров.* 8
Магнитные сепараторы для очистки смазочно-охлаждающих
жидкостей в системах применения и утилизации

ХИММОТОЛОГИЯ

- С. Т. Башкатова, И. Н. Гришина, Л. А. Смирнова,
И. М. Колесников, В. А. Винокуров.* 11
О механизме действия присадок
в топливных дисперсных системах

- Н. С. Кязимова.* 14
Беззольная боразотсодержащая присадка к смазочным маслам

ЭКОНОМИКА

- С. М. Аскер-заде, Б. С. Хыдыров, О. Б. Урбан,
М. Н. Джавадова, С. Г. Эльдарова,* 16
Энергообеспечение нефтеперерабатывающих
заводов Азербайджана

ИССЛЕДОВАНИЯ

- М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт.* 20
Сульфиды металлов и элементарная сера —
катализаторы преобразования углеводородных систем

- М. Галиб, М.З. Алам, Д. Саха, М. Исмаил,
Н. Шариф, С.Т.А. Ислам, М. Саха.* 23
Оптимизация процесса алкилирования *n*-хлорфенола
трет-метилциклогексанолом с применением экспериментальной
схемы Плэккетта—Бурмана

- Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, В. В. Фесько, В. Н. Курсевич.* 27
Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива

- Э. Р. Зверева, Л. В. Ганина, И. А. Андрюшина.* 31
Влияние присадки на эксплуатационные свойства
топочных мазутов

- М. Х. Аннагиев, С. А. Алиджанова, Дж. Т. Рустамова, Т. М. Кулиев.* 34
Сорбенты на основе бентонита Апшеронского месторождения
для очистки отработавших компрессорных масел

- А. Г. Чукаев, О. Р. Ганиев, С. Р. Ганиев, Ю. А. Беляев.* 37
Получение устойчивой мелкодисперсной системы
при приготовлении высокотехнологичных смазочных сред
с применением волновой технологии

- И. Р. Татур, Г. Г. Немсадзе, Д. В. Шарафутдинова, Ю. А. Мусалов.* 41
Выбор технологических параметров растворения
высокомолекулярного полиизобутилена в индустриальном масле

- В. В. Остриков, Н. Н. Тупотилов, А. Г. Зимин.* 43
Отходы производства растительных масел как сырье
для получения технических смазок

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- К.В. Шаталов, Е.П. Серегин.* 46
Оценка пригодности автомобильных бензинов
для длительного хранения

- А. С. Попов, Б. И. Ковальский.* 50
Оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность
моторных масел

ОБЗОРЫ

- М. Э. Бутовский.* 53
Пути утилизации отработавших моторных масел

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

5⁽⁵⁵⁵⁾'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: httm@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

CURRENT PROBLEMS

- A. L. Lapidus, I. A. Golubeva, I. F. Krylov, and F. G. Zhagfarov.* 3
Manufacture of Alternative Motor Fuel Based on Natural Gas

EQUIPMENT

- A. N. Litvinenko, E. S. Klimov, and S. V. Nazarov.* 8
Magnetic Separators for Treatment of Cutting Fluid in Systems
of Use and Recycling

CHEMMOTOLOGY

- S. T. Bashkatova, I. N. Grishina, L. A. Smirnova,* 14
I. M. Kolesnikov, and V. A. Vinokurov.
Mechanism of Action of Additives in Fuel Disperse Systems
- N. S. Kyazimova.* 11
Ash-Free Boron and Nitrogen Containing Additive
to Lubricating Oil

ECONOMY

- S. M. Asker-Zade, B. S. Khydyrov, O. B. Urban,* 16
M. N. Dzhavadova, and S. G. El'darova.
Energy Supply of Refineries in Azerbaijan

RESEARCH

- M. A. Lur'e and F. K. Schmidt.* 20
Metal Sulfides and Element Sulfur as Catalysts
of Hydrocarbon System Conversion

- M. Galib, M. Z. Alam, D. Saha, M. Ismail, N. Sharif,* 23
S. T. A. Islam, and M. Saha.
Optimization of p-Chlorophenol Alkylation
with tert-Methyl Cyclohexanol
with the Plekett-Burman Experimental Scheme

- Yu. V. Maksimuk, Z. A. Antonova, V. V. Fes'ko, and V. N. Kursevich.* 27
Viscosity and Combustion Value of a Diesel Biofuel

- E. R. Zvereva, L. V. Ganina, and I. A. Andryushina.* 31
Effect of an Additive on Operational Properties of Residual Fuel Oil

- M. Kh. Annagiev, S. A. Alidzhanova, J. T. Rustamova, and T. M. Kuliev.* 34
Bentonite Based Sorbents of the Apsheronsky Deposit
for Treatment of Waste Compressor Oil

- A. G. Chukaev, O. R. Ganiev, S. R. Ganiev, and Yu. A. Belyaev.* 37
Production of a Steady Fine System in Preparation
of a Hi-Tech Lubricant Agent with the Wave Technique

- I. R. Tatur, G. G. Nemsadze, D. V. Sharafutdinova, and Yu. A. Musalov.* 41
Choice of Technological Parametres to Dissolve
High-Molecular Polyisobutylene in an Industrial Oil

- V. V. Ostrikov, N. N. Tupotilov, and A. G. Zimin.* 43
Waste of Vegetable Oil as a Feedstock in Manufacture of Lubes

METHODS OF ANALYSIS

- K. V. Shatalov and E. P. Seregin.* 46
Operational Capability of Automobile Gasoline
in Long Storage

- A. S. Popov and B. I. Koval'skii.* 50
Effect of Topping-up on the Oxidation Stability of Motor Oils

REVIEWS

- M. E. Butovskii.* 53
Recycling of Waste Motor Oils

А. Л. Липидус, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, Ф. Г. Жагфаров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Производство альтернативных моторных топлив на основе природного газа

Рассмотрены основные направления переработки природного газа
в альтернативные топлива.

Природный газ вошел в структуру мировой энергетики лишь во второй половине XX в. и к его концу стал наиболее динамично развивающимся первичным источником энергии. Огромные ресурсы природного газа позволяют рассматривать его в качестве одного из основных первичных источников энергии и химического сырья в XXI в.

Однако если в качестве энергетического ресурса природный газ уже занял прочные позиции, то в производстве химических продуктов и вторичных энергоносителей его роль значительно скромнее. Относительно недавно появившийся термин «газохимия» еще не получил широкого распространения, и значение природного газа как сырья для производства химической продукции пока несопоставимо со значением нефти. До сих пор под газопереработкой подразумевают в основном первичную подготовку газа — его очистку от механических и химических примесей, осушку, фракционирование. Относительно высокая стабильность низших алканов, прежде всего высокая прочность связей C—H в молекуле метана, является главным фактором, ограничивающим использование природного газа в качестве сырья для химической переработки. В промышленности освоено относительно небольшое число крупнотоннажных химических процессов на базе природного

газа, причем практически все они основаны на его предварительной конверсии в синтез-газ или на термическом разложении до непредельных углеводородов [1].

Тем не менее, газохимия является одной из наиболее перспективных и динамично развивающихся отраслей современного топливно-энергетического комплекса. В ближайшие годы ее развитие будет в значительной степени определять общие тенденции развития и структуру мировой энергетики и химической промышленности. Перед отечественной газохимией стоит большой комплекс важнейших технико-экономических задач. В первую очередь это разработка современных экономических и технологичных процессов конверсии газообразных углеводородов в жидкие энергоносители, экологически чистые моторные

топлива и сырье для химической промышленности.

Постепенное сокращение нефтяных ресурсов на фоне продолжающегося быстрого роста мирового потребления энергии и продуктов нефтехимии повышает значение природного газа не только как источника энергии, но и как сырья для производства химических продуктов и вторичных энергоресурсов. Природный газ по объему запасов, экономичности добычи и экологичности использования — наиболее перспективный ресурс, способный обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье в текущем столетии. Россия, являющаяся мощной газовой державой, располагающей огромными запасами природных газов и газоконденсата, занимает первое место в мире по доказанным запасам природного газа. Российские разведанные запасы

Таблица 1

Месторождения	Регион	Месторождения	Регион
<i>Супергигантские</i>		<i>Гигантские</i>	
Уренгойское	Западная Сибирь	Вуктыльское	Тимано-Печорская провинция
Ямбургское	Западная Сибирь	Медвежье	Западная Сибирь
Оренбургское	Волго-Уральский район	Вынгапурское	Западная Сибирь
Заполярье	Западная Сибирь	Надымское	Западная Сибирь
Астраханское	Дельта Волги	Ямсовейское	Западная Сибирь
Бованенковское	П-в Ямал	Комсомольское	Западная Сибирь
Штокмановское	Баренцево море	Русановское	Западная Сибирь
Ковыктинское	Восточная Сибирь	Харампурское	Западная Сибирь
Новопортовское	П-в Ямал	Крузенштернское	П-в Ямал
Харасавэйское	П-в Ямал	Среднее	Западная Сибирь

конденсата и легких углеводородных компонентов природного газа достаточны для организации их крупномасштабной добычи на севере Западной Сибири, в Оренбургской и Астраханской областях (табл. 1) [2].

В перспективе после 2010 г. можно рассчитывать на создание новой сырьевой базы в Восточной Сибири и Якутии. Учитывая значительное содержание в природных газах Сибири таких ценных компонентов, как этан и гелий, можно надеяться на перспективность развития газохимических комплексов в этом регионе.

В экономике и энергетике XXI в. природный газ и газохимия могут сыграть такую же роль, какую сыграли в XX в. нефть и нефтехимия. Развитие газохимической промышленности в России может стать определяющим в возрождении отечественной экономики.

Углеводороды природного газа, добываемого из недр Земли при разработке газовых и газоконденсатных месторождений, являются газовым топливом. Добытый природный газ подвергают очистке от примесей и осушке с последующим разделением на компоненты, которые используются как топливо для получения электро- и тепловой энергии, в коммунально-бытовом секторе и как моторное топливо в виде компримированного (КПГ) и сжиженного природного (СПГ) газа. Применение газового топлива способствует сокращению расхода нефти на производство моторных топлив, а также выбросов токсичных веществ.

Природный газ может не только непосредственно использоваться в качестве газового моторного топлива в виде КПГ и СПГ, но и служить сырьем для производства различных видов перспективных альтернативных топлив или их компонентов.

Разработка и применение альтернативных моторных топлив обусловлены двумя основными взаимосвязанными причинами: быстрым истощением запасов нефти на Земле, ухудшением экологической обстановки во многих, в первую очередь в развитых, странах.

В качестве основных направлений переработки природного газа в альтернативные топлива можно отметить следующие [3]:

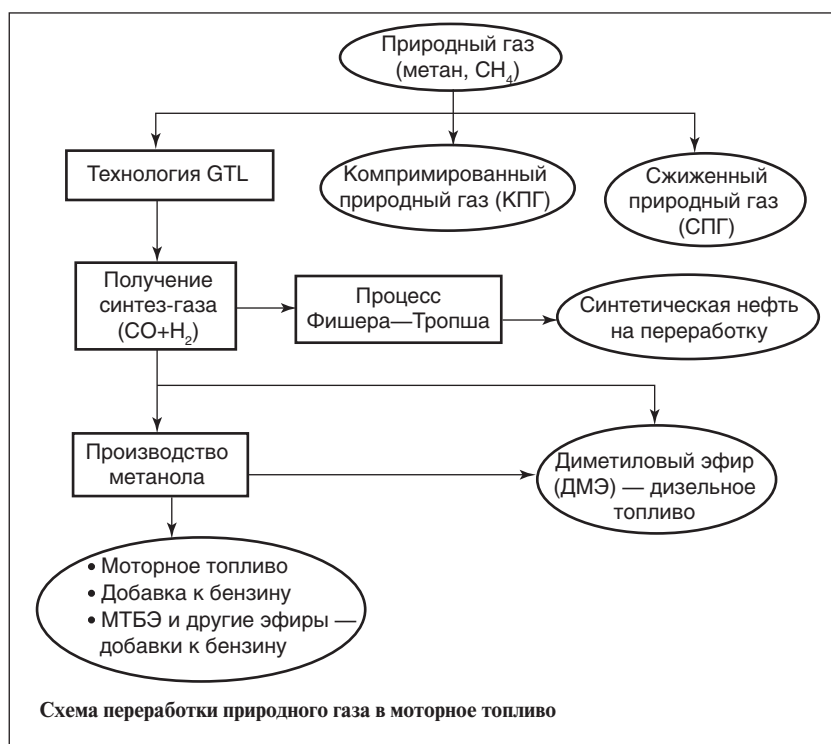
- переработка в жидкие продукты по технологии GTL (см. рисунок);
- переработка фракции C_3-C_4 в высокооктановые компоненты моторных топлив;
- производство моторных топлив из газового конденсата;
- производство водорода паровой конверсией метана для использования его в топливных элементах.

Переработка в жидкие продукты по технологии GTL

Технология GTL реализована только по схеме первоначального получения синтез-газа, на основе

которого осуществляется синтез метанола, диметилового эфира (ДМЭ), смеси углеводородов по методу Фишера—Тропша. Полученные из синтез-газа продукты далее перерабатываются в моторные топлива или их компоненты, а также в различные химические соединения.

Получение моторных топлив методом Фишера—Тропша. Первые четыре завода по производству углеводородов этим процессом были построены в 1936 г. в Германии. После окончания второй мировой войны промышленное производство моторных топлив из синтез-газа практически прекратилось в связи с открытием крупных нефтяных месторождений, в первую очередь в странах Ближнего и Среднего Востока. Дальнейшее развитие процесс получил в ЮАР, которая в середине 1950-х годов в связи с режимом апартеида оказалась в международной изоляции и вынуждена была построить заводы по процессу Фишера—Тропша с использованием угля для получения синтез-газа.



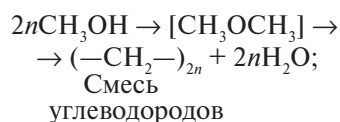
В настоящее время эксплуатируются два завода по переработке природного газа в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) — в ЮАР (1,4 млн. т/год) и Малайзии (600 тыс. т/год). Введены в эксплуатацию или находятся в стадии строительства 16 установок, 8 из них при участии компании «Shell». В проектировании и строительстве крупнотоннажных заводов по производству СЖУ на основе природного газа в Нигерии, Катаре, Египте, Йемене и других странах активно участвует большая часть крупнейших нефтяных и газовых компаний. Кроме топлив из СЖУ можно получать этилен, пропилен, бутилены, ароматические углеводороды, α -олефины C_5-C_{11} , кислородсодержащие продукты.

К 2011 г. при реализации всех разрабатываемых в настоящее время проектов из природного газа можно будет вырабатывать 64 млн. т топлива в год (табл. 2) [4], что составит около 3,2% современного объема выработки моторных топлив из нефти.

Кроме бензиновой фракции и дизельного топлива значительный интерес представляют твердые парафины (воск) и масляные фракции. Однако существенным недостатком процесса Фишера—Тропша является низкое качество получаемой бензиновой фракции и необходимость проведения

гидрокрекинга с последующей ректификацией. Поэтому во многих научно-исследовательских институтах проводятся работы по повышению селективности применяемых катализаторов, совершенствованию процесса, что позволит улучшить технико-экономические показатели процесса [5].

Переработка метанола в моторные топлива и их компоненты. Первая установка по производству бензина из метанола была построена в Новой Зеландии фирмой «Mobile Oil» (США) мощностью 570 тыс. т/год. Процесс протекает при температуре 370–430 °С, давлении 2 МПа в присутствии высококремнеземных цеолитов в качестве катализаторов по схеме:



Сложность проведения процесса — в большом экзотермическом эффекте и необходимости частой регенерации катализатора. Недостатки получаемого бензина — высокое содержание ароматических углеводородов, не отвечающее современным требованиям, в том числе дурола, способного выкристаллизовываться в системе подачи бензина в камеру сгорания.

В последнее время появились сообщения о разработке компа-

нией «Lurgi AG» так называемого процесса MtSynfuels, который включает три технологии: метанола олефинов, олигомеризацию олефинов с последующим гидрированием и получением моторных топлив. Этот процесс является альтернативой процессу Фишера—Тропша, он более экономичен и превосходит его технически. Свойства продуктов, получаемых по этим технологиям, приведены в табл. 3

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды запрещено использование в качестве антидетонатора к бензинам тетраэтилсвинца. Поэтому возрастают объемы использования в качестве высокооктановых компонентов топлив различных кислородсодержащих соединений. Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), получаемый взаимодействием метанола и изобутилена, является одним из наиболее перспективных высокооктановых компонентов, однако его производство сдерживается дефицитом одного из сырьевых компонентов — изобутилена и экологическими проблемами. По сравнению со спиртами, применяемыми в качестве добавок, повышающих октановое число бензинов, он имеет ряд преимуществ: температура кипения (55 °С) в пределах минимальной детонационной

Таблица 2

Компания	Местоположение установки	Число установок по процессу Фишера—Тропша	Суммарная мощность по топливу		Год пуска
			млн. м ³ /год	млн. т/год	
«Conoco»	Катар	2	9,5	8,1	2009
«Exxon/Mobile»	Катар	1	8,8	7,5	2008
«Marathon»	Катар	1	5,8	5,0	2008
«Sasol»	Катар	1	1,8	1,5	2005
	Нигерия, Австралия	2	3,6	3,1	2008
«Sasol», «Chevron»	Катар	1	6,9	5,9	2010
«Shell»	Аргентина, Австралия, Египет, Индонезия, Иран, Малайзия, Тринидад	7	30,7	26,1	2006, 2007
	Катар	1	8,0	6,9	2011
Всего		16	75,1	64,0	

Таблица 3

Показатели	Продукты переработки метанола		
	требования	по технологии MtSynfuels	методом Фишера—Тропша
<i>Бензин</i>			
Содержание углеводородов, % об.			
ароматических	Не более 35	11	<110
в том числе бензола	Не более 1,0	<1,0	<1,0
олефиновых	Не более 18	6	>30
серы, млн ⁻¹	Не более 50	<1,0	<1,0
Октановое число			
по ИМ	91; 95; 98	92	40–60
по ММ	82,5; 85; 88	80	–
<i>Дизельное топливо</i>			
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % об.	Не более 11	<1,0	<1,0
серы, млн ⁻¹	Не более 10	<1,0	<1,0
Цетановое число	Не менее 51	>52	>70

стойкости бензина (головная фракция выкипает до 100°C), плохая растворимость в воде, полное смешение с любыми углеводородами, низкая плотность. Добавка МТБЭ обеспечивает большую полноту сгорания и не требует изменений в конструкции двигателя. Введение МТБЭ в бензин взамен других кислородсодержащих и традиционных добавок (алкилата, изомеризата) значительно экономичнее [6].

Применение МТБЭ в составе автомобильных бензинов было разрешено после тщательных исследований, однако в результате его многолетнего использования в составе автомобильных бензинов в США выяснилось, что он отрицательно влияет на здоровье человека. Многочисленные исследования установили, что МТБЭ является причиной более 20 заболеваний (астмы, кратковременной потери памяти, головной боли, раздражения кожи и др.). Все это привело к тому, что в США в конце 1990-х годов началась компания за запрет его использования в составе добавок к автомобильным бензинам.

Кроме экологических причин снижения производства МТБЭ в США существенную роль играют

экономические причины, связанные с резкими колебаниями цен на *n*-бутан — сырье для получения МТБЭ.

За последние годы разработана технология получения из метанола диметилового эфира (ДМЭ), перспективного как дизельное топливо. При его использовании обеспечивается холодный запуск двигателя, значительно снижается уровень шума и вредных выбросов, обеспечивается бездымное горение. ДМЭ — один из важных продуктов, получаемых на основе синтез-газа. Он может быть использован для повышения октанового числа автомобильных бензинов и является перспективным сырьем для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов. В настоящее время объектом интенсивных исследований стало изучение каталитических методов получения водорода из ДМЭ для получения и применения его непосредственно в двигателях автомобилей.

Переработка фракции C₃–C₄ в высокооктановые компоненты моторных топлив

На основе фракции C₃–C₄ могут вырабатываться такие высокооктановые компоненты

автомобильных бензинов, как алкилаты, изомеризаты, полимербензины, оксигенаты. Наиболее ценные из них — продукты, полученные в результате процессов изомеризации и алкилирования. Они обладают высокими антидетонационными свойствами и относятся к так называемым «безлимитным» компонентам автомобильных бензинов. Содержание этих продуктов ограничивается только их высокой стоимостью. Важнейшим достижением последних лет в производстве алкилатов является разработка процесса алкилирования на твердом катализаторе в отличие от процесса с применением серной кислоты и фтористого водорода. Компанией «Haldor Topsøe» (Дания) разработан процесс алкилирования в подвижном слое катализатора на твердом носителе, значительно упрощающий его регенерацию [3].

На основе пропана, выделенного из природного газа, может быть организовано производство пропилена, а на его основе — диизопрпилового эфира (ДИПЭ), который может быть альтернативой МТБЭ и метил-трет-амилового эфиру (МТАЭ), получаемым на основе токсичного метанола и менее доступных олефинов. ДИПЭ обладает лучшими антидетонационными свойствами по сравнению с алкилатом.

Производство моторных топлив из газового конденсата

Большая часть газовых месторождений России относится к газоконденсатным (ГКМ). Из них наряду с природным газом извлекаются жидкие углеводороды, называемые газовым конденсатом. На большей части газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) России газовые конденсаты в связи с отсутствием современных установок по их переработке в моторные топлива после выделе-

ния и стабилизации передают на НПЗ для переработки в моторные топлива или на нефтехимические комбинаты для производства нефтехимических продуктов. На некоторых ГПЗ имеются процессы прямой перегонки с получением прямогонного бензина, дизельного и котельного топлив, на ряде других ГПЗ к этим процессам добавлены процессы гидроочистки и риформинга [6].

Перспективным направлением переработки газового конденсата является изомеризация выделенной из него фракции н.к. – 100°С. Преимущества этого процесса по сравнению с алкилированием: большая доступность сырья, меньшая себестоимость получаемых продуктов, использование цеолитов вместо кислых катализаторов.

Высокооктановые бензины могут быть получены из газового конденсата процессом цеоформинга с использованием цеолитного катализатора, что позволяет не проводить предварительную гидроочистку, которая обязательна в процессе риформинга. Такая установка эксплуатируется с 1992 г. на Нижневарттовском ГПЗ. Эта технология позволяет обеспечивать автомобильным бензином районы, прилегающие к удаленным от транспортных магистралей газоконденсатным месторождениям, и тем самым избавить от необходимости завоза топлива в эти районы. Процесс имеет ряд серьезных недостат-

ков: превращение ~30% сырья в газообразные продукты, частая регенерация катализатора, высокое содержание в бензине ароматических углеводородов.

Производство водорода паровой конверсией метана для использования его в топливных элементах

Интерес к водороду как к моторному топливу обусловлен высокими энергетическими свойствами водорода и образованием при его сгорании практически только воды. Двигатель, работающий на таком топливе, является наиболее экологически чистым. Из водорода можно произвести в 3 раза больше энергии, чем из аналогичного количества бензина. Водородная энергетика в США объявлена одним из приоритетных направлений Национального энергетического плана. За последние три десятилетия на исследования в этой области государственные и частные организации США затратили более 15 млрд. дол. Лидером по производству водородных автомобилей стремится стать Япония [5].

В последние годы большое внимание в мире уделяют разработке и использованию на автомобильном транспорте топливных элементов, топливом для которых служит водород или вещества, способные при переработке выделять водород. Центральной проблемой водородной энергетики является

создание коммерчески конкурентных технологий преобразования энергоносителей на базе химических процессов и электрохимических генераторов различного назначения, основанных на принципах и технологии топливных элементов нового поколения. В мире крупнотоннажное производство водорода осуществляется в основном путем паровой конверсии природного газа. Такая технология получения водорода в ближайшем будущем останется основной.

По прогнозам в ближайшие годы во всех европейских странах построят водородные заправки для автомобилей, а к 2025 г. четверть мирового автопарка будет питаться водородом. По некоторым прогнозам водород в ближайшие 30 лет будет только экспериментальным топливом. Сложности внедрения этого интересного и перспективного топлива таковы, что в ближайшие десятилетия его использование как коммерчески доступного топлива невозможно. Одна из серьезных проблем применения водорода — его взрывоопасность, ведь именно смесь водорода и кислорода называется гремучей.

Таким образом, комплексная переработка природного газа с целью производства альтернативных топлив позволит значительно расширить ресурсы моторных топлив и решить серьезные экологические проблемы, связанные с их использованием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Введение в газохимию. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. — 108 с.
2. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: Нефть и газ, 2006. — 636 с.
3. Лapidус А.Л., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г. и др. Альтернативные моторные топлива. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. — 286 с.
4. Johnson E. — Chemical Engineering. — 2005. — V. 112. — N 12. — P. 23–27.
5. Современные тенденции в развитии газохимии. — Труды Московского семинара по газохимии 2006–2007 г. Вып. 4. / Под ред. А.И. Владимировой, А.Л. Лapidуса. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. — 316 с.
6. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. — 446 с.

А. Н. Литвиненко, Е. С. Климов, С. В. Назаров

Ульяновское высшее военно-техническое училище (военный институт),
Ульяновский государственный технический университет

Магнитные сепараторы для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей в системах применения и утилизации

Предложено модернизированное устройство, представляющее собой дисковый магнитный сепаратор, для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей от механических примесей.

В системах применения и утилизации смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) значительное внимание уделяется восстановлению эксплуатационных свойств этих жидкостей. Различают индивидуальные, групповые и централизованные системы применения СОЖ. Первые обслуживают одну единицу технологического оборудования, вторые — группу станков, третьи — участок, цех или корпус [1].

Одним из основных элементов всех видов данных систем являются магнитные сепараторы, предназначенные для очистки жидкостей от ферромагнитных примесей. Они эффективно удаляют примеси из направленного потока СОЖ, одновременно захватывая смеси с абразивными и другими немагнитными частицами, которые ухудшают выходные показатели технологических процессов.

Для повышения степени очистки, увеличения срока службы и восстановления качества СОЖ был разработан магнитный сепаратор, отличающийся от известных электромагнитных сепараторов простотой использования и экономичностью при эксплуатации [2, 3].

Принципиальная схема установки для осуществления предлагаемой технологии очистки жидкости от ферромагнитных

частиц приведена на **рис. 1**, схема размещения приспособления для очистки шламособорных цилиндрических магнитных дисков (вид сбоку) — на **рис. 2**. Элементы 2, 3, 6, 7, 9 и 10 установки (см. рис. 1) изготовлены из немагнитных материалов. Основание емкости для очищаемой жидкости выполнено цилиндрической формы. Магнитная система представляет собой полые цилиндрические магнитные диски, снаружи которых установлен отжимной ролик с пружиной.

Очистка жидкости от ферромагнитных частиц на установке происходит следующим образом. Жидкость, подлежащая очистке, подается в емкость 1 через подводящий патрубок тонким слоем по каналам, образованным перегородками, установленными на одинаковом расстоянии друг от друга между цилиндрическими магнитными дисками, в рабочую зону между вращающимися дисками 11 и основанием емкости. Под действием магнитного поля ферромагнитные частицы

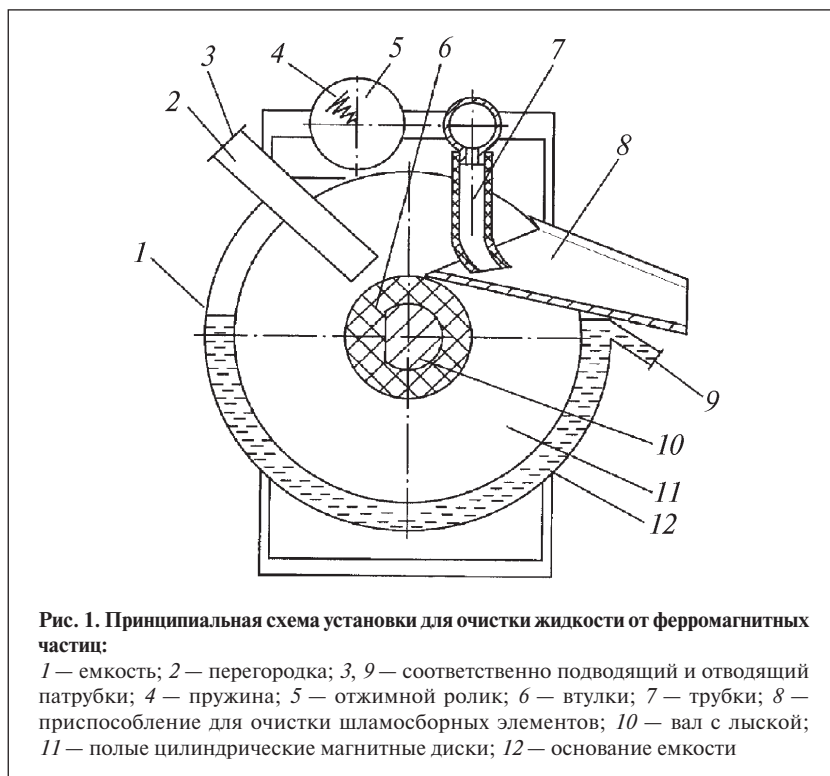


Рис. 1. Принципиальная схема установки для очистки жидкости от ферромагнитных частиц:

1 — емкость; 2 — перегородка; 3, 9 — соответственно подводящий и отводящий патрубки; 4 — пружина; 5 — отжимной ролик; 6 — втулки; 7 — трубки; 8 — приспособление для очистки шламособорных элементов; 10 — вал с лыской; 11 — полые цилиндрические магнитные диски; 12 — основание емкости

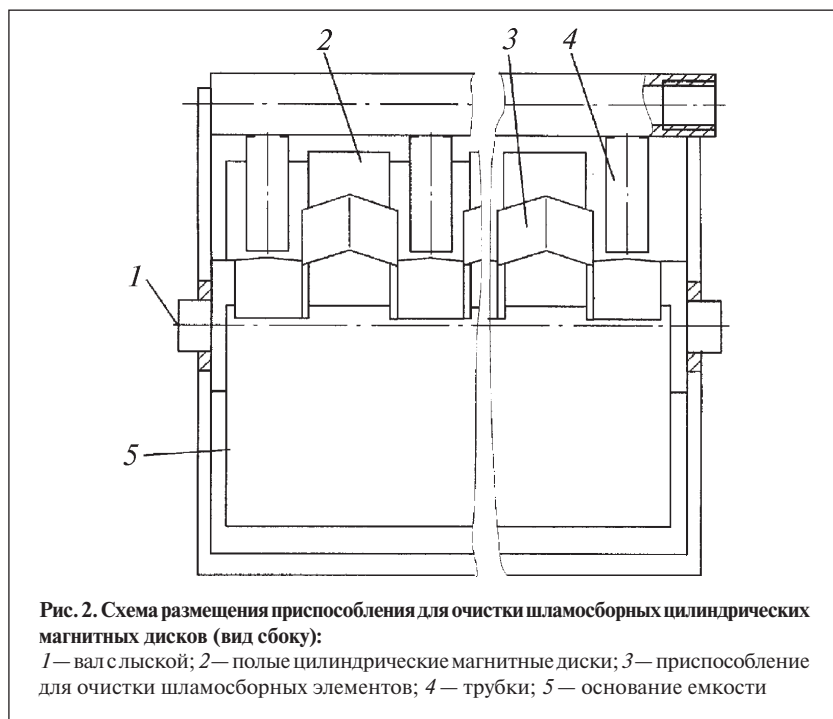


Таблица 1

Концентрация механических примесей, г/л		Степень очистки, %
до очистки C_n	после очистки C_o	
1,40	0,025	98
1,42	0,028	98
1,35	0,019	99
1,41	0,022	97
1,37	0,020	99
1,38	0,025	98

(шлам) притягиваются к дискам и выносятся из жидкости. Далее шлам на дисках попадает под отжимной ролик, который усилием пружины 4 отжимает СОЖ из его слоя. Очистка дисков 11 от шлама осуществляется при дальнейшем их вращении приспособлением 8. Удаленный с магнитных дисков шлам смывается водой, подаваемой в трубки 7 (установлены наклонно в сторону приспособления 8), и направляется в гидроциклон (на рисунке не показан). В гидроциклоне происходит разделение воды и шлама. Далее шлам попадает в осушитель, а затем в контейнер для его сбора с целью последующей переплавки (осушитель и контейнер на рисунке

не показаны). Очищенная вода подается на повторное использование, а очищенная СОЖ выводится из емкости по отводящему патрубку 9.

Описанная установка производительностью 6 м³/ч была испытана в производственных условиях в АО «Волжские моторы» (г. Ульяновск) при очистке отработавшей 5%-ной эмульсии Автокат Ф-78. Для приготовления эмульсии использован концентрат вязкостью 45 мм²/с при 50°С. Скорость прохождения жидкости через магнитную систему составляла 4,5–6 м³/ч. Согласно результатам испытания (табл. 1), при ее увеличении до 6,5–7 м³/ч степень очистки снижается с 97–99 до 94–95%.

Концентрацию механических примесей до и после прохождения жидкости через магнитную систему определяли по методике, описанной в ГОСТ 6370–83. Степень ϵ очистки (в %) вычисляли по формуле

$$\epsilon = \left(1 - \frac{C_o}{C_n}\right) \cdot 100,$$

где C_o и C_n — концентрация механических примесей соответственно в очищенной и неочищенной СОЖ.

Согласно ГОСТ Р 50558–93, концентрация механических примесей в работающей СОЖ не должна превышать 0,04–0,05 г/л. Данная чистота была достигнута при проведении испытаний. Необходимо отметить, что при очистке СОЖ (к примеру, масляной) вязкостью выше 40 мм²/с при температуре 50°С со скоростью ее прохождения, превышающей производительность установки, степень очистки снижается до 93–95%. Тип СОЖ (масляная, водная, синтетическая) при выдерживании оптимальной скорости ее прохождения через установку на степень очистки практически не влияет.

Для очистки жидкостей от механических примесей возможно изготовление установок различной производительности. Технические характеристики установок, обеспечивающих максимальную степень очистки — 95–99%, приведены в табл. 2. Рабочая площадь магнитной системы рассчитана с учетом используемых втулок, диаметр которых находится в пределах 60–120 мм в зависимости от габаритных размеров и производительности установок.

Технико-экономический эффект от использования установок для очистки жидкостей от металлосодержащих примесей заключается в продлении срока службы и восстановлении качества СОЖ, смазочных масел и других специальных технических жидкостей.

Аппаратура

Таблица 2

Технические характеристики	Установка производительностью, м ³ /ч							
	6	12	30	60	120	180	240	300
Установленная мощность, кВт	0,2	0,3	0,5	0,75	1,0	1,0	1,5	1,5
Габаритные размеры, м								
длина	0,51	0,51	0,55	0,60	0,65	0,75	0,75	1,00
ширина	0,55	0,75	0,80	0,80	0,85	0,85	0,85	0,85
высота	0,62	0,62	1,00	1,00	1,10	1,10	1,50	1,50
Рабочая площадь магнитной системы, м ²	10,2	19,8	24,8	26,6	33,0	38,2	38,2	49,4

Предлагаемые способ очистки жидкости от ферромагнитных частиц и установка для его осуществления могут быть положены в основу разработки, совершенствования и модернизации систем применения СОЖ и блочно-модульных установок с дальнейшим их внедрением на машиностроительных предприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвиненко А.Н. Химмотология нефтепродуктов альтернативных топлив и технических жидкостей. — Ульяновск, 2006. — 508 с.
2. Пат. 74309 (Россия).
3. Заявка на изобретение № 2008107286 от 26.02.08 (Россия).

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.

О механизме действия присадок в топливных дисперсных системах

Уже ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что все нефтепродукты, в том числе и дизельные топлива (ДТ), являются представителями дисперсных систем, так как для них характерны гетерогенность и дисперсность — отличительные признаки, присущие классическим дисперсным системам [1, 2]. По этой причине далее будем называть ДТ топливными дисперсными системами (ТДС). Для повышения качества ТДС уже более 50 лет во всем мире широко используют присадки различного функционального назначения [3]. Однако по поводу механизма действия присадок в ТДС до сих пор нет единого мнения.

Полученные нами экспериментальные данные убедительно доказывают, что за механизм действия присадок в ТДС ответственны межмолекулярные взаимодействия (ММВ). На образование структур типа комплексов с переносом заряда в результате ММВ в ТДС с присадками однозначно указывают обнаруженные методом УФ-спектрофотометрии в видимой области спектра новые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах отдельных компонентов (рис. 1).

Еще одним экспериментальным доказательством ММВ в ТДС является тот факт, что кинематическая вязкость ТДС не зависит от концентрации присадок различной химической природы (рис. 2).

Неспецифические ММВ были обнаружены нами уже на стадии приготовления реакционной

смеси, предназначенной для синтеза сополимеров — депрессоров, путем измерения удельной электропроводимости. Из экспериментальных данных (табл. 1)

следует, что электропроводимость реакционной смеси сомономеров — алкилметакрилатов фракции $C_{11}-C_{20}$ (АМА) и акрилонитрила (АН) не является суммой электро-

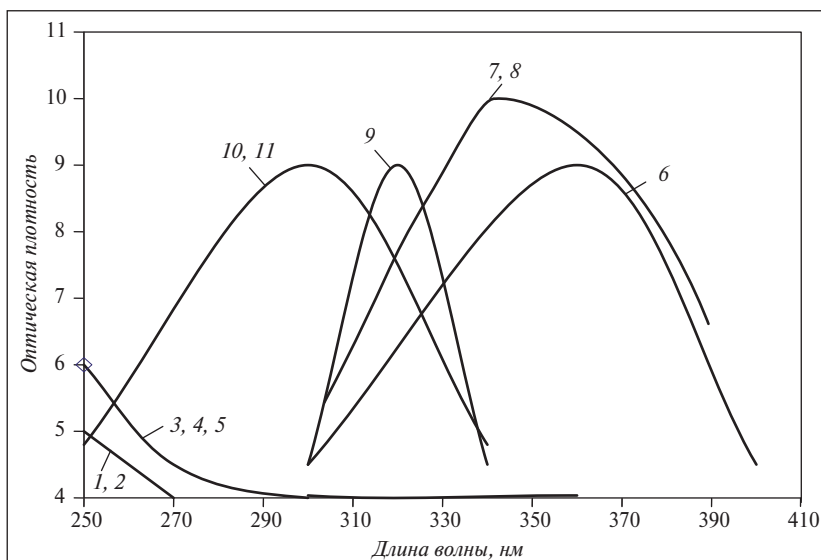


Рис. 1. УФ-спектры:

1, 2 — соответственно ЭВА и АМА-АН; 3, 4, 5 — дизельных топлив (ДТ) соответственно Л, 3-35 и ГШЗ; 6, 9 — соответственно АМА-АН и ЭВА в ДТ Л; 7, 8 — АМА-АН в ДТ соответственно 3-35 и ГШЗ; 10, 11 — ЭВА в ДТ соответственно 3-35 и ГШЗ

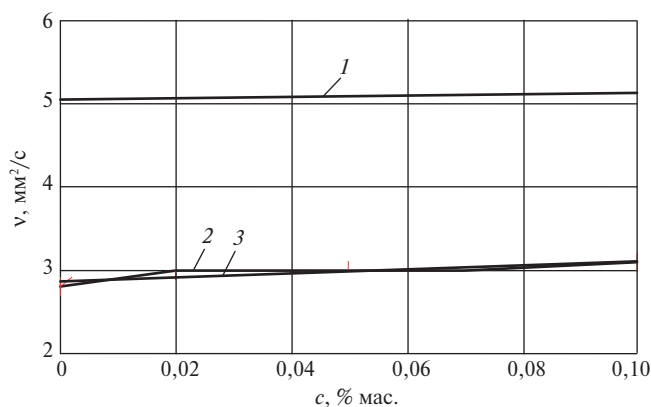


Рис. 2. Зависимость вязкости ν дизельных топлив от концентрации в них присадок: 1 — Л; 2 — 3-35; 3 — ГШЗ

Таблица 1

Объект исследования	Состав, % мас.	Удельная электропроводимость $\times 10^7$, См/м
АМА	100	0,8400
АН	100	0,0056
АМА+АН	50+50	1,2800
ТДС	100	0,0060
АМА+ТДС	50+50	0,1500
АН+ТДС	50+50	0,0055
АМА+АН+ТДС	25+25+50	0,2834
Сополимер АМА-АН+ТДС (50%-ный концентрат)	50+50	1,4891

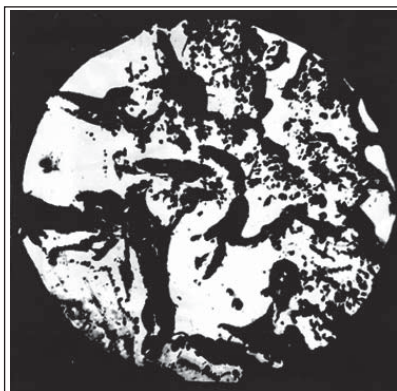


Рис. 3. Морфология сополимера-депрессора, синтезированного в среде ДТ

проводимостей каждого из них, что, на наш взгляд, однозначно доказывает неспецифические ММВ между ними.

Неспецифические ММВ, вероятно, приводят к появлению возбужденных молекул, взаимодействие между которыми ответственно за формирование особой упорядоченной структуры сополимера, который в ТДС, как нами доказано экспериментально методом электронной микроскопии, принимает конформацию «палочки» (рис. 3). Кроме того, нами доказано, что с увеличением в ТДС концентрации присадок различной химической структуры ее электропроводимость возрастает. Исходя из этого сделано предположение, что процесс взаимодействия присадок с ТДС происходит по адсорбционному механизму.

Для подтверждения этого предположения эксперименталь-

но была исследована зависимость поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз ТДС от концентрации различных присадок. Оказалось, что во всех случаях с повышением концентрации присадок, вплоть до ее оптимального значения, значение σ ТДС уменьшается, причем тем больше, чем большей поверхностной активностью g обладает присадка (рис. 4). Это, во-первых, доказывает принадлежность исследуемых присадок к классу ПАВ, а, во-вторых, свидетельствует о повышении стабильности ТДС в присутствии присадок.

Поверхностная активность g , которая определяет способность веществ, в частности ПАВ, понижать значение σ , входит в адсорбционное уравнение Гиббса:

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

где A — величина адсорбции; K — константа Генри; c — концентрация присадки — ПАВ, моль/м³; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T — абсолютная температура, К; $(d\sigma/dc) = g$ — поверхностная активность, Н·м²/моль; σ — поверхностное натяжение, Н/м.

Согласно закону Генри, в области малых значений c σ линейно уменьшается с увеличением c . После разделения переменных в уравнении (1) и интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 - KRTc,$$

где σ , σ_0 — поверхностное натяжение на границе с воздухом соответственно раствора присадки и чистого растворителя.

В области больших значений c зависимость $\sigma = f(c)$ — нелинейная.

В обоих случаях значение g определяется как тангенс угла наклона прямой, или касательной, проведенной к кривой данной зависимости, с обратным знаком.

В табл. 2 приведены значения σ и g для исследуемых присадок, определенные по зависимости $\sigma = f(c)$ (см. рис. 4). Как видно, все исследуемые присадки понижают значение σ ТДС, но в разной степени. Снижение тем больше, чем больше значение g присадки.

Таким образом, нами экспериментально доказано, что все исследуемые присадки стабилизируют ТДС. Наибольшее снижение σ наблюдается в присутствии многофункциональной присадки «Европрис», которая по сравнению с монофункциональными присадками обладает наибольшей

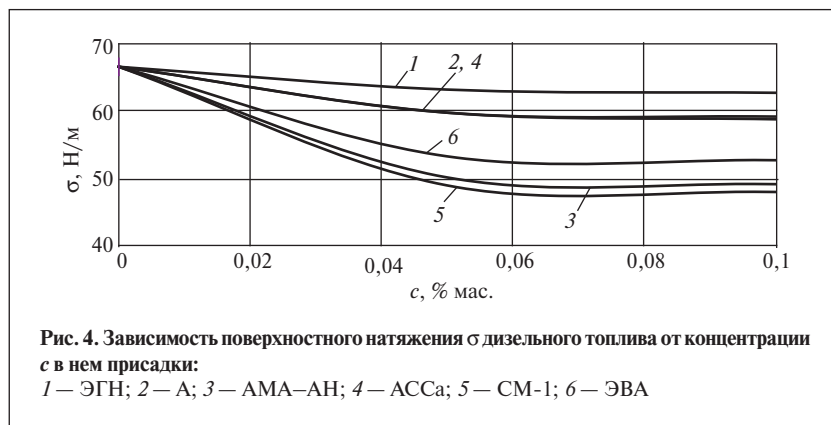


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения σ дизельного топлива от концентрации c в нем присадки:
1 — ЭГН; 2 — А; 3 — АМА-АН; 4 — АССа; 5 — СМ-1; 6 — ЭВА

Таблица 2

Тип присадки в ТДС	c , % мас.	σ , Н/м	$\Delta\sigma$, Н/м	g , Н·м ² /моль
Без присадки	0	66,93	—	—
А	0,1	63,00	3,93	86,6
	0,2	62,80	4,13	86,6
	0,3	62,00	4,93	86,6
В	0,01	49,00	17,93	376
	0,02	48,80	18,13	376
	0,03	48,10	18,83	376
С	0,02	50,21	16,72	376
	0,05	49,20	17,73	376
	0,10	49,00	17,93	376
«Европрис»	0,02	33,67	33,26	1564,3
	0,03	33,00	33,93	1564,3
	0,20	31,73	35,20	1564,3

Обозначения присадок: А — цетаноповышающая; В — противоизносная; С — депрессорно-диспергирующая; «Европрис» — многофункциональная.

Таблица 3

Тип присадки в ТДС	g , Н·м ² /моль	r , мкм	Δr	
			мкм	%
Без присадки	—	102,4	—	—
А	86,6	96,4	6	5,86
В	376	80,3	22,1	21,58
С	376	91,0	11,4	11,13
«Европрис»	1564,3	75,82	26,58	25,95

поверхностной активностью (см. табл. 2) и, как показали испытания, проявляет в ТДС максимальную эффективность.

На наш взгляд, следствием повышения стабильности ТДС должно быть уменьшение среднего радиуса r ее частиц, т.е. повышение степени дисперсности. Средний радиус r частиц ТДС без присадок и в присутствии присадок определяли оптическим методом [4]. Ранее нами уже было установлено влияние

депрессоров на повышение степени дисперсности ТДС [5]. В данной работе определены значения r ТДС в присутствии присадок иного функционального назначения: цетаноповышающей (А), противоизносной (В), депрессорно-диспергирующей (С) и многофункциональной («Европрис»).

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, все исследуемые присадки уменьшают значение r ТДС, причем тем больше, чем

больше поверхностная активность g присадки. Максимальное уменьшение r достигается в присутствии многофункциональной присадки «Европрис», которая, как показали испытания, проявляет максимальную эффективность в ДТ. Более того, экспериментально нами установлено, что размер частиц ТДС уменьшается с повышением концентрации присадки вплоть до оптимального значения. Следует отметить, что чем больше уменьшается размер частиц ТДС в присутствии присадок, тем больше эффективность этих присадок в ДТ.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные дают основание считать, что все присадки — ПАВ работают в ТДС по единому механизму. Суть механизма действия присадок любого функционального назначения в ТДС состоит в повышении стабильности гетерогенной системы вследствие уменьшения размера частиц ее дисперсной фазы. Повышение степени дисперсности ТДС в присутствии присадок приводит к улучшению ее качества. Полученные зависимости степени дисперсности конкретных ТДС от поверхностной активности присадок позволяют прогнозировать эффективность в них этих присадок. Это дает возможность грамотно управлять процессом повышения качества ДТ путем подбора известных или разработки новых эффективных присадок к топливам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Беззольная боразотсодержащая присадка к смазочным маслам

Приведены результаты исследований свойств новой беззольной присадки к смазочным маслам, представляющей собой борсодержащее алкилфенольное основание Манниха и по эффективности не уступающей цинксодержащей дитиофосфатной присадке ДФ-11. Перечислены преимущества разработанной присадки по сравнению с дитиофосфатами металлов. Присадка рекомендована для создания термостабильных малозольных или беззольных смазочных материалов высокого уровня качества и экологической безопасности.

Для успешного решения экологических проблем, связанных с использованием автомобильного транспорта, требуется применение высококачественных моторных масел с рациональным составом пакета присадок. В публикациях последних лет [1–3] значительное внимание уделяется влиянию разных типов присадок в моторных маслах на экологические характеристики выбросов отработавших газов в окружающую среду.

Установлено, что одним из возможных путей снижения загрязнения атмосферы токсичными выхлопными газами является снижение концентрации фосфора в моторных маслах, поскольку при разложении дитиофосфатов металлов образуются соединения, которые подавляют работу каталитических дожигателей автомобильных двигателей. По этой причине уже с 2000 г. европейские нормы на масла для автомобильных двигателей ограничивают содержание в них фосфора до 0,08–0,1%.

Наряду с содержанием фосфора регламентируют и другие характеристики моторных масел. Очень актуальной стала задача снижения зольности моторных масел в целях уменьшения образования в процессе эксплуатации нежелательных зольных отложений в высокофорсиро-

ванных дизельных двигателях. Эффективным решением этой задачи является применение беззольных присадок [4]. Однако доля данных продуктов в общем выпуске присадок, как правило, невелика, а ассортимент используемых беззольных присадок крайне ограничен.

В связи с этим возникла потребность в экологически чистых беззольных присадках, способных заменить фосфор- и металлсодержащие соединения в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам. К числу органических соединений, в наибольшей степени отвечающих указанным целям, относятся борорганические соединения, которые не токсичны, отличаются высокой термической стабильностью, исключительной биостойкостью, хорошо защищают от коррозии черные и цветные металлы и широко применяются в моторных, трансмиссионных маслах и смазках [5].

В данном сообщении приведены результаты исследований новой беззольной присадки к смазочным маслам, представляющей собой борсодержащее алкилфенольное основание Манниха [6]. В качестве соединений для синтеза присадки использованы промышленный алкилфенол, формальдегид, мочевины и борная кислота.

Разработаны условия синтеза и очистки целевого продукта. Полученная присадка представляет собой малоподвижную жидкость коричневого цвета, которая содержит 0,5% бора и 3,5% азота и хорошо растворяется в минеральных и синтетических маслах. Изучены функциональные свойства присадки в минеральном базовом масле М-11 в сравнении с промышленной цинксодержащей дитиофосфатной присадкой ДФ-11 (содержит 4,5% фосфора, 9% серы и 16,5% сульфатной золы).

Как видно из **таблицы**, разработанная присадка в концентрации 0,5–2% по противокислительным, антикоррозионным и противоизносным свойствам не уступает присадке ДФ-11 и по сравнению с ней обладает рядом ценных преимуществ:

- отсутствием зольности, что позволяет использовать ее для получения масел с лимитированной зольностью;
- высокой термоокислительной стабильностью, что обеспечивает возможность ее эксплуатации при повышенных температурах;
- хорошей растворимостью и эффективностью в синтетических маслах, что придает ей универсальный характер;
- экономичностью и экологической безопасностью.

Результаты испытаний подтверждают связь между функцио-

Показатели	Присадка	
	опытная	ДФ-11
Вязкость при 100°C, мм ² /с	43	24
Температура вспышки (в открытом тиле), °C	190	175
Содержание механических примесей, % мас.	35	210
Зольность (сульфатная), %	Отс.	16,5
Коррозия на свинце (ГОСТ 20502–75), г/м ²	3,3	4,3
Термоокислительная стабильность при 250°C (ГОСТ 23175–78), мин	125	55
Стабильность против окисления (ГОСТ 11063–77), % мас.		
содержание осадка	0,8	8,5
прирост вязкости	10,2	35,7
Противоизносные свойства масла М-11 с 4% присадки (ГОСТ 9490–75)		
диаметр пятна износа, мм	0,45	0,40
критическая нагрузка, Н	900	930

нальными свойствами присадки и ее строением, а именно: наличием в молекуле карбамидного фрагмента NH–CO–NH, который является структурным элементом многих высокотемпературных антиоксидантов [7], и атома бора,

являющегося носителем антикоррозионных и противоизносных свойств [8].

Таким образом, разработанная беззольная борзотсодержащая присадка обладает теми же функциональными свойствами, что

и традиционные дитиофосфаты металлов, и может быть использована для создания термостабильных малозольных и беззольных смазочных материалов высокого уровня качества и экологической безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виппер А.Б.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 1. — С. 27–28.
2. *Виппер А.Б.* — Там же. — 2003. — № 11. — С. 60–64.
3. *Виппер А.Б.* — Там же. — 2007. — № 10. — С. 34–35.
4. *Архангельский В.В.* — Там же. — 1998. — № 8. — С. 37–38.
5. *Беляева О.В., Шабанова Е.В.* — В кн.: Нефтяные и синтетические смазочные материалы. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. — С. 47–55.
6. Пат. 20050136 (Az), 2005.
7. *Зейналова Г.А., Кязимова Н.С., Нагиева Э.А.* — ХТТМ. — 1978. — № 8. — С. 26–28.
8. *Щагин В.М., Зрелов В.Н.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1975. — № 1. — С. 6–8.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

С.М. Аскер-заде, Б.С. Хыдыров, О.Б. Урбан, М.Н. Джавадова, С.Г. Эльдарова
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Энергообеспечение нефтеперерабатывающих заводов Азербайджана

Проанализирована структура энергозатрат на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) топливного профиля, выявлены резервы их экономии и возможные пути совершенствования энергопотребления.

Показано, что в перспективе проблема энергосбережения может быть рационально решена за счет строительства в составе НПЗ интегрированной установки газификации с выработкой электроэнергии в комбинированном цикле.

Предложена комплексная схема переработки нефти, которая позволит на базе традиционных процессов и новейших электротехнических технологий создать интегрированный комплекс. Такой комплекс в дальнейшем может быть легко трансформирован в НПЗ будущего — основного поставщика электроэнергии и водорода.

Нефтепереработка — капиталоемкая и энергоемкая отрасль экономики. Расход энергии предприятий на собственные нужды эквивалентен 6–7% объема перерабатываемой нефти, а с усложнением технологии увеличивается до 10%. Для снижения затрат на тепло и энергию наряду с внедрением энергосберегающих технологий практически все НПЗ стараются наладить внутреннее производство энергии, поскольку цены на стороннюю энергию растут. Таким образом, внешние условия вынуждают НПЗ расходовать средства не на реконструкцию основных установок, а на строительство паровых котлов, так как потребление энергии и пара велико. В долгосрочной перспективе создание собственной энергетики на НПЗ неэффективно.

В то же время реализация программ производства экологически чистых нефтепродуктов сопровождается внедрением новых энерго- и капиталоемких процессов, потребление энергии на НПЗ растет. Обеспечивать этот рост в жестких условиях финансирования достаточно проблематично. Поэтому в соответствии с новыми экологическими требованиями, а также правительственными

энергетическими программами разных стран важнейшими направлениями развития нефтепереработки наряду с внедрением новых технологий и совершенствованием структуры НПЗ являются экономия материальных и энергетических ресурсов, а также модернизация системы энергосбережения. Рациональное и экономное расходование этих ресурсов — снижение потерь, переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям, использование вторичных ресурсов — обеспечит экономию углеводородного топлива по всему топливно-энергетическому комплексу.

Решение проблемы может осуществляться путем внедрения новых поколений технологических процессов с высоким термическим коэффициентом полезного действия, эффективных катализаторов и теплообменных аппаратов.

Для выявления резервов снижения затрат энергоресурсов необходимо проанализировать структуру энергозатрат, выявить резервы их экономии и возможные пути совершенствования энергопотребления. Решению этой проблемы на НПЗ топливного профиля посвящена данная статья.

Как известно, потребление топлива и энергии на НПЗ зависит не только от природы перерабатываемого сырья, структуры выходов продуктов и их качества, но и от проектной мощности и загрузки действующих установок. Объем перерабатываемой нефти на НПЗ им. Гейдара Алиева, который работает по топливной схеме, в последние годы находится на уровне 4–5 млн. т/год при мощности установки первичной переработки нефти 6 млн. т/год. Работа установок при неполной загрузке приводит к отклонениям от проектных данных потребления технологического топлива и энергоресурсов.

С целью анализа энергопотребления действующими установками этого НПЗ были собраны данные (табл. 1) о потреблении ими технологического топлива, электроэнергии и пара. Поскольку жидкое (котельное) топливо используется для выработки пара и электроэнергии, т.е. является источником всех видов энергии, для учета расходуемых топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) использовали эквивалентную единицу — тонну условного топлива (т.у.т.).

Анализ энергообеспечения по отдельным процессам показал:

Таблица 1

Установка	Расход топливно-энергетических ресурсов на 1 т сырья								Энергоемкость, т у.т./т сырья
	жидкого топлива		газообразного топлива		электроэнергии		пара		
	т у.т.	%	т у.т.	%	т у.т.	%	т у.т.	%	
Прямой перегонки (ЭЛОУ—АВТ)	28,96	49,63	18,02	30,88	4,83	8,29	6,54	11,20	58,35
Каталитического крекинга	49,00	41,02	17,49	14,64	31,76	26,60	21,19	17,74	119,44
Каталитического риформинга	86,41	54,06	29,18	18,26	29,68	18,57	14,57	9,11	159,84
Гидроочистки дизельного топлива	—	—	30,32	76,95	9,08	23,0	—	—	39,40
Замедленного коксования (УЗК)	65,48	70,67	—	—	13,19	14,24	13,98	15,09	92,65

• наименее энергоемким (по затратам на 1 т перерабатываемого сырья) является процесс первичной переработки, а наиболее энергоемкими — каталитические риформинг и крекинг;

• несмотря на малый удельный расход энергии, доля процесса первичной переработки нефти в общем расходе ТЭР по заводу значительна, что связано со сравнительно большим количеством перерабатываемого сырья. Большая часть (51,18%) энергии потребляется установкой ЭЛОУ—АВТ (мощностью 6 млн. т/год), 16,34% — установкой каталитического крекинга (2 млн. т/год), 23,48% — установками каталитического риформинга (1 млн. т/год) и замедленного коксования (1,3 млн. т/год), 9% — установкой гидроочистки дизельного топлива (2 млн. т/год).

Различная доля потребления отдельных видов энергии, т.е. пара, электроэнергии и техно-

логического топлива, характерна также для отдельных технологических процессов (табл. 2). Так, на долю первичной переработки нефти приходится наибольшее потребление технологического топлива и теплоэнергии — соответственно 34,24 и 38,74% от потребляемых на заводе. В процессе каталитического крекинга значительную долю из всего объема ТЭР, потребляемых в производстве, занимает электроэнергия (35,67%), что связано с наличием на установках этого процесса большого количества воздухоулов и компрессоров.

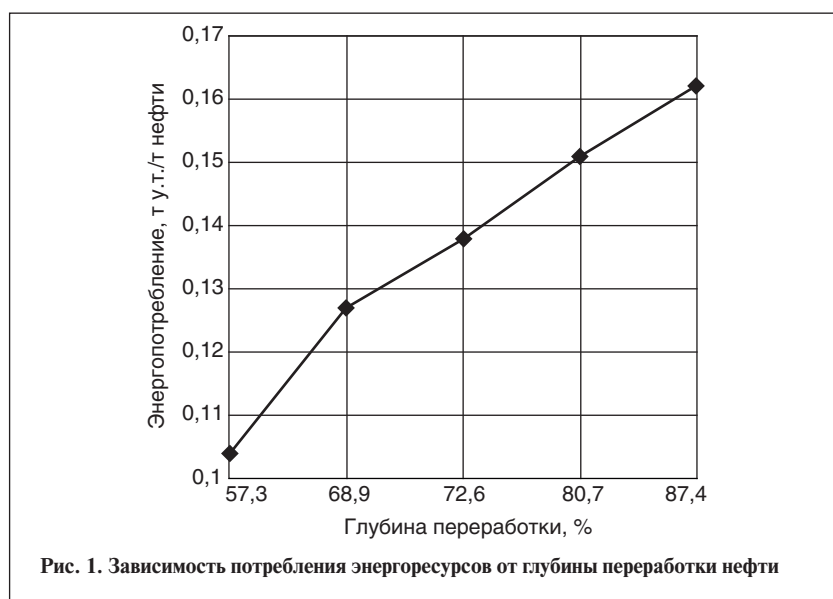
Важнейшим резервом экономии энергии на НПЗ является использование вторичных энергоресурсов. Под этими ресурсами подразумевается энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся на технологических установках, которые на самих установках не исполь-

зуются, но могут частично или полностью использоваться для энергоснабжения других потребителей. Одним из источников вторичных энергетических ресурсов являются дымовые газы, выходящие из регенератора установки каталитического крекинга Г-43-107 и технологических печей НПЗ, которые используются для выработки пара в котлах-утилизаторах.

Эффективность переработки нефтяного сырья в значительной степени зависит и от рационального использования сухих углеводородных газов, образующихся в процессах переработки нефти и ее дистиллятов. Эти газы можно использовать в печах в качестве технологического топлива. Причем их выработка увеличивается с глубиной переработки нефти. Известно, что для углубления переработки нефти требуется значительное увеличение доли вторичных процессов,

Таблица 2

Процесс	Доля (%) в обще заводском потреблении						Итого ТЭР
	технологического топлива		пара		электроэнергии		
	на процесс	в составе ТЭР	на процесс	в составе ТЭР	на процесс	в составе ТЭР	
Всего по заводу	100	77,24	100	9,5	100	13,26	100
Прямая перегонка (ЭЛОУ—АВТ)	34,24	26,45	38,74	3,68	20,51	2,72	32,85
Каталитический крекинг	3,36	2,6	33,26	3,16	35,67	4,73	10,49
Каталитический риформинг	7,5	5,79	7,68	0,73	11,24	1,49	8,01
Гидроочистка дизельного топлива	5,75	4,44	—	—	10,03	1,33	5,77
Замедленное коксование	6,46	4,99	11,16	1,06	7,62	1,01	7,06
Обще заводское хозяйство	42,69	32,97	9,16	0,87	14,93	1,98	35,82



что приводит к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат на единицу перерабатываемой нефти.

Однако систематическое углубление переработки может привести к ликвидации выработки котельного топлива, в результате чего НПЗ не смогут обеспечивать свои потребности в топливе и энергоресурсах за счет собственной выработки. Так, ранее проведенными нами исследованиями [1] показано, что с увеличением глубины переработки от 57 до 85–87% выработка котельного топлива постепенно прекращается, выработка побочных продуктов уменьшается с 38 до 5% от перерабатываемой нефти, жидкого топлива — с 37 до 0,1%, а выработка газа увеличивается с 2 до 5% от перерабатываемой нефти. Расход энергоресурсов при этом возрастает более чем в 1,5 раза.

На рис. 1 приведены данные, характеризующие темп роста (индекс) потребления энергоресурсов в зависимости от глубины переработки нефти.

Для определения оптимальной глубины переработки нефти, позволяющей обеспечивать потребность НПЗ в энергии за счет собственных энергоресурсов,

были рассмотрены различные схемы переработки нефти, включающие вторичные процессы, способствующие увеличению глубины переработки с 57 до 87%. Анализ этих схем показал, что изменение загрузки установок вторичной переработки нефтяного сырья по-разному влияет на увеличение глубины переработки и потребление энергоресурсов. Так, увеличение загрузки установки замедленного коксования в 2 раза приводит к увеличению глубины переработки на 3,5%, при этом энергозатраты возрастают в 1,75 раза. При увеличении загрузки установки каталитического крекинга на 15% глубина переработки увеличивается на 8,1%, а энергозатраты возрастают только в 1,15 раза. Такая ситуация объясняется тем, что увеличение глубины переработки на 1% за счет замедленного коксования потребует увеличения энергозатрат более чем в 2 раза. Выход нефтепродуктов на глубину переработки при каталитическом крекинге составляет 62%, а при замедленном коксовании — 40%, при этом энергозатраты на выработку 1 т продукции в процессе замедленного коксования в 1,2 раза выше, чем в процессе каталитического крекинга.

Для НПЗ им. Гейдара Алиева выявлен оптимальный по выработке и потреблению ТЭР уровень глубины переработки нефти. Он составляет 81%. При большей глубине переработки возникает проблема с обеспечением предприятия ТЭР за счет закупки топлива со стороны. Такое обеспечение может быть экономически обосновано лишь при условии, что продукция предприятия будет соответствовать мировым стандартам и выдерживать конкуренцию на международных рынках, а средства от реализации избытка продукции после удовлетворения потребности внутри республики будут покрывать затраты предприятия и обеспечивать стабильную прибыль.

В перспективе проблема энергообеспечения может быть рационально решена путем строительства в составе НПЗ интегрированной установки газификации с выработкой электроэнергии в комбинированном цикле (ИГКЦ). На установке, вырабатывающей электроэнергию, нефть перерабатывают как обычно: атмосферный остаток направляют в вакуумную колонну, а вакуумный остаток — на установку деасфальтизации с получением ~70% деасфальтированного дистиллята и 30% асфальта. Последний газифицируют вместе с другими тяжелыми продуктами с применением кислорода на интегрированной установке газификации (для выработки электроэнергии в комбинированном цикле ИГКЦ) [2].

На этой установке на базе асфальта получают водяной пар, электроэнергию и водород, который можно применять в процессах гидрообессеривания и гидроконверсии, а также синтезгаз, на базе которого возможна организация производства метанола. В дальнейшем метанол может быть вовлечен в производство высокооктановых добавок

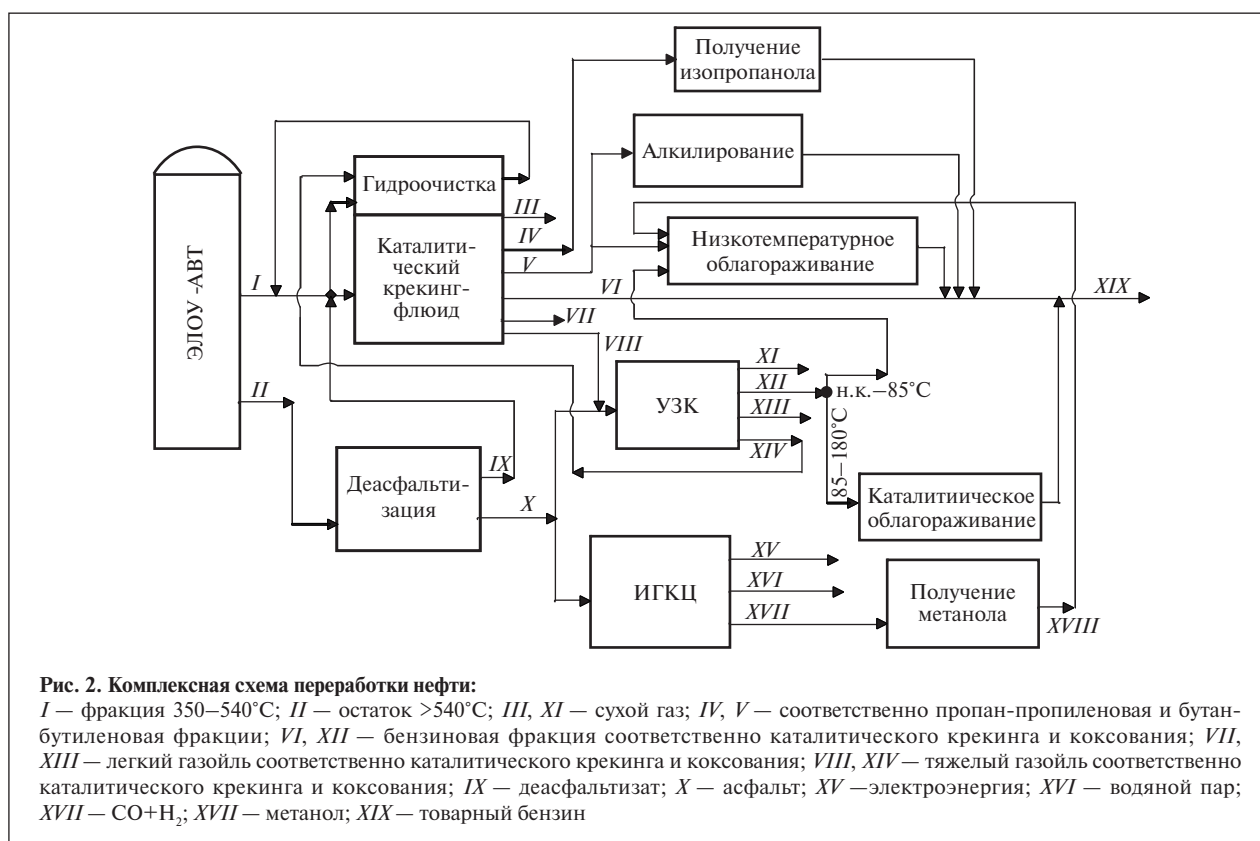


Рис. 2. Комплексная схема переработки нефти:

I — фракция 350–540°С; *II* — остаток >540°С; *III*, *XI* — сухой газ; *IV*, *V* — соответственно пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции; *VI*, *XII* — бензиновая фракция соответственно каталитического крекинга и коксования; *VII*, *XIII* — легкий газойль соответственно каталитического крекинга и коксования; *VIII*, *XIV* — тяжелый газойль соответственно каталитического крекинга и коксования; *IX* — деасфальтизат; *X* — асфальт; *XV* —электроэнергия; *XVI* — водяной пар; *XVII* — CO+H₂; *XVIII* — метанол; *XIX* — товарный бензин

(на базе углеводородов и бензина вторичной переработки), этилена, а также специальных жидкостей. Строительство таких установок позволит организовать автономное энерготеплообеспечение, что гарантирует надежность и стабильность работы всего нефтеперерабатывающего комплекса.

Предложенная нами комплексная схема переработки неф-

ти (рис. 2) позволит на базе традиционных процессов и новейших электротехнических технологий создать плотно интегрированный комплекс, обеспечивающий увеличение глубины переработки нефти до 92% и выработку экологически чистых нефтепродуктов.

В перспективе такой комплекс легко может быть транс-

формирован в НПЗ будущего, который станет основным поставщиком электроэнергии и водорода. Последний будет использоваться в возрастающих количествах как для собственных заводских нужд (которые в будущем составят 10 кг на производство 1 т обычного моторного топлива), так и для внешних потребителей [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскер-заде С.М. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2003. — № 7.
2. Бург Ив. — В кн.: Материалы семинара «Нефтеперерабатывающие заводы XXI века». — М.: — 2000. — С. 4–5.

Вниманию специалистов!

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.

Сульфиды металлов и элементная сера — катализаторы преобразования углеводородных систем

Рассмотрены некоторые особенности функционирования сульфидных катализаторов процесса гидроочистки, используемых для получения экологически чистых топлив, и реакции гидрирования, являющейся неотъемлемой частью этого процесса, а также дегидроконденсационное и осерняющее воздействие элементной серы на углеводороды.

Сера благодаря полиморфизму и поливалентности образует множество химических соединений. При изменении ее состояния от элементного до связанного с тем или иным металлом, очевидно, следует ожидать проявления различных типов воздействия на углеводородную систему. В составе сульфидов металлов в зависимости от электронных свойств металла сера имеет различные энергетические характеристики. В любом отдельном сульфиде она, как кислород в оксидах, так же неоднородна.

Различными методами (рентгеноэлектронным, Оже-спектроскопией и масс-спектрометрией вторичных ионов) обнаружено существование неравновесного нестехиометрического, как правило, металлдефицитного слоя. В этом слое часто удается выделить моно-, ди- и полисульфидные компоненты, различающиеся энергиями связи [1]. В работе [2] методами рентгенофотоэлектронной, Оже-электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии подробно изучена, в частности, поверхность сульфидов железа. Показано, что размеры нестехиометрического слоя особенно велики в случае пирротина. Поверхность гидротермально синтезированного пирита содержит фазу, подобную пирротину. Эта фаза представляет собой слой толщиной до 500 нм пере-

менного состава: $Fe^{2+} [S, S_2, S_n]^{2-}$. Полимеризация серы на поверхности в большей мере проявляется при наличии примесных элементов. Благодаря «летучести» серы ее полимеризация как предельный случай может реализоваться до элементной (S^0).

Каждая система металл—сера ($M-S$) имеет свою уникальную химию. В случае сульфидов со слоистой структурой (MoS_2 , WS_2 , ReS_2 , RuS_2 и др.), характеризующихся в той или иной степени анизотропной микроморфологией, имеется несколько типов ионов серы, различающихся координацией и степенью окисления. Некоторые из них связаны с металлом только одной связью и легко удаляются при высоких температурах, особенно в потоке водорода [3]. Наиболее сильно это проявляется в случае сульфида ванадия [4].

В условиях реакции гидрообесеривания содержание серы в сульфидах изменяется [5]. Сульфиды Os и Ir восстанавливаются до металла, превращаясь в $M + S$, а сульфиды Co, Fe, Ni и Ru обогащаются металлом. Так, исходный RuS_2 , который может содержать избыточную серу, в условиях реактора испытывает ее дефицит ($RuS_{1,7}$).

Нестехиометрическая сера (S_x) обнаруживается и на нанесенных молибденсульфидных катализаторах. Она легко гидрируется во-

дородом и удаляется [6], при этом происходит обмен серой между сероводородом и сульфидными структурами катализатора [6, 7]. В первую очередь с высокой скоростью обмениваются атомы серы боковых граней, причем обмен протекает с заметной скоростью уже при $200^\circ C$ еще в отсутствие реакции гидрогенолиза связи $C-S$ [6]. При протекании этой реакции образование сероводорода происходит с участием серы катализатора, которая, в свою очередь, замещается серой, выделяемой при разрыве связи $C-S$ [7]. Каталитические центры, расположенные на различных кристаллографических элементах металлсульфидных систем, обладают различной каталитической силой [3, 6, 7].

В работах [5, 8–11] исследованы факторы, влияющие на каталитическую активность сульфидов переходных металлов IV–VIII групп. Эти факторы включают степень заселенности орбиталей, степень ковалентности связи $M-S$ и ее силу. Активность в реакции гидрогенолиза связи $C-S$ изменяется на три порядка в виде «вулканообразной» зависимости [5, 9, 11]. Наименее активными оказались сульфиды металлов первого ряда. Максимальная активность достигается в случае индивидуальных и смешанных сульфидов (Rh, Ir, Os, Ru, Ni/W, Co/W, Ni/Mo), для которых те-

плота образования составляет 130–190 кДж/моль [9, 10]. Если связь М–S прочнее, то удаление серы с поверхности катализатора тормозится, если она слабее, то движущая сила для разрыва связи С–S уменьшается. Прочность связи М–S для достижения максимальной активности не должна быть, таким образом, очень сильной или слишком слабой. Это соответствует известному в катализе эффекту максимальной активности при промежуточной теплоте образования.

В связи с изложенным особый интерес заслуживает сульфид ванадия, активность которого на два-три порядка ниже максимальной активности сульфидов [11, 12]. В отличие от никеля, кобальта и хрома — металлов, оказывающих синергическое воздействие на MoS_2 и WS_2 , ванадий проявляет ярко выраженный антагонизм [4, 12]. Ванадийсодержащие катализаторы, кроме того, на порядок менее активны, чем Co/Mo и Ni/W , в реакции гидродеметаллизации сырья [4]. Отсюда следует, что наличие в катализаторе ванадия не благоприятствует удалению гетероатомов из углеводородной системы, а способствует тем самым сохранению ее состава.

Более глубокое понимание природы активности сульфидных катализаторов достигнуто при исследовании реакций гидрирования ароматических соединений. Изучение гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на MoS_2 и WS_2 [6] показало, что эти реакции протекают на одних и тех же активных центрах. Конкурентная сорбция соединений приводит к взаимному ингибированию реакций. Активация водорода протекает на спаренных атомах серы в боковых гранях слоистой структуры сульфидов, а движущей силой этого процесса является наличие связи S–S у терминальных атомов.

Изучение активности сульфидов целого ряда металлов (Ru, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

[13] в реакции гидрирования бифенила подтвердило правильность сделанных в [6] выводов. Максимальную активность в данной реакции проявляют сульфиды, наименее активные в процессе гидрообессеривания.

Учитывая, что в некоторых сульфиды часть серы достаточно подвижна и ее состояние может приближаться к элементному, можно полагать, что проявляющиеся каталитические свойства подобных сульфидов в целом представляют собой совокупность действия различных активных центров. Наряду с поверхностными структурами, содержащими связи М–S, определенный вклад в общую активность может вносить S^0 , являющаяся реакционноспособным агентом. В связи с этим представляет интерес рассмотреть ее свойства по отношению к углеводородным системам.

Элементарная S^0 уже при температуре 160°C находится в активном радикальном состоянии. Выше 500°C она существует преимущественно в виде высокорезонансной двухатомной частицы, а начиная с 1500°C диссоциирует на свободные атомы-радикалы [14]. Термодинамическое исследование при температурах 530–1330°C и давлении до 10 МПа [15] показало, что взаимодействие метана с S^0 может приводить к образованию различных углеводородов (УВ) и серосодержащих соединений. Экспериментальные данные подтверждают это.

Установлено [14–16], что S^0 при температурах 500–1000°C и давлении до 40 МПа инициирует превращения метана и других УВ (дегидрирование, окислительную конденсацию, осернение). В присутствии катализаторов и без них образуются все типы имеющихся в нефтях УВ, серосодержащих соединений (меркаптаны, сульфиды, тиофены) и высокомолекулярных структур вплоть до асфальтенов. Исходя из свойств S^0 ее необходимо рассматривать не только как

стехиометрического участника конденсационных превращений УВ, но и главным образом как каталитического типа инициатора всего комплекса реакций, протекающих по радикально-цепному механизму [14].

Следует отметить, что «сшивающая» способность S^0 , ее дегидроконденсационное и окислительное воздействие успешно используются в различных случаях переработки нефтепродуктов. Широко известна также способность S^0 выступать в качестве дегидрирующего агента при полимеризации без обязательного вхождения в состав полимеров [17]. Окислительное воздействие S^0 на серосодержащие соединения проявляется в их превращении в направлении меркаптаны → сульфиды → тиофены [14]. Таким образом, в ходе эволюции системы УВ–S параллельно протекают два дегидроконденсационных окислительных процесса: конденсация углеводородных структур и превращение серосодержащих соединений в указанном направлении. Эти процессы с участием серосодержащих соединений относятся к разряду «каскадных» («домино») реакций [18], которые протекают с образованием новых связей (прежде всего С–С) без добавления каких-либо реагентов или катализаторов.

Известна серия работ [19–21], посвященных сульфурзации полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена) элементной серой с образованием ароматизированных полимерных каркасов, содержащих конденсированные политиенотиофеновые, полинафтоотиофеновые и полисульфидные блоки.

Конденсация УВ может происходить даже при его контактировании с сульфидными металлами (FeS , Cu_2S и др.) без добавления элементной серы. Так, при 800–900°C из метана образуются этилен, пропилен и выделяется сероводород [22]. Наблюдаемое превращение, ви-

димо, обусловлено большой подвижностью серы [1, 2]. Авторами [23, 24] на основании данных о реакционной способности системы $\text{CH}_4\text{—S}$ и наличии большого количества CH_4 и S в составе эндогенных флюидов предложена гипотеза о их взаимодействии как возможной начальной стадии генезиса абиогенной нефти.

Образующийся при воздействии элементарной серы и сульфидов металлов на УВ [14, 15, 22] и в процессе гидрообессеривания нефтяного сырья сероводород, очевидно, может служить источником восполнения количества S^0 в системе. Эта возможность обусловлена каталитическим действием S^0 на процесс окисления сероводорода. Несмотря на то, что его разложение на H_2 и S^0 является сильно эндотермическим процессом и осуществляется обычно при высоких температурах ($>1000^\circ\text{C}$), использование катализаторов позволяет снизить температуру до

600°C , а в присутствии небольшого количества кислорода — до $200\text{—}300^\circ\text{C}$, причем под воздействием железосодержащего катализатора это может происходить в атмосфере больших количеств УВ [25].

В [26] теоретически обоснована и подтверждена термодинамическая возможность даже низкотемпературного разложения H_2S на H_2 и S^0 . В результате сопряженной хемосорбции на каталитической поверхности двух молекул H_2S возникает связь S—S с последующим удалением S^0 из активных центров. В связи с этим следует отметить способность ванадийсодержащих катализаторов генерировать S^0 при обработке их сероводородом [4].

Таким образом, в рамках представлений об образовании нефти из продуктов дегазации Земли [23, 24], содержащих не только УВ, H_2S и S^0 , но и металлы, в том числе ванадий, можно объяснить существование тяжелых высоко-

сернистых, не содержащих H_2S «ванадиевых» нефтей [27], так как дегидродеконденсационная способность S^0 намного превышает подобную способность H_2S . С указанным свойством ванадийсодержащих катализаторов, видимо, связана и низкая их активность в процессах удаления гетероатомов из нефтяных систем.

Исходя из изложенного можно полагать, что уменьшение в катализаторах гидроочистки количества подвижной серы может привести к ослаблению дегидроконденсационной составляющей процесса (их закоксованию). Подтверждением этому могут служить снижение количества фазы с мобильной серой в фосфорсодержащих Мо- и Ni—Mo/ Al_2O_3 -катализаторах [28], снижение закоксованности и образование менее плотного кокса в случае таких катализаторов в процессах гидрообессеривания и деметаллизации [29, 30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михлин Ю.Л. — Российский химический журнал. — 2001. — Т. XLV. — № 3. — С. 80—85.
2. Таусон В.Л., Бабкин Ю.Н., Лустенберг Э.Е. и др. — Геохимия. — 2008. — № 6. — С. 615—628.
3. Furimsky E. — Catal. Rev.-Sci. Eng. — 1980. — V. 22, — N 3. — P. 371—400
4. Ianssens I.P., van Langeveld A.D., Mouljijn I.A. — Applied Catalysis A: General. — 1999. — V. 179. — N 1—2. — P. 229—239.
5. Pecoraro T.A., Chianelli R.R. — Journ. Catal. — 1981. — V. 67. — N 2. — P. 430—445.
6. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки. — Новосибирск: ГЕО, 2007. — 206 с.
7. Исагуляц Г.В., Грейш А.А., Козан В.М. и др. — Кинетика и катализ. — 1987. — Т. XXVIII. — № 3. — С. 632—37.
8. Harris S., Chianelli R.R. — Journ. Catal. — 1984. — V. 86. — N 2. — P. 400—412.
9. Chianelli R.R., Pecoraro T.A., Halbert T.R. — Ibid. — 1984. — V. 86. — N 1. — P. 226—230.
10. Davis S.M., Somorjai G.A. — Bul. Dela Soc. Chim. de France. — 1985. — N 3. — S. 271—287.
11. Chianelli R.R. — In: Solid State Chem. Catal., Washington, 28 Aug — 2 Sept. 1983. 186th Meet. Am. Chem. Soc. — 1985. — P. 221—234.
12. Старцев А.Н., Захаров И.И. — Успехи химии — 2003. — Т. 72. — № 6. — С. 579—601.
13. Boutarfa N., Bellaloui A., Breyse M. et al. — In: Catal. et Environm. Tech. Anal. Phys. — Chim. Appl. Catal. 7-eme Colloq. Fr-sov. Catal., Strasbourg, 21—26 Sept. 1986. — S. 1, 55—58.
14. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М.Г. Воронкова. — Новосибирск: Наука, 1979. — 364 с.
15. Савченко В.И., Диденко Л.П., Семенцова Л.А. — Кинетика и катализ. — 1996. — Т. 37. — № 2 — С. 165—170.
16. Диденко Л.П., Савченко В.И., Завьялова Л.В. и др. — Нефтехимия, 2003. — Т. 43. — № 2. — С. 119—123.
17. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. — Российский химический журнал. — 2005. — Т. XLIX. — № 6. — С.3—10.
18. Литвинов В.П. — Там же. — 2005. — Т. XLIX. — № 6. — С. 11—20.
19. Трофимов Б.А., Скотхейм Т.А., Малькина А.Г. и др. — Известия РАН. Сер. химическая. — 2000. — № 5. — С. 865—871.
20. Трофимов Б.А., Скотхейм Т.А., Малькина А.Г. и др. — Там же. — 2001. — № 2. — С. 245—251.
21. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Петрова О.В. и др. — Там же. — 2002. — № 9. — С. 1569—1573.
22. Куц С.Д., Савченко В.И. — Известия АН СССР. Сер. химическая. — 1989. — №4. — С.986—987.
23. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. — Нефтехимия, — 2002. — Т. 42. — № 6. — С.423—427.
24. Лурье М.А., Курец И.З., Шмидт Ф.К. — ХТТМ. — 2003. — № 1—2. — С. 3—5.
25. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. — М.: Академкнига, 2004. — 679 с.
26. Захаров И.И., Старцев А.Н., Ворошина О.В. и др. — Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80. — № 9. — С. 1589—1596.
27. Нукенов Д.Н., Пуанова С.А. — В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. — М.: Научный мир, 2001. — С. 347—353.
28. Кричко А.А., Ландау М.В., Нефедов Б.К. — В кн.: Научно-технические проблемы катализа. — Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1989. — С. 41—42.
29. Fitz C.W. — Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. — 1983. — V. 22. — N 1. — P. 40—44.
30. Green D.C., Broderick D.H. — Chem. Eng. Prod. — 1981. — V. 77. — N 12. — P. 33—39.

М. Галиб, М.З. Алам, Д. Саха, М. Исмаил, Н. Шариф, С.Т.А. Ислам, М. Саха

Department of Applied Chemistry and Chemical Technology
University of Dhaka (Dhaka-1000, Bangladesh)

Оптимизация процесса алкилирования *n*-хлорфенола трет-метилциклогексаноном с применением экспериментальной схемы Плэкетта—Бурмана

*Метод планирования эксперимента по схеме Плэкетта—Бурмана (Plackett—Burman) применен для выявления факторов, оказывающих значительное воздействие на выход целевого продукта алкилирования *n*-хлорфенола (ХФ) трет-метилциклогексаноном (МЦГ) в присутствии серной кислоты. Установлено, что основными факторами являются температура, мольное отношение ХФ:МЦГ и количество серной кислоты.*

Влияние этих факторов по отдельности и их синергия изучены методом факторного анализа.

Разработана математическая модель для определения выхода целевого продукта в присутствии серной кислоты при любых условиях реакции. Результаты расчета по этой модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Метод планирования эксперимента в связи с его успешным применением все больше привлекает внимание исследователей. Есть сообщения о применении этого метода для оптимизации реакций [1–5]. Систематическое изменение переменных во время экспериментальной части используется для получения максимума информации при минимальном числе экспериментов.

Поскольку на любую химическую реакцию оказывает влияние много факторов, необходимо предварительно отобрать наиболее значимые из них. Схема Плэкетта—Бурмана позволяет сделать это посредством нескольких экспериментов, но она не определяет оптимальные значения каждой из переменных, включенных в систему [6].

Для получения оптимальных значений наиболее широко используют факторный анализ [7–9]. Недавно нами метод планирования эксперимента был применен для разработки математической модели алкилирования *m*-крезола циклопентаном в присутствии бензолсульфоновой

кислоты [10]. В [11] сообщается об использовании этого метода для оптимизации процесса алкилирования 2-фталимидоэтанола этилхлоридом с получением этил(2-фталимидоэтокси)ацетата.

Алкилирование фенола и его производных имеет промышленное значение, так как алкилфенолы и их производные являются эффективными антиоксидантами и полифункциональными стабилизаторами в топливах, смазочных маслах и полимерных материалах [12–15]. Более того, они оказывают сильное гербицидное, инсектицидное и бактерицидное действие [16–18]. Цель настоящей работы — отбор переменных процесса алкилирования *n*-хлорфенола трет-метилциклогексаноном с применением метода планирования эксперимента по схеме Плэкетта—Бурмана и разработка математической модели методом факторного анализа.

Алкилирование проводили в круглодонной трехгорлой колбе, оснащенной конденсатором, термометром, капельной воронкой и магнитной мешалкой. Метилциклогексанол добав-

ляли в смесь *n*-хлорфенола и серной кислоты постепенно в течение определенного периода времени (добавочное время t_d) при выбранной температуре и постоянном перемешивании. Реакционную смесь затем перемешивали при этой температуре в течение длительного периода времени (время перемешивания t_s), а затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу растворяли в толуоле, нейтрализовали и промывали дистиллированной водой несколько раз. Непревращенные реагенты и растворители отгоняли при атмосферном давлении. Конечный продукт после окончательной дистилляции анализировали спектральными методами.

Методом Плэкетта—Бурмана было отобрано шесть переменных для исследования их влияния на выход целевого продукта алкилирования *n*-хлорфенола трет-метилциклогексаноном. Для каждой переменной были протестированы высокий (+1) и низкий (–1) уровни. Переменные и их уровни описаны в табл. 1. Определяющим критерием оптимизации процесса служил выход 2-трет-

Таблица 1

Переменная	Кодовое обозначение	Уровень варьирования	
		верхний (+)	нижний (-)
Температура, °С	X_1	140	80
Мольное отношение ХФ:МЦГ	X_2	10:1	3:1
Количество серной кислоты, % мас. от ХФ	X_3	8	3
Концентрация серной кислоты, %	X_4	94	80
Время, ч			
t_a	X_5	2	1
t_s	X_6	2	1
Дополнительные факторы для расчета стандартных отклонений	X_7-X_{11}		
Отклик: выход МЦГХФ, %	Y		

метилциклогексил-4-хлорфенола (МЦГХФ). Так как было отобрано шесть факторов (X_1-X_6), для их исследования была использована схема Плэккетта—Бурмана для 12 опытов. Поскольку этот метод позволяет исследовать 11 факторов, пять дополнительных факторов (X_7-X_{11}) использовали для подсчета погрешности эксперимента. Интенсивность перемешивания не оказывала значимого влияния, поэтому этот фактор во всех экспериментах был принят постоянным и составлял 300 мин⁻¹. Каждый эксперимент повторяли дважды, принимая за результат среднее значение.

Основной эффект E_{X_i} воздействия каждой переменной посчитывали по формуле:

$$E_{X_i} = (\sum M_{i+} - \sum M_{i-})/N,$$

где M_{i+} и M_{i-} — значения отклика на воздействие независимой переменной X_i , находящейся соответственно на верхнем и нижнем уровнях; N — половина числа экспериментов.

Экспериментальный план Плэккетта—Бурмана для выявления значимых переменных и расчеты представлены в табл. 2. Вертикальные колонки от X_1 до X_{11} показывают уровень фактора в каждом испытании. В соответ-

ствии со схемой 12 испытаний каждый фактор в шести опытах был на верхнем (+) уровне и в шести — на нижнем (-). Выход Y МЦГХФ в каждом опыте представлен в колонке справа.

Для каждого фактора были подсчитаны суммы выходов в опытах, когда он был на верхнем ($\sum Y_+$) и нижнем ($\sum Y_-$) уровнях, суммы этих сумм для проверки вычислений и разность между ними. Последняя показывает абсолютные значения эффектов от воздействия факторов и их относительную значимость. Из табл. 2 следует, что мольное отношение ХФ:МЦГ является наиболее значимым фактором.

Экспериментальную погрешность определяли для выявления, является ли эффект от воздействия фактора значимым или нет. Минимальный эффект, определяющий значимость фактора, подсчитывали с использованием пяти эффектов от дополнительных факторов X_7-X_{11} . Эффект $E_{X_{ид}}$ от каждого дополнительного фактора был возведен в квадрат, полученные значения сложены и разделены на 5. Извлеченный из полученного числа квадрат-

Таблица 2

Номер опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	Выход Y , %
1	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	93,5
2	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	57,2
3	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	59,7
4	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	81,0
5	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	80,7
6	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	30,5
7	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+	+	31,2
8	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	29,0
9	+	-	+	+	-	+	-	+	+	+	-	-	56,7
10	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	56,6
11	+	-	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+	53,0
12	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,6
$\sum Y_+$	648,7	399,5	424,6	354,9	336,5	319,9	344,0	309,0	313,2	335,8	324,9	312,3	
$\sum Y_-$	0	249,2	224,1	293,8	312,2	328,8	304,7	339,7	335,5	312,9	323,8	336,4	
$\sum Y_+ + \sum Y_-$	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	648,7	
$\sum Y_+ - \sum Y_-$	648,7	150,3	200,5	61,1	24,3	-8,9	39,3	-30,7	-22,3	22,9	1,1	-24,1	
E_{X_i}	54,06	25,05*	33,4*	10,18*	4,05	-1,48	6,55	-5,12	-3,72	3,82	0,18	-4,02	

* Эффекты от значимых факторов.

ный корень, умноженный на магическое число — 2,57, является минимальным значимым эффектом E_{\min} от фактора. Магическое число, использованное в расчете, было взято из таблицы вероятности t -распределения, соответствующего пяти степеням свободы (пять дополнительных факторов) и 95%-ной точности. Ниже приведен порядок расчета минимального эффекта:

$$\sum_{i=1}^5 (X_{in})^2 = 70,83,$$

$$1/5 \sum_{i=1}^5 (X_{in})^2 = 14,17,$$

$$\sqrt{1/5 \sum_{i=1}^5 (X_{in})^2} = 3,76,$$

$$E_{\min 95} = 3,76 \cdot 2,57 = 9,66.$$

Из экспериментального анализа по схеме Плэккетта—Бурмана видно, что три переменные: температура (X_1), мольное отношение ХФ:МЦГ (X_2) и количество серной кислоты (X_3) являются наиболее значимыми. Концентрация серной кислоты, время t_a и t_s не давали эффекта или создаваемый ими эффект был столь незначительным, что невилировался экспериментальной погрешностью или эффектом взаимодействия.

Наиболее значимые переменные были приняты во внимание для разработки математической модели с использованием метода факторного анализа. Значения t_a , t_s и концентрации серной кислоты были зафиксированы как константы: соответственно 2 ч, 1 ч и 94%.

Использованная схема Йетса (Yates) — двухуровневого трехфакторного эксперимента типа 2^3 включает восемь опытов, каждый из которых проводили дважды. Результаты факторного анализа приведены в табл. 3. Средний выход \bar{Y} , область его значений Y_i ($i = 1, \dots, n$) и колебания последних в этой области подсчитаны для

Таблица 3

Номер опыта	Y_1	Y_2	\bar{Y}	Уровень	S^2
1	28,0	28,8	28,4	1	0,32
2	48,4	49,6	49,0	1	0,72
3	50,9	52,3	51,6	1	0,98
4	84,3	86,1	85,2	2	1,62
5	39,5	40,7	40,1	1	0,72
6	56,5	57,9	57,2	1	0,98
7	59,4	61,0	60,2	2	1,28
8	93,3	95,5	94,4	2	2,42
9	56,5	57,0	57,4*	2	0,647
	57,8	58,3			

*Средний результат отклика в дополнительном опыте 9 в центре плана.

каждого опыта. Колебания, которые являются оценкой дисперсии S^2 данных, подсчитывали по формуле:

$$S^2 = \frac{(Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2 + \dots + (Y_n - \bar{Y})^2}{n - 1},$$

где Y_i — значение отклика; \bar{Y} — среднее значение отклика; n — число опытов.

По определенным для каждого опыта колебаниям подсчитывали средневзвешенное значение S_p индивидуального колебания:

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)(S_1^2) + (n_2 - 1)(S_2^2) + \dots + (n_k - 1)(S_k^2)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1)} =$$

$$= \frac{0,32 + 0,72 + 0,98 + 1,62 + 0,72 + 0,98 + 1,28 + 2,42 + 3 \cdot 0,647}{1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 3} = 0,998.$$

Совокупное стандартное отклонение представляет собой квадратный корень из совокупного колебания:

$$\sqrt{S_p^2} = \sqrt{0,998} = 0,999.$$

По совокупному стандартному отклонению был рассчитан минимальный статистически значимый эффект.

Матрица планирования эксперимента и результаты расчетов, аналогичных проведенным в табл. 2, приведены в табл. 4. Матрица расчета эффекта взаимодействия представляет собой простое алгебраическое произведение кодированных факторов. Крайняя правая колонка в таблице — средний выход целевого продукта алкилирования в каждом опыте.

Как видно из табл. 4, эффекты от воздействия температуры (X_1), мольного отношения ХФ:МЦГ (X_2) и количества серной кислоты (X_3) значительны. Значительны эффекты и от совместного воздействия температуры и мольного отношения ХФ:МЦГ (X_1X_2), а также температуры, мольного отношения ХФ:МЦГ и количества серной кислоты ($X_1X_2X_3$). Эти результаты описываются математической моделью в виде линейного полинома:

$$Y = 58,26 + 13,19X_1 + 14,59X_2 + 4,715X_3 + 3,765X_1X_2 + 0,515X_1X_2X_3.$$

Факторы, выраженные в кодовых единицах, могут быть представлены в натуральных единицах:

$$X_1 = \frac{T - \frac{140 + 80}{2}}{\frac{140 - 80}{2}} = \frac{T - 110}{30};$$

$$X_2 = \frac{m - \frac{10+3}{2}}{10-3} = \frac{m-6,5}{3,5};$$

$$X_3 = \frac{y - \frac{8+3}{2}}{8-3} = \frac{y-5,5}{2,5};$$

здесь T — температура, °C; m : l — мольное отношение ХФ:МЦГ; y — количество серной кислоты, % мас.

После замены кодовых значений натуральными получено следующее конечное выражение:

$$Y = -9,7057 + 0,2768T + 1,4113m + 3,2887y + 0,025Tm - 0,0128Ty - 0,2158my + 0,00196Tmy.$$

Подсчитанный и экспериментальный выходы целевого продукта алкилирования — МЦГХФ при условиях опыта 1 составили соответственно 28,9 и 28,4%. Для условий остальных опытов они показали хорошую сходимость: разница между эксперименталь-

Таблица 4

Номер опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	\bar{Y} , %
1	+	-	-	-	+	+	+	-	28,4
2	+	+	-	-	-	-	+	+	49,0
3	+	-	+	-	-	+	-	+	51,6
4	+	+	+	-	+	-	-	-	85,2
5	+	-	-	+	+	-	-	+	40,1
6	+	+	-	+	-	+	-	-	57,2
7	+	-	+	+	-	-	+	-	60,2
8	+	+	+	+	+	+	+	+	94,4
$\Sigma \bar{Y}_+$	466,1	285,8	291,4	251,9	248,1	231,6	232	235,1	
ΣY_-	0	180,3	174,7	214,2	218	234,5	234,1	231	
$\Sigma \bar{Y}_+ + \Sigma \bar{Y}_-$	466,1	466,1	466,1	466,1	466,1	466,1	466,1	466,1	
$\Sigma Y_+ - \Sigma Y_-$	466,1	105,5	116,7	37,7	30,1	-2,9	-2,1	4,1	
E_{X_i}	58,26	26,38*	29,18*	9,43*	7,53*	-0,73	-0,53	1,03*	

Примечания: 1. Звездочками отмечены эффекты от значимых факторов. 2. Разница между средним значением отклика в опытах 1–8 и средним значением отклика в дополнительном опыте 9 в центре плана (см. табл. 3) составила $58,26 - 57,4 = 0,86$.

ным выходом и подсчитанным по математической модели была ничтожна. Таким образом, была установлена адекватность математической модели.

Наиболее высокий выход целевого продукта — 94,4% был получен при следующих усло-

виях: температура 140°C, мольное отношение *n*-хлорфенола и *трет*-метилциклогексанола 10:1, концентрация серной кислоты 94%, количество серной кислоты 8% мас. на *n*-хлорфенол, дополнительное время $t_a = 2$ ч и время перемешивания $t_s = 1$ ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen J. J., Nugent T. C., Lu C. V. et al. — Org. Process Res. Dev. — 2003. — V. 7. — P. 313.
- Jamieson C., Congreve M. S., Emiabata-Smith D. F. et al. — Ibid. — 2002. — V. 6. — P. 823.
- Jamieson C., Congreve M. S., Emiabata-Smith D. F. et al. — Synlett. — 2000. — P. 1603.
- Gooding O. W., Vo L., Bhattacharyya S. et al. — J. Comb. Chem. — 2002. — V. 4. — P. 576.
- Owen M. R., Luscombe C., Lai L. W. et al. — Org. Process Res. Dev. — 2001. — V. 5. — P. 308.
- Plackett R. L., Burman J. P. — Biometrika. — 1946. — V. 33. — P. 305–325.
- Isaacson W. B. — Chem. Eng. — 1970. — V. 77. — N 14. — P. 69–75.
- Clausen C. A., Matson G. — Principles of Industrial Chemistry. — New York: Wiley Interscience Publication, 1978. — P. 412.
- Davies O. L. Design and Analysis of Industrial Experiments, 2nd Edition. — London, Longman, 1979. — P. 636.
- Alam M. Z., Alam A., Kamruzzaman M. et al. — Chem. Eng. J. — 2008. — V. 137. — P. 598–602.
- Synoradzki L., Jaczewski D., Wostowski M. — Org. Process Res. Dev. — 2005. — V. 9. — N 1. — P. 18–22.
- Lebedev N. N. Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis. Moscow: Mir Publishers, 1984. — P. 270.
- Babakhanov R. A., Gasanova S. G., Bakurina A. V. et al. — Azeerb. Khim. Z. — 1968. — v. 36.
- Ravikovich A. M. — Chemistry and Technology for Fuels and Oils. — 1964. N 11. — P. 64–71.
- Starnes W. H. — Tetrahedron Letters. — 1972. — V. 25. — P. 34743–34746.
- Akhmedov K. Kh., Tyraeva M. K., Abdurasuleva A. R. — Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR. — 1978. — N 10. — P. 47.
- Newman M. S., Fones W., Renoll M. — J. Am. Chem. Soc. — 1947. — V. 69. — N 3. — P. 718–723.
- Weintraub R. L., Brown J. W., Trone J. A. — J. Agr. & Food Chem. — 1945. — V. 2. — N 19. — P. 996–999.

Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, В. В. Фесько, В. Н. Курсевич

Лаборатория топлив, масел и кормов,
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,
Белорусский государственный университет

Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива

Исследована кинематическая вязкость при 20–80°C и высшая теплота сгорания метиловых эфиров жирных кислот рапсового, горчичного, сурепного масел и масла редьки масличной, а также этиловых эфиров рапсового масла. Предложена методика расчета вязкости смесей эфиров по их жирнокислотному составу. Получены взаимосогласованные данные об удельной теплоте сгорания растительных масел и их эфиров.

Биотопливо или метиловые эфиры (МЭ) жирных кислот, требования к которым установлены EN 14214:2003, используют в качестве дизельного топлива как в чистом виде (Германия, Австрия), так и в виде 5% об. добавки к нефтяному дизельному топливу (EN 590:2004). Во многих странах мира получил распространение второй вариант в соответствии с принятыми в этих странах модифицированными аналогами европейского стандарта EN 590: например, в России — ГОСТ Р 52368–2005, в Беларуси — СТБ 1658–2006, на Украине — ДСТУ 4840–2007. МЭ можно использовать и в качестве котельного топлива (EN 14213). Для этиловых эфиров (ЭЭ) жирных кислот соответствующий стандарт еще не разработан.

Сырьем для получения МЭ и ЭЭ служат растительные масла, животные и рыбий жиры, талловое масло и другие виды сырья (включая отходы), в которых основным компонентом является жир. Составу жиров соответствует жирнокислотный состав синтезируемых эфиров, от которого непосредственным образом зависят их физико-химические характеристики, такие как вязкость, теплота сгорания, иодное число, плотность и т.д.

Изучению зависимости характеристик эфиров от их со-

става посвящен ряд работ [1–4]. Предлагаются, в частности, различные корреляции для вязкости [5–12], температуры застывания [8, 13], плотности [9, 10], поверхностного натяжения [10, 14], теплоты сгорания [15], температуры кипения [16], цетанового числа [17] и т.д. Наибольшее число работ по исследованию вязкости обусловлено большим практическим значением этого параметра и варьированием его величины в широких пределах для различных образцов. Так, вязкость растительных масел в ~10 раз больше вязкости соответствующих МЭ при 20°C [18], а вязкости смесей МЭ могут различаться между собой в 2 раза [2, 7] вследствие различия вязкости индивидуальных эфиров: например, метиллинолената (С18:3) — 3,14 мм²/с, метилэруката (С22:1) — 7,33 мм²/с [5].

Представляется целесообразным изучить в качестве топлива различные смеси эфиров для обеспечения возможности прогнозирования их характеристик в зависимости от жирнокислотного состава сырья. Это особенно актуально в связи с интенсивным развитием методов генной инженерии, позволяющей «искусственно» изменять жирнокислотный состав масел даже одной и той же масличной культуры и тем самым оптимизировать

свойства получаемых смесей МЭ и ЭЭ [19].

Цель данной работы — исследование характеристик МЭ рапсового (РМ), горчичного (ГМ) и сурепного (СМ) масел, масла редьки масличной (МРМ), а также ЭЭ РМ, синтезированных переэтерификацией соответствующих нерафинированных масел метанолом (или этанолом в случае ЭЭ) в присутствии гидроксида калия с последующей дистилляцией нейтрализованного и промытого эфирного слоя при температуре 145–185°C и давлении не выше 0,3 кПа.

Хроматографический анализ полученных смесей показал, что они на ~90% состоят из непредельных эфиров, которые, с одной стороны, обеспечивают более низкие по сравнению с предельными эфирами температуры застывания (менее –14°C) и, как следствие, жидкое агрегатное состояние, а с другой стороны, — низкую окислительную стабильность и соответственно быструю биоразлагаемость и меньшую нагрузку на окружающую среду.

Анализ результатов испытаний полученных эфиров (табл. 1) свидетельствует о незначительном влиянии жирнокислотного состава МЭ на их плотность (изменяется в пределах 0,2–0,3%) и температуру вспышки (1–5,5%).

Таблица 1

Показатели	Требования по EN 14214	ЭЭ РМ	МЭ			
			РМ	МРМ	ГМ	СМ
Содержание эфиров (по EN 14103:2003*), % мас.	Не менее 96,5	98,0	99,5	98,9	98,5	99,2
C16:0		6,6	6,4	6,1	4,3	3,1
C16:1		0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
C18:0		2,8	2,7	3,6	2,6	2,8
C18:1цис		51,1	50,1	30,4	31,8	14,5
C18:1транс		1,6	1,9	0,9	1,7	1,0
C18:2		23,2	24,0	19,8	12,0	17,3
C18:3	Не более 12	11,7	12,0	18,1	14,6	12,7
C20:0		0,5	0,5	0,9	0,8	0,9
C20:1		1,4	1,6	6,9	9,6	8,9
C22:0		0,1	0,1	0,3	0,3	0,6
C22:1		0,5	0,9	14,0	23,3	39,5
Содержание воды (по ISO 12937:2001 ^{2*}), %	Не более 0,05	0,059	0,025	0,015	0,043	0,015
Иодное число (по EN 1411:2003 ^{3*}), мг I ₂ / 100 г	Не более 120	—	120	123	114	114
Температура вспышки (по ISO 2719:2002 ^{4*}), °С	Не ниже 120	179	176	181	183	186
Плотность при 15 °С (по ISO 3675), кг/м ³	860–900	877	882	882	880	880
Вязкость при 40 °С, мм ² /с						
экспериментальная по ISO 3104 (ГОСТ 33)	3,5–5	4,49	4,16	4,49	4,89	5,21
рассчитанная по уравнению (2)		—	4,18	4,45	4,83	5,19
Разность между экспериментальным и расчетным значениями вязкости, %		—	–0,48	+0,89	1,22	+0,38

* Метод газожидкостной хроматографии с использованием стандарта (C17:0) и хроматографа Цвет-800 (ОАО «Цвет»), снабженного колонкой SupelcoWax 10 (60 мх ×0,53 мм×0,5 мкм) и системой Unichrom (ООО «НАС»).

^{2*} Метод Карла Фишера с использованием кулонометрического титратора Mettler Toledo DL 39.

^{3*} Метод Вийса.

^{4*} Метод Мартенс-Пенского в закрытом тигле с использованием прибора «Вспышка-А» (ЗАО БМЦ).

В то же время максимальное различие между значениями вязкости рассматриваемых эфиров достигает 25%.

Для всех исследуемых эфиров изучены зависимости кинематической вязкости ν от температуры t в интервале 20–80 °С. Измерения ν проводили с использованием откалиброванных по государственному стандартному образцу капиллярных вискозиметров с различным диаметром капилляра для двух взаимноперекрывающихся температурных интервалов. Заданные темпера-

туры измерений поддерживали с точностью 0,01 °С при помощи «Термостата-А2» (ЗАО «БМЦ») с встроенным электронным секундомером с дискретностью 0,01 с. Погрешность экспериментальных значений не превышала

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (1)	ЭЭ РМ	МЭ			
		РМ	МРМ	ГМ	СМ
$a \cdot 10^5$	–1,51	–1,35	–1,67	–1,72	–2,28
$b \cdot 10^3$	3,41	3,05	3,63	3,90	4,86
$c \cdot 10$	–2,949	–2,643	–3,033	–3,361	–3,928
d	11,789	10,733	11,898	13,188	14,569

±0,01 мм²/с². Математическая обработка полученных данных показала, что экспериментальные точки хорошо (с коэффициентом корреляции не ниже 0,9998) описываются уравнениями 3-й степени:

$$\nu = at^3 + bt^2 - ct + d, \quad (1)$$

с помощью которых можно рассчитывать вязкость с погрешностью не более 0,2% во всем исследуемом интервале температур. Значения коэффициентов уравнения (1) приведены в табл. 2.

Наблюдаемые существенные различия ν для исследованных образцов (см. табл.1) свидетельствуют о возможности оценки этого параметра аддитивными методами. Существует ряд методов расчета вязкости различных жидкостей [20] на основе мольной, объемной или массовой доли компонентов, входящих в состав смеси. Их используют, как правило, в качестве оценочных.

Для расчета динамической вязкости η МЭ в работе [7] предложено уравнение

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n y_i \ln \eta_i, \quad (2)$$

где η — предсказанное значение вязкости; мПа·с; n — число эфиров в смеси; y_i — массовая доля i -го эфира; η_i — вязкость i -го эфира, мПа·с.

Это уравнение является видоизмененным уравнением Грунберга—Ниссана [21], предложенным для прогнозирования значений η с учетом межмолекулярного взаимодействия. Этим взаимодействием можно пренебречь, поскольку МЭ яв-

ляются неассоциированными жидкостями, представляющими собой смесь соединений с подобными химическими структурами (линейными углеводородными цепями). Кроме того, МЭ при температурах выше 5°C [22] и 40°C [7] являются ньютоновскими жидкостями.

Поскольку значения плотности смесей МЭ близки между собой, нами использовано уравнение (2) для расчета v исследуемых образцов при 40°C на основании значений v индивидуальных эфиров [5] с учетом их массовой доли в смеси, определенным хроматографическим методом. Значения v для метилэйкозаноата (C20:0) и метилдказаноата (C22:0) оценены с использованием значений v для метилпальмитата (C16:0) и метилстеарата (C18:0) соответственно как $v_{C20:0} = v_{C18:0} + (v_{C18:0} - v_{C16:0})$ и $v_{C22:0} = v_{C18:0} + 2(v_{C18:0} - v_{C16:0})$.

Расчетные значения v для смесей МЭ и их расхождения с экспериментальными данными приведены в табл. 1. Абсолютные (0,1–0,6 мм²/с) и относительные (0,3–1,3%) отклонения рассчитанных значений от экспериментальных меньше полученных в работах [6, 7] и близки к требованиям воспроизводимости при измерении вязкости по ISO 3104. Таким образом, данная методика позволяет прогнозировать вязкость v синтезируемых МЭ на основании жирнокислотного состава растительного масла с удовлетворительной точностью.

В литературе приведено достаточно данных о теплоте сгорания растительных масел и их эфиров [2, 3, 11, 23]. Однако несогласованность отдельных значений между собой затрудняет их систематизацию. Это связано с тем, что значения высшей теплоты сгорания таких веществ находятся в узком интервале: 39–41 МДж/кг. Значения 21–26 МДж/кг из работы [2] следует

считать ошибочными, возможно, из-за отсутствия в расчете поправки на совместное сжигание бензойной кислоты.

Для получения взаимосогласованных данных нами определены теплоты сгорания эфиров и растительных масел, из которых они получены. Измерения проводили в бомбовом изопериболическом калориметре В-08МА с изотермической водяной оболочкой [24]. Эффективную теплоемкость прибора определяли по данным калибровочных опытов с сертифицированным образцом бензойной кислоты марки К-3 (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева) в соответствии с рекомендацией МИ 2096. Погрешность ее определения, рассчитанная как среднее отклонение для доверительного интервала 95%, не превышала 0,1%. Образцы массой 0,4–0,6 г помещали в териленовые ампулы, массу которых варьировали в пределах 0,03–0,06 г и герметично запаивали. Теплота сгорания терилена, определенная в отдельной серии опытов, составила 22879,7 ± 11,1 Дж/г.

Образцы сжигали в платиновом тигле. В качестве запала использовали платиновую проволоку диаметром 0,05 мм. В калориметрическую бомбу добавляли 1 мл дистиллированной воды и заполняли чистым кислородом

до давления 3МПа после предварительной продувки.

Теплоту сгорания рассчитывали на массу навески, пересчитанную на массу в вакууме, с учетом поправок на сгорание терилена, образование азотной кислоты и приведение к стандартным условиям (0,1 МПа). Значения последних двух поправок не превышали 0,05% от конечного значения.

Поскольку растительные масла и их эфиры содержат малые количества серы и азота, различия методик расчета высшей теплоты сгорания жидких топлив по DIN 51900, ASTM 240 и ГОСТ 21261, связанные с разными подходами к учету термодимических поправок, не будут оказывать заметного влияния на конечный результат. Приведенные в ГОСТ 21261 поправки на приведение к стандартным условиям и пересчет массы навески в массу в вакууме в аналогичные зарубежные стандарты (ASTM 4809, ASTM 240, DIN 51900) не введены. В [23] для биотоплива первая поправка приравнена к нулю.

Экспериментальные значения высшей удельной теплоты сгорания, пересчитанные на сухой образец, приведены в табл. 3 наряду с литературными данными. Различия в теплотах сгорания для рапсового масла и его эфиров связаны главным образом

Таблица 3

Сырье	Высшая теплота сгорания, МДж/кг					Литературный источник
	масла (М)	МЭ	МЭ–М	ЭЭ	ЭЭ–МЭ	
Редька масличная	39,72±0,02	40,04±0,07	+0,32	–	–	Данная работа
Горчица	40,07±0,06	40,25±0,04	+0,18	–	–	То же
Сурепица	40,09±0,06	40,28±0,02	+0,19	–	–	»
Рапс	39,59±0,04	39,87±0,05	+0,28	40,12±0,07	+0,25	»
	39,78	40,07	+0,29	40,41	+0,34	[3]
	39,80±0,01	40,21±0,04	+0,41	–	–	[23]
	40,27	40,43	+0,16	40,97	+0,54	[3]
	40,33±0,04	40,35 ±0,06	+0,02	–	–	[23]
Подсолнечник	39,46	39,71	+0,25	39,80	+0,09	[3]
Лен	39,51	40,00	+0,49	39,65	–0,35	[3]

с различным соотношением в образцах олеиновой (С18:1) и эруковой (С22:1) кислот. Более высокое значение теплоты сгорания последней обусловлено более длинной углеводородной цепью ее молекулы.

Расхождение между значениями теплоты сгорания масел и соответствующих МЭ по данным табл. 3 составляет от +0,02 до +0,49 МДж/кг. Увеличение расхождения связано с большим процентным содержанием водорода в МЭ, чем в маслах. Поскольку из одной молекулы, например, триглицерида олеата $C_{57}H_{104}O_6$, являющегося основным компонентом РМ, при переэтерификации образуются три молекулы метилолеата $3C_{19}H_{36}O_2 = C_{57}H_{108}O_6$, являющегося основным компонентом смеси МЭ РМ, то количество

водорода в МЭ по сравнению с его количеством в маслах увеличивается на 0,4%, а в метилэрукате — на 0,33%. В соответствии с формулой Менделеева это должно приводить к увеличению высшей теплоты сгорания на 0,5 МДж/кг для метилолеата и на 0,42 МДж/кг для метилэруката.

Полученные различия на 0,18–0,32 МДж/кг для исследованных в данной работе масел и МЭ меньше теоретически предсказываемых, что связано, вероятно, с потерями некоторого количества «тяжелых», но более энергоемких компонентов при вакуумной дистилляции синтезированных эфиров. Это подтверждается меньшим различием между маслами и МЭ с более высоким содержанием «тяжелых» эфиров: для горчицы и сурепицы — соответственно 0,18

и 0,19 МДж/кг, для рапса и редьки масличной — соответственно на 0,28 и 32 МДж/кг.

Более высокая энергоемкость ЭЭ по сравнению с МЭ обусловлена наличием в их молекулах дополнительной CH_2 -группы. Это различие при расчете по формуле Менделеева для метилолеата составляет 0,25 МДж/кг, а по полученным калориметрическим данным для метилстеарата и этилстерата — 0,24 МДж/кг, что хорошо согласуется с нашими данными для МЭ и ЭЭ РМ.

Таким образом, при выборе растительного масла в качестве сырья для получения эфиров следует анализировать его жирнокислотный состав, позволяющий прогнозировать с достаточной высокой точностью характеристики синтезируемого топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knothe G. — Fuel Processing Technol. — 2005. — V. 86. — P. 1059–1070.
2. Dmytryshyn S. L., Dalai A. K., Chaudhari S. T. et al. — Bioresource Technol. — 2004. — V. 92. — P. 55–64.
3. Lang X., Dalai A. K., Bakhshi N. N. et al. — Bioresource Technol. — 2001. — V. 80. — P. 53–62.
4. Rodrigues J. A., Cardoso F. P., Lachter E. R. et al. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2006. — V. 83. — P. 353–357.
5. Knothe G., Steidley K. R. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 1059–1065.
6. Krisnangkura K., Yimsuwan T., Pairintra R. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 107–113.
7. Allen C. A. W., Watts K. C., Ackman R. G. et al. — Ibid. — 1999. — V. 78. — P. 1319–1326.
8. Joshi R. M., Pegg M. J. — Ibid. — 2007. — V. 86. — P. 143–151.
9. Tate R. E., Watts K. C., Allen C. A. W. et al. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 1004–1015.
10. Ejim C. E., Fleck B. A., Amirfazli A. — Ibid. — 2007. — V. 86. — P. 1534–1544.
11. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. et al. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2005. — V. 82. — P. 195–199.
12. Kerschbaum S., Rinke G. — Fuel. — 2004. — V. 83. — P. 287–291.
13. Imahara H., Minami E., Saka S. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 1666–1670.
14. Shu Q., Wang J., Peng B. et al. — Ibid. — 2008. — V. 87. — P. 3586–3590.
15. Семенов В. Г., Зипченко А. А. — ХТТМ. — 2006. — № 6. — С. 42–44.
16. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 943–950.
17. Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C. et al. — Renewable Energy. — 2006. — V. 31. — P. 2524–2533.
18. Марченко А. П., Семенов В. Г. — ХТТМ. — 2001. — № 3. — С. 31–32.
19. Knothe G. — Energy Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 1358–1364.
20. Руд. П., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
21. Monnery W. D., Svrsek M. Y., Mehrotra A. K. — Can. J. Chem. Eng. — 1995. — V. 73. — P. 3–40.
22. Srivastava A., Prasad R. — Indian J. Chem. Technol. — 2001. — V. 8. — P. 473–481.
23. Семенов В. Г., Семенова З. У., Слипущенко В. П. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 46–49.
24. Воробьев Л. И., Грищенко Т. Г., Декуша Л. В. — Инженерно-физический журнал. — 1997. — Т. 70. — № 5. — С. 828–839.

Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочных мазутов

Предложена многофункциональная присадка к низкосортному мазуту. Рассмотрено ее влияние на эксплуатационные свойства мазутов.

Применение присадки будет способствовать улучшению технико-экономических и экологических показателей деятельности мазутных хозяйств.

В структуре энергетических мощностей на долю тепловых электростанций (ТЭС) приходится 67% [1]. Электростанции и котельные, сжигающие низкосортный топочный мазут, испытывают проблемы, связанные с высокотемпературной коррозией из-за наличия в топливе ванадия, а также с низкотемпературной сернокислотной коррозией из-за присутствия в нем серы. Кроме того, при сжигании топочного мазута образуются оксиды азота, серы и углерода, сажа, бенз- α -пирен и другие токсичные вещества, которые с дымовыми газами поступают в атмосферу. Причиной этого является химический состав мазутов.

Простым и эффективным способом улучшения качества мазута является введение в него многофункциональных присадок, улучшающих его антикоррозионные, депрессорные, антиокислительные и некоторые другие свойства. Применение присадок основано на связывании агрессивных агентов (ванадия и серы), содержащихся в мазуте или образующихся при его сгорании, с переводом их в неагрессивные и не дающие отложений соединения [2].

Для предотвращения ванадиевой и сернокислотной коррозии широко используют добавки на основе магния, кальция и

марганца. Разработаны разнообразные многофункциональные присадки к мазуту [3]. Особенно широко они применяются в США и Западной Европе. В качестве присадок используют также отдельные химические соединения, полимеры, их композиции, а также отходы некоторых производств.

Предлагаемая нами многофункциональная присадка является отходом теплоэнергетических и химических производств. Данная присадка была испытана в мазутах марки М100. Оптимальная ее концентрация составляет 1–2%. При такой концентрации она легко растворяется в мазуте и воде при температурах до 40°C.

Испытания медных пластинок в мазуте М100 по ГОСТ 6321–92 показали, что снижение коррозионной агрессивности мазута обе-

спечивается при концентрации присадки 1–4,5% мас. Однако использование упомянутой присадки в концентрации 1–2% мас. вызывает депрессию температуры застывания на 5–7° и снижение условной вязкости мазута на 10–15% (рис. 1, а и б) [4].

Предлагаемая присадка позволяет уменьшить генерацию одного из наиболее опасных коррозионных агентов, образующихся при сжигании мазута в парогенераторах, — серной кислоты, пары которой, конденсируясь на поверхностях, нагретых до 330°C, вызывают их активную коррозию.

Экспериментальные исследования в соответствии с ГОСТ 3877–88 показали, что содержание серы в испытуемом мазуте в присутствии упомянутой присадки снижается (рис. 2). Однако ис-

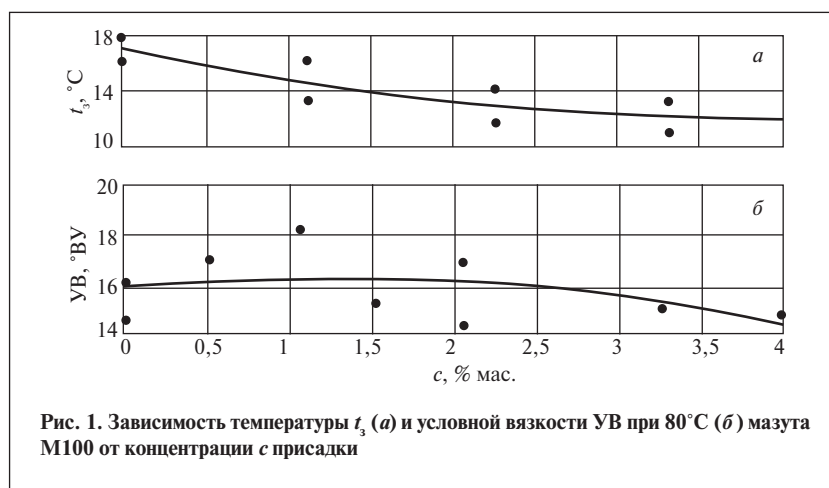


Рис. 1. Зависимость температуры t_3 (а) и условной вязкости УВ при 80°C (б) мазута М100 от концентрации c присадки

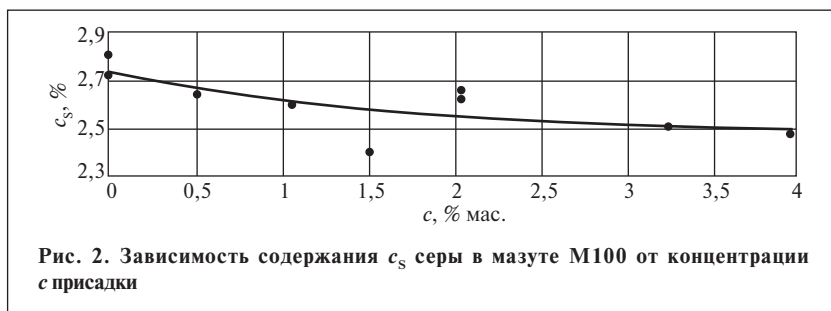


Рис. 2. Зависимость содержания c_s серы в мазуте М100 от концентрации c присадки

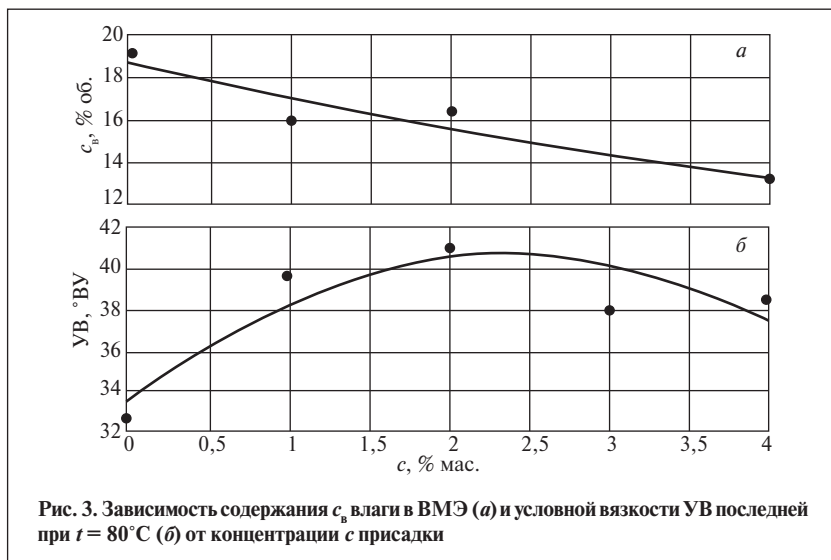


Рис. 3. Зависимость содержания c_v влаги в ВМЭ (а) и условной вязкости УВ последней при $t = 80^\circ\text{C}$ (б) от концентрации c присадки

следованиями по ГОСТ 21261–91 установлено, что теплотворная способность мазута при добавлении в него указанной присадки в концентрации 1–2% мас. не изменяется.

Данная присадка была испытана по ГОСТ 2477–65 в водомазутной эмульсии (ВМЭ), состоящей из 80% мазута М100 и 20% дистиллированной воды. Установлено снижение содержания воды в ВМЭ на 16–17% (рис. 3, а) и увеличение условной вязкости на 25–26% (см. рис. 3, б) при введении в нее указанной присадки в концентрации 1–2% мас.

Разработана принципиальная схема дозирования данной присадки (рис. 4). Сначала присадка ленточным конвейером подается в грохот, обеспечивающий нужный дисперсный состав присадки, что важно, а затем поступает на ленточный весовой дозатор. Дозируемый материал через вы-

пускное отверстие бункера подается на весоизмерительный транспортер, лента которого движется с постоянной фиксированной скоростью.

Сигнал с силоизмерительного преобразователя, пропорциональный массе материала на ленте транспортера, подается через сумматор на вход регулятора, где сравнивается с сигналом датчика расхода массы. Сигнал с выхода регулятора, пропорциональный рассогласованию между фактической и заданной производительностью, поступает на вход привода питателя, изменяя скорость движения ленты с устранением возникшего рассогласования [5]. Далее присадка подается в аппарат смешения с отражательными перегородками, где установлены турбинные мешалки [6].

Результаты предварительной оценки экономической эффективности от применения предлагаемой присадки приведены в

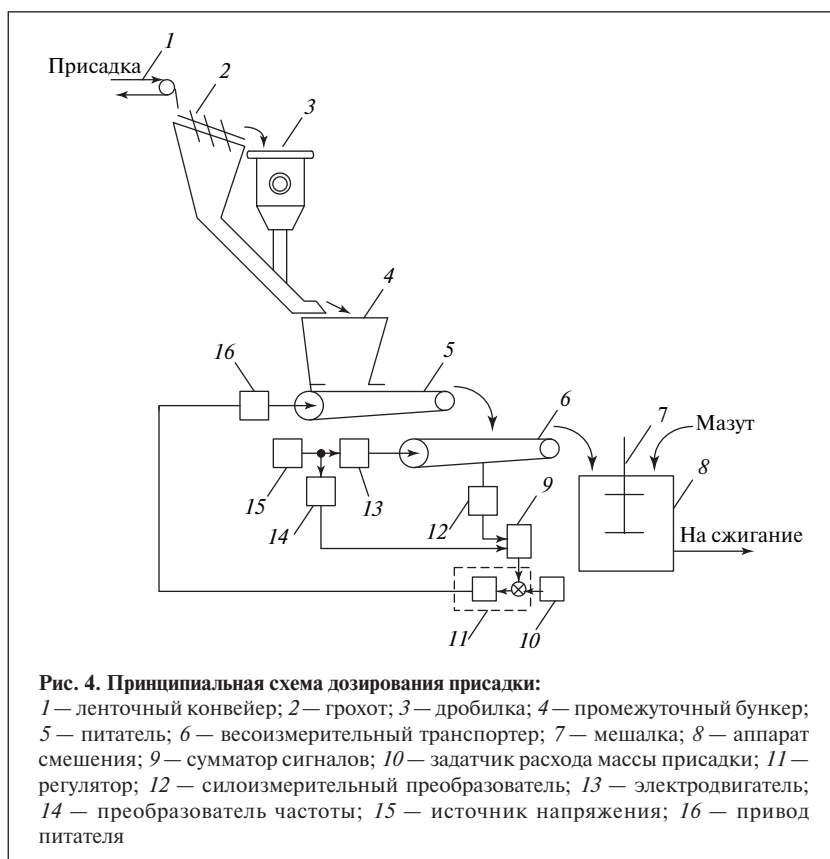


Рис. 4. Принципиальная схема дозирования присадки:

1 — ленточный конвейер; 2 — грохот; 3 — дробилка; 4 — промежуточный бункер; 5 — питатель; 6 — весоизмерительный транспортер; 7 — мешалка; 8 — аппарат смешения; 9 — сумматор сигналов; 10 — датчик расхода массы присадки; 11 — регулятор; 12 — силоизмерительный преобразователь; 13 — электродвигатель; 14 — преобразователь частоты; 15 — источник напряжения; 16 — привод питателя

Показатели	Котел	
	ГМ-50	БКЗ-75-39ГМА
Расход мазута при максимально допустимой нагрузке, т/ч	4,47	5,46
Стоимость (по факту первого полугодия 2009 г.), руб./т		
мазута		3500
присадки		5600
Ориентировочная стоимость дозирующего комплекса присадки с учетом монтажа, тыс. руб.		1668
Среднегодовая стоимость присадки (из расчета 10 кг на 1 т мазута), тыс. руб./год	2192,8	2678,46
Годовые затраты на обслуживание и ремонт дозирующего устройства, тыс. руб./год		35
Экономия затрат на топливо, тыс. руб./год		
при внедрении присадки	1370,5	1674,04
от сокращения при растопке котлов числа остановов вследствие коррозии поверхностей нагрева, тыс. руб./год		5,9
от снижения расхода электроэнергии на собственные нужды ТЭЦ		266
Снижение производственных издержек на проведение ремонтных работ, связанных с коррозией поверхностей нагрева, тыс. руб./год		7302,2
Эксплуатационные издержки, тыс. руб./год	2227,8	2713,46
Экономия от внедрения, тыс. руб./год	8942,2	9245,74
Чистый доход (при налоговой ставке $\alpha_n = 24\%$), тыс. руб./год	3835,26	3696,85
Срок окупаемости, мес.		6

таблице. При повышении цены на мазут эффективность ее применения увеличивается, а индекс доходности (ИД) капитальных затрат, определенный по формуле $ИД = 1 + ЧДД/Кt$ (где ЧДД — чистый дисконтный доход; Kt — инвестиционные расходы — капиталовложения, затраты

на внедрение оборудования для $t = 1$ год) в зависимости от цены мазута и нормы дисконта составляет 4 и выше.

Предлагаемая присадка, учитывая ее значительные ресурсы, доступность и дешевизну, является эффективной и перспективной присадкой к мазуту. Ее применение

обеспечит улучшение антикоррозионных, депрессорных и вязкостных свойств мазутов, сокращение объемов загрязняющих выбросов в атмосферу, продление срока службы теплоэнергетического оборудования, а также повышение надежности его работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зройчиков Н.А., Лысков М.Г., Прохоров В.Б и др. — Теплоэнергетика. — 2007. — № 6. — С. 23–26.
2. Белосельский Б.С., Покровский В.Н. Сернистые мазуты в энергетике. — М.: Энергия, 1969. — 420 с.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. — М: Мир, 2005. — 288 с.
4. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В. — Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. — 2007. — № 11–12. — С. 12–18.
5. Катыльмов А.В., Лобартович В.А. Дозирование сыпучих и вязких материалов. — Л.: Химия, 1990. — 230 с.
6. Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности/Под ред. И.С. Павлушенко. — Л.: Госхимиздат, 1969. — 416 с.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

М.Х. Аннагиев, С.А.Алиджанова, Дж.Т.Рустамова, Т.М.Кулиев

Институт химических проблем
им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана

Сорбенты на основе бентонита Апшеронского месторождения для очистки отработавших компрессорных масел

Обработкой бентонита Апшеронского месторождения водным раствором соляной кислоты получена модифицированная форма, которая исследована в процессе очистки отработавшего компрессорного масла КМ-40.

Показано, что модифицированный бентонит лучше очищает, чем природный. Исследованиями физико-химических свойств установлено, что на его поверхности существуют кислотные центры, которые активно участвуют в процессе очистки.

Одним из наиболее перспективных природных алюмосиликатов является бентонит, запасы которого в Азербайджане неисчерпаемы. Разработка способа получения на его основе эффективных сорбентов имеет важное практическое значение для очистки и осушки промышленных газов, жидких углеводородов и защиты окружающей среды от различных токсичных веществ.

Природный бентонит для повышения его сорбционной емкости подвергают модифицированию. Получению адсорбентов путем обработки бентонитов водными растворами соляной кислоты, исследованию их физико-химических свойств с применением физических методов анализа посвящены работы [1–4]. Однако в этих работах природа и количество кислотных центров на поверхности адсорбентов в зависимости от различных факторов подробно не исследованы.

В данной статье представлены основные результаты исследования кислотных свойств природного бентонита из месторождения Апшерона и его модифицированной формы, а также результаты их применения для

очистки отработавших компрессорных масел.

Рентгенографическим и дериватографическим методами [5, 6] установлено, что в исследуемом природном бентоните содержится 80–85% монтмориллонита, остальное — кварц, кальцит, полевой шпат и слюда, которые в химических реакциях не участвуют.

После обработки бентонита 20%-ным водным раствором соляной кислоты при температуре 80°C и массовом отношении жидкое:твердое = 10:1 в течение 4 ч получен сорбент, который после промывки, удаления жидкости и сушки подвергли физико-химическим исследованиям. Дериватографическое исследование проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: скорость нагревания 10 град/мин, навеска 0,7 г, чувствительность на гальванометре — $DTA 1/5$, $DTG 1/3$, эталон — оксид алюминия. Рентгенографическое исследование проводили на аппарате ДРОН-2,0. Природу, силу и концентрацию кислотных центров на поверхности образцов исследовали по адсорбции ацетона и *n*-бутиламина с помощью

методики, подробно описанной в работах [7–10]. Вязкость отработавшего, свежего и очищенного компрессорного масла определяли капиллярным стеклянным вискозиметром типа ВПЖ-4, удельную поверхность и объем пор образцов — по адсорбции бензола по методике [11–15].

Были сняты дериватограммы природного и модифицированного образцов бентонита с адсорбированными молекулами ацетона и *n*-бутиламина.

Отбеливающую способность различных проб исследуемого бентонита изучали методом контактной очистки отработавшего компрессорного масла КМ-40 по методике [12–14]. Очистку проводили при расходе глины 3% в диапазоне температур 50–100°C.

В табл. 1 приведены результаты определения физико-химических свойств различных проб масел до и после очистки. Как видно, отбеливающая способность активированного бентонита выше, чем природного. При использовании активированного бентонита повышается эффект очистки масла при в 4 раза меньшем расходе сорбента, что приводит к уменьшению потери масла с отработавшим бентонитом и повышению

технико-экономических показателей нефтеперерабатывающих производств.

Для определения природы и концентрации кислотных центров с поверхности исследуемых образцов после адсорбции на ней ацетона и *n*-бутиламина были сняты дериватограммы. На рис. 1, *a* и *b* приведены дериватограммы природного бентонита после адсорбции ацетона. Как видно из рис. 1, *a*, при нагревании образца на кривой *DTA* наблюдаются один эндотермический эффект при температуре 140°C и один экзотермический эффект при 362°C, а на кривой *DTG* — минимумы при температурах 140, 360 и 540°C.

После обработки бентонита раствором кислоты и адсорбции на его поверхности ацетона на кривой *DTA* (см. рис. 1, *b*) наблюдаются эндотермические эффекты при температурах 140 и 400°C, а на кривой *DTG* — дополнительные минимумы при температурах 300, и 440°C.

Наблюдающийся на кривой *DTA* эндотермический эффект при температуре 140°C характеризует десорбцию с поверхности образца физически адсорбированных молекул ацетона [6]. Эндотермические эффекты при температурах 300, 400 и 440°C характеризуют десорбцию молекул ацетона с электроноакцепторных центров различной силы. При сравнении дериватограмм природного и *H*-формы бентонитов с адсорбированными молекулами ацетона видно, что после активации бентонита раствором кислоты из дериватограммы исчезают некоторые эндотермические эффекты. Экзотермический эффект при температуре 362°C характеризует частичное окисление ацетона, адсорбированного на внешней поверхности бентонита.

Для определения протонодонорных центров на поверхности образцов в качестве молекулярного зонда использован *n*-бутиламин.

Таблица 1

Показатели	Компрессорное масло			
	свежее	отработавшие	очищенное бентонитом	
			в <i>H</i> -форме	природным
Вязкость, мм ² /с	40	70	39,5	45,6
при 50°C				
при 100°C	11,8	10	11,6	13,6
Плотность при 20°C, кг/м ³	880	910	880	896
Показатель преломления n_D^{20}	1,445	1,490	1,492	1,493
pH	7,005	5,000	7,005	6,867

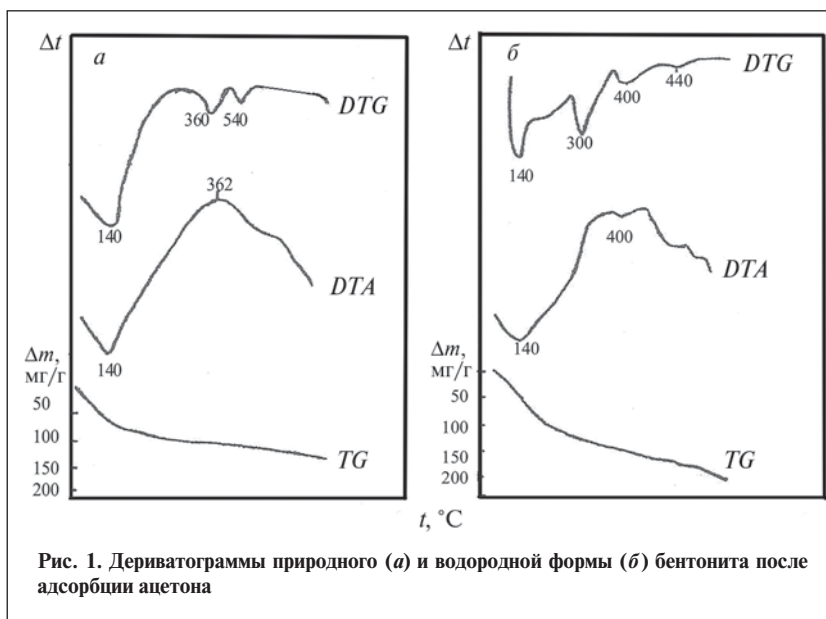


Рис. 1. Дериватограммы природного (*a*) и водородной формы (*b*) бентонита после адсорбции ацетона

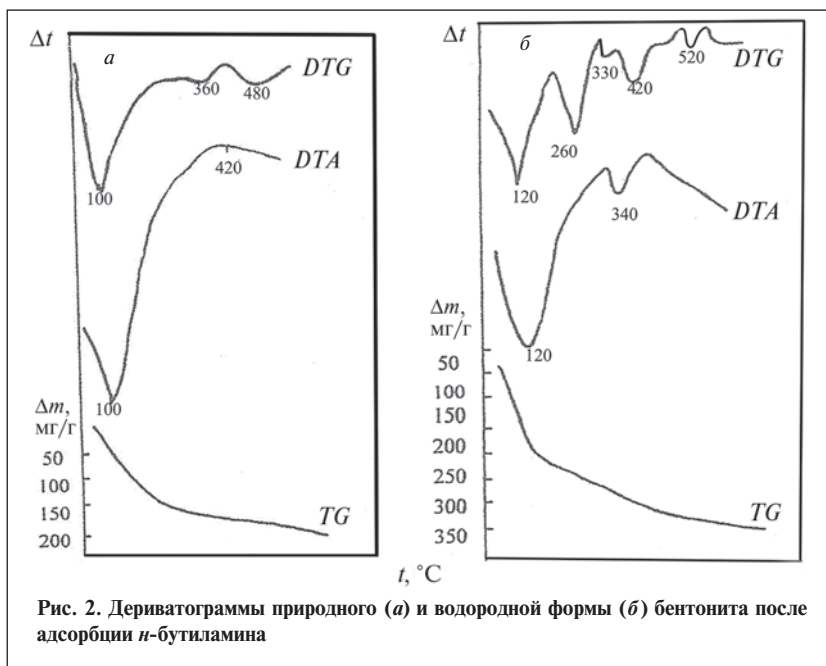


Рис. 2. Дериватограммы природного (*a*) и водородной формы (*b*) бентонита после адсорбции *n*-бутиламина

Таблица 2

Бентонит	20–200°С			200–300°С		300–400°С		
	a , мг/г	a_m , моль/г	W , см ³ /г	a , мг/г	a_m , моль/г	a , мг/г	a_m , моль/г	W , см ³ /г
<i>При десорбции ацетона</i>								
Природный	136,90	2,36	0,175	5,90	0,10	11,90	0,20	0,153
В Н-форме	166,50	2,87	0,212	71,50	1,23	35,80	0,60	0,046
<i>При десорбции <i>n</i>-бутиламина</i>								
Природный	143,84	1,92	0,189	10,27	0,188	13,70	0,19	0,018
В Н-форме	250,00	3,43	0,034	80,88	1,110	22,06	0,45	0,044

На рис. 2, а представлена дериватограмма природного бентонита после адсорбции на его поверхности *n*-бутиламина. Как видно, при нагревании образца на кривой *DTA* наблюдаются один эндотермический эффект при температуре 100°С и один экзотермический эффект при 420°С, а на кривой *DTG* — минимумы при температурах 100, 360 и 480°С.

При нагревании Н-формы бентонита с *n*-бутиламином на кривой *DTG* появляются минимумы при температурах 260, 420 и 520°С (см. рис. 2, б). Следует отметить, что после обработки природного бентонита раствором кислоты значительно возрастает интенсивность эндотермических эффектов, характерная для химически адсорбированных молекул *n*-бутиламина. Эндотермический эффект при температуре 120°С характеризует десорбцию из объема образца фи-

зически адсорбированных молекул *n*-бутиламина, экзотермический эффект при 420°С — частичное окисление *n*-бутиламина, адсорбированного на внешней поверхности образца. Появление эндотермических эффектов на кривой *DTA* и минимумов на кривой *DTG* при температурах 260, 340, 420 и 520°С показывает, что на поверхности образцов образуются новые протонодонорные центры, которые отличаются друг от друга энергетически.

На основании полученных дериватограмм были рассчитаны объемы W пор, количества a и a_m десорбированных молекул ацетона и *n*-бутиламина с активных центров сорбентов при различных температурах. Результаты представлены в табл. 2. Как видно, после активации природного бентонита раствором кислоты значительно повышается адсорб-

ционная способность образца по отношению к молекулам ацетона и *n*-бутиламина.

Дериватографическим методом определены удельная поверхность S и суммарный объем $W_{\text{сум}}$ пор природного и обработавшего образцов бентонита по адсорбции бензола. Для природного бентонита $S = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, $W_{\text{сум}} = 0,1602 \text{ см}^3/\text{г}$. После активации природного бентонита раствором кислоты S и $W_{\text{сум}}$ значительно возрастают: соответственно до $220 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,2937 \text{ см}^3/\text{г}$.

Следует отметить, что после кислотной активации бентонита на его поверхности значительно увеличиваются концентрации протонодонорных и электроноакцепторных центров, которые активно участвуют в процессе очистки отработавшего компрессорного масла от различных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зулфугаров З.Т. Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербайджанской ССР и гумбрина. — Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1957. — С. 160–170.
2. Зулфугаров З.Г., Кулиев Р.Ш., Зулфугарова Ш. и др. — В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. — М.: Наука, 1971. — С. 142–147.
3. Бондаренко А.В., Филоненко Ю.Я., Бельчинская Л.И. и др. — Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79. — № 7. — С. 1280–1284.
4. Аннагиев М.Х., Адыгезалов Х.М., Мамедова и др. — Азербайджанский химический журнал. — 2007. — № 2. — С. 201–207.
5. Аннагиев М.Х., Бабаева Р.С., Зулфугаров З.Г. — В кн.: Рентгенографический анализ минерального сырья. — М.: Недра, 1982. — С. 17–21.
6. Annagiev M.Kh., Aliyeva S.G., Kuliiev T.N. — Stnd.Surf.Ser. Catal. — 2001. — V. 135. — P. 5170–5186.
7. Аннагиев М.Х., Ягубов А.И., Алекперова Г.Ф. и др. — Азербайджанский химический журнал. — 2002. — № 3. — С. 35–39.
8. Аннагиев М.Х., Иманова Н.А., Алиева С.Г. и др. Сорбенты на основе природных цеолитов. — Баку: Элм, 2007. — С. 20–40.
9. Танаве К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. — С. 178.
10. Такао С., Масанги М. — М.Бунсеки КИК. — 1969. — Т. 5. — № 7. — С. 59–67.
11. Аннагиев М.Х., Алиджанова С.М., Иманова Н.А. и др. — В кн.: Республиканская научная конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». — Баку: Изд-во «Бакинский университет», 2007. — С. 230–233.
12. Зайцев Е.Д. Проблемы сбора, очистки, регенерации и повторного использования отработанного масла и пути их решения. — М.: Изд-во «Учеба» МНС, 2002. — С. 369–373.
13. Альхова Т.В., Альхов Н.Н., Садамедев К.Ю. — Известия вузов. Химия и химические технологии. — 2004. — Т. 47. — № 9. — С. 63–65
14. Кинелов Б.Г., Мезенцев А.И. — Энергетика. — 2003. — № 1. — С. 34–35.
15. Киселев А.В., Древинга В.П. — В кн.: Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — С. 221.

Получение устойчивой мелкодисперсной системы при приготовлении высокотехнологичных смазочных сред с применением волновой технологии

В производстве бетонных крупногабаритных изделий важная роль отводится адгезии бетонов, поскольку от этого явления в значительной степени зависит качество получаемой продукции: чистота поверхности, внешний вид, а нередко и целостность изделия.

Для уменьшения адгезии широко используют смазки различных видов. Одной из них является дисперсная система (ДС), получаемая смешением воды и минерального масла с добавлением в небольшом количестве в качестве стабилизатора известкового «молока» (пушонки). На ее получение в условиях действующего производства отвлекается много сил и средств, поскольку имеющееся технологическое оборудование не позволяет обеспечить устойчивый состав.

Экспериментальные исследования с целью получения тонкодисперсной высокостабильной ДС из разнородных несмешивающихся жидкостей для приготовления высокотехнологичных смазочных сред проводили на установке (рис. 1), основным элементом которой является генератор волновых колебаний, разработанный в НЦ НВМТ РАН [1, 2]. Рабочее давление в системе составляло 5 МПа.

В качестве дисперсионной среды использовали воду — полярную жидкость плотностью 1000 кг/м^3 , в качестве дисперсной фазы — минеральное масло W40 — неполярную жидкость

плотностью 876 кг/м^3 . Для стабилизации ДС применяли гашеную известь (пушонку) в виде известкового «молока». Качество получаемой ДС определяли по ее дисперсности и устойчивости к расслоению.

Для получения эмульсии компоненты из приемной емкости 1 (см. рис. 1) насосом 4 подаются в волновой генератор 5, который возбуждает колебания жидкости в рабочей камере 6. Эмульсия, образующаяся в процессе волнового воздействия, через шаровой кран 7 поступает в приемную емкость 1. Всплывающее в этой емкости

минеральное масло при помощи скимера 8 вследствие разрежения, создаваемого насосом, через шаровой кран 9 подается в линию всасывания насоса.

Расход и давление жидкости регулировали изменением частоты вращения вала электромотора 10 с помощью преобразователя 11 частоты. Давление до генератора регистрируется манометром 12, а после рабочей камеры — манометром 13. Пульсация давления жидкости в рабочей камере фиксируется пьезодатчиком 14, сигнал с которого передается в усилитель 15 и далее в осциллограф 16

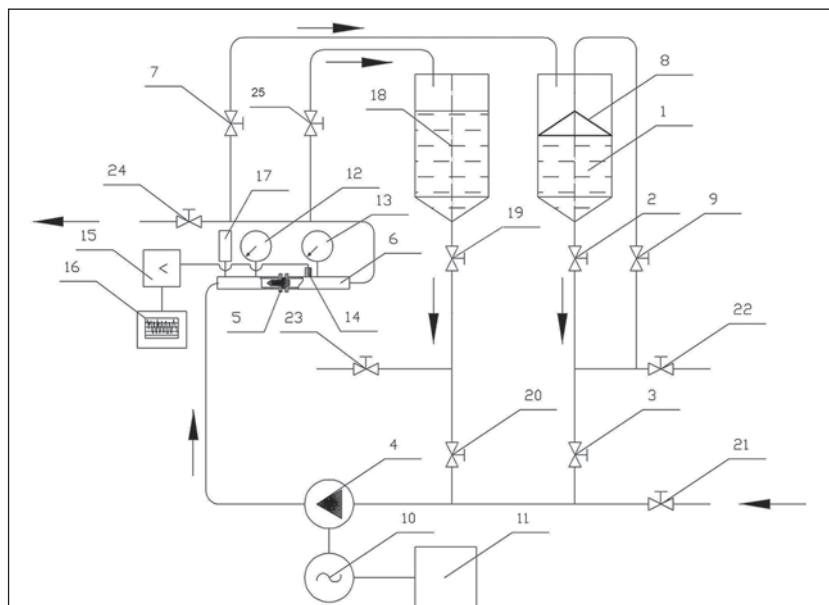


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема опытной волновой установки: 1, 18 — приемные емкости; 2, 3, 7, 9, 19–25 — шаровые краны; 4 — насос; 5 — волновой генератор; 6 — рабочая камера; 8 — скимер; 10 — электронасос; 11 — преобразователь частоты; 12, 13 — манометры; 14 — пьезодатчик; 15 — усилитель частоты; 16 — осциллограф; 17 — гаситель колебаний

16 для регистрации и записи. Для уменьшения пульсации давления в рабочей линии предусмотрен гаситель 17 колебаний.

Технологическая схема включает также приемную емкость 18, аналогичную емкости 1. Она может использоваться самостоятельно или работать параллельно с емкостью 1. Шаровые краны 19 и 20 служат для подвода жидкости из емкости 18 к насосу, кран 21 предусмотрен для подачи компонентов в линию всасывания насоса извне, а краны 22, 23 и 24 — для опорожнения соответственно приемных емкостей и рабочей линии. Шаровой кран 25 предусмотрен для подачи рабочей жидкости из системы в емкость 18.

Для измерения пульсации давления применяли пьезодатчик, усилитель типа 5011 фирмы «Kistler» (Швейцария) и осциллограф типа 2034 фирмы «Vguel & Кжаег» (Дания). Дисперсность определяли с помощью микроскопа фирмы «ЛОМО Микомед-2» (Россия) при 1500-кратном увеличении. Такое увеличение позволило проанализировать структуру капель и строение их оболочек. Фотографирование ДС проводили с помощью цифровой фотокамеры «OLUMPUS» (Россия). Одно деление шкалы на фотографиях составляет 1 мкм.

Физические характеристики ДС определяли по стандартным методикам: плотность — по ГОСТ 18481–81; объем — с помощью цилиндров по ГОСТ 1770–74, температуру — с помощью стандартного стеклянного термометра; вязкость — с помощью ротационного вискозиметра МТ 202.

Объем экспериментального исследования представлен в **таблице**. В опытах 1 и 2 для получения ДС использовали 16 л воды, 4 л масла и соответственно 0,15 и 0,2% мас. стабилизатора. В последующих опытах (3 и 4) при таком

Длительность работы установки, мин	Количество гашеной извести в виде раствора, % мас.	Температура среды, °С	Снятие* амплитудно-частотных характеристик	Фотографирование* проб
<i>Опыт 1</i>				
5	0	25	+	+
15	0,15	44	+	+
<i>Опыт 2</i>				
5	0,2	35	–	–
10	0,2	40	–	–
15	0,2	45	+	+
<i>Опыт 3^{2*}</i>				
5	0,2	26	–	–
10	0,2	27	+	+
<i>Опыт 4^{2*}</i>				
3	0,15	27	–	–
5	0,15	30	+	+

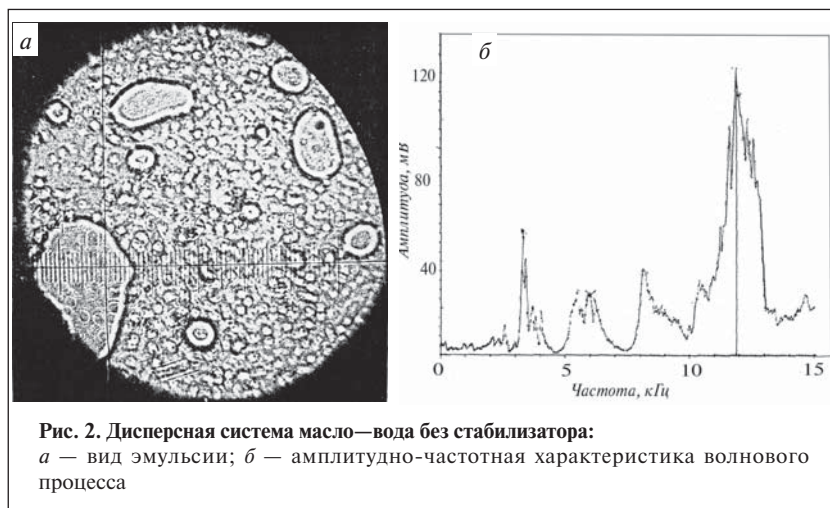
*Знак плюс означает, что действие проводили, знак минус — не проводили.
^{2*} В опытах 3 и 4 по сравнению с опытами 1 и 2 количество масла уменьшено в 2 раза.

же количестве воды (16 л) количество масла было уменьшено в 2 раза, количество стабилизатора составляло соответственно 0,2 и 0,15% мас. Отбор и анализ проб проводили после выхода установки на режим. Работа волнового генератора сопровождалась повышением температуры системы. Число Рейнольдса, рассчитанное для рабочего участка, составляло порядка 1400.

На **рис. 2, а** приведена фотография ДС, полученной без применения стабилизатора после выхода установки на рабочий режим. Как видно, структура

ДС неплотная, разнородная, диаметр капль составляет 2–20 мкм. Отдельные мелкие капли, имеющие оболочки, объединены в крупные ассоциаты и покрыты двойным защитным слоем, что указывает на протекание в данном случае процессов флокуляции (образования агрегатов). Аналогичные явления наблюдались в работе [3].

Амплитудно-частотная характеристика волнового процесса в этом опыте (см. **рис. 2, б**) по интенсивности близка к полученной ранее при работе на воде: амплитуда колебаний в рабочей камере



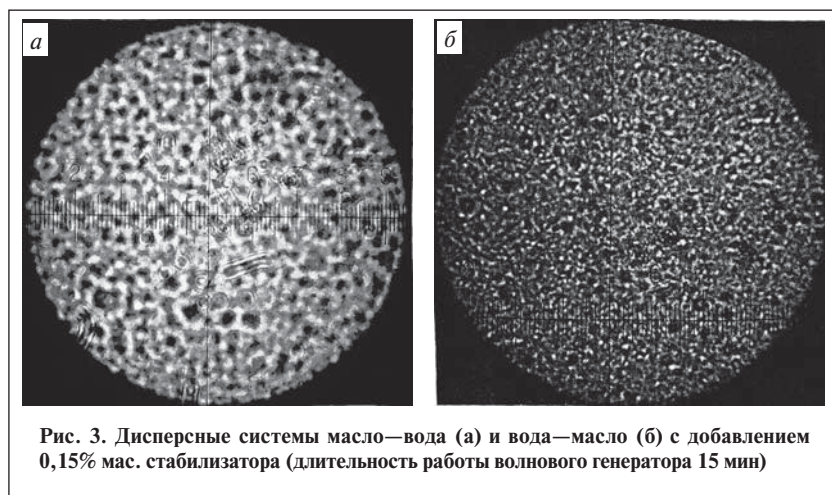


Рис. 3. Дисперсные системы масло—вода (а) и вода—масло (б) с добавлением 0,15% мас. стабилизатора (длительность работы волнового генератора 15 мин)

по электрическому сигналу соответственно 122 и 133 мВ.

После 10 мин работы установки в состав вводили 0,15% мас. стабилизатора. В процессе работы волнового генератора наряду с прямой (масло—вода) образовывалась обратная (вода—масло) ДС, т.е. имел место процесс инвертности. Прямая ДС после 15 мин работы волнового генератора представляет собой (рис. 3, а) плотную однородную массу из капель диаметром 2–4 мкм, защищенных двойными и даже тройными оболочками. Кроме того, в ней присутствуют крупные продолговатые капли в виде так называемых сфероидов, покрытых двумя или тремя защитными оболочками. Капли такой формы образуются лишь при вращении состава с очень большой скоростью [4].

Обратная ДС после 15 мин работы волнового генератора представляет собой (см. рис. 3, б) плотный мелкодисперсный состав из капель диаметром 1–2 мкм. Прямая и обратная ДС значительно различаются по плотности (973 и 951 кг/м³) и резко (в 500 раз) — по динамической вязкости (0,001 и 0,5 Па·с). ДС вода—масло по сравнению с ДС масло—вода образуется по другому механизму — через другие стадии, в результате чего образования сфероидов не происходит.

Опыт 2 проведен при тех же технологических параметрах, что и опыт 1, но с добавлением 0,2% мас. стабилизатора.

На рис. 4, а видна плотная однородная консистенция ДС масло—вода с включением сфероидов. Как капли, так и сфероиды защищены одинарными, двойными и тройными бронированными оболочками. Диаметр капелек составляет 2–4 мкм. Согласно амплитудно-частотной характеристике (см. рис. 4, б), снятой в рабочем режиме, амплитуда колебаний в рабочей камере по электрическому сигналу составляла 124 мВ.

В опытах 3 и 4 с уменьшенным в 2 раза количеством масла образовывалось до 40% обратной ДС. Прямая (масло—вода) ДС, полу-

ченная в опыте 3 (рис. 5, а), схожа по виду с полученной в опыте 1. Отличие состоит в наличии в поле ее фотографии крупного агрегата ассоциированных капелек, который может образовываться в результате протекания процессов флокуляции при нарушении режима работы насоса (сплошности потока).

В опыте 4 образование обратной ДС дестабилизировало работу плунжерного насоса. На фотографии прямой ДС (см. рис. 5, б) видно, что по сравнению с предыдущей аналогичной системой ее состав менее плотный и менее дисперсный. В поле фотографии этой ДС имеются сфероиды. Средний диаметр капелек составляет 3–7 мкм.

Уменьшение в 2 раза количества масла в составе существенно не повлияло на строение ДС, а добавление стабилизатора существенно изменило ее устойчивость. Так, например, расслоение нестабилизированной прямой ДС произошло через 3 дня, а добавление 0,15% мас. стабилизатора привело к увеличению времени «живучести» системы до 9 дней.

При исследовании стабильности обратной ДС в первые 20 дней ее расслоение происходило с выделением масла, количество которого составило 20% от количества состава. В последующие

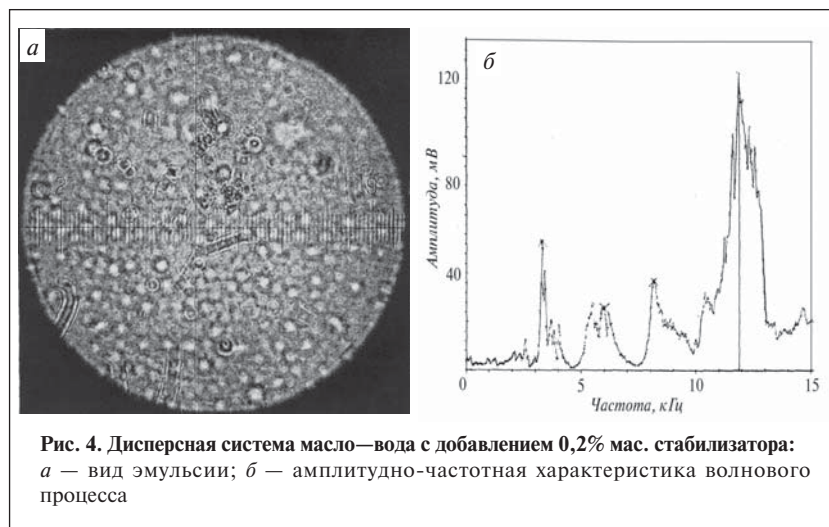


Рис. 4. Дисперсная система масло—вода с добавлением 0,2% мас. стабилизатора: а — вид эмульсии; б — амплитудно-частотная характеристика волнового процесса

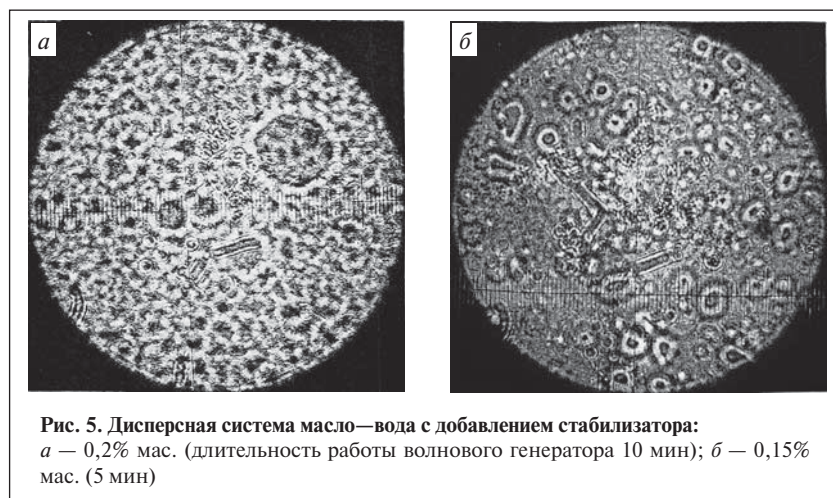


Рис. 5. Дисперсная система масло—вода с добавлением стабилизатора: а — 0,2% мас. (длительность работы волнового генератора 10 мин); б — 0,15% мас. (5 мин)

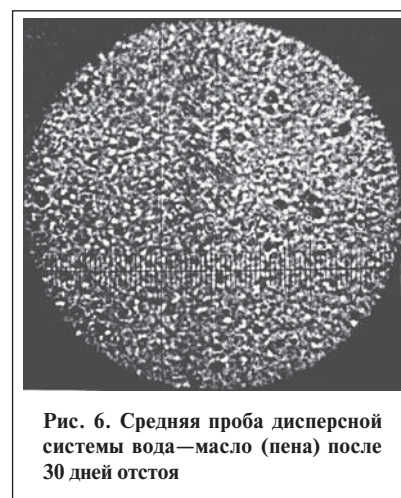


Рис. 6. Средняя проба дисперсной системы вода—масло (пена) после 30 дней отстоя

18 дней выделялась и вода, ее количество составило 10%.

На фотографии (рис. 6) средней пробы опытов 3 и 4 обратной ДС, сделанной через 30 дней, видна плотная равномерная дисперсная система с диаметром капель 1–3 мкм. Система представляет собой вязкую маслянистую, плохо смывающуюся жидкость. Последующие пробы

обратной ДС, взятые на 240-е сутки, практически не отличаются от 30-дневных, что свидетельствует о возможности получения устойчивых мелкодисперсных систем в качестве эффективной смазочной субстанции.

Таким образом, показана возможность получения с применением волновой технологии прямой дисперсной системы из

разнородных несмешивающихся жидкостей, устойчивой не менее 9 сут.

Продолжительность существования обратной дисперсной системы (пены) в течение более 240 сут. свидетельствует о возможности получения по новой технологии устойчивых смазок с содержанием 20–30% минерального масла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Нелинейная волновая механика и технология. — М.: Dynamics, 2008. — 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». — С.-Пб.: Недра, 2008 — С. 38.
3. Воларович М.П., Авдеев Н.Я. — Коллоидный журнал. — 1970. — № 1. — С. 32–34.
4. Rumscheidt F. D., Massan C. — J. Colloid Sci. — 1961. — N 16. — P. 238–241.

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.

И.Р.Татур, Г.Г.Немсадзе, Д.В.Шарафутдинова, Ю.А.Мусалов
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Выбор технологических параметров растворения высокомолекулярного полиизобутилена в индустриальном масле

Исследован процесс окисления герметизирующих жидкостей с целью подбора оптимальных температуры и продолжительности растворения высокомолекулярного полиизобутилена П-200 в индустриальном масле И-20А. Сделаны выводы о целесообразности поддерживать при растворении полиизобутилена температуру в реакторе в пределах 110–120°С в течение 5–6 ч. Воздействие температуры выше 120°С, даже кратковременное, приводит к интенсивному разложению высокомолекулярного полиизобутилена.

Герметизирующие жидкости (герметики) АГ-4 и АГ-4И (ТУ 26-02-592–83) предназначены для защиты деаэрированной воды и гидрофильных жидкостей от испарения, насыщения газами и защиты оборудования от коррозии. Они состоят из загущенного индустриального масла (И-12 или И-20) со специальными добавками. В качестве загущающего компонента в основном используют высокомолекулярный полиизобутилен П-200 (ГОСТ 13303–86).

Герметизирующие жидкости работают в баках-аккумуляторах от 4 лет и более при температурах 80–90°С [1]. Ухудшение их качества происходит главным образом вследствие окислительной деструкции высокомолекулярного полиизобутилена в процессе его производства и применения. Вязкость продукта при этом уменьшается, ухудшаются антикоррозионные и антиаэрационные свойства герметизирующей жидкости.

Целью данной работы является подбор технологических параметров — температуры и продолжительности растворения высокомолекулярного полиизобутилена П-200 в индустриальном масле И-20А для получения продукта с оптимальными эксплуатационными свойствами.

Определение этих параметров проводили с помощью установки термомеханического каталитического окисления масел [2]. Она позволяет моделировать процессы высокотемпературного окисления при получении герметизирующих жидкостей в реальных условиях.

Окислительный термолиз герметизирующей жидкости достигался одновременным воздействием высоких температур и каталитического эффекта от постоянного вращения съемных стержней-электродов с высокой частотой. Длительность испытаний 180–300 мин при 120°С и до 60 мин при 140°С.

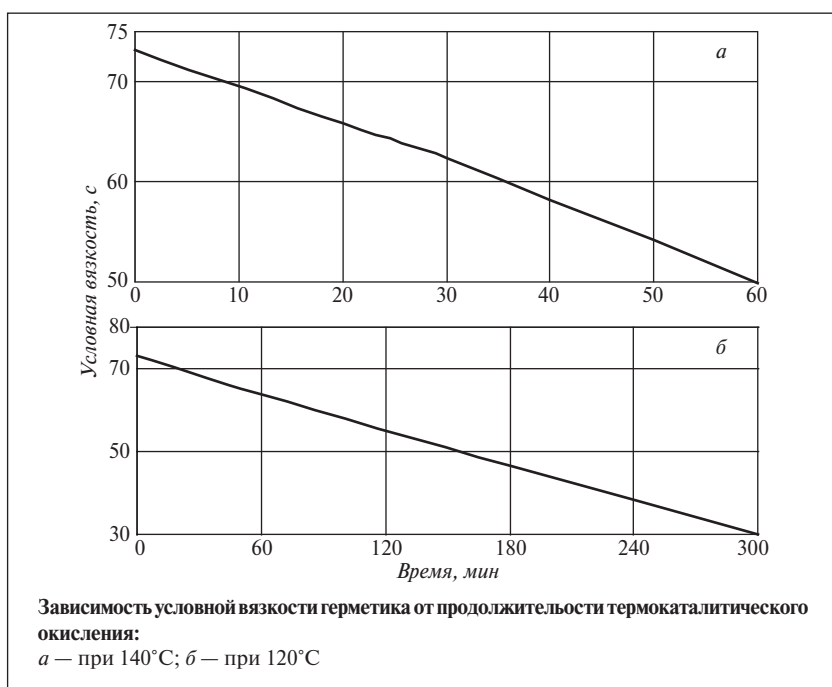
Изменение свойств индустриального масла И-20 — основы герметизирующей жидкости оценивали на электрометрической установке [2] в лабораторных условиях и в процессе производства герметизирующей жидкости АГ-4И в ОАО «Московский нефтемаслозавод». Были определе-

ны: потенциал E_e электризации контактирующей с маслом металлической поверхности и электрокинетический потенциал E_k масла (точность определения потенциалов ± 5 мВ, повторяемость метода — 10 мВ), а также электропроводимость (погрешность повторных измерений $\sim 0,028\%$). Эти показатели позволяют оценить адсорбционно-химическое модифицирование стержней-электродов, агрегативную и кинетическую устойчивость коллоидной системы

Результаты термокаталитического окисления индустриального масла И-20А приведены в таблице. Как видно, высокая скорость перемещения масла относительно поверхности стального стержня-электрода, присутствие кислорода и нагревание приводят к возникновению в масле веществ, обладающих акцепторными свойствами. Они способствуют увеличению электропроводимости масла и мо-

Продолжительность окисления, мин	Потенциал электризации, В		Электропроводимость масла, 10^{-10} См
	масла И-20А	стержня	
<i>При 120°С</i>			
180	–14,9/–12,3	–3,2/–0,3	0,03/1,85
300	–16,8/–11,9	–6,6/–0,6	0,14/2,5
<i>При 140°С</i>			
40	–13,8/–5,8	–0,3/–3,7	0,03/0,9
50	–15,0/–8,5	–0,48/–3,9	0,05/1,3
60	–16,8/–11,0	–5,8/–6,1	0,07/1,7

Примечание. В числителе — до загущения, в знаменателе — после загущения 3,7% мас. полиизобутилена до условной вязкости 73 с.



дифицируют поверхность стержня. О подобных превращениях в индустриальном масле можно судить по росту электропроводности и электроотрицательности, а также по изменению потенциала электризации стального стержня-электрода. Модифицирование поверхности металла практически одинаково после 60 мин работы при температуре 140°C и 300 мин работы при 120°C.

Загушенное 3,7% мас. полиизобутилена индустриальное масло И-20А условной вязкостью 73 с тоже было подвергнуто термокаталитическому окислению при тех же условиях, что и незагушенное. Как видно из таблицы, при контактировании с вращающимся стальным стержнем-электродом показатель электроотрицательности герметизирующей жидкости возрастает. Это объясняется хорошей растворимостью кислорода в

достаточно вязком при 120°C герметике по сравнению с его растворимостью в масле И-20А.

Увеличение концентрации кислорода в герметике способствует частичному окислению составляющих его компонентов, что подтверждается ростом электропроводности. Несмотря на это, герметик хорошо защищает поверхность стержня-электрода от адсорбции на ней продуктов окисления его компонентов, на что указывает незначительное изменение потенциала электризации стального стержня-электрода (<1 В).

После 60 мин перемешивания при 140°C электрокинетический показатель герметика близок к его электрокинетическому показателю после 300 мин перемешивания при 120°C. Однако при 140°C происходит более значительное окисление с последующим разрушением полиизобутилена и отложением продуктов окислительной

термодеструкции на стальном стержне-электроде (даже после 40 мин перемешивания потенциал электризации стержня изменяется на ~4 В, а после 60 мин — на ~7 В). Окислительная термодеструкция компонентов герметика и участие их в образовании отложений приводят к снижению вязкостно-температурных характеристик герметика, необходимых для обеспечения эксплуатационных свойств, что подтверждается значениями условной вязкости (ГОСТ 8420–74) [3].

Так, на рисунке, а и б приведены зависимости условной вязкости герметика от продолжительности термокаталитического окисления соответственно при 140 и 120°C. Потеря вязкости образцами значительна при 140°C, даже при небольшой продолжительности воздействия температуры.

Таким образом, для достижения оптимальных показателей качества герметизирующей жидкости необходимо при растворении высокомолекулярного полиизобутилена в индустриальном масле И-20А поддерживать температуру в реакторе в пределах 110–120°C в течение 5–6 ч. При температуре выше 120°C, даже при кратковременном ее воздействии, происходит интенсивное разложение высокомолекулярного полиизобутилена.

Установленные температурные и временные параметры процесса растворения высокомолекулярного полиизобутилена П-200 в индустриальном масле И-20А использованы в ОАО «Московский нефтемазозавод» при составлении технологического регламента на производство герметизирующей жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татур И.Р., Мусалов Ю.А. — Химмотология. — 2007. — № 4. — С. 18.
2. Шор Г.И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 108 с.
3. Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. — С. 99–103.

Отходы производства растительных масел как сырье для получения технических смазок

Отходы производства растительных масел достигают 5–15% от объема получаемого чистого масла. В общем случае они представляют собой смеси растительных масел, обогащенные жировыми гудронами и дистиллированными жирными кислотами. Эти отходы имеют темный цвет, неприятный запах и по вкусовым качествам не могут использоваться как пищевые продукты для людей и животных.

Одним из эффективных способов утилизации данных отходов является использование их для технических целей, в первую очередь для получения смазок. В этом направлении нами исследованы основные физико-химические свойства отходов, образующихся при получении подсолнечного масла. Результаты этих исследований приведены в **табл. 1**.

Данные отходы являются жидкостями темно-коричневого цвета с высоким кислотным числом и специфическим запахом. Однако

их вязкостные свойства, термоокислительная стабильность и смазочные свойства гораздо лучше, чем у подсолнечного масла. Это создает определенные предпосылки для рассмотрения возможности их использования в качестве основы для получения трансмиссионных и гидравлических масел, а также пластичных смазок, особенно предназначенных для техники, эксплуатируемой в сельском хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности.

С учетом важности экологической составляющей проблемы получения и использования смазочных материалов на основе отходов производств растительных масел были исследованы процессы биологического разложения продуктов очистки растительных масел, полученных отжимом и центрифугированием. Лабораторными исследованиями водопроводной воды, загрязненной минеральными маслами, растительными

маслами, отходами производства, а также продуктами переработки — окислирования и полимеризации последних, установлено, что растительные масла по биоразлагаемости гораздо активнее минеральных масел как без присадок (И-12), так и с присадками (М10-Г₂к).

Определение биохимического потребления кислорода (**рис. 1**) в водах, загрязненных данными маслами, показало, что уже к третьим суткам хранения в водах с примесями растительных масел, отходов получения и продуктов переработки последних происходит значительное снижение концентрации растворенного кислорода, что свидетельствует о протекании в этих средах активных биоразлагающих процессов.

Полученные данные достаточно хорошо коррелируют с высокой биоразлагаемостью растительных масел при их попадании в почву или в водные ресурсы. Разложение в воде минеральных масел И-12 и М10-Г₂к происходит гораздо медленнее: при 20°C процессы биохимического потребления кислорода в данных загрязненных водах активизируются не ранее чем через 15–30 сут. (в водах, загрязненных растительными маслами, активизация этих процессов происходит через 2–3 сут.).

Технологии получения растительных масел из различных маслосемян идентичны. Отходы от производства кукурузного, льняного, рапсового и других масел по физико-химическим свойствам

Таблица 1

Показатели	Подсолнечное масло	Отходы производства подсолнечного масла
Вязкость при 100°C, мм ² /с	7,7	11,5
Температура, °C		
вспышки (в открытом тигле)	320	340
застывания	–16	–7
Кислотное число, мг КОН/г	2	22
Плотность при 20°C, кг/м ³	925	950
Цвет, ед ЦНТ	3	6
Диаметр пятна износа (на ЧШМТ), мм	0,26	0,23
Термоокислительная стабильность при 250°C, мин	20	25
Иодное число, г I ₂ /100 г	130	150
Число омыления, мг КОН/г	190	200

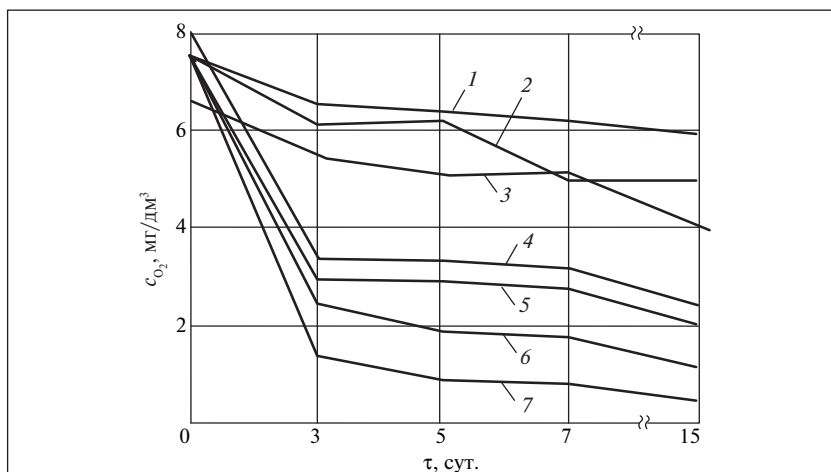


Рис. 1. Зависимость содержания c_{O_2} растворенного кислорода в воде, загрязненной маслами и продуктами их переработки, от длительности τ эксперимента:

1 — И-12; 2 — М10-Г₂К; 3 — подсолнечное масло; 4 — продукты переработки отходов производства подсолнечного масла; 5 — полимеризованное рапсовое масло; 6 — окисленное рапсовое масло; 7 — отстой рапсового масла

Таблица 2

Показатели	Продукты окисления и полимеризации отходов производства масла					
	подсолнечного			рапсового		
	0 ч	2 ч	8 ч	0 ч	2 ч	8 ч
Вязкость при 100°C, мм ² /с	11,5	17	28,4	11,8	2,02	50,2
Кислотное число, мг КОН/г	22	23	24	36	37,1	38,8
Температура застывания, °C	-7	-7	-5	-5	-4	-2
Диаметр пятна износа (на ЧШМТ), мм	0,23	0,22	0,22	0,24	0,23	0,21

сопоставимы с отходами от производства подсолнечного масла и могут быть использованы для получения технических смазок.

Исследования показали, что нагревание отходов производства подсолнечного и рапсового масел с доступом воздуха при температуре 300°C в течение нескольких часов приводит к образованию вязких продуктов. Последние могут служить в качестве вязкостных и противоизносных добавок, а также в качестве основы для получения пластичных смазок и аналогов трансмиссионных масел. В табл. 2 приведены физико-химические характеристики продуктов окисления и полимеризации при 300°C в течение 0–8 ч отходов, образующихся при производстве подсолнечного и рапсового масел.

Отходы производства подсолнечного и рапсового масел при

нагревании до 300°C с доступом воздуха уже за 2 ч трансформируются в высоковязкие продукты, совместимые с минеральными и растительными маслами, способные повышать их вязкость и улучшать смазывающую способность. Так, добавление к промышленному маслу И-20 3% продукта окисления и полимеризации подсолнечного масла (фракции, полученной через 8 ч) привело к незначительному увеличению его вязкости, но к существенному (~на 20%) улучшению смазывающей способности данного масла, оцененной по диаметру пятна износа на четырехшариковой машине трения — ЧШМТ (табл. 3).

Не исключено, что такие продукты переработки отходов производства растительных масел могут найти применение как экологически чистые вязкостные и противоизносные добавки к минеральным и синтетическим маслам. Продукты переработки меньшей вязкости — от 15 до 20 мм²/с при 100°C имеют все необходимые свойства для ис-

Таблица 3

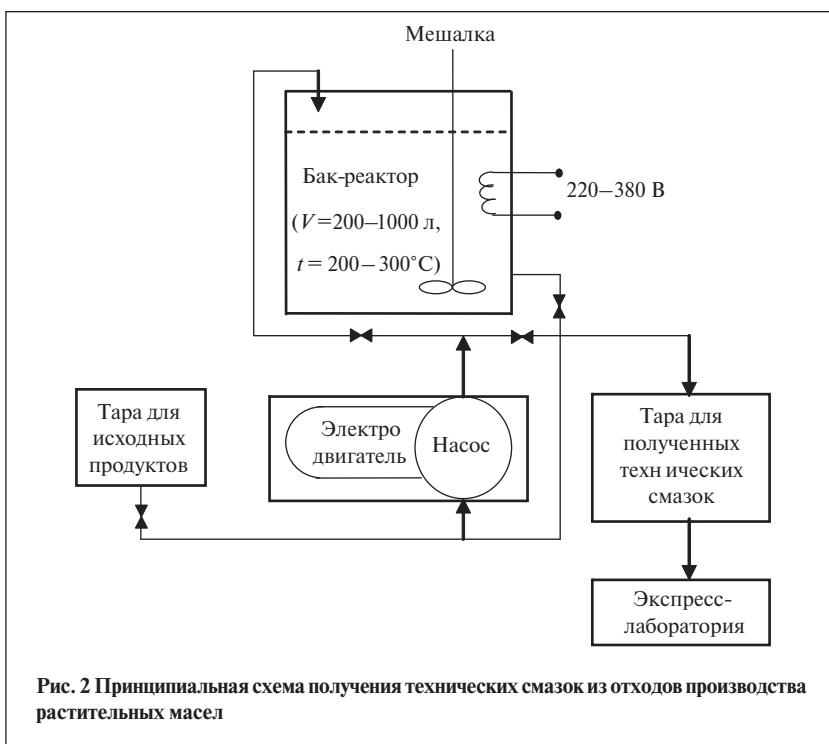
Показатели	Масло И-20А	
	без добавки	с добавкой 3% продукта окисления и полимеризации подсолнечного масла
Вязкость при 40°C, мм ² /с	31	35
Температура, °C		
вспышки (в открытом тигле)	200	205
застывания	-15	-14
Кислотное число, мг КОН/г	0,03	0,1
Диаметр пятна износа (на ЧШМТ), мм	0,32	0,26
Цвет, ед ЦНТ	2	3,5

Таблица 4

Показатели	Пластичный продукт окисления и полимеризации при 300°C отходов производства рапсового масла			Солидол
	0 ч	8 ч	10 ч	
Вязкость при 100°C, мм ² /с	11,8	60,2	70,1	83,4
Кислотное число, мг КОН/г	36	40	41	2,8
Температура, °C				
застывания	-5	-2	+10	+25
каплепадения	-	-	80–90	85–105
Диаметр пятна износа (на ЧШМТ), мм	0,24	0,21	0,21	0,21

Таблица 5

Номер операции	Операция	Оборудование	Сырье, продукт	Параметры процесса
1	Сбор отходов производства подсолнечного масла	Емкость, насос	Отходы (180 л)	Естественные для времен года
2	Заполнение реактора отходами производства масла	Насос, открытый реактор объемом 200 л	То же	Температура от -15 до $+40^{\circ}\text{C}$, время 10–15 мин
3	Нагревание отходов с одновременным перемешиванием	Реактор с нагревателем и мешалкой, термометр	»	Температура нагревания 300°C , длительность перемешивания при постоянной температуре 8–12 ч в зависимости от свойства масла
4	Охлаждение полученной смазки для перекачивания в тару	Реактор, термометр	Пластичная смазка (175 л)	Температура охлаждения 60 – 80°C , время 3–6 ч
5	Перекачивание пластичной смазки в тару для хранения	Насос, тара для хранения	То же	Температура перекачивания смазки 60 – 80°C , время 20–30 мин
6	Охлаждение и хранение смазки	Тара для хранения	»	Время охлаждения 1–4 ч, условия хранения — естественные



пользования их в качестве аналога трансмиссионной смазки в малонагруженных агрегатах.

Стендовые испытания продукта окислирования и полимеризации отходов производства подсолнечного масла вязкостью $15 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C в малонагруженном редукторе показали, что данный смазочный материал может являться альтернативой

трансмиссионным маслам эксплуатационных групп ТМ-2,3 (ТЭП-15, ТАП-15В).

При более длительном нагревании отходов производства растительных масел из них можно получить пластичные смазочные материалы. Так, отходы производства рапсового масла за 8–10 ч нагревания при 300°C превращаются в пластичный продукт, сопо-

ставимый по физико-химическим характеристикам с пластичной смазкой общего назначения — солидолом (табл. 4).

Испытания данного пластичного продукта в подшипниках качения показали возможность замены товарных пластичных смазок, предназначенных для смазывания таких узлов, пластичной смазкой, полученной из отходов производства растительных масел. Производить такую пластичную смазку можно по несложной технологии, приведенной в табл. 5.

Основным оборудованием для переработки отходов растительных масел являются бак-реактор, обеспечивающий нагревание и перемешивание масел, а также насосная установка для перекачивания исходных и получаемых продуктов. Принципиальная схема получения вязкостных добавок к маслам, а также аналогов трансмиссионного масла и пластичных смазок приведена на рис. 2.

Данная технология позволяет производителям растительных масел расширить объемы реализуемой продукции за счет получения технических смазок, а также решить вопросы утилизации отходов производства растительных масел.

Оценка пригодности автомобильных бензинов для длительного хранения

Предложен новый метод определения химической стабильности автомобильных бензинов — по доле поглощенного кислорода (ДПК).

По результатам опытного хранения сформулированы требования к уровню химической стабильности для бензина, поставляемого на длительное хранение, и установлены нормативные значения ДПК.

Для организаций, осуществляющих длительное хранение автомобильных бензинов, актуальной задачей является предотвращение ухудшения их качества по сравнению с требуемым нормативными документами до истечения установленного срока хранения. Решению этой задачи будет способствовать установление уровня потенциальной склонности к окислению при хранении каждой партии бензинов, закладываемых на хранение.

Потенциальную склонность автомобильных бензинов к окислению принято оценивать по значению индукционного периода (ГОСТ Р 52068–2003) или по суммарному содержанию продуктов окисления (ГОСТ 22054–76) [1]. Однако данные методы не позволяют достоверно прогнозировать срок хранения бензинов и имеют ряд других недостатков, затрудняющих их применение в лабораториях организаций нефтепродуктообеспечения [1–3].

Для исключения присущих им недостатков и определения возможной продолжительности хранения автомобильных бензинов был разработан новый метод определения химической стабильности.

Как известно, окисление углеводородов в условиях хранения происходит в жидкой фазе с поглощением кислорода [1, 2], по-

этому количество кислорода, поглощенного бензином в условиях испытания, является наиболее объективным информационным параметром его химической стабильности.

Для определения химической стабильности по доле поглощенного кислорода в качестве испытательного использовали оборудование по ГОСТ Р 52068–2003 после его доработки:

- герметичную металлическую бомбу, оснащенную запорной арматурой и устройством для подачи кислорода, а также манометром для измерения давления;
- стеклянный сосуд для испытуемого образца с крышкой, обеспечивающей свободный доступ кислорода к образцу;
- жидкостный термостат для поддержания температуры на уровне $120 \pm 1^\circ\text{C}$;
- стальные баллоны с 98–99%–ным кислородом под давлением.

Для нахождения оптимальных условий испытаний экспериментально была определена зависимость доли поглощенного кислорода (ДПК) от условий испытания: времени τ окисления, температуры t окисления и давления p кислорода в бомбе.

Для испытаний были выбраны бензиновые фракции с разным уровнем химической стабильности по суммарному содержанию продуктов окисления (ГОСТ 22054–76):

- малостабильная (94,6 мг/100 см³), полученная каталитическим крекингом на Московском НПЗ;
- стабильная (36 мг/100 см³) — бензин АИ-95 Московского НПЗ;
- высокостабильная (8,6 мг/100 см³) — фракция 75–85°С Хабаровского НПЗ.

Эти бензины по химической стабильности соответствуют диапазону возможных значений суммарного содержания продуктов окисления: 0–100 мг/100 см³.

Установлены следующие оптимальные условия испытания: $\tau = 180$ мин, $t = 120^\circ\text{C}$ и $p = 800$ кПа. В данных условиях четко выражены различия бензиновых фракций по уровню химической стабильности: происходит полное окисление малостабильных фракций (для бензина каталитического крекинга ДПК = 88,6%), заметное окисление стабильных фракций (для АИ-95 ДПК = 21,7%) и небольшое окисление высокостабильных фракций (для фракции 75–85°С ДПК = 2,5%).

Кроме того, повышение давления кислорода до 800 кПа не позволяет испаряться испытуемому бензину (давление газа превышает давление насыщенных паров бензина при 120°С) и поэтому окисление углеводородов происходит в жидкой фазе, как в реальных условиях хранения.

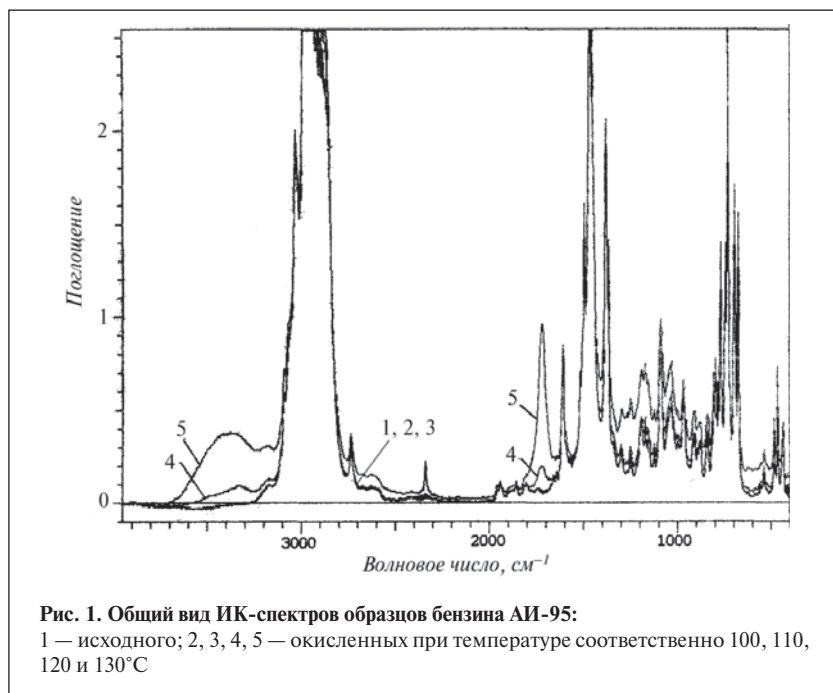


Рис. 1. Общий вид ИК-спектров образцов бензина АИ-95: 1 — исходного; 2, 3, 4, 5 — окисленных при температуре соответственно 100, 110, 120 и 130°С

Для проверки гипотезы о том, что при повышении температуры до 120°С механизм окисления не изменяется, методом ИК-спектроскопии были исследованы продукты окисления бензинов, полученные при разной температуре. ИК-спектры образцов бензина АИ-95 Московского НПЗ (стабильная бензиновая фракция), окисленных при температурах 100; 110; 120 и 130°С ($p = 800$ кПа, $\tau = 180$ мин), различаются в областях волновых чисел 3600–3200, 1721 и 1717 см^{-1} (рис. 1).

Практическое совпадение ИК-спектра образца 1 (исходного) с ИК-спектрами образцов 2 и 3, окисленных при температуре соответственно 100 и 110°С, объясняется незначительным поглощением кислорода (1,8–3,1%) и малым образованием продуктов окисления при данных температурах.

Повышение температуры окисления со 100 до 120°С приводит к росту количества поглощенного кислорода (с 1,8 до 19,3%) и появлению в заметных количествах начальных продуктов окисления — спиртов и кетонов, что, как

следует из ИК-спектров на рис. 2, а и б, отражается в областях волновых чисел 3600–3200 см^{-1} (характеризует валентные колебания гидроксильных групп) и 1721 см^{-1} (характеризует валентные колебания оксогрупп) [4, 5].

Дальнейшее повышение температуры окисления до 130°С приводит к существенному росту количества поглощенного кислорода (74,5%), что, в свою очередь, приводит к увеличению содержания начальных продуктов окисления — спиртов и кетонов (увеличиваются площади пиков в областях волновых чисел 3600–3200 и 1717 см^{-1}).

Таким образом, судя по ИК-спектрам бензина, окисленного при разных температурах, характер продуктов окисления в интервале температур 100–130°С остается практически одинаковым, а следовательно, механизм окисления не изменяется.

В соответствии с полученными результатами химическую стабильность автомобильных бензинов определяли следующим образом.

Стеклянный сосуд с образцом бензина объемом 50 ± 1 см^3 по-

мещали в бомбу. Закрывали сосуд крышкой, закрывали бомбу и, пользуясь пневматической муфтой, вводили кислород до достижения давления 800 ± 10 кПа. Затем давали возможность газу вытечь из бомбы для удаления первоначально присутствовавшего в ней воздуха. Снова вводили кислород до достижения давления 800 ± 10 кПа и проверяли бомбу на утечку. Если после стабилизации показаний манометра скорость падения давления не превышала 7 кПа за 10 мин, считали, что утечек нет, и приступали к испытанию.

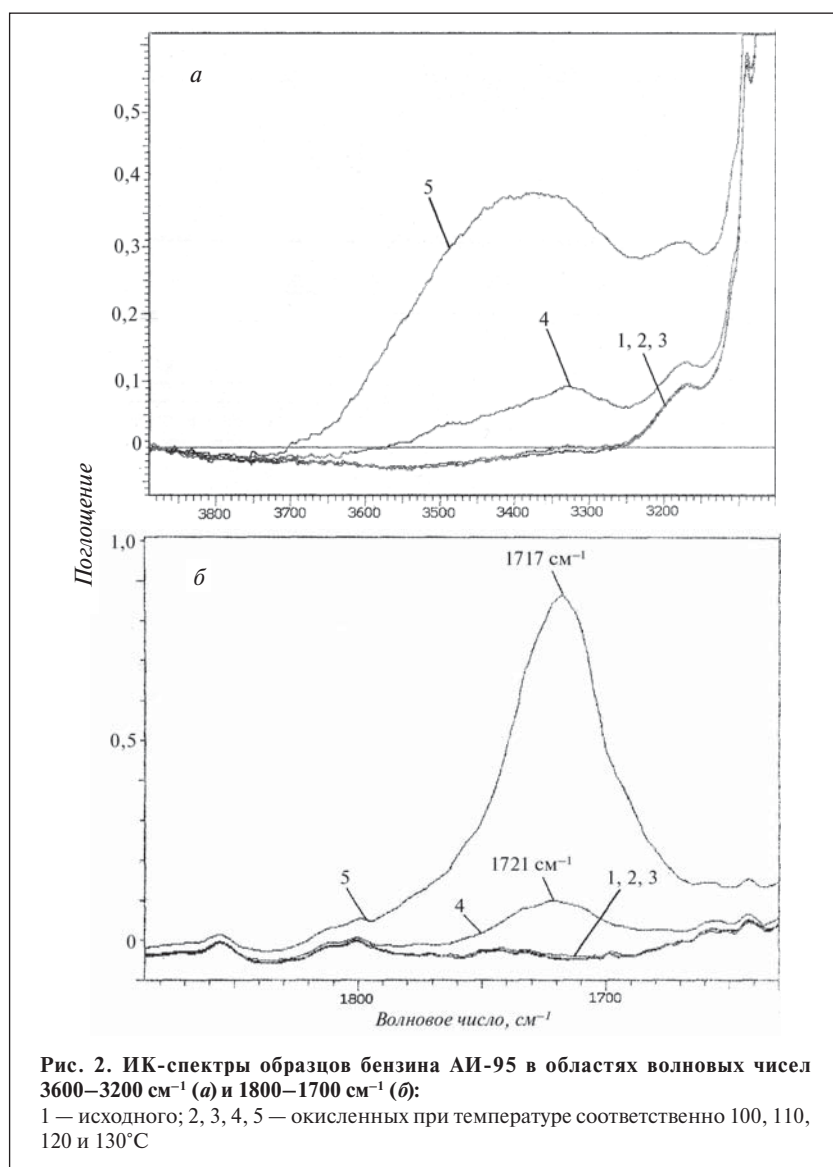
Загруженную бомбу помещали в предварительно нагретый до 120 ± 1 °С жидкостный термостат и фиксировали момент погружения как время начала испытания. Бомбу в термостате выдерживали в течение 180 мин, после чего вынимали из термостата и охлаждали в течение 180 мин до комнатной температуры на воздухе или погрузив в воду. Затем фиксировали давление кислорода в бомбе с точностью до 0,1 кПа и температуру окружающего воздуха с точностью до 0,1°С.

Химическую стабильность автомобильных бензинов по доле поглощенного кислорода рассчитывали по формуле:

$$ДПК = \left[1 - \frac{p_2(t_1 + 273)}{p_1(t_2 + 273)} \right] 100,$$

где ДПК — доля кислорода, поглощенного бензином в ходе испытания, %; p_1, p_2 — давление в бомбе соответственно до начала испытания и после ее охлаждения, кПа; t_1, t_2 — температура окружающего воздуха соответственно до начала нагревания бомбы и после ее охлаждения, °С.

За результат определения химической стабильности по доле поглощенного кислорода принимали среднеарифметический результат двух последовательных определений, относительное расхождение между которыми не превышает 5%.



Для подтверждения возможности использования предлагаемого метода для определения возможного срока хранения автомобильного бензина было проведено опытное хранение образцов бензина в стальных канистрах КС-20 в неотапливаемом хранилище в средней климатической зоне (Московская область) в течение 30 мес.

За критерий изменения качества бензина при опытном хранении было выбрано изменение концентрации фактических смол (определение проводили по ГОСТ 1567–97) как показателя, наиболее склонного к изменению в процессе длительного хранения.

Изменение качества хранимых бензинов оценивали через каждые 6 мес. хранения (см. таблицу).

Скорость изменения концентрации фактических смол была рассчитана как прирост концентрации фактических смол в единицу времени. Возможный срок хранения был определен как отношение запаса качества по концентрации фактических смол к средней скорости изменения содержания продуктов окисления в бензине.

Анализ данных об изменении качества автомобильных бензинов при хранении в стальных канистрах в течение 30 мес. (см.

таблицу) показывает, что опытные образцы существенно различаются по средней скорости изменения концентрации фактических смол. Максимальная скорость изменения этого показателя (0,377 мг/мес. в образце 17) в 12,5 раз превышает минимальную (0,03 мг/мес. в образце 1).

Данные таблицы показывают также, что рост скорости изменения концентрации фактических смол связан с увеличением доли поглощенного кислорода. В образцах с ДПК >85% концентрация фактических смол в течение первого года хранения достигла предельно допустимого значения (5 мг/100 мл). После 24 мес. хранения данных образцов она превысила уровень допустимых отклонений качества топлива при применении в технике (10 мг/100 мл). Средняя скорость окисления составила 0,32–0,38 мг/мес.

В образцах с ДПК = 45–85% концентрация фактических смол через 30 мес. хранения достигла предельно допустимого значения. Средняя скорость окисления составила 0,1–0,14 мг/мес.

Образцы с ДПК <25% через 30 мес. хранения имеют запас качества по концентрации фактических смол. Средняя скорость окисления составила 0,03–0,09 мг/мес. При этом запас качества у образцов с ДПК <12% более существенный: 38–80% от предельно допустимого значения (1,9–4,1 мг/100 мл). Средняя скорость их окисления составила 0,03–0,067 мг/мес. Образцы с ДПК = 12–25% имеют меньший запас качества: 20–26% от предельно допустимого значения (1–1,3 мг/100 мл). Средняя скорость окисления составила 0,077–0,090 мг/мес.

Таким образом, скорость изменения концентрации фактических смол при хранении зависит от доли поглощенного кислорода. Чем больше эта доля, тем выше скорость окисления и тем быстрее

Методы анализа

Номер образца	Бензин или бензиновая фракция	Доля поглощенного кислорода, %	Концентрация фактических смол, мг/100 мл						Скорость (мг/мес.) изменения концентрации фактических смол при сроке хранения, мес.					Средняя скорость изменения концентрации фактических смол, мг/мес.	Возможный срок хранения, мес.
			в начале хранения	при сроке хранения, мес.					6	12	18	24	30		
				6	12	18	24	30							
1	АИ-80*	0,7	0	0,4	0,7	0,9	1,1	0,9	0,067	0,05	0,033	0,033	-0,033 ^{6*}	0,03	167
2	120—180°С ^{2*}	2,4	0	0,2	0,6	1	0,8	1,2	0,033	0,067	0,067	-0,03 ^{6*}	0,067	0,04	125
3	75—85°С*	2,5	0,4	0,7	0,9	1,2	1,6	1,7	0,05	0,033	0,05	0,067	0,017	0,043	107
4	Изомеризат*	3,1	0,7	0,8	1,1	1,3	1,7	2,1	0,017	0,05	0,033	0,067	0,067	0,047	91
5	Катализат стабильный*	4,9	1	1,2	1,5	2,1	2,2	2,6	0,033	0,05	0,1	0,017	0,067	0,053	75
6	Регуляр-92*	5	1,1	1,3	1,6	1,8	2,3	2,7	0,033	0,05	0,033	0,083	0,067	0,053	74
7	62—85°С ^{2*}	5,1	1,1	1	1,3	1,7	2,2	2,8	-0,02 ^{6*}	0,05	0,067	0,083	0,1	0,057	68
8	85—120°С ^{2*}	7	1,3	1,3	1,6	2	2,6	3,1	0,008	0,042	0,067	0,1	0,083	0,06	62
9	Бензин каталитического риформинга ^{2*}	11,9	1,6	1,8	2,2	2,7	3	3,6	0,033	0,067	0,083	0,05	0,1	0,067	51
10	АИ-95 ^{2*}	21,7	1,8	2,4	3	3,3	3,8	4,1	0,1	0,1	0,05	0,083	0,05	0,077	42
11	Нормаль-80 ^{3*}	24,7	1,5	2,2	2,9	3,4	3,8	4,2	0,117	0,117	0,083	0,067	0,067	0,09	39
12	АИ-92 ^{2*}	45,4	1,7	2,4	3,1	3,9	4,2	4,7	0,117	0,117	0,133	0,05	0,083	0,1	33
13	Регуляр-92 ^{4*}	58,9	1,6	2,1	2,9	3,5	4,4	5	0,083	0,133	0,1	0,15	0,1	0,113	30
14	Премиум-95 ^{4*}	70,3	1,3	2	2,9	3,4	4,2	4,9	0,117	0,15	0,083	0,133	0,117	0,12	26
15	АИ-92 ^{5*}	82,5	1	1,7	2,7	3,5	4,3	5,2	0,117	0,167	0,133	0,133	0,15	0,14	21
16	АИ-80 ^{3*}	85,7	2,8	4,4	4,9	6,9	9,5	12,3	0,267	0,083	0,333	0,433	0,467	0,317	7
17	Бензин каталитического крекинга ^{2*}	88,6	4,5	4,8	5,1	7	10,4	15,8	0,05	0,05	0,317	0,567	0,9	0,377	1

* Производитель — Хабаровский НПЗ. ^{2*} Московский НПЗ. ^{3*} Рязанский НПЗ. ^{4*} Новокуйбышевский НПЗ. ^{5*} Ново-Уфимский НПЗ. ^{6*} В данные периоды опытного хранения концентрация фактических смол снижалась с указанной скоростью.

концентрация фактических смол достигает предельно допустимого значения (5 мг/100 мл).

Полученные данные (см. таблицу) показывают также, что опытные образцы существенно различаются и по возможному сроку хранения. Максимальный срок хранения (167 мес. для образца 1) существенно превышает минимальный (1 мес. для образца 17). Эти данные свидетельствуют о том, что уменьшение возможного срока хранения связано с возрастанием ДПК.

Так, автомобильные бензины с ДПК < 12% могут храниться 4 года и более, с ДПК = 12–25% — не более 3 лет, с ДПК = 25–70% — не более 2 лет, с ДПК = 70–85% — не более 1,5 лет. Бензины с ДПК > 85% хранению не подлежат (возможный срок хранения 1–7 мес.).

Таким образом, чем больше ДПК, тем меньше возможный срок хранения бензина.

На основании результатов опытного хранения сформулированы требования к уровню химической стабильности по доле

поглощенного кислорода автомобильного бензина, поставляемого в организации, осуществляющие его длительное хранение. Длительному хранению (в течение 3 лет и более) подлежат бензины с ДПК < 25%, кратковременному хранению (до 1 года) — бензины с ДПК = 25–85%; немедленному использованию по назначению — бензины с ДПК > 85%.

В организации, осуществляющие длительное хранение, должны поставляться автомобильные бензины с ДПК не более 25%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины, свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996. — 442 с.
2. Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. — М.: Химия, 1972. — 280 с.
3. Шаталов К.В., Серегин Е.П., Красная Л.В. — Труды 25 ГосНИИ МО РФ. — 2008. — Вып. 54. — С. 332–344.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: МГУ, 1968. — 289 с.
5. Беллами Л.Г. — Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Мир, 1965. — 590 с.

Оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность моторных масел

Предложена методика исследования минеральных, частично синтетических и синтетических моторных масел на их термоокислительную стабильность с учетом доливов. Методика позволяет обоснованно выбирать масла на стадии проектирования техники и корректировать их ресурс при ее эксплуатации.

Для механических систем введены понятия предельного состояния и назначенного ресурса (ГОСТ 27.002–89), которые применимы и для смазочных материалов. Однако ресурс для моторных масел назначают изготовители техники в основном по ее наработке или пробегу. Существующие методы и средства измерения показателей предельного состояния моторных масел — щелочного числа, рН, вязкости, загрязненности, содержания топлива и сажи, наличия воды и др. не нашли широкого применения на предприятиях, эксплуатирующих технику, так как для их применения требуется создание специальных лабораторий [1–3].

Широкое распространение получила система планово-предупредительного ремонта, предусматривающая замену моторных масел по пробегу или моточасам. Такая система имеет существенные недостатки, так как не учитывает ряд факторов, влияющих на ресурс, а именно: доливы масел в процессе эксплуатации, герметичность масляной системы, техническое состояние двигателя и системы фильтрации, режимы и условия эксплуатации техники. Учитывая тот факт, что грузовые транспортные, строительно-дорожные машины и сельхозтехника изношены на

80% и доливы составляют большие объемы, актуальной является задача исследования влияния доливов на ресурс моторных масел.

Для исследования были выбраны масла: минеральные М10-Г_к и Лукойл стандарт 10W-40 SF/CC, частично синтетическое Лукойл Супер 10W-40 SG/CD, синтетические Лукойл синтетик 5W-40 SL/CF, Mannol Elite 5W-40 SL/CF и Castrol Magnatec 5W-40 SL/CF.

Методика исследования имитировала условия применения моторных масел в двигателях, т.е. термостатирование при атмосферном давлении с перемешиванием. Исследования проводили с применением прибора для определения термоокислительной стабильности, малообъемного вискозиметра, фотометрического устройства для прямого фотометрирования и электронных весов для учета массы испарившегося масла. Масла испытывали при температурах 150, 160, 170 и 180°C. Температуру испытания поддерживали автоматически с точностью ±2°C. Частота вращения мешалки составляла 300 мин⁻¹. Стакан для исследуемой пробы масла и мешалка были изготовлены из стекла.

Масла для выявления влияния на их термические превращения доливов испытывали дважды: без доливов и с доливами. Пробу испытуемого масла массой 100±0,1 г

заливали в стакан и термостатировали при заданной температуре с перемешиванием. При достижении заданной температуры регистрировали время начала испытания. После каждых 8 ч испытания стакан с пробой масла взвешивали для определения массы испарившегося масла и отбирали пробы для фотометрирования и измерения вязкости. Отобранные пробы после замеров сливали в стакан, который повторно взвешивали для определения потерь при измерении вязкости и фотометрировании.

При испытании масел с доливами стакан с пробой масла после измерения вязкости и фотометрирования взвешивали, производили долив пробы товарным маслом до массы 100 г и повторно термостатировали. Степень окисления масла оценивала по коэффициенту K_{Π} поглощения светового потока:

$$K_{\Pi} = \frac{300 - \Pi}{300},$$

где Π — показания фотометра при наличии масла в кювете, мкА; 300 — показания фотометра при настройке и отсутствии масла в кювете, мкА.

Изменение вязкости при окислении масел оценивали по коэффициенту K_{μ} относительной вязкости:

$$K_{\mu} = \mu_0 / \mu_{\text{исх}},$$

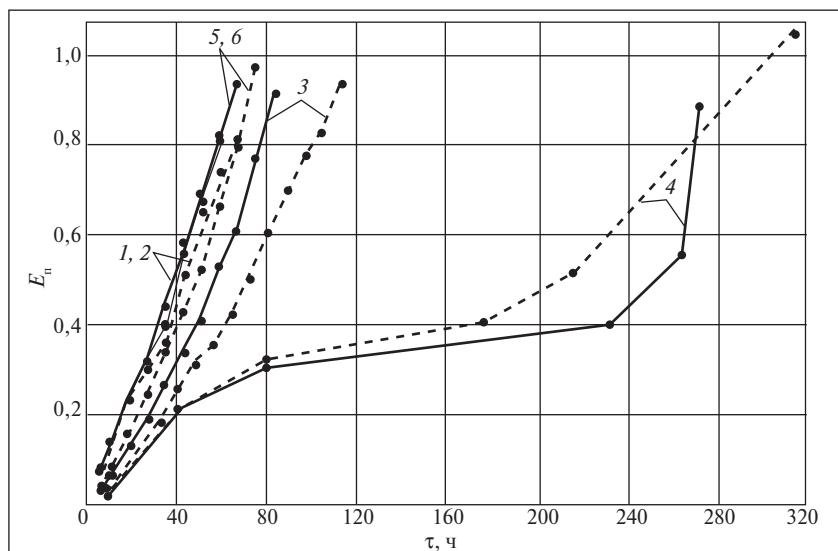


Рис. 1. Зависимость коэффициента E_n тепловых преобразований от времени τ испытания при температуре 180°C моторных масел без долива (сплошные кривые) и с доливом (штриховые кривые):

1, 2 — минеральные масла соответственно M10-Г,к и Лукойл стандарт 10W-40 SF/CC; 3 — частично синтетическое масло Лукойл Супер 10W-40 SG/CD; 4, 5, 6 — синтетические масла соответственно Лукойл синтетик 5W-40 SL/CF, Mannol Elite 5W-40 SL/CF и Castrol Magnetec 5W-40 SL/CF

где μ_0 , $\mu_{\text{исх}}$ — вязкость соответственно окисленного и товарного масел, Па·с.

По полученным экспериментальным данным строили графические зависимости и определяли регрессионные уравнения, по которым проводили поиск критерия влияния доливов на процессы окисления и ресурс. Для обработки экспериментальных данных использовали лицензионные программы «Advanced Grapher» и «Evegre».

Смазочный материал при термостатировании не может неограниченно поглощать тепловую энергию, поэтому избыток ее приводит к тепловым преобразованиям масла в продукты окисления и испарения [4, 5]. Сумма коэффициентов поглощения светового потока K_n и летучести K_G характеризует количество энергии, которое определяется коэффициентом E_n тепловых преобразований. Данный коэффициент характеризует сопротивляемость смазочного материала тепловым воздействиям.

Результаты исследования моторных масел на различных основах (рис. 1) показывают, что за

одно и то же время испытания количество тепловой энергии, пошедшей на образование продуктов окисления, различно, и чем меньше значение коэффициента E_n , тем выше сопротивляемость масла температурным воздействиям.

Кроме того, данные рис. 1 показывают несовершенство существующей системы классификации API моторных масел по эксплуатационным свойствам. Так, минеральное масло Лукойл стандарт относится, согласно этой классификации, к группе SF для бензиновых двигателей, а синтетические масла Mannol Elite и Castrol Magnetec — к более высокой группе SL, однако по сопротивляемости тепловым воздействиям эти масла различаются незначительно.

В процессе испытания при температуре 180°C сопротивляемость масел окислению в результате доливов повышается незначительно. Доливы частично синтетического масла Лукойл Супер приводят к повышению сопротивляемости окислению и увеличению ресурса, а доливы синтетического масла Лукойл синтетик — к снижению сопротивляемости окислению в течение 280 ч.

Связь между коэффициентами E_n и K_n (рис. 2) характеризует энергоемкость продуктов преобразования и описывается линейным уравнением для минеральных и

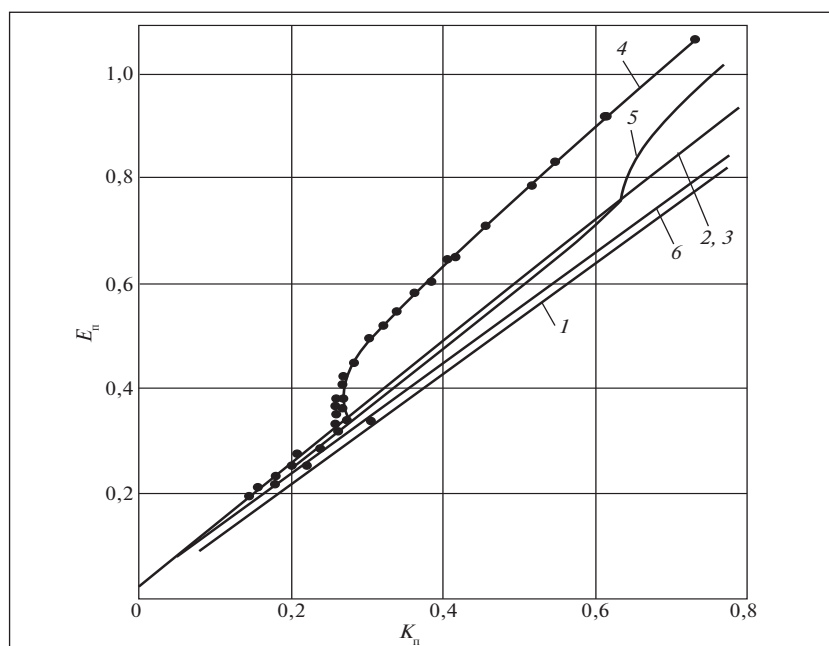


Рис. 2. Зависимость коэффициента E_n тепловых преобразований от коэффициента K_n поглощения при температуре испытания 180°C моторных масел; обозначения см. к рис. 1



частично синтетических масел, а также для синтетического масла Castrol. Для остальных синтетических масел при определенных значениях коэффициента K_n на кривых зависимостей наблюдается изгиб, вызванный более интенсивным испарением масел.

Регрессионное уравнение начальных линейных зависимостей $E_n = f(K_n)$ имеет вид:

$$E_n = aK_n + b,$$

где a — коэффициент, характеризующий скорость процесса преобразования; b — значение коэффициента E_n , при котором начинаются процессы преобразования.

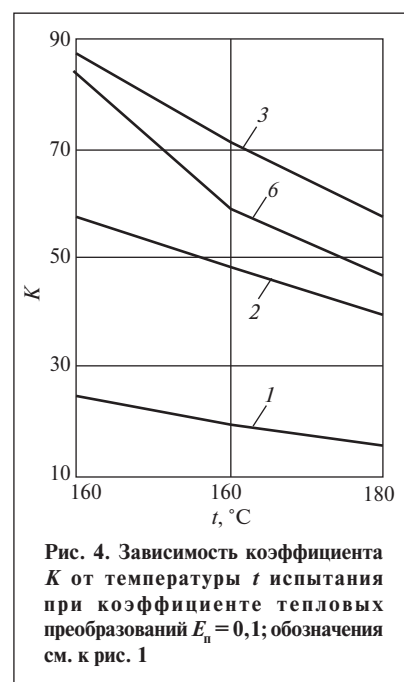
Скорость тепловых преобразований может быть использована для сравнения различных масел по термоокислительной стабильности.

Для обоснования критерия влияния доливов на процессы образования под действием тепловой энергии продуктов окисления и

испарения предложен показатель K , определяемый отношением скоростей доливов и изменения коэффициента тепловых преобразований (рис. 3). Данный критерий учитывает время, температуру испытания, массу доливов и склонность испытываемого масла к окислению и испарению, а также величину энергии тепловых преобразований в продукты окисления и испарения. Физический смысл критерия K заключается в том, что он определяет массу доливаемого масла при достижении определяемого значения коэффициента тепловых преобразований.

Масла с меньшими значениями коэффициента K склонны к более интенсивному окислению. В маслах с высокими значениями этого коэффициента скорость образования продуктов окисления и испарения под действием тепловой энергии ниже.

Зависимости коэффициента K от температуры испытания



приведены на рис. 4. Как видно, с понижением температуры испытания критерий K увеличивается за счет увеличения времени испытания при достижении заданного значения коэффициента тепловых преобразований. Данные рис. 4 подтверждают, что чем больше значение критерия K , тем выше сопротивляемость испытываемого масла температурным воздействиям и тем больше его ресурс.

Таким образом, показана эффективность применения разработанной методики исследования влияния доливов на процессы окисления и предложен критерий, учитывающий скорости доливов и измерения коэффициента тепловых преобразований, а также его зависимость от температуры испытания, что позволяет на стадии проектирования техники обоснованно выбирать моторные масла, а при ее эксплуатации корректировать их ресурс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов А.И. Измерения качества масел и долговечность автомобильных двигателей. — Томск: Изд-во Томского университета, 1976. — 120 с.
2. Маркова Л.В., Мышкин Н.К., Конт Х. и др. — Трение и износ. — 2002. — Т. 23. — № 4. — С. 425–435.
3. Скиндер Н.Н., Гурьянов Ю.А. — ХТГМ. — 2001. — №1. — С. 38–40.
4. Кужаров А.С., Булгаревич С.Б., Кужаров А.А. и др. — Трение и износ. — 2002. — Т. 23. — № 6. — С. 645–651.
5. Гершман И.С., Буше Н.А. — Там же, — 1995. — Т. 16. — № 1. — С. 61–70.

Пути утилизации отработавших моторных масел

В маслах в процессе эксплуатации накапливаются продукты окисления, загрязнения и другие примеси, которые резко снижают их качество. Такие масла не способны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям и должны быть заменены свежими. Отработавшие масла собирают и подвергают регенерации с целью сохранения ценного сырья, что является экономически выгодным. На территории бывшего Советского Союза за год собирают около 1,7 млн. т масел, из них перерабатывают до 0,25 млн. т, т.е. 15%. Переработка отработавших моторных масел (ОММ) совместно с нефтью на нефтеперерабатывающем заводе невозможна из-за содержащихся в них присадок, которые нарушают работу технологического оборудования.

Существуют следующие пути утилизации ОММ:

- очистка и регенерация;
- термодеструкция (сжигание);
- получение пластичных смазок в целях консервации;
- применение для смазывания неотвественных узлов машин и механизмов;
- получение стройматериалов.

В зависимости от процесса регенерации из отработавших масел получают две-три фракции базовых масел, из которых компаундированием и введением присадок возможно получение товарных масел (моторных, трансмиссионных, гидравлических), смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), пластичных смазок. Средний выход регенерированного масла из

отработавшего, содержащего около 2–4 % твердых загрязняющих примесей, воду и до 10% топлива, составляет 70–85% в зависимости от способа регенерации.

Для удаления из масел продуктов старения и загрязнения и восстановления их свойств применяют разнообразные методы: физические, физико-химические и химические. Последние связаны с применением более сложного оборудования и большими затратами.

Физические методы позволяют удалять из масел твердые частицы загрязнений, микрокапли воды и частично смолистые и коксообразные вещества. К этим методам относятся: обработка масла в силовом поле с использованием гравитационных, центробежных и реже электрических, магнитных и вибрационных сил, фильтрование, водная промывка, выпаривание и вакуумная дистилляция, различные массо- и теплообменные процессы, которые применяют для удаления из масла продуктов окисления углеводородов, воды и легкокипящих фракций.

Наиболее простым методом является отстаивание. Этот метод основан на естественном осаждении механических частиц и воды под действием гравитационных сил. В зависимости от степени загрязнения топлива или масла и времени, отведенного на очистку, его применяют либо как самостоятельный, либо как предварительный метод, предшествующий фильтрованию или центробежной очистке. Основными недостатками метода отстаивания являются

большая продолжительность полного оседания частиц и удаление только наиболее крупных частиц — размером 50–100 мкм.

Для удаления механических частиц и смолистых соединений фильтрованием масло пропускают через сетчатые или пористые перегородки фильтров. В качестве фильтрационных материалов используют металлические и пластмассовые сетки, войлок, ткани, бумагу, композиционные материалы и керамику. Во многих организациях, эксплуатирующих моторные масла, для повышения качества очистки этих масел увеличивают число фильтров грубой очистки и вводят в технологический процесс вторую ступень — тонкую очистку масла.

В [1] описано использование металлических фильтров из молибденовых или вольфрамовых супертонких волокон. Многослойный фильтр способен эффективно очистить до 5000 л ОММ, он легко регенерируется прокаливанием с последующей продувкой сжатым воздухом под давлением в несколько атмосфер.

Наиболее эффективен и высокопроизводителен метод удаления механических примесей и воды с помощью центрифуг. Этот метод основан на разделении на различные фракции неоднородных смесей под действием центробежной силы. Применение центрифуг обеспечивает очистку масел от механических примесей до 0,005% мас., что соответствует 13-му классу чистоты по ГОСТ 17216–71, и обезвоживание до 0,6% мас.

Наиболее известны и распространены технологии и оборудование НИТИ ТЕСАР (Саратов). Этим институтом разработана целая гамма стандов типа СОГ, а также линии по очистке трансформаторных масел типа ЛТМ для регенерации ОММ. Стенды СОГ (шесть модификаций) оборудованы центрифугой, которая позволяет добиться степени очистки от загрязнений 3–7-го класса чистоты. Кроме того, они способны удалять нерастворенную воду. Благодаря компактности и мобильности их можно применять непосредственно на рабочих местах около оборудования.

Широкое применение нашли *физико-химические методы*. К ним относятся коагуляция, адсорбция и селективное растворение содержащихся в масле загрязнений. Разновидностью адсорбционной очистки является ионно-обменная очистка.

Эффективность процесса коагуляции зависит от количества вводимого коагулянта, продолжительности его контактирования с маслом, температуры, эффективности перемешивания и т.д. Продолжительность коагуляции загрязнений в отработавшем масле составляет, как правило, 20–30 мин, после чего очистку масла от укрупнившихся загрязнений можно проводить с помощью отстаивания, центробежным способом или фильтрованием.

Адсорбционная очистка отработавших масел основана на способности веществ, служащих адсорбентами, удерживать на наружной поверхности гранул и на внутренней поверхности пронизывающих гранулы капилляров загрязняющие масло продукты. В качестве адсорбентов применяют вещества природного (отбеливающие глины, бокситы, природные цеолиты) и искусственного (силикагель, оксид алюминия, алюмосиликатные соединения,

синтетические цеолиты) происхождения.

Адсорбционная очистка может осуществляться контактным методом — перемешиванием масла с измельченным адсорбентом, перколяционным методом — пропусканием масла через адсорбент и методом противотока — организацией движения масла и адсорбента навстречу друг другу. К недостаткам контактной очистки следует отнести необходимость утилизации большого количества адсорбента, загрязняющего окружающую среду. При перколяционной очистке в качестве адсорбента чаще всего используют силикагель, что делает этот метод дорогостоящим. Наиболее перспективен метод очистки масла в движущемся слое адсорбента, при котором процесс протекает непрерывно, без остановки для периодической замены, регенерации или отфильтрования адсорбента. Однако применение этого метода связано с использованием довольно сложного оборудования, что сдерживает его широкое распространение.

Ионно-обменная очистка основана на способности ионитов (ионно-обменных смол) задерживать загрязнения, диссоциирующие в растворенном состоянии на ионы. Процесс очистки можно осуществить контактным методом при перемешивании отработавшего масла с зернами ионита размером 0,3–2 мм или перколяционным методом при пропускании масла через заполненную ионитом колонну. В результате ионообмена подвижные ионы в пространственной решетке ионита заменяются ионами загрязнений. Восстановление свойств ионитов осуществляется путем их промывки растворителем, сушки и активации 5%-ным раствором едкого натра. Ионно-обменная очистка позволяет удалять из масла кислотные загрязнения, но

не обеспечивает задержки смолистых веществ.

Селективная очистка отработавших масел основана на избирательном растворении отдельных веществ, загрязняющих масло: кислород-, серо- и азотсодержащих соединений, а при необходимости — полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, ухудшающих вязкостно-температурные свойства масел.

В качестве селективных растворителей применяют фурфурол, фенол, его смесь с крезолом, нитробензол, различные спирты, ацетон, метилэтиловый кетон и др. Селективная очистка может проводиться в аппаратах типа смеситель-отстойник в сочетании с испарителями для отгона растворителя (ступенчатая экстракция) или в двух колоннах — экстракционной для удаления из масла загрязнений и ректификационной — для отгона растворителя (непрерывная экстракция). Второй способ экономичнее и получил более широкое применение.

Разновидностью селективной очистки является обработка отработавшего масла пропаном, при которой углеводороды растворяются в пропане, а смолисто-асфальтеновые вещества, находящиеся в масле в коллоидном состоянии, выпадают в осадок.

Химические методы очистки основаны на взаимодействии веществ, загрязняющих отработавшие масла, и вводимых в эти масла реагентов. При этом в результате реакций образуются соединения, легко удаляемые из масла. К химическим методам относятся кислотная и щелочная очистка, окисление кислородом, гидрогенизация, а также осушка и очистка от загрязнений с помощью оксидов, карбидов и гидридов металлов.

По числу установок и объему перерабатываемого сырья на первом месте в мире находятся

процессы с применением серной кислоты. В результате сернокислотной очистки образуется большое количество кислого гудрона — трудноутилизируемого и экологически опасного отхода. Кроме того, сернокислотная очистка не обеспечивает удаления из отработавших масел полициклических ароматических углеводородов и высокотоксичных соединений хлора.

Все шире при переработке отработавших масел применяют гидрогенизационные процессы. Это связано с широкими возможностями данных процессов в получении высококачественных масел и с их большой экологической чистотой по сравнению с сернокислотной и адсорбционной очисткой.

Установку гидроочистки масел, как правило, объединяют с соответствующим нефтеперерабатывающим производством, имеющим избыток водорода и возможность его рециркуляции.

Для очистки отработавших масел от полициклических соединений (смолы), высокотоксичных соединений хлора, продуктов окисления и присадок применяют процессы с использованием металлического натрия. Образующиеся при этом полимеры и соли натрия с высокой температурой кипения позволяют отогнать масло. Выход очищенного масла превышает 80%. Процесс не требует повышения давления и применения катализаторов, не связан с выделением хлористого водорода и сероводорода. Несколько таких установок работают во Франции и Германии. Среди промышленных процессов с использованием суспензии металлического натрия в нефтяном масле наиболее широко известны процесс Recyclon (Швейцария) и процесс Lubrex с использованием гидроксида и бикарбоната натрия (Швейцария). Эти процессы позволяют перерабатывать любые

отработавшие масла с выходом целевого продукта до 95%.

Для регенерации отработавших масел применяют разнообразные аппараты и установки, действие которых основано, как правило, на использовании сочетания методов (физических, физико-химических и химических), что дает возможность регенерировать отработавшие масла разных марок и с различной степенью снижения показателей качества.

Необходимо отметить, что при регенерации масел возможно получение базовых масел, по качеству идентичных свежим, с выходом 80—90% в зависимости от качества сырья. Таким образом, базовые масла можно регенерировать по крайней мере еще два раза, но реализация такой регенерации возможна только при условии применения современных технологических процессов.

Одной из проблем, резко снижающей экономическую эффективность утилизации ОММ, являются большие расходы на их сбор, хранение и транспортирование к месту переработки.

Организация мини-комплексов по регенерации масел для удовлетворения потребностей небольших территорий (края, области или города с населением 1—1,5 млн. человек) обеспечит снижение транспортных расходов, а получение высококачественных конечных продуктов — моторных масел и консистентных смазок приблизит такие мини-комплексы по экономической эффективности к производствам этих продуктов из нефти.

Трансформаторные масла регенерируют на установках УВМ, УОМ-100 и др. [2]. Принцип работы этих установок основан на центробежной очистке на стенде СОГ с последующей адсорбционной очисткой и осушкой цеолитами и силикагелем.

Термодеструкция (сжигание) — наиболее распространенный и

самый востребованный путь утилизации ОММ. Незначительную часть ОММ сжигают в малоприспособленных котельных и печах, а большую часть сливают в водоемы, канализацию и на почву и даже распыляют в атмосфере, нанося неопределимый экологический ущерб. Только 10% ОММ потребляется химическим производством, например для изготовления малоприменимых в технике пластичных смазок и второсортных масел, которые также подлежат утилизации.

Однако ОММ являются высококалорийным топливом. Этот ресурс целесообразно максимально использовать на местах в теплоэнергетических целях, тем более что современные технологии позволяют эффективно и экологически чисто сжигать его.

Теплота сгорания ОММ выше, чем у угля, дизельных и мазутных топлив. Она превышает 41,9 МДж/кг, что представляет высокую топливно-энергетическую ценность.

В России объем ОММ достигает 10 млн. т/год в условном топливе, что соответствует 293,3 млн. ГДж тепла (81,4 млрд. кВт·ч).

На отработавших маслах работает много печей и агрегатов как отечественного производства: Т-603, ЖАР-25, АКУЛА, ЭКОМ, УМ-КА, так и зарубежного: MASTER (США), KROLL (Германия), W401L, WA29A, WA59A, R&K-140B (Италия), THERMOBILE (Голландия), CLEAN BURN (США).

Качественное сгорание ОММ обеспечивают установки по предварительному получению водотопливных эмульсий, например реактор УСМОР-08 (Беларусь), сирена гидродинамическая СГД-3Г (Златоустовский машиностроительный завод).

Во Всероссийском научно-исследовательском и проектно-технологическом институте по использованию техники и нефте-

продуктов (ВИИТиН) предложен и испытан с положительным эффектом ряд консервационных материалов на основе ОММ для защиты сельхозтехники от коррозии [3, 4].

Как показали результаты испытаний, для консервации сельхозтехники можно использовать материалы, полученные из доступных отработавших нефтепродуктов. Наибольшей защитной эффективностью обладают составы на основе ОММ. Улучшать технологические параметры консервационных материалов можно, добавляя в них до 10% мас. дизельного топлива и 5% мас. эмульгина или отстоя подсолнечного масла (улучшаются адгезионные свойства).

Иногда ОММ применяют для смазывания неотвечественных узлов машин и механизмов. Известно их применение для смазывания металлических форм в производстве сборного железобетона. Кроме того, ОММ применяют для обмасливания

металлургических порошков в сталелитейном производстве, а также в качестве смазочного материала в литейном производстве и при обработке давлением.

Часто ОММ применяют в качестве гидравлической жидкости в гидросистеме машин-мусоровозов.

Интересны и перспективны методы использования ОММ в производстве некоторых стройматериалов. Например, один из них основан на свойствах оксидов минеральных сорбентов при гашении увеличивать удельную поверхность в 15–30 раз и превращаться тем самым в объемное вяжущее вещество с высокой абсорбиционной способностью.

ОММ обрабатывают препаратом ЭКОНАФТ-М (ТУ 5744-001-11085815–2005) в специальном смесителе. В результате происходящих реакций препарат равномерно адсорбирует нефтепродукты с получением сухого, стойкого при хранении порошкообразного вещества — продукта утилизации

нефтеотходов. Этот продукт состоит из мельчайших гранул, представляющих собой микрочастицы нефтемаслоотходов, заключенные в известковые оболочки — капсулы, которые равномерно распределены в массе продукта.

Разработана технология утилизации ОММ совместно с отходами полимерных материалов с получением на их основе полимерно-битумного вяжущего.

В работах [5, 6] предложен способ утилизации отработавшего минерального масла путем его использования в сырьевой смеси для производства строительного кирпича. Для получения смеси гранулированный череповецкий шлак смешивают с отработавшим минеральным маслом в соотношении 1:10 и добавляют к глине в количестве 20% мас. Сформованный из полученной смеси кирпич обжигают в окисленной атмосфере при температуре 960–1000°C с выдержкой при максимальной температуре не менее 1 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проволочный суперфильтр. — Изобретатель и рационализатор. — 2003. — № 1.
2. РД 34.43.302-91. Методические указания по использованию отработанных турбинных и трансформаторных масел на технологические нужды энергетических предприятий. М.: ОРГРЭС, 1991. — 8 с.
3. *Остриков В.В., Тупошилов Н.Н., Матыцин Г.Д. и др.* — Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2004. — № 7. — С. 49–50.
4. *Гущин В.А., Остриков В.В.* Теоретические предпосылки восстановления основных эксплуатационных свойств смазочных масел. — Тамбов: ВИИТиН, 1994. — 36 с.
5. Пат. 2283194 (РФ).
6. *Хорошавина Е.А.* Канд дис. — Санкт-Петербург, 2004.
7. Международная научно-практическая конференция «Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов». Москва, 26–28 ноября 2003 г. — М., 2003.
8. *Прохоренков В.О., Вигдорович В.И., Князева Л.Г. и др.* — Практика противокоррозионной защиты. — 2005. — № 3. — С. 55–58.

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.