

# Химия и технология топлив и масел

## 6(556) '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

### К ЮБИЛЕЮ КАФЕДРЫ

*Б.П. Тонконогов, И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, И.Р. Татур.* 3  
Кафедре химии и технологии смазочных материалов  
и химмотологии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина — 60 лет

### АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

*А. А. Гуреев.* 6  
Производство дорожных битумов в России

### ТЕХНОЛОГИЯ

*И. Р. Нигматуллин.* 9  
Получение из нефтяного сырья защитного воска  
улучшенного качества

*Р.Р. Везиров, Ф.А. Арсланов, Г.Г. Теляшев,  
С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Д.Е. Халиков.* 11  
Отпарка сероводорода из остатка висбрекинга

*Г.Г. Валявин, Н.А. Железников, Н.Ф. Юрченко,  
Н.И. Ветошкин, С.В. Сухов, В.П. Запорин.* 13  
Опыт реконструкции УЗК 21-10/6М на Туркменбашинском КНПЗ

### ХИММОТОЛОГИЯ

*А.В. Дементьев, Г.Г. Немсадзе,  
А.С. Меджибовский, Б.П. Тонконогов.* 18  
Поведение вязкостных присадок в условиях  
высокотемпературных каталитических превращений  
в моторных маслах

### ИССЛЕДОВАНИЯ

*Р.Р. Шириязданов, У.Ш. Рысаев, С.А. Ахметов,  
Ю.В. Морозов, А.П. Туранов, Е.А. Николаев, Е.В. Боев.* 21  
Твердокислотный катализатор алкилирования на основе  
модифицированных цеолитов типа Y  
в поликатион-декатинированных формах

*Лиу Юнь, Ван Лин, Янь Юньджунь.* 24  
Получение биодизельного топлива из отработавшего масла  
с использованием в качестве гетерогенного катализатора  
катионообменной смолы

*А.А. Мухин, В.Ю. Кащицкая, С.А. Потапова.* 28  
Особенности применения фенольных ингибиторов  
в минеральных маслах

*Н.М. Лихтерова, Ю.П. Мирошников, Е.С. Лобанкова.* 31  
Полимербитумные вяжущие для дорожного строительства  
на основе гудрона

*О. Каддур, А. Шерби, А. Бусенна, И. М. Колесников.* 38  
Получение олефиновых и ароматических углеводородов  
пиролизом газового конденсата

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Р.И. Кузьмина, С.Н. Штыков, Ю.В. Иванова, К.Е. Панкин.* 40  
Оценка теплоты сгорания биотоплива на основе  
экстрактивных веществ из древесных отходов

*Р. Р. Сафин.* 43  
Моделирование образования коллоидной серы  
при конденсации из газовой фазы

### ЭКОЛОГИЯ

*В.Д. Зорин, Ф.Р. Исмагилов, Н.А. Ишимбаев,  
Т.В. Зорина, В.В. Калинин, З.Ф. Исмагилова.* 47  
О повышении безопасности технологии  
окислительной конверсии высококонцентрированных  
сероводородсодержащих газов

### АЛФАВИТНЫЕ УКАЗАТЕЛИ

Статьи, опубликованные в 2009 году. 52

Авторы статей, опубликованных в 2009 году. 55

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 6<sup>(556)</sup>'2009

Редактор  
**С. Е. Шанурина**

Ответственный секретарь  
**О. В. Любименко**

Компьютерный набор,  
графика и верстка  
**В. В. Земсков**

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

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

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

Отпечатано ООО «Стринг»  
E-mail: [String\\_25@mail.ru](mailto:String_25@mail.ru)

## Contents

### TO THE JUBILEE OF THE CHAIR

- B. P. Tonkonogov, I. G. Fuks, V. G. Spirkin, and I. R. Tatur.* 3  
60 Years of the Chair of Chemistry and Technology of Lubricants  
and Chemmotology of the I. M. Gubkin University of Oil and Gas

### CURRENT PROBLEMS

- A. A. Gureev.* 6  
Manufacture of Road Bitumen in Russia

### TECHNOLOGY

- I. R. Nigmatullin.* 9  
Production of High Quality Protective Wax  
from Petroleum Feedstock
- R. R. Vezirov, F. A. Arslanov, G. G. Telyashev,  
S. A. Obukhova, N. R. Vezirova, and D. E. Khalikov.* 11  
Stripping of Hydrogen Sulphide from the Visbreaking Residue
- G. G. Valyavin, N. A. Zheleznikov, N. F. Yurchenko,  
N. I. Vetoshkin, S. V. Sukhov, and V. P. Zaporin.* 13  
Experience in the UZK 21-10/6M Revamping  
at the Turkmenbashi Refinery

### CHEMMOTOLOGY

- A. V. Dementyev, G. G. Nemsadze,  
A. S. Medzhibovskii, and B. P. Tonkonogov.* 18  
Behaviour of Viscous Additives in the High-Temperature  
Catalytic Transformations of Motor Oils

### RESEARCH

- R. R. Shiriyazdanov, U. Sh. Rysaev, S. A. Akhmetov,  
Yu. V. Morozov, A. P. Turanov, E. A. Nikolaev, and E. V. Boev.* 21  
The Steadacid Alcylation Catalyst Based  
on Y Type Modified Zeolites in Polycation-Decationexchanged Forms
- Liu Yun, Wang Ling and Yan Yunjun.* 24  
Production of Biodiesel Fuel from the Used Oil  
with a Cation-Exchange Resin as the Heterogeneous Catalyst
- A. A. Mukhin, V. Yu. Kashchitskaya, and S. A. Potapov.* 28  
The Characters in Application of Phenolic Retardants in Mineral Oils
- N. M. Likhterova, Yu. P. Miroshnikov, and E. S. Lobankova.* 31  
Based on Tar Polymer-Bituminous Binding Materials  
for Road Construction
- O. Kaddur, A. Sherbi, A. Busenna, and I. M. Kolesnikov.* 38  
Production of Olefinic and Aromatic Hydrocarbons  
with the Gas Condensate Pyrolysis

### METHODS OF ANALYSIS

- R. I. Kuzmin, S. N. Shtykov, Yu. V. Ivanov, and K. E. Pankin.* 40  
Estimation of the Combustion Value of Biofuel Based  
on Extractive Substances from a Wood Waste
- R. R. Safin.* 43  
Modelling of the Colloid Sulfur Formation  
with Condensation from a Gas Phase

### ECOLOGY

- V. D. Zorin, F. R. Ismagilov, N. A. Ishimbaev, T. V. Zorin,  
V. V. Kalinin, and Z. F. Ismagilova.* 47  
Increase of Safety in the Oxidising Conversion Technology  
of Strong Foul Gases

### INDEXES

- Articles Published in 2009. 52  
Author Index, Numbers 1-6, 2009. 55

# Кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина — 60 лет

**О**бразование 23 декабря 1949 г. на базе кафедры технологии нефти, одной из старейших в Московском нефтяном институте им. И.М. Губкина, кафедры технологии производства масел и смазок и применения нефтепродуктов (первое название кафедры) было связано с потребностью народного хозяйства в специалистах по производству и применению смазочных материалов.

Основал кафедру и в течение 22 лет заведовал ею крупный ученый в области химии, технологии производства и улучшения качества масел и смазок, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Николай Иванович Черножуков (1894–1971).

Основной задачей кафедры являлась подготовка специалистов по очистке нефтяного сырья, совершенствованию производства масел и смазок различного назначения, рациональному применению нефтепродуктов.

Первыми преподавателями кафедры были Д.С. Великовский (1892–1959), В.Л. Гурвич (1898–1956) и И.П. Лукашевич (1910–1980). В 50-е годы на кафедру пришли Л.П. Казакова (1928–1998), В.В. Вайншток, Л.М. Маркова, Т.И. Сочевко, О.Г. Сусанина (1921–2005), Б.И. Бондаренко (1906–1994).

Николай Иванович Черножуков, под руководством которого кафедра выросла, окреп-

ла и получила известность как в нашей стране, так и за рубежом, создал учебный курс для вузов по переработке нефти и газа. Написанный им учебник «Технология переработки нефти и газа» (ч. 3) начиная с 1940 г. вышел в шести изданиях (последнее издание — в 1978 г.). Этот учебник стал основным для нефтяных вузов страны и ряда зарубежных учебных заведений. Он переведен на польский, румынский и китайский языки.

Можно выделить три основных направления научных исследований, развитых профессором Н.И. Черножуковым: химия углеводородов нефти, разработка и интенсификация технологических процессов производства смазочных материалов, рациональное использование нефтепродуктов и улучшение их качества. В каждое из этих направлений внесен значительный вклад преподавателями и сотрудниками кафедры. Широко известны и неоднократно переиздавались и переводились за рубежом написанные Н.И. Черножуковым в соавторстве с С.Э. Крейном и Б.В. Лосиковым монографии «Окисляемость минеральных масел» и «Химия минеральных масел». Результаты исследований, проводимых на кафедре, обобщены более чем в 30 монографиях и справочниках.

Многие научные направления, начало которым положено Николаем Ивановичем Черножуковым, в настоящее время успешно развиваются на кафедре и за ее пределами.

Известность получили работы по изучению твердых углеводородов нефти, интенсификации процессов селективной очистки, депарафинизации и обезмасливания с применением ПАВ (Л.П. Казакова, Т.И. Сочевко), работы в области теории и практики окисления нефтепродуктов (М.И. Фалькович), создания новых смазок, масел, пластификаторов и присадок (И.П. Лукашевич, В.В. Вайншток).

Основными направлениями отраслевой исследовательской лаборатории масел и смазок, организованной на кафедре Д.С. Великовским и возглавляемой в дальнейшем В.Н. Поддубным (1906–1980), являлись: изучение процессов структурообразования загустителей (в том числе смешанных) в жидких основах разного состава; разработка научных принципов интенсификации производства и улучшения качества смазочных материалов воздействием силовых полей и введением присадок, наполнителей и их композиций; разработка высококачественных смазочных материалов.

С 1971 по 1972 г. кафедру возглавлял заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Борис Витальевич Лосиков (1910–1972) — один из учеников и ближайших соратников Николая Ивановича Черножукова.

С 1973 г. кафедрой руководил заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор

Андрей Александрович Гуреев (1923–1994) — один из идеологов молодой прикладной науки — химмотологии. С его приходом научная деятельность кафедры при сохранении прежних направлений начала приобретать химмотологическую направленность: все больше внимания стало уделяться качеству получаемых смазочных материалов, улучшению их эксплуатационных свойств.

Усилились связи кафедры со многими родственными кафедрами других вузов страны, научно-исследовательскими организациями и предприятиями. Расширению деятельности кафедры в химмотологическом направлении способствовали тесные научные связи ее с кафедрами эксплуатации автомобилей и двигателей Московского и Ташкентского автодорожных институтов, Уральского политехнического института и др. Формированию на кафедре классической химмотологической триады производство ГСМ — качество ГСМ — условия эксплуатации техники способствовала активизация учебной научно-исследовательской работы студентов (УНИРС). Были созданы филиал кафедры во ВНИИ НП и учебно-производственный комплекс на Московском нефтемаслозаводе. Многие студенты кафедры прошли хорошую научно-прикладную школу в этих организациях, выполняя и защищая свои дипломные работы.

В 1980 г. Минвузом и Миннефтехимпромом СССР кафедра была определена как базовая в системе подготовки кадров для нефтеперерабатывающей промышленности. Химмотологическая направленность была закреплена в названии кафедры. Она стала называться кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии.

Благодаря профессору А.А. Гурееву в рамках специальности «Химическая технология

топлива и углеродных материалов» была введена новая специализация — «Применение топлив, масел, смазок и специальных жидкостей (химмотология)».

Под руководством профессора А.А. Гуреева на кафедре проводились работы по улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив, созданию пленкообразующих ингибирующих нефтяных составов для защиты от коррозии, исследованию биоповреждений смазочных материалов, изменения качества масел в процессе их применения и регенерации, особенностей окисления масел различной степени очистки, эксплуатационных свойств трансмиссионных масел, химмотологии пластичных смазок, созданию и внедрению экологически чистых автомобильных бензинов и дизельных топлив.

В 1992 г. кафедрой возглавил заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор Игорь Григорьевич Фукс. Основными научными направлениями деятельности в этот период являлись: интенсификация производства и оптимизация применения смазочных материалов; получение новых экологически чистых нефтепродуктов, низкозастывающих масел и высокоплавких углеводородов с помощью модифицирующих добавок и внешних физических воздействий; безотходная утилизация отработавших масел и пластичных смазок.

Были созданы и широко используются и сейчас консервационные материалы, ингибированные смазочные масла с композициями присадок для компрессоров, перекачивающих сероводородсодержащий газ, редукторные масла, а также смазочные материалы с улучшенными экологическими свойствами на базе растительных масел.

В 1999 г. Госстандарт РФ на базе кафедры в качестве компе-

тентной и независимой структуры аккредитовал испытательную лабораторию по оценке качества топлив и смазочных материалов.

Кафедра является базовой структурой научно-педагогической школы Н. И. Черножукова «Научные основы производства и применения смазочных материалов». Руководитель школы — профессор Игорь Григорьевич Фукс.

С 2007 г. кафедрой возглавляет доктор химических наук, профессор Борис Петрович Тонконогов — известный специалист в области синтеза и применения маслорастворимых ПАВ в топливах и смазочных материалах.

В настоящее время основными направлениями научной деятельности являются: разработка современных технологий получения нефтяных масел; теоретический анализ и обобщение опыта применения топлив и смазочных материалов, моделирование химмотологических процессов; расширение области применения альтернативных топлив и смазочных материалов; унификация ассортимента смазочных материалов; синтез и эффективность применения новых присадок и их композиций в смазочных материалах; совершенствование систем испытаний, сертификации и допуска к применению смазочных материалов; разработка новых приборов и методов исследования оценки качества топлив и смазочных материалов; экологическая безопасность, экономика производства и рациональное применение топлив и смазочных материалов; антикоррозионные материалы на нефтяной основе; история становления нефтяного дела.

Сегодня на кафедре работают профессор А.Ю. Евдокимов, В.Г. Спиркин, И.Г. Фукс, Т.Н. Шабалина, доценты Г.И. Глазов, В.А. Дорогочинская, А.Д. Макаров, И.Р. Облащикова,

## К юбилею кафедры

А.Н. Первушин, Т.И. Сочевко, И.Р. Татур, Б.П. Холодов, старшие преподаватели А.Ю. Килякова, Г.Г. Немсадзе, В.В. Сумарокова, ассистент Е.В. Перетолчина.

Преподавателями и сотрудниками кафедры за 60 лет разработаны и внедрены в производство более 50 разнообразных нефтепродуктов, в том числе смазки, гидравлические масла, композиции твердых углеводородов, присадки, пластификаторы каучуков и резинотехнических изделий, консервационные составы, герметизирующие жидкости. За разработку высококачественных нефтяных продуктов получено 24 медали ВДНХ.

Совместно с рядом отраслевых институтов организовано промышленное производство смазочных и рабоче-консервационных материалов для автомобильной промышленности, пластичных смазок, герметизирующих жидкостей, герметиков. За оригинальность разработок новых нефтепродуктов и принципов их производства получены около 200 авторских свидетельств, а также патенты США, ФРГ и Швеции.

За разработку научных основ окисления нефтяных углеводородов и организацию производства многофункциональных присадок (МНИ-3, МНИ-7) профессор Н.И. Черножуков и доцент Д.С. Великовский были удостоены звания лауреатов Государственной премии СССР. Профессору А.А. Гурееву и старшему научному сотруднику И.А. Тимохину за создание ряда консервационных продуктов, Т.Н. Шабалиной с соавторами за создание новых гидрогенизационных процессов и профессору И.Г. Фуксу с соавторами за монографию «Нефтяные родники России» присуждены премии имени академика И.М. Губкина.

Кафедрой подготовлено более 2000 молодых специалистов по смазочным материалам, 200 кандидатов и 19 докторов наук. Среди выпускников более 150 специалистов, в том числе 40 кандидатов и докторов наук из зарубежных стран. Многие воспитанники кафедры стали руководителями качественных и зарубежных промышленных предприятий, исследовательских и проектных

институтов, преподавателями вузов.

Большое значение для подготовки специалистов-химмотологов имели написанные преподавателями и сотрудниками кафедры за время ее существования учебники, монографии, справочники, учебные пособия. Всего — более 70 названий. Некоторые учебники и монографии неоднократно переиздавались и по существу стали классическими.

Преподаватели кафедры неоднократно назначались деканами химико-технологического факультета: профессора Н.И. Черножуков и И.Г. Фукс, доцент Б.И. Бондаренко и заместителями декана: доценты О.Г. Сусанина, Б.П. Холодов и А.Д. Макаров. С 1999 года по настоящее время деканом факультета химической технологии и экологии является профессор Б.П. Тонконогов.

Коллектив кафедры химии и технологии смазочных материалов и химмотологии полон творческих сил в решении стоящих задач и с большим оптимизмом смотрит в будущее.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

- Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Под ред. А. А. Гуреева, Б. И. Бондаренко. 6-е изд. Учебник. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
- Лосиков Б.В., Лукашевич И.П. Нефтяное товароведение. 2-е изд. Учебное пособие. — М.: Гостоптехиздат, 1950. — 420 с.
- Великовский Д.С., Поддубный В.Н., Вайншток В.В., Готовкин Б.Д. Консистентные смазки / Под ред. В.В. Вайнштока. — М.: Химия, 1966. — 256 с.
- Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов. — М.: Химия, 1972. — 368 с.
- Фукс И. Г. Пластичные смазки. — М.: Химия, 1972. — 158 с.
- Саблина З. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1977. — 258 с.
- Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел— М.: Химия, 1978. — 320 с.
- Фукс И. Г. Добавки к пластичным смазкам. — М.: Химия, 1982. — 248 с.
- Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие/Под ред. Б. И. Бондаренко. — М.: Химия, 1983. — 127 с.
- Гуреев А. А., Серегин Е. П., Азеев В. С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. — М.: Химия, 1984. — 200 с.
- Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лаихи В. Л. Химмотология: Учебник. — М.: Химия, 1986. — 368 с.
- Казакова Л. П. Твердые углеводороды нефти. — М.: Химия, 1986. — 174 с.
- Матвеевский Р. М., Лаихи В. Л., Буяновский И. А., Фукс И. Г., Бадьштова К. М. Смазочные материалы. Антифрикционные и противозносные свойства. Методы испытаний: Справочник. — М.: Машиностроение, 1989. — 224 с.
- Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. — М.: Нефть и газ, 2004. — 280 с.
- Фукс И.Г., Матвейчук А.А., Казарян С.А. Нефтяные родники России. / Под ред. проф. А.И. Владимиров. — М.: Фонд им. И.Д. Сытина, 2004. — 380 с.

# Производство дорожных битумов в России

**И**стория развития технологий производства российских дорожных битумов (на долю этих битумов приходится 70–75% объема производства всех битумов) прошла несколько этапов от периодического окисления в кубах и бескомпрессорных реакторах до современных автоматизированных комбинированных производств, включающих окислительные блоки непрерывного действия колонного типа различной конструкции и мощные блоки компаундирования сырья и готовой продукции.

Побудительным мотивом развития технологий служили, естественно, возрастающие требования потребителей (автомобилистов) к качеству битумов дорожных марок.

Выпускаемые с середины прошлого века **дорожные битумы первого поколения** — битумы марок БН, как правило, не обладали ни высокой пластичностью, ни подходящими для российских климатических условий низкотемпературными свойствами, что было обусловлено невысоким уровнем требований потребителей к качеству и объемам дорожного строительства. Естественно, производство такого продукта на предприятиях нефтепереработки не выдвигало серьезных требований ни к качеству перерабатываемых нефтей, ни к качеству получаемого из них сырья для производства битумов — гудронов. Более того, в это сырье на ряде предприятий «сбрасывали» трудноутилизируемые полупродукты и отходы других процессов переработки нефти: крекинг-остатки, мазуты,

вторичные газойли, асфальтиты, различные кубовые остатки и т.д. [1–4].

**Дорожные битумы второго поколения** — это битумы марок БНД по ГОСТ 22245–90, удовлетворяющие более высоким требованиям стандарта и по пластичности, и по низкотемпературным свойствам, и по устойчивости к термоокислительному старению и др. Однако с производством этих битумов у предприятий начались определенные проблемы с обеспечением стабильности их качества, прежде всего пластичности, низкотемпературных свойств и устойчивости к старению. В первую очередь это было связано с началом широкого вовлечения в переработку в тот период высокопарафинистых нефтей. Другая причина состояла в отсутствии контроля и регулирования фракционного и группового химического составов сырья окисления — гудронов.

Для решения этих проблем нефтепереработчики повысили внимание к качеству сырья битумного производства. Некоторые предприятия пытались пойти по европейскому пути: использовать для производства дорожных битумов (например, марок БДУ, БНН и др.) тяжелые, высокосмолистые нефти типа ярегской, арланской, ромашкинской и т.п. Однако в силу ряда объективных обстоятельств этот путь оказался малоэффективным, а в некоторых случаях и тупиковым. Основная же часть российских производителей битумов предпочла разработку эффективных технологических решений по

стабилизации фракционного и группового химического составов перерабатываемого сырья [5–7].

На ряде российских нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) в битумное производство было впервые внедрено новое технологическое решение — подготовка сырья для окисления. Как известно, даже небольшие колебания состава сырья — содержания в нем *n*- и изопарафиновых, ароматических и других углеводородов, смол и асфальтенов значительно влияют на качество получаемых дорожных битумов. Свой «вклад» в нестабильность качества сырья — гудрона вносят и технологические особенности эксплуатации вакуумных колонн: колебания температурного режима, глубины вакуума, расходов сырья, орошений и пара, а также эффективность массо- и теплообменных контактных устройств и др. Поэтому создание на современном битумном производстве специального блока подготовки поступающего на окисление сырья обеспечило решение двух взаимосвязанных задач: оптимизацию как фракционного, так и группового химического состава сырья [8–10].

Оптимизация степени «утяжеления», т.е. фракционного состава, гудрона одновременно приводит и к снижению степени его «парафинистости», т.е. оптимизации группового химического состава. А повышением степени «ароматичности» сырья (например, методом компаундирования) можно одновременно регулировать фракционный состав подготовленного гудрона. Кроме того, очень важно действительно

оптимизировать, а не просто изменять состав сырья, как это делают сегодня на ряде НПЗ, продолжая утилизировать некоторые полупродукты.

Появление **дорожных битумов третьего поколения** связано с ужесточением требований потребителей (прежде всего Федерального дорожного агентства Минтранса России) к качеству дорожных битумов по прочностным и низкотемпературным свойствам. Выполнение этих требований, более высоких, чем требования ГОСТ 22245—90, возможно либо при переработке уникальных по качеству нефтей, либо, как было показано разработками З.И.Сюняева и А.А.Гуреева, путем компаундирования товарной продукции. Последнее направление, связанное с регулированием дисперсности битумов, позволило ряду НПЗ организовать выпуск так называемой «брендовой» продукции [7, 9, 10].

Ярким примером такого инновационного подхода к модернизации одного из сложнейших процессов нефтепереработки стала совместная разработка РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина и ОАО «Роснефть—Новокуйбышевский НПЗ» технологии производства дорожных битумов повышенной долговечности — марок БДД и БДД-А. Эта технология базируется на регулировании соотношения и природы фазы и среды путем оптимизации группового и химического составов гудронов и битумов. Такая оптимизация приводит к повышению уровня низкотемпературных и пластичных свойств дорожных битумов при сохранении необходимых прочностных свойств [9].

Данная технология производства битумов марок БДД 60/90 и БДД 90/130 повышенной долговечности включает подготовку сырья на основе утяжеленных гудронов и комбинированных стабилизаторов состава — компа-

ундов полупродуктов процессов переработки нефти, окисление и компаундирование окисленного подготовленного гудрона с неокисленным.

Дальнейшие разработки привели к созданию технологии более рентабельного производства битумов марок БДД-А на основе окисленного асфальтита. Трехстадийная технология окисления асфальтита с модифицирующими добавками и последующим компаундированием окисленного продукта с гудроном позволяет квалифицированно утилизировать до 30—35% мас. асфальтита и вывести из чрезвычайно экологически «грязного» процесса окисления до 70% мас. углеводородного сырья. Получаемые при этом дорожные битумы марок БДД-А 60/90 и БДД-А 90/130 по уровню основных эксплуатационных свойств превосходят соответствующие стандартные битумы марок БНД [11].

Качество дорожных битумов марок БДД и БДД-А регламентировано СТО №05766600-001—2008 ОАО «Новокуйбышевский НПЗ».

Описанная инновационная технология получения битумов марок БДД-А позволяет в корне изменить весь годовой технологический цикл и производственную программу работы окислительной установки. С ее внедрением становится возможной максимальная загрузка окислительной колонны в течение ограниченного периода ее эксплуатации для наработки и последующего хранения глубокоокисленного продукта. Этот продукт по мере поступления запросов потребителей подвергают несложному с технологической точки зрения дозированному компаундированию с неокисленным гудроном и оперативно отгружают потребителю под маркой компаундированного дорожного битума **НОВОБИТ** требуемого качества. При таком подходе существенно сокращаются эксплуатационные затраты предприятия и улучшают-

ся экологические показатели как отдельного битумного производства, так и предприятия в целом.

Тем не менее, выпускаемые в настоящее время дорожные битумы не удовлетворяют в полной мере требованиям дорожного (а особенно «частного») строительства [12]. Для выполнения этих требований необходимо:

- повысить трещиностойкость асфальтобетонных смесей вплоть до температур минус 50—минус 60°С;
- придать битумам (вяжущим) свойства, присущие эластомерам (термоэластопластам);
- улучшить адгезионные свойства, особенно по отношению к поверхности минеральных материалов кислых пород.

Для создания таких материалов предложено битумные вяжущие модифицировать термоэластопластами, что позволит улучшить их физико-химические характеристики [13].

Перспектива применения **дорожных битумов (вяжущих) четвертого поколения**, модифицированных полимерами (например, на основе блоксополимеров типа СБС по ГОСТ Р 52056—2003), — полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) не вызывает сомнений, так как в России нет других органических вяжущих материалов, способных обеспечить одновременно требуемые температурную трещиностойкость, высокую коррозионную стойкость, теплостойкость, сдвигоустойчивость и долговременную прочность специальных (например, федерального значения) дорожных покрытий.

Эти битумы, как было показано в работах А.С.Колбановской, Л.М.Гохмана, Н.В. Быстрова и др. [2, 12], при варьировании в них соотношения битум:полимер:пластификатор:ПАВ характеризуются одновременно высокой эластичностью (более 70%), температурой хрупкости до —60°С, температурой размягчения

до 75°C и хорошим сцеплением с минеральными материалами как кислых, так и основных пород (щебнем, песком, минеральным порошком).

С применением ПБВ в РФ на объектах федерального значения построено и отремонтировано около 5000 км дорожных, мостовых и аэродромных покрытий. Срок службы конструктивных слоев на всех этих объектах в 2–3 раза больше, чем на объектах, построенных и отремонтированных с применением немодифицированных, «обычных» битумов. Очевидно, что максимальная эффективность этой инновации может быть обеспечена при условии соблюдения целого ряда обязательных строительных нормативов. В этом случае бездефектный срок службы покрытия может быть доведен до 15–20 лет, т.е. до нормативного срока службы всей дорожной одежды, что существенно сократит затраты на ремонты дорог, ускорит ликвидацию «недоремонтов» и развитие сети автомобильных дорог.

Одна из основных причин сдерживания широкого внедрения производства и применения ПБВ — их высокая стоимость, отсутствие из-за этого гарантированного спроса. В результате сегодня ПБВ получают только на «частных» локальных установках из товар-

ных продуктов, полупродуктов и отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности. К сожалению, сегодня ни одна крупная российская нефтяная компания экономически не заинтересована в выпуске ПБВ на основе блоксополимеров типа СБС по ГОСТ Р 52056–2003 для дорожного строительства. Очевидно, что при организации производства таких ПБВ в рамках действующих НПЗ («непрофильные» установки для их производства уже имеются на четырех НПЗ России) и проектируются еще для двух) на основе их сырьевых, энергетических и интеллектуально-технологических ресурсов стоимость ПБВ существенно снизится. Одновременно решится вопрос с обеспечением стабильно высокого качества как ПБВ, так и его компонента — битума.

К числу инновационных разработок вяжущих четвертого поколения следует отнести технологию производства полимерно-гудроновых (ПГВ) и полимерно-гудроно-асфальтитовых (ПГАВ) вяжущих. Эта высокорентабельная и экологически более «чистая» технология основана на рациональном компаундировании соответствующих полупродуктов переработки нефти с термоэластопластами. В принципе она позволяет исключить из производ-

ства дорожных вяжущих процесс окисления нефтяного сырья.

Выполненный специалистами автодорожной отрасли технико-экономический расчет показал рентабельность применения ПБВ, выпускаемых сегодня только на «частных» установках, вместо дорожных битумов. С учетом приведенных суммарных затрат за весь срок службы дорожного покрытия каждый вложенный рубль в 1 км покрытия приносит от 5 до 8 руб. прибыли. Вложенные деньги окупаются за 2–2,5 года.

Таким образом, организовав госзаказ на производство ПБВ и дорожных битумов улучшенного качества для дорог федерального значения и исключив при этом услуги «посредников», можно будет пополнить госбюджет на 2,24 млрд. руб. в год. С учетом эксплуатации дорог регионального значения экономия может составить, по предварительным оценкам, не менее 15 млрд. руб. в год [11, 14].

Сформулированные выше тенденции развития производства дорожных битумных материалов, по нашему мнению, могут стать надежной базой для выработки консолидированной позиции автодорожников и нефтепереработчиков по эффективному обеспечению дорожно-строительной отрасли этими высококачественными материалами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
2. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. — М.: Транспорт, 1973. — 264 с.
3. Битумные материалы. Пер с англ. /Под ред. А. Дж. Хойберга. — М.: Химия, 1974. — 248 с.
4. Руденская И. М., Руденский А. В. Органические вяжущие для дорожного строительства. — М.: Транспорт, 1984. — 210 с.
5. Гуреев А. А., Гохман А. М., Гилязетдинов Л. П. Технология органических вяжущих материалов. — М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1986. — 127 с.
6. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 192 с.
7. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
8. Самсонов В. В., Оатырев А. Г., Рудяк К. Б. и др. — В кн.: Тезисы докладов 3-й Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. — Пермь: Пресстайм, 2007. — С. 284.
9. Гуреев А. А., Коновалов А. А., Самсонов В. В. — Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2008. — № 1. — С. 12–16.
10. Гуреев А. А., Самсонов В. В., Чан Н. Т. — В кн.: Материалы IV международной конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем». — М.: Техника, 2008. — С. 142.
11. Самсонов В. В. — ХТТМ. — 2008. — № 6. — С. 19–22.
12. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. — М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. — 585 с.
13. Карнеко Ф. В., Гуреев А. А. Битумные эмульсии. Основы физико-химической технологии производства и применения. — М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1998. — 191 с.
14. Зенинский А. Н., Тищенко Е. Е. Экономика производства и применения нефтяных битумов. — М.: Химия, 1977. — 120 с.

## Получение из нефтяного сырья защитного воска улучшенного качества

*Предложена технология получения защитного воска, сущность которой заключается в депарафинизации рафината масляного дистиллята с пределами выкипания от 450—490 до 520°С с использованием в качестве растворителей смесей ацетон:метил-трет-бутиловый эфир (с добавками), ацетон:метилэтилкетон:толуол и др.*

*Данная технология обеспечивает снижение себестоимости защитного воска и улучшение его эксплуатационных свойств.*

Объемы производства защитных восков Омск-10, Паралайт, ЗВ-1, ЗВП по отечественным технологиям из-за их низких эксплуатационных свойств снижаются. Это вынуждает отечественных производителей шин и резиновых технических изделий использовать во все большем количестве импортные защитные воски, в основном синтетические. В этих условиях становится актуальной разработка импортозамещающих защитных восков из нефтяного сырья.

Как показывают исследования, процесс кристаллообразования при депарафинизации масел и обезмасливания гачей в первую очередь обуславливает четкость разделения низкозастывающих и высокоплавких углеводородов, являющихся основой защитного воска.

Эффективность извлечения «работающей» части высокоплавких углеводородов  $C_{27}$ — $C_{34}$  на вакуумных фильтрах зависит от условий их кристаллизации, фракционного состава и природы сырья, состава растворителя и его вязкости, температуры, скорости охлаждения сырьевой суспензии, отношения растворителя к сырью и других факторов. Исследования с учетом этих факторов позволили разработать технологию получения защитного воска путем депарафинизации без проведения обез-

масливания рафината масляной фракции с пределами выкипания от 450—490 до 520°С. При депарафинизации предпочтительным оказалось использование в качестве растворителя смеси ацетона и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) с добавлением водного раствора комплексобразующей добавки — карбамида, тиокарбамида или их смеси.

На многих российских НПЗ проведена модернизация насадок в вакуумных ректификационных колоннах, что позволяет отбирать масляные фракции более узкого состава и дополнительно высоковязкую V фракцию с пределами выкипания от 450—490 до 520°С. При депарафинизации последней получают высокоплавкие углеводороды более узкого фракционного состава. Благодаря этому в состав защитного воска в меньшей степени вовлекаются углеводороды  $C_{20}$ — $C_{27}$ , которые быстро выходят из состава резины и срабатываются, и тяжелые углеводороды, которые слабо мигрируют на поверхность резины и

не участвуют в ее защите. Кроме того, снижается себестоимость получаемого продукта, так как из существующего технологического процесса получения защитного воска ЗВП исключаются стадии обезмасливания и смешения двух различных компонентов — петролатума и гача.

Показатели качества восков, полученных по предложенной и существующей технологиям, приведены в **таблице**.

Согласно предложенной технологии, рафинат V масляной фракции депарафинировали с использованием в качестве растворителя смеси (15:85% об.) ацетон:МТБЭ с добавлением 0,2% водного раствора карбамида концентрацией 70% при кратности разбавления растворителем сырья 5,5:1 и температуре на первой ступени фильтрования  $-25^{\circ}\text{C}$ . Баланс полученных продуктов: 85% депарафинированного масла и 15% защитного воска.

По существующей технологии получения защитного воска ЗВП обезмасливание подвергали

Показатели	Норма по ТУ38.1011290—90 на воск ЗВП	Защитный воск, полученный по технологии	
		предложенной	существующей
Температура плавления, °С	62—67	62	63
Вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	5,5—7,0	6,43	5,9
Показатель преломления при 70°С	1,4380—1,4420	1,4420	1,4420
Содержание масла, % мас.	Не более 3	1,9	2,3

смесь петролатума (10% мас.) и фракции 380–500°С гача (90% мас.) В качестве растворителя использовали смесь (60:40% об.) МЭК:толуол. На первой ступени обезмасливания кратность разбавления растворитель:сырье составляла 4:1, на второй — 1:1, на третьей — 1:0,6. Температура фильтрования на первой ступени — 10°С, на второй — 11°С, на третьей — 12°С. Фильтрат первой ступени обезмасливания выводили на регенерацию, второй и третьей ступеней возвращали в систему для разбавления сырья.

Как видно из таблицы, защитный воск, полученный по предлагаемой технологии, удовлетворяет нормам на воск ЗВП по ТУ 38.1011290–90. Продукт

прошел опытно-промышленные испытания с положительным результатом.

Улучшение эксплуатационных характеристик защитного воска при получении по предложенной технологии достигается в результате оптимизации его углеводородного состава вследствие вовлечения большего количества изопарафинов. Этому способствует использование в качестве сырья рафината V масляной фракции с пределами выкипания от 450–490 до 520°С.

По сравнению с другими растворителями смесь ацетон:МТБЭ обеспечивает снижение себестоимости продукта. Однако улучшение эксплуатационных характеристик защитного воска

достигается и при использовании других растворителей, в частности смеси ацетон:МЭК:толуол.

Об улучшении качества целевого продукта судят по показателю атмосферной стойкости резиновых смесей, полученных с использованием защитного воска по предлагаемой технологии. Время до разрушения в результате атмосферного старения образца резины, полученной с использованием защитного воска ЗВП (серийного производства), составило 75 сут., а образцов резины, полученных с использованием защитных восков, полученных по предлагаемой технологии с использованием растворителей ацетон:МТБЭ и ацетон:МЭК:толуол, — соответственно более 165 и 165 сут.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев П.А., Нигматуллин Р.Г. — ХТТМ. — 1997. — № 4. — С. 26.
2. А.с. 1576543 (СССР).

## Вниманию специалистов!

С. Н. Онойченко

### ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

О. Н. Цветков

### ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

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

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

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

Р.Р. Везиров, Ф.А. Арсланов, Г.Г. Теляшев,  
С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Д.Е. Халиков

ООО «Проектно-технологический институт НХП»,  
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

# Отпарка сероводорода из остатка висбрекинга

*В результате базового проектирования блока отпарки сероводорода из остатка висбрекинга разработаны технические и технологические решения, обеспечивающие получение товарного котельного топлива с содержанием сероводорода не более  $2 \text{ млн}^{-1}$ .*

*Заложены потенциальные возможности дальнейшего повышения производительности установки висбрекинга до 2 млн. т/год при реально достигнутой 1,4 млн. т/год.*

**В** РФ висбрекинг — один из самых распространенных процессов получения товарного котельного топлива из гудронов. Одной из проблем этого процесса является высокое содержание (от 50 до  $200 \text{ млн}^{-1}$ ) сероводорода в остатке висбрекинга, даже при наличии вакуумной колонны его перегонки, что приводит к высокому содержанию сероводорода в котельном топливе.

Достаточно высокое содержание сероводорода связано с плохой отпаркой его из остатка висбрекинга в ректификационной колонне, а также с продолжением разложения термически нестабильных соединений серы в кубе колонны, технологических трубопроводах и теплообменниках при температуре выше  $250^\circ\text{C}$ . Однако, даже если в основной ректификационной колонне остаточное содержание сероводорода в остатке висбрекинга, стекающем в куб колонны с последней нижней тарелки, после отпарки будет доведено до нуля, вследствие высокой температуры в кубе и дальнейших линиях и аппаратах оно на выходе остатка будет находиться на уровне  $15\text{--}50 \text{ млн}^{-1}$  в зависимости от качества сырья (прежде всего содержания и химической природы соединений серы).

Для снижения остаточного содержания сероводорода до тре-

буемого (например, менее  $5 \text{ млн}^{-1}$ ) необходимы специальные меры. Одним из способов достижения цели является введение в остаток висбрекинга реагентов — поглотителей сероводорода. Однако с учетом крупнотоннажности производства котельного топлива затраты на покупку и введение таких поглотителей весьма значительны, что существенно снижает экономическую эффективность процесса висбрекинга.

Другим способом является отпарка (отдувка) сероводорода водяным паром или газом, не содержащим сероводорода. Для одного из крупнейших российских нефтяных месторождений, введенного в промышленную эксплуатацию в 2008 г., ГУП «ИНХП РБ» совместно с ООО «Проектно-технологический институт НХП» спроектированы и пущены в эксплуатацию две установки отдувки сероводорода из нефти очищенным от сероводорода попутным нефтяным газом производительностью  $3,8 \text{ млн. т/год}$  нефти каждая. По заданию и проекту остаточное содержание сероводорода не должно было превышать  $20 \text{ млн}^{-1}$ . Фактически, несмотря на более низкую по сравнению с проектной температуру нефти, оно составило менее  $5 \text{ млн}^{-1}$ .

И для одного из российских НПЗ разработан базовый проект

отпарки (отдувки) сероводорода из остатка висбрекинга. На стадии базового проектирования в качестве отпаривающего агента рассматривался очищенный от сероводорода газ, но из-за нестабильности его состава (в частности, значительных колебаний остаточного содержания сероводорода) и необходимости последующего компремирования в качестве отпаривающего агента был выбран водяной пар. Разработанная технология и специальные внутренние устройства колонны отпарки обеспечивают остаточное содержание сероводорода менее  $2 \text{ млн}^{-1}$  при очень низком расходе водяного пара (не более  $10 \text{ кг}$  на  $1 \text{ т}$  остатка). Последнее обстоятельство обеспечивает высокие технико-экономические показатели процесса благодаря минимизации системы конденсации пара и утилизации кислой воды.

Для исключения образования дополнительного количества сероводорода в остатке висбрекинга при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  отпарка остатка проводится после его охлаждения в теплообменниках до температуры ниже  $250^\circ\text{C}$ . Существующая установка висбрекинга характеризуется неэффективной системой теплообмена остаток—сырье из-за направления части сырья, минуя теплообменники сырье—остаток, напрямую в конвекционные змеевики труб-

чатых печей, т.е., по сути, из-за уменьшения массового потока сырья, охлаждающего остаток. По этой и другим причинам (из-за недостаточности поверхности теплообмена, высокого перепада давления в концевых теплообменниках небольшого диаметра и т.д.) температура остатка висбрекинга перед концевыми холодильниками составляет 260–320°C.

В рамках базового проекта разработана эффективная система теплообмена, предусматривающая возможность увеличения производительности установки висбрекинга путем включения двух резервных пар теплообменников диаметром 1000 мм в постоянную общую технологическую схему, исключения из схемы охлаждения остатка концевых теплообменников малого (600 мм) диаметра и обеспечения прохождения всем потоком сырья всех теплообменников последовательно противотоком потоку остатка. Нагретое в теплообменниках сырье перед поступлением в реакционную камеру проходит и конвекционные и радиационные (в настоящее время только радиационные) змеевики. Последнее решение приводит к незначительному снижению КПД печи из-за повышения температуры потока сырья, поступающего в конвекционную часть, и соответственно температуры отходящих дымовых газов, но обеспечивает хорошую утилизацию тепла остатка висбрекинга путем его использования для нагревания потока сырья.

Предусмотрены и другие технические решения, обеспечивающие повышение эффективности блока теплообмена и установки в целом в рамках определенных заказчиком требований, в том числе применения ингибиторов коксообразования и полимеризации. В результате температура остатка висбрекинга после теплообмен-

ников снижается до уровня ниже 250°C, т.е. требуемого для отпарки сероводорода до остаточного содержания ниже 2 млн<sup>-1</sup>.

Для исключения попадания на специальные массообменные устройства колонны отпарки частиц кокса из предыдущих аппаратов (печи, реакционной камеры, основной ректификационной колонны, теплообменников) перед поступлением в колонну балансового потока остатка висбрекинга предусмотрено его фильтрование через самоочищающиеся фильтры специальной конструкции, хорошо зарекомендовавшие себя в составе установки удаления сероводорода из нефти.

Основным элементом блока отпарки сероводорода является колонна отпарки. Жесткие проектные требования к остаточному содержанию сероводорода (не более 2 млн<sup>-1</sup>) обусловили разработку для колонны внутренних устройств специальной конструкции, обеспечивающих тонкопеночное состояние жидкости (остатка висбрекинга) и мелкодисперсное состояние отпаривающего агента (водяного пара) в жидкости. Такие состояния необходимы для преодоления главного препятствия отпарки сероводорода из остатка висбрекинга — диффузионного сопротивления вязкой жидкости десорбции растворенного газообразного сероводорода.

Общеизвестно, что эффективность контактных устройств при отпарке напрямую связана с расходом отпаривающего агента. Чем выше суммарная эффективность устройств, тем меньше расход отпаривающего агента. В рамках базового проекта в соответствии с техническим заданием рассматривалось использование в существующей колонне диаметром 2 м внутренних устройств специально разработанной двухпоточной с

байпасированием конструкции. Такая конструкция устройств позволяет осуществить в колонне отпарку 200 т/ч остатка висбрекинга. Однако конструкция колонны не позволяла разместить в ней более 28 тарелок при самом минимальном расстоянии между ними. По расчетам по специально разработанному для устройств данного типа методикам, учитывающим особенность поведения вязких нефтяных систем при ультранизком содержании сероводорода (менее 50 млн<sup>-1</sup>), необходимо размещение 36 тарелок.

Для компенсации недостаточного количества контактных устройств по сравнению с оптимальным в рамках базового проекта был предусмотрен больший на 20–30% расход водяного пара на отпарку по сравнению с оптимальным вариантом.

На стадии реализации базового проекта выяснилось, что затраты на дооборудование существующей колонны новыми тарелками (полный демонтаж существующих тарелок с опорными элементами, монтаж новых тарелок с новыми опорными элементами, врезка новых штуцеров и др.) сопоставимы с затратами на изготовление новой колонны такого же диаметра, но оборудованной 36 тарелками. С учетом того, что существующая колонна в настоящее время служит промежуточной сырьевой емкостью и придание ей функций для выполнения новой задачи сопряжено с определенными затратами (новый фундамент, монтаж и трубопроводная обвязка новой сырьевой емкости и др.), было решено установить новую колонну отпарки сероводорода с сохранением всех технических и технологических решений базового проекта.

Пуск блока отпарки сероводорода из остатка висбрекинга запланирован на 2009 г.

Г.Г. Валявин, Н.А. Железников, Н.Ф. Юрченко,  
Н.И. Ветошкин, С.В. Сухов, В.П. Запорин

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ГУП «Башгипронефтехим», Westport Trading Europe Limited

## Опыт реконструкции УЗК 21-10/6М на Туркменбашинском КНПЗ

*Описана коренная реконструкция установки замедленного коксования, позволявшая повысить производительность по сырью в 1,5 раза и сократить цикл коксования с 42–48 до 28 ч при сохранении качества получаемых продуктов.*

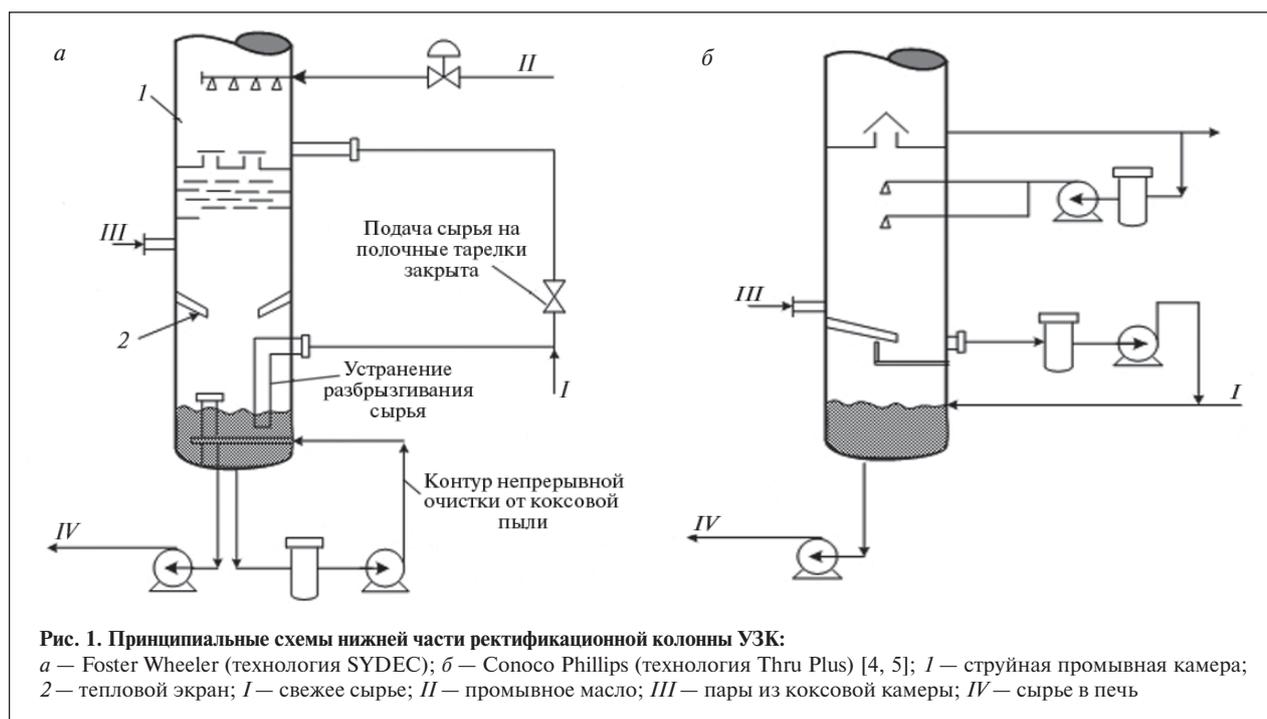
**Т**уркменбашинский комплекс нефтеперерабатывающих заводов (ранее Красноводский НПЗ) — один из немногих на территории бывшего СССР, на котором эксплуатировались три установки замедленного коксования (УЗК) общей производительностью ~1,8 млн. т/год. После демонтажа УЗК 21-10/600, пущенной в эксплуатацию в 1967 г., встал вопрос об увеличении производительности одной из двух оставшихся УЗК с целью организации переработки образовавшегося избытка гудронов.

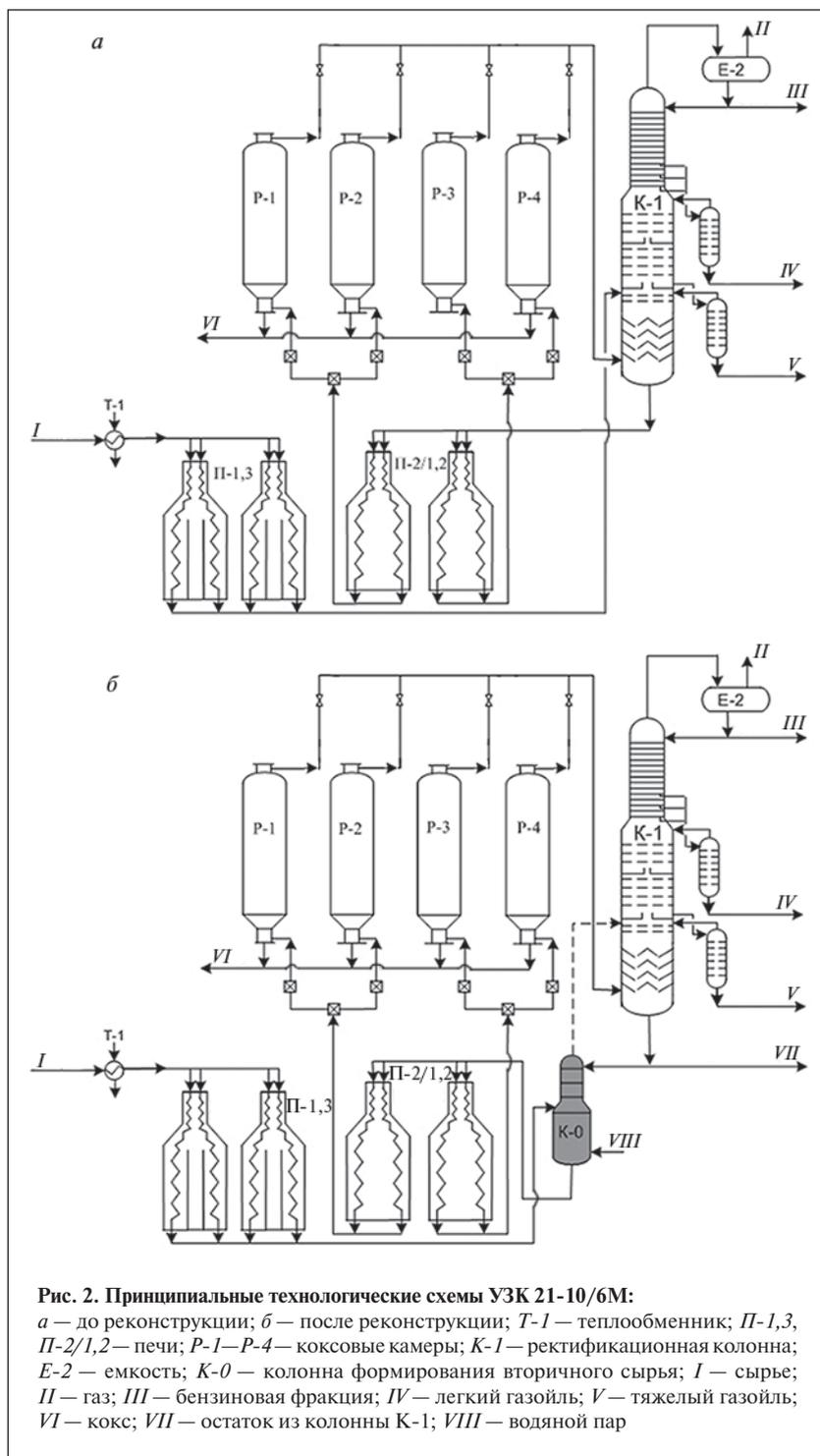
Одним из резервов повышения производительности УЗК по исходному сырью является перевод их на работу с регулируемым коэффициентом  $K_p$  рециркуляции [1]. Однако схема формирования вторичного сырья на отечественных УЗК не позволяет регулировать ни качество, ни, главное, количество рециркулирующих фракций, вовлекаемых во вторичное сырье, что обуславливает работу этих установок с высоким коэффициентом рециркуляции — 1,5 и выше.

При работе УЗК с таким  $K_p$  материальный баланс процесса

изменяется незначительно, однако существенно увеличиваются энергетические и эксплуатационные затраты [2].

Например, при производительности установки по сырью 600 тыс. т/год и  $K_p = 1,7$  приходится перекачивать, нагревать и снова охлаждать ~420 тыс. т/год рециркулирующих фракций. Причем, как показали результаты многочисленных обследований промышленных УЗК [3], во вторичном сырье, т.е. смеси первичного сырья с рециркулятом, содержатся в большом количестве (30–50% мас.) легкокипящие фракции (до





400°С), которые не оказывают влияния на материальный баланс процесса, а только «перегружают» установку.

Облегчение фракционного состава рециркулирующих фракций при существующей на отечественных УЗК схеме работы

нижней части ректификационной колонны происходит потому, что установленные в этой части колонны каскадные тарелки выполняют функции отбойников, а не контактных массообменных устройств. Поэтому действенного «плотного» смешения паровой и

жидкой фаз не происходит. Внизу колонны при смешивании большого количества сырья с небольшим количеством горячих паров образуются «переохлажденные» зоны, вследствие чего происходит вовлечение во вторичное сырье легкокипящих фракций.

На большей части зарубежных УЗК, работающих с низким  $K_p$  (до 1,05), схема работы нижней части ректификационной колонны *K-1* позволяет исключить указанные недостатки. Это достигается тем, что пары из коксовых камер вводятся в колонну всегда выше первичного сырья, что позволяет исключить контактирование «холодного» сырья с «горячими» парами. Как видно из приведенных на **рис. 1** схем организации потоков, рециркулят формируется только в результате конденсации наиболее тяжелокипящих фракций продуктов коксования, происходящей при снижении температуры паров из камер коксования на входе в колонну, а также стекания тяжелокипящих фракций с тарелок, расположенных выше ввода паров.

Реализовать такие схемы на существующих УЗК в случае реконструкции сложно — не хватает эвапорационного пространства.

Нами разработана технологическая схема УЗК с выносной секцией *K-0* основной ректификационной колонны [6]. Данная схема полностью исключает контактирование паров коксования с первичным сырьем. По сравнению с традиционной схемой формирования вторичного сырья, реализованной на отечественных УЗК, а также с зарубежными схемами она имеет ряд существенных преимуществ:

- обеспечивает четкое в любых пропорциях регулирование количества вовлекаемых рециркулирующих фракций в зависимости от требований технологии

Таблица 1

Показатели	Данные технического задания	Фактические данные фиксированного пробега
<i>Сырье коксования — гудрон</i>		
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	960–996	960–970
Коксумость (по Конрадсону), % мас.	12–14	9–11
Содержание, % мас.		
серы	0,6	0,5–0,6
асфальтенов	2,6–9	4–6
<i>Бензин коксования</i>		
Температура конца кипения, °C	195	178–188
Испытание на медной пластинке		Выдерживает
Содержание фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup>	Не более 5	4,2
<i>Легкий газойль коксования — бытовое печное топливо</i>		
Фракционный состав, °C		
10%	Не ниже 160	215–228
90%	Не выше 360	327–337
Температура, °C,		
вспышки (в закрытом тигле)	Не ниже 45	46–60
застывания	Не выше –15	–15
<i>Кокс</i>		
Содержание, % мас.		
влаги	3	10,7
серы	Не более 0,6	0,43
летучих веществ	Не более 11	10,6
Зольность, % мас.	Не более 0,6	0,27
Действительная плотность после прокаливания, кг/м <sup>3</sup>	Не менее 2,08	2,11
Доля кусков размером <8 мм, %	Не более 60	53

Таблица 2

Параметры технологического режима	УЗК после реконструкции	
	расчетные данные	средние фактические данные за 2008 г.
<i>Печи П-1, П-3</i>		
<b>Расход сырья в змеевик, т/ч</b>		
сырьевой	35,1	36
газойлевый	23,5	24,3
<b>Давление на входе в сырьевой змеевик, МПа</b>	0,8	1,1
<b>Температура сырья, °C</b>		
на входе	200	170
на выходе	360	350
<i>Печи П-2/1, П-2/2</i>		
<b>Давление на входе в змеевик, МПа</b>	2	2
<b>Расход, т/ч</b>		
сырья (на один змеевик)	38,1	35
турбулизатора	0,5	0,64
<b>Температура на выходе из печи, °C</b>	500	500–505
<i>Камеры коксования</i>		
<b>Давление, МПа</b>	0,5	0,45
<b>Температура, °C</b>		
вверху камеры	434	415*
на входе в камеру	485	485
<i>Ректификационная колонна К-1</i>		
<b>Давление, МПа</b>	0,39	0,4
<b>Температура, °C</b>		
вверху	150	140
внизу	380	380

\*После подачи кулинга.

и требуемого качества получаемых продуктов;

- позволяет регулировать качество рециркулята вовлечением во вторичное сырье кубового остатка снизу ректификационной колонны или тяжелого газойля коксования из аккумулятора;

- полностью исключает попадание в реакционную печь коксовой пены в случае ее переброса из коксовой камеры, что, естественно, увеличивает длительность межремонтных пробегов установки.

В 2003 г. УГНТУ совместно с ГУП «Башгипронефтехим» и компанией «Westport Trading Europe Limited» была реконструирована «под ключ» по предложенной технологии УЗК № 3 типа 21-10/6М Туркменбашинского КНПЗ.

В УГНТУ были выполнены расчеты основного технологического оборудования, обоснованы производительность, коэффициент рециркуляции, технологиче-

Таблица 3

Сырье и подукты	УЗК			
	до реконструкции (2002 г.)		после реконструкции (2008 г.)	
	проектные данные	фактические данные	расчетные данные	фактические данные
Число рабочих дней	300	348	320	338
	<i>Взято, тыс. т в год/%</i>			
Сырье	600/100	476,6/100	900/100	902,3/100
	<i>Получено, тыс. т в год/%</i>			
Углеводородный газ	52,2/8,7	37,2/7,8	70,2/7,8	80/8,9
Бензиновая фракция	61,2/10,2	56,2/11,9	75,6/8,4	105,2/11,7
Легкий газойль	222,6/37,1	74,8/15,7	271,8/30,2	195,5/21,7
Тяжелый газойль	133,2/22,2	181,6/38,1	295,2/32,8	305,2/33,8
Кокс	120/20	102,9/21,6	171/19	181,5/20,1
Потери	10,8/1,8	23,4*/4,9	16,2/1,8	34,9*/3,8
Итого	600/100	476,6/100	900/100	902,3/100

\* Высокие потери обусловлены отсутствием узла улавливания.

ские параметры коксования по новой технологии и разработаны исходные данные для проектирования, в соответствии с которыми в ГУП «Башгипронефтехим» был выполнен рабочий проект реконструкции.

В процессе реконструкции были дополнительно смонтированы и обвязаны:

- промежуточная колонна К-0 формирования вторичного сырья;
- насос для перекачивания нижнего циркуляционного орошения ректификационной колонны К-1;
- теплообменник для снятия тепла нижнего циркуляционного орошения и тяжелого газойля коксования;
- горячий насос для откачки остатка снизу ректификационной колонны К-1.

Общая продолжительность реконструкции (простая установка) составила 3 мес. (с декабря 2002 г. по февраль 2003 г.) При этом одновременно с установкой и обвязкой колонны К-0 и переводом схемы УЗК на работу по новой технологии были заменены форсунки на печах, контактные устройства в ректификационной колонне К-1 и нижние пояса обечаек на всех четырех камерах коксования, установлен новый буровой насос.

Принципиальная технологическая схема УЗК до реконструкции и после нее приведена на рис. 2.

На реконструированной установке первичное сырье после нагревания в теплообменниках Т-1 и печах П-1,3 до 350–370°С поступает в нижнюю часть дополнительно установленной колонны К-0. В верхней части этой колонны установлены три каскадные тарелки, а в нижнюю часть организована подача водяного пара для отпарки легкокипящих фракций, содержащихся в первичном сырье. На верхнюю тарелку колонны К-0 в качестве рециркулята подается или остаток снизу основной ректифика-

ционной колонны, или тяжелый газойль из стриппинга. Размеры колонны К-0 рассчитаны исходя из необходимости иметь ~0,5-часовой запас сырья для исключения поступления сырья в печь.

Образовавшееся вторичное сырье с необходимым по требованиям технологии количеством рециркулирующих фракций нагревается в печах П-2/1-2 до 500–505°С и поступает в камеры коксования.

В табл. 1 приведены данные о качестве исходного сырья коксования и получаемых на реконструированной установке продуктов, свидетельствующие о полном их соответствии

Таблица 4

Операция	Продолжительность, ч	
	до реконструкции	после реконструкции
Пропарка		
в колонне К-1	2	1
в емкости Е-8/9	5	2
Охлаждение водой	6	5–6
Дренаживание воды и открытие крышек	6	4
Выгрузка кокса	6	4–5
Закрытие крышек	2	2
Опрессовка и дренаживание конденсата	1	1
Прогрев парами в емкости Е-8 и колонне К-1	6	4
Коксование	42–48	28
Переключение коксовых камер	1	1
Резервное время	7–13	2

требованиям технического задания, в **табл. 2** — расчетные и фактические (средние по итогам работы за 2008 г.) технологические параметры работы УЗК, в **табл. 3** — материальный баланс коксования до реконструкции

установки и после ее проведения.

Как видно из приведенных данных, реконструкция УЗК и перевод ее на работу с  $K_p \approx 1,2$  обеспечили повышение производительности по сравнению с

проектной в 1,5 раза, а по сравнению с фактически достигнутой — почти в 2 раза. Цикл коксования (**табл. 4**) сократился с 42–48 до 28 ч при сохранении требований к содержанию летучих веществ в коксе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Элиот Дж. Д.* Реконструкция установок замедленного коксования: реализация целей. — В кн.: Сборник докладов «1-я конференция и выставка России и стран СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков», Москва, 18–19 апреля 2005 г. — М.: Euro Petroleum Consultants Ltd, 2005. — www.europetro.com.
2. *Элиот Дж. Д.* — ХТТМ. — 1995. — № 2. — С. 9–17.
3. *Валявин Г. Г., Ежов Б. М., Мулюков Ш. Ф. и др.* — Труды БашНИИ НП. — 1975. — Вып. XIII. — С. 117–132.
4. *Элиот Дж. Д.* — Нефтегазовые технологии. — 2004. — № 2. — 73–81.
5. *Водник Р. Б.* Основные усовершенствования в технологии замедленного коксования. — См. [1].
6. Пат. 2209826 (РФ).

**Вниманию авторов!**

### Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.

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 по электронной почте. 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.

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

# Поведение вязкостных присадок в условиях высокотемпературных каталитических превращений в моторных маслах

**В**язкостные (или загущающие) полимерные присадки являются неотъемлемой частью большей части современных моторных масел. Они придают маслам необходимые вязкостно-температурные характеристики и позволяют тем самым успешно применять их как при низких температурах окружающего воздуха, так и при высоких рабочих температурах двигателя. В первом случае вязкостные присадки обеспечивают требуемые пусковые свойства и прокачиваемость масел, во втором — создание необходимой масляной пленки, разделяющей контактируемые детали, минимизируя тем самым их износ.

В соответствии со сложившейся практикой подбор вязкостных присадок осуществляют, как правило, по регламентированным вязкостно-температурным характеристикам моторных масел. При этом поведение указанных присадок при высокотемпературном каталитическом воздействии на масла, типичном для условий применения, в большей части случаев остается вне поля зрения исследователей.

Принимая во внимание практическую значимость данного вопроса, его изучение проводили на примере трех вязкостных присадок этилен-пропиленового типа, две из которых представляли собой зарубежные продукты — образцы А и С, а одна — отечественный продукт, разработанный в ООО «НПП Квалитет», — образец В.

Исследование проводили с целью оценки возможных особенностей поведения отечественной загущающей присадки по сравнению с поведением типичных зарубежных товарных прототипов, широко используемых для получения моторных масел высших эксплуатационных групп.

Указанными полимерами загущали две основы с целью получения моторных масел вязкостных классов SAE 10W/40 и SAE 15W/40. Уровень эксплуатационных свойств этих масел, соответствующих группам SG/CD и CF-4/SG по API, достигался добавлением в загущенные основы одинаковых для каждой группы масел пакетов присадок. Использование одностипных пакетов присадок обусловлено необходимостью уравнивать влияние присадок иного функционального назначения на действие вязкостных присадок.

Одна из выбранных для загущения основ представляла собой нефтяное масло (для получения масла, соответствующего SAE 15W/40 и CF-4/SG по API), другая — смесь нефтяного и синтетического (поли- $\alpha$ -олефинов) масел (для получения масла, соответствующего SAE 10W/40 и SG/CD по API).

Поведение загущенных масел исследовали методом каталитического окислительного термолитического последовательно в течение 1, 2 и 3 ч. Методика исследования подробно описана в работах [1, 2]. Изучение динамики процесса по-

зволяет получить более объективное представление о поведении исследуемых масел. Для каждого свежего и окисленного образцов масел определяли оптическую плотность  $O_{пл}$  на фотоэлектродетекторе с синим и красным светофильтрами, изменение вязкости  $\Delta v_{40}$  (%) масла при 40°C, а также изменение щелочного и кислотного чисел.

Как известно, оптическая плотность масла на синем светофильтре характеризует накопление в нем суммарного количества дисперсной фазы, а на красном — исключительно крупных частиц [3]. В свою очередь, величину  $O_{пл}$  связывают со склонностью масла к образованию при высоких температурах отложений, количество которых при прочих равных условиях возрастает по мере увеличения содержания в масле дисперсной фазы различного характера [1].

Большое количество контролируемых показателей позволило получить всестороннее представление о превращениях загущенных моторных масел в условиях, имитирующих условия их применения в двигателе. Результаты сравнительной оценки поведения масел при каталитическом окислительном термолитическом, характерном для зоны верхних компрессионных поршневых колец двигателя, приведены в табл. 1 и 2. Эти результаты позволяют выявить особенности поведения отдельных типов функциональных присадок, в

Таблица 1

Показатели	Масло SAE 10W/40 SG/CD с загущающей присадкой								
	А после термокаталитического воздействия* длительностью, ч			В после термокаталитического воздействия* длительностью, ч			С после термокаталитического воздействия* длительностью, ч		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Оптическая плотность $O_{пл}$	0,13	0,27	0,46	0,17	0,26	0,44	0,09	0,19	0,40
Изменение вязкости $\Delta v_{40}$ , мм <sup>2</sup> /с	-2,1	-1,8	+1,1	+10,4	0	0	-8,3	-15,6	-15,6
Изменение щелочного числа $\Delta ЩЧ$ , мг КОН/г	-4,0	-5,1	-6,3	-4,6	-5,7	-6,7	-4,1	-4,9	-6,4
Изменение кислотного числа $\Delta КЧ$ , мг КОН/г	+1,5	+2,9	+3,0	+2,3	+3,5	+4,8	+2,2	+2,6	+2,9
Доля в масле крупных дисперсных частиц, %	15,3	18,5	19,5	35,2	23,0	22,7	11,1	15,7	20,0

\* При температуре 230°C.

Таблица 2

Показатели	Масло SAE 15W/40 CF-4/SG с загущающей присадкой								
	А после термокаталитического воздействия* длительностью, ч			В после термокаталитического воздействия* длительностью, ч			С после термокаталитического воздействия* длительностью, ч		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Оптическая плотность $O_{пл}$	0,13	0,23	0,38	0,15	0,25	0,34	0,11	0,20	0,30
Изменение вязкости $\Delta v_{40}$ , мм <sup>2</sup> /с	0	0	+7,5	0	-4,0	+5,5	-8,0	-10,5	-11,5
Изменение щелочного числа $\Delta ЩЧ$ , мг КОН/г	-4,1	-5,2	-5,8	-4,3	-5,4	-5,8	-3,9	-3,9	-4,5
Изменение кислотного числа $\Delta КЧ$ , мг КОН/г	+1,6	+2,7	+3,3	+0,2	+2,0	+2,7	+1,2	+2,0	+2,1
Доля в масле крупных дисперсных частиц, %	30,7	17,3	15,7	20,0	16,0	14,7	18,1	15,0	13,3

\* При температуре 230°C.

частности вязкостных, а также определить взаимное влияние их друг на друга в процессе работы масла.

Для всех масел оптическая плотность  $O_{пл}$  по мере продолжительности окисления повышается практически одинаково независимо от используемого для их загущения полимера. Однако для полусинтетического масла она повышается более интенсивно, чем для нефтяного. С одной стороны, это может быть связано с различным составом пакетов присадок, а с другой, — с необходимостью более активной стабилизации присадками высокоочищенной основы по сравнению с менее очищенной.

Дисперсная фаза масла состоит из определенного количества крупных частиц, доля которых

изменяется со временем в сторону увеличения. Вместе с тем на характер и особенности этого изменения определенное влияние при прочих равных условиях оказывает вязкостная присадка. Так, например, в одних маслах крупные частицы накапливаются в первый момент окисления, в последующем их доля изменяется незначительно. В других маслах накопление крупных частиц происходит постепенно по мере окисления. Однако и в том, и в другом случае это практически не влияет негативно на качество работающего масла.

Вязкость исследуемых масел по мере окисления изменяется по-разному. В одних случаях она повышается, в других снижается или стабилизируется по мере развития процессов термокаталити-

ческого превращения масел. Это в значительной степени зависит от скорости протекания в системе параллельных процессов — окисления и испарения основы, а также от деструкции вязкостных присадок. Результирующий процесс в этом случае определяет конечные показатели исследуемых образцов, которые, как показывает практика исследования, стабилизируются после 2 ч испытания. К этому моменту в маслах достигается своего рода метастабильное равновесие, при котором технические характеристики исследуемых масел выравниваются и при необходимости легко сопоставляются между собой. По диапазону изменения вязкости все загущенные масла становятся примерно одинаковыми.

По нейтрализующей способности масла в пределах одной эксплуатационной группы также тождественны между собой: срабатывание моющих присадок и рост кислотности масел практически идентичен. Следует отметить, что для всех масел в первый момент окисления характерны резкое снижение щелочного числа и рост кислотного числа с последующим умеренным изменением указанных показателей по мере развития процессов.

Результаты проведенных исследований показывают, что по особенностям физико-химического действия в области высоких температур отечественная загущающая присадка не отличается от широко известных присадок аналогичного функционального назначения, близких ей по составу и строению. Макромолекулы, находясь в растворе масла, не блокируют щелочные центры детергентов и не препятствуют, таким обра-

зом, эффективному протеканию реакций нейтрализации. Кроме того, они не ингибируют действие антиокислительных присадок.

Следовательно, отечественная загущающая присадка без каких-либо видимых ограничений вписывается в ряд перспективных вязкостных присадок, широко используемых для производства моторных масел высших эксплуатационных групп, и с успехом может быть использована наравне с ними для тех же целей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шор Г.И. Актуальные аспекты химмотологии масел с присадками — М: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. — 67 с.
2. Немсадзе Г.Г. Канд. дис.— М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008.
3. Шор Г.И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 109 с.

*Сердечно поздравляем  
коллектив кафедры химии и технологии  
смазочных материалов и химмотологии  
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина  
со знаменательным юбилеем!*

*Желаем дальнейших успехов в педагогической  
и научной деятельности, роста благосостояния  
и крепкого здоровья.*

*Редколлегия журнала  
"Химия и технология топлив и масел"*

Р.Р. Шириязданов, У.Ш. Рысаев, С.А. Ахметов,  
Ю.В. Морозов, А.П. Туранов, Е.А. Николаев, Е.В. Боев  
Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак)

# Твердокислотный катализатор алкилирования на основе модифицированных цеолитов типа Y в поликатион-декатенированных формах

*Промышленные технологии производства алкилата связаны с применением опасных и токсичных жидких катализаторов. Во всем мире ведутся разработки по переводу процесса алкилирования на твердокислотные катализаторы. Однако эти катализаторы характеризуются малым сроком службы.*

*Рассмотрена возможность улучшения эксплуатационных свойств твердокислотных катализаторов путем введения в реакцию небольших количеств промоторов.*

**В** мире доля алкилата в суммарном потреблении компонентов автомобильных бензинов достигает 25%, а в авиационных бензинах составляет более 60%. Объем производства алкилата за рубежом превышает 70 млн. т/год, а в России составляет всего 0,5 млн. т/год. В соответствии с прогнозами в течение ближайших нескольких лет использование алкилата в США увеличится вдвое [1].

Эксплуатационные и экологические свойства алкилата удовлетворяют требованиям, предъявляемым современными европейскими и американскими стандартами на топливо для автомобильных двигателей внутреннего сгорания. Промышленные технологии его производства связаны с применением таких опасных и токсичных жидких катализаторов, как серная или плавиковая кислота, что требует использования оборудования для нейтрализации кислоты, аппаратов для промывки продукта и резервуаров для хранения свежей и отработавшей кислоты. Плавиковая кислота опасна еще и тем, что способна при аварийной утечке образовывать стойкие аэрозоли.

В связи с этим одной из перспективных задач является разработка технологии алкилирования с использованием катализаторов, не имеющих недостатков, присущих жидким кислотным катализаторам. Одними из таких катализаторов могут стать разрабатываемые новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов. Цеолиты, проявляя высокие селективность, активность, стабильность и способность к регенерации, необходимые для успешного проведения процесса алкилирования [2], обеспечивают получение алкилата высокого качества.

Цеолиты типа NaY в процессе алкилирования не активны. Только проведение практически полного ионного обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RZ}^{3+}$  с промежуточными стадиями прокаливания при температуре 570–600°C приводит к появлению у них льюисовских и бренстедовских кислотных центров, необходимых для образования интермедиата (*трет*-бутилкарбокатиона), который, взаимодействуя с любым из бутиленов, дает в конечном счете четыре изомера триметилпентана (ТМП).

Образцы катализаторов получали, как описано в работе [3]. При алкилировании изобутана промышленной бутанбутиленовой фракцией на проточно-циркуляционной установке было установлено, что катализаторы на основе цеолитов, деалюминированных в потоке водяных паров при температуре 820–840°C, после первого ионного обмена на катионы  $\text{NH}_4^+$  обладают повышенными активностью и сроком службы. Предварительный ионный обмен на катионы  $\text{Ca}^{2+}$  перед обменом на катионы  $\text{RZ}^{3+}$  препятствует быстрой дезактивации катализаторов. Модификация поликатион-декатенированной формы ультрастабильного цеолита типа Y (USY) металлами переходной группы — Ni или Co приводит к увеличению срока службы катализатора с сохранением степени конверсии бутиленов и выхода алкилата и в то же время — к увеличению количества циклов реакция—регенерация.

Однако для успешного промышленного применения срок службы катализаторов данных типов не продолжителен. Нами была поставлена цель: увеличить



срок службы цеолитсодержащих катализаторов и повысить устойчивость их к регенерации.

Увеличение срока службы катализатора достигали введением в реакцию промоторов — хлорсодержащих органических растворителей, таких как 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) и четыреххлористый углерод (ЧХУ) [4]. Эти растворители вводили в количестве до 0,06 % мас.

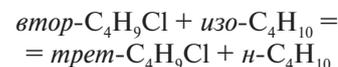
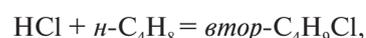
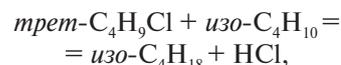
Алкилирование изобутана бутан-бутиленовой фракцией в присутствии промоторов проводили на пилотной установке (см.

**рисунок**) с реактором объемом 100 см<sup>3</sup> в проточном режиме при температуре 70°C, давлении 2 МПа и скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>. Реактор представлял собой пустотелый аппарат с рубашкой и аксиальными штуцерами для ввода сырья и вывода продуктов. Объем катализатора в реакторе составлял 30 см<sup>3</sup>. Отношение парафин:олефин при алкилировании без промотора составляло 100:1, с промотором — 20:1.

Результаты алкилирования при использовании в качестве промоторов ДХЭ и ЧХУ приве-

дены в **таблице**. Выход алкилата при введении промотора ДХЭ или ЧХУ увеличивается, что объясняется самоалкилированием изобутана с образованием дополнительных количеств углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> и *n*-бутана при сохранении 100%-ной степени конверсии бутиленов. Увеличивается в два раза и срок службы катализатора. Испытания как без промотора, так и при его добавлении прекращали при снижении степени конверсии бутиленов до 92%.

Самоалкилирование изобутана при введении промотора ДХЭ или ЧХУ происходит скорее всего через стадию гидрохлорирования ДХЭ (донор водорода — изобутан), адсорбированного на кислотных центрах катализатора, с образованием *трет*-бутилхлорида:



Показатели	Алкилирование на катализаторе							
	HCaRZUSY+Ni				HCaRZUSY+Co			
	без промотора	с промотором, % мас.			без промотора	с промотором, % мас.		
		0,02	0,04	0,06		0,02	0,04	0,06
Углеводородный состав алкилата, % мас.								
C <sub>5</sub>	1,9	7,9/6,8	12,3/11,6	20,1/18,4	2,1	8,2/7,1	12,7/11,4	19,4/20,2
C <sub>6</sub>	2,2	6,1/5,7	9,7/8,1	15,8/10,1	2,3	6,4/6,3	10,2/9,7	16,6/12,6
C <sub>7</sub>	4,9	4,3/3,5	8/4,4	10,5/7,9	4,7	4,6/4,6	8,1/5,1	11,1/8,3
ДМГ	8,5	28,3/15,4	22,4/12,2	15,4/9,1	8,7	27,4/16,7	21,7/14,6	14,1/13,7
ТМП	75,4	52,9/60,8	44,4/58,1	31,7/50,6	74,9	51,5/57,8	42,6/53,4	31,2/41,1
ΣC <sub>8</sub>	83,9	81,2/76,2	66,8/70,3	47,1/59,7	83,6	78,9/74,5	64,3/68,0	45,3/54,8
C <sub>9</sub>	7,1	0,5/7,8	3,2/5,6	6,5/3,9	7,3	1,9/7,5	4,7/5,8	7,6/4,1
Выход алкилата, г/г								
на бутилен	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03	1,92–2,03
суммарно на сырье	2,03	2,67/2,87	3,05/3,24	3,53/3,65	2,03	2,64/2,79	3,0/3,17	3,55/3,59
Срок службы катализатора, ч	50	92/95	95/95	100/105	50	90/95	95/95	100/105
Количество циклов реакция–регенерация	15	40/45	40/45	45/50	15	40/45	40/45	45/50

Примечания: 1. В числителе — при использовании в качестве промотора ДХЭ, в знаменателе — ЧХУ. 2. Степень конверсии бутиленов во всех случаях составляла 92–100% мас. 3. ДМГ — диметилгексан.

Выход углеводородов  $C_5-C_7$  увеличивается благодаря реакциям диспропорционирования и крекинга, усиливающимся в результате избыточной кислотности цеолитсодержащих катализаторов в присутствии хлорсодержащих органических растворителей.

Регенерацию катализатора проводили подачей ДХЭ или ЧХУ при температуре 100–150°C и давлении 3,5–4 МПа. В таких условиях происходят экстракция смолистых продуктов с активных центров катализатора и восстановление показателей его активности и селективности до уровня

свежего катализатора. Данный способ регенерации в отличие от традиционного окислительного выжига кокса при высоких температурах не изменяет морфологических и структурных характеристик зерна катализатора, что позволяет повысить срок службы катализатора в 3 раза.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мукхерджи М., Нехльсен Дж. — Нефтегазовые технологии. — 2008. — № 2. — С. 91.
2. Д'Амиго В., Гиземан Дж., Ван Брукховен Э. и др. — Там же. — 2006. — № 6. — С. 95.
3. Ширязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Ахметов С.А. и др. — Нефтехимия. — 2009. — № 1. — С. 86.
4. Эйдус Я.Т. Астехиометрические компоненты каталитических решений. — М.: Наука, 1975. — 140 с.

## Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

### ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

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

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

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

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.

Лиу Юнь, Ван Лин, Янь Юньджунь

College of Life Science and Technology,  
Huazhong University of Science and Technology, PR China

# Получение биодизельного топлива из отработавшего масла с использованием в качестве гетерогенного катализатора катионообменной смолы

*Показано, что катионообменная смола D002 сходна по каталитической активности с обычным кислотным катализатором в превращении отработавшего масла в биодизель и отличается стабильностью при многократном использовании.*

*Сделан вывод о перспективности производства биодизеля из отработавшего масла в насадочной колонне с использованием катионообменной смолы как катализатора.*

По мере истощения ископаемых источников топлив все более и более важным во всем мире становится поиск возобновляемых энергоресурсов. Биодизельное топливо, полученное из растительных масел и животных жиров, имеет характеристики, близкие к нефтяному дизельному топливу, что привлекает к нему внимание как к возможной альтернативе этому топливу [1].

В мире около 84% всего биодизеля производят из рапсового масла, 13% — из подсолнечного, 1% — из пальмового, 2% — из соевого и др. [2]. Основная преграда повсеместному использованию биодизеля в промышленности — это высокая стоимость сырьевых масел [3]. Один из способов снижения стоимости производства биодизеля — использование в качестве сырья отработавших пищевых, например кулинарного жира, и непищевых масел, а также дистиллятов растительных масел [4, 5].

Известны технологии процессов переработки отработавших масел в биодизель: каталитических щелочных [6], кислотных [7] и энзимных [8], а также некаталитических в метаноле при сверхкритических условиях [9].

В связи с присутствием в таком сырье свободных жирных кислот (СЖК) щелочной каталитический процесс для его переработки не рекомендован, поскольку в ходе этого процесса образуется в большом количестве побочный мыльный продукт, что создает серьезные проблемы при разделении продуктов и значительно снижает выход целевого продукта [7].

Другие процессы также обладают некоторыми недостатками. Традиционный кислотно-каталитический процесс приводит к серьезным коррозионным и природным проблемам, энзимно-каталитический связан с большими затратами и характеризуется низкой скоростью и нестабильностью, некаталитический процесс в спирте при сверхкритических условиях требует высокой температуры (выше 300°C) и высокого давления (20 МПа), что не только обуславливает высокие требования к экспериментальному оборудованию, но и создает угрозу безопасности во время проведения процесса.

Все большее внимание привлекает получение биодизеля с использованием твердого гетерогенного катализатора благодаря следующим преимуществам: отсутствию коррозии, токсич-

ности и проблем, связанных с загрязнением окружающей среды [10–13].

В качестве гетерогенного катализатора при получении биодизеля используют ионообменные смолы с кислотной сульфоновой группой ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). В работах [14–16] показана выгодность их применения. Однако выход биодизеля в процессе переэтерификации с использованием смолы в качестве катализатора чрезвычайно низок.

В данной работе исследованы катионообменные смолы трех типов — D002, 002CR и 732 с целью оценки их активности при получении биодизеля из отработавшего масла четырех видов. Изучено также влияние некоторых значимых режимных параметров процесса в насадочной колонне: температуры — от 40 до 80°C, мольного отношения масло:метанол — от 1:3 до 1:15 и времени реакции — от 2 до 6 ч. Проведено сравнение процессов получения биодизеля с использованием кислотного катализатора и катионообменной смолы D002. В заключение изучена устойчивость смолы D002 после регенерации.

Отработавшие кулинарный жир (ОКЖ) и непищевые масла

Таблица 1

Показатели	ДРМ	ДСМ	ОКЖ	ОНМ
<b>Содержание, % мас.</b>				
воды	0,05±0,00	0,07±0,00	10,05±1,00	2,05±0,26
СЖК	48,80±1,46	28,21±2,47	19,80±1,34	41,86±1,98
Кислотное число, мг КОН/г	97,61±1,87	56,42±2,05	39,60±2,67	83,72±2,81
Число омыления, мг КОН/г	155,60±1,65	147,46±1,15	119,68±2,74	157,42±3,01

Примечание. Приведены средние значения по результатам трех определений.

Таблица 2

Показатели	D002	002CR	732
Структура	Макропористая	Гель	Гель
Плотность полимерной сетки, %	32	38	35±1
Размер частиц, мм	0,05	1,25	1,02
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1240–1300	1180–1280	1240–1280
Ионообменная емкость, ммоль/г	≥4	5	4,5

(ОНМ), а также дистилляты соевого (ДСМ) и рапсового (ДРМ) масел перед переработкой выдерживали для обезвоживания при температуре 80°C в течение 2 ч. Затем при помощи аппаратов GB/T5528-85, GB/T5530-1998 и GB/T5534-1995 определяли соответственно содержание воды, СЖК и число омыления (табл. 1).

Основные физические характеристики исследуемых катионообменных смол приведены в табл. 2.

Испытуемые смолы предварительно подвергали следующей обработке: выдерживали в 5%-ном спиртовом растворе HCl в течение 30 мин, элюировали абсолютным этанолом до получения нейтрального элюента и высушивали в сушильном шкафу при 70°C в течение 2 ч. В процессе исследований использовали метанол и концентрированную серную кислоту аналитической чистоты — соответственно 99,5 и 98,2%, а также стандартные метиловые эфиры жирных кислот хроматографической чистоты — 99%: метилпальмитат, метилстеарат, метилолеат, метилинолеат.

Исследования проводили на экспериментальной установке со стеклянной насадочной колонной с водяной рубашкой (рис. 1). Колонна внутренним диаметром 11 мм и высотой 30 см наполнена

катионообменной смолой в количестве 18% от массы масла. Сырье — масло и раствор метанола из емкости подаются вниз колонны перистальтическим насосом VT00-300M с постоянной скоростью — 1 мл/мин. Температура в колонне поддерживалась водным термостатом с точностью ±2°.

Для исследования влияния основных режимных параметров — времени реакции, температуры и мольного отношения масло:метанол на выход биодизеля было проведено двадцать экспериментов. Через какое-то время реакции сверху колонны был отобран жидкий продукт, из которого выпариванием был удален метанол. Полученный рафинат анализировали на со-

держание метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) методом газовой хроматографии, подробно описанным в работе [17].

Определение содержания МЭЖК проводили трижды. Полученные данные после статистического анализа с использованием программного обеспечения SAS 9.0 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) были выражены как среднее ± стандартное отклонение.

Выход  $B$  (%) биодизеля был рассчитан по формуле

$$B = \frac{cW_f}{W_o} 100,$$

где  $c$  — содержание МЭЖК во фракции, % мас.;  $W_f$ ,  $W_o$  — масса соответственно фракции и пробы масла, г.

Гранулометрический состав исследуемых смол анализировали для оценки их каталитической активности и выбора смолы, подходящей для получения биодизеля. На рис. 2 показано влияние смол D002, 002CR и 732 на конверсию ОКЖ, ДСМ, ДРМ и ОНМ в биодизель.

Как видно, смола D002 наиболее эффективна — выход биодизеля достигает 94,2±1,2% на ОКЖ, 94,9±2,4% на ДСМ, 93,7±1,1% на ДРМ и 84,6±2% на ОНМ. Значительное различие каталитического действия смол, ви-

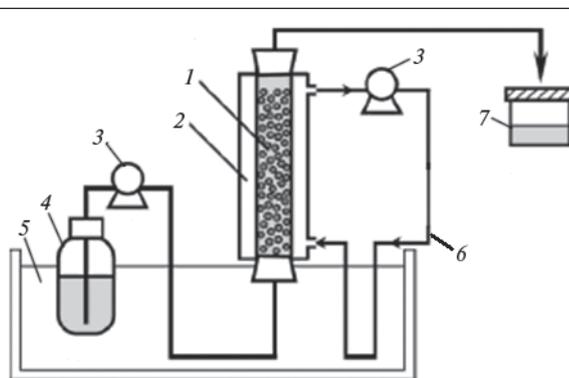


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — стеклянная насадочная колонна; 2 — водяная рубашка; 3 — насос; 4 — емкость; 5 — водяной термостат; 6 — циркуляционный контур; 7 — пробоприемник

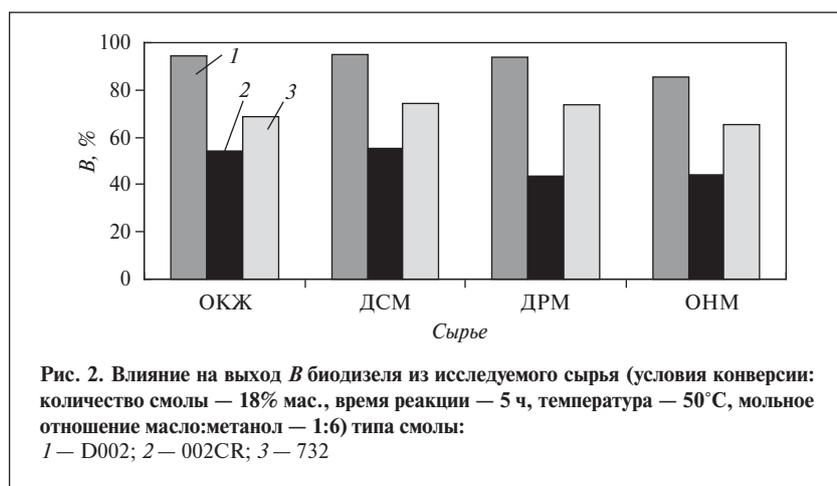


Рис. 2. Влияние на выход *B* биодизеля из исследуемого сырья (условия конверсии: количество смолы — 18% мас., время реакции — 5 ч, температура — 50°C, мольное отношение масло:метанол — 1:6) типа смолы: 1 — D002; 2 — 002CR; 3 — 732

димо, связано с их различными физическими и химическими свойствами (см. табл. 2). Так, смола D002 имеет макропористую структуру с большой удельной поверхностью, а смолы 002CR и 732 являются гелевыми с малой удельной поверхностью, что оказывает влияние на ход процесса. Поэтому конверсия биодизеля при использовании смолы D002 выше, чем при использовании смол 002CR и 732.

Поскольку смола D002 показала наилучшую каталитическую активность, дальнейшие эксперименты проводили с этой смолой.

Влияние на выход биодизеля режимных параметров в насадочной колонне со смолой D002 при конверсии ОКЖ, ДСМ, ДРМ и ОНМ показано в табл. 3. Как видно, при более низком мольном отношении метанол:масло требуется большее время реакции. Требуемое время зависит от температуры. Максимальный выход биодизеля при конверсии ОКЖ, ДСМ и ДРМ был получен при отношении масло:метанол = 1:9 (мол.), времени реакции 4 ч и температуре 60°C и составил соответственно 85,6±1,17, 92,7±2,11 и 97,1±1,38%. Оптимальные условия конверсии ОНМ: отношение масло:метанол — 1:15 (мол.), время реакции — 2 ч, температура — 80°C. В этих условиях максимальный выход биодизеля

составил 93,5 ± 1,24%. Впрочем, по некоторым литературным данным, оптимальным отношением масло:метанол является 1:9 (мол.). Например, в работе [18] показано, что при мольном отношении менее 1:6 реакция протекает не полностью, при мольном отношении 1:15 возникают трудности с отделением глицерина и снижается эффективный выход в связи с тем, что часть глицерина остается в биодизельной фазе. Кроме того, в работе [19] показано влияние на выход биодизеля времени реакции и температуры. При достаточном времени реакция протекает практически полностью, даже при комнатной температуре, а максимальный выход эфиров достигается при температуре от 60 до 80°C.

На рис. 3 показано сравнение значений выхода биодизеля при использовании в качестве катализатора смолы D002 и серной кислоты. Как следует из приведенных данных, при концентрации СЖК в сырье более 0,5% необходимо

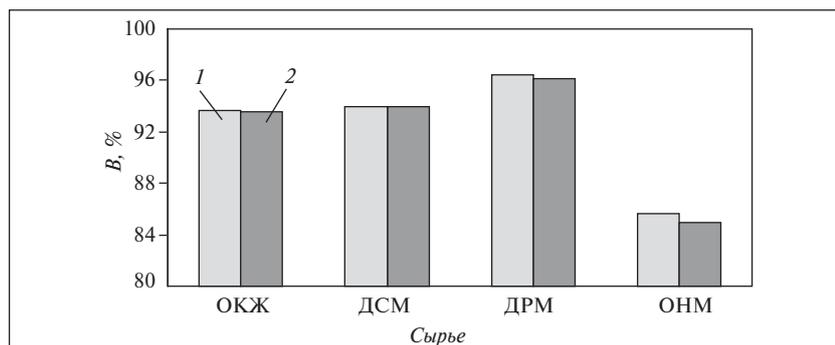
использовать кислотный катализатор, так как его активность меньше зависит от содержания СЖК.

Известно, что при использовании как смолы D002, так и кислотного катализатора процессы этерификации и переэтерификации при получении биодизеля из отработавших масел с высоким содержанием СЖК происходят самопроизвольно. В процессе переэтерификации превращение СЖК в биодизель протекает слишком медленно, а в процессе этерификации — с достаточной скоростью. Как видно из рис. 3, значения выхода биодизеля (85—96,4%) из ОКЖ, ДСМ, ДРМ и ОНМ при использовании смолы D002 и сернокислотного катализатора близки. По сравнению с обычным кислотным катализатором основное преимущество смолы состоит в том, что после окончания процесса не требуется промывка насадочной колонны для дальнейшей ее очистки. К тому же смоляной катализатор может быть регенерирован и вновь использован, вследствие чего значительно снижается стоимость биодизеля.

В случае кислотного катализа при взаимодействии СЖК с метанолом вместе с моноэфиром образуется вода, которая подавляет конверсию СЖК в эфир. Снижение степени конверсии с увеличением содержания влаги связано как с влиянием кинетики, так и с состоянием равновесия [20]. При катализе смолой образовавшаяся в насадочной колонне

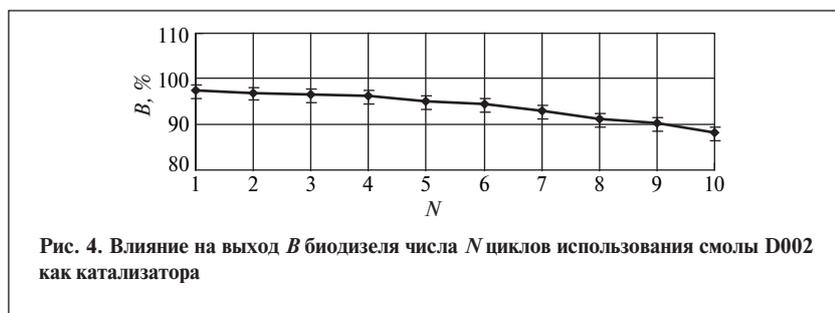
Таблица 3

Режимные параметры			Выход (%) биодизеля при конверсии			
масло:метанол (мол.)	время реакции, ч	температура, °C	ОКЖ	ДСМ	ДРМ	ОНМ
1:3	6	40	76,7±1,09	77,4±0,48	88,5±0,55	86,7±1,67
1:6	5	50	80,3±0,67	84,2±1,01	92,8±0,54	88,9±1,03
1:9	4	60	85,6±1,17	92,7±2,11	97,1±1,38	90,8±0,45
1:12	3	70	85,3±2,06	92,1±0,77	96,3±0,13	91,2±0,22
1:15	2	80	84,7±0,92	92,5±0,98	95,8±1,65	93,5±1,24



**Рис. 3. Выход  $B$  биодизеля при переработке исследуемого сырья с использованием катализатора:**

1 — серной кислоты ( количество сырья — 50 г, температура — 70°C, мольное отношение масло:метанол — 1:12, скорость перемешивания — 200 мин<sup>-1</sup>, содержание кислоты — 5% мас., время реакции — 4 ч); 2 — смолы D002 (количество сырья — 50 г, скорость подачи сырья — 1 мл/мин, температура — 60°C, время реакции — 4 ч, мольное отношение масло:метанол — 1:9, загрузка смолы — 18% мас.)



**Рис. 4. Влияние на выход  $B$  биодизеля числа  $N$  циклов использования смолы D002 как катализатора**

вода будет ею поглощаться и не будет препятствовать реакции.

Однако поглощаемая смолой D002 вода может значительно снизить ее каталитическую активность из-за формирования водяной пленки на гидрофильной поверхности, которая ограничивает

доступ гидрофобного субстрата. Кроме того, смола может адсорбировать около 3% мас. масла по отношению к МЭЖК. Для поддержания насадочной колонны в рабочем состоянии смолу D002 следует регенерировать. Процесс восстановления ее активности

включает обезжиривание насадочной колонны элюированием эфиром, а затем обезвоживание элюированием абсолютным спиртом.

Данные **рис. 4** характеризуют стабильность каталитической активности смолы D002 при количестве сырья 50 г, скорости его подачи 1 мл/мин, температуре реакции 60°C, времени реакции 4 ч, мольном отношении масло:метанол, равном 1:9, и загрузке смолы 18% мас. Как видно, активность смолы поддерживается даже после 10 повторяющихся циклов использования (40 ч): выход биодизеля снижается незначительно — с  $97,5 \pm 2,0$  до  $88,1 \pm 1,7\%$ . При этом смола сохраняет 91,3% первоначальной активности, что свидетельствует об ее отличной стабильности. Все это объясняется высокой плотностью в смоле D002 физически устойчивых активных групп —  $\text{SO}_3\text{H}$ , которые во время катализа незначительно высаливаются.

Таким образом, производство биодизеля из отработавшего масла с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы с точки зрения стоимости, охраны окружающей среды и защиты от коррозии оборудования имеет многообещающие перспективы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S. — Energy. — 2008. — V. 33. — P. 1646–1653.
2. Thoens P. — <http://www.oil.palm.world.com/biofuels.pdf>.
3. Kulkarni M.G., Dalai A.K. — A review. Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2006. — V. 45. — N 9. — P. 2901–2913.
4. Canakci M. — Bioresource Technology. — 2007. — V. 98. — N 1. — P. 183–190.
5. Zafiroopoulos N.A., Ngo H.L., Foglia T.A. et al. — Chemical Communications. — 2007. — V. 35. — N 9. — P. 3670–3672.
6. Hass M.J., Scott K.M., Marmer W.N. et al. — JAOCS. — 2004. — V. 81. — P. 83–89.
7. Canakci M., Gerpen J. V. — Trans ASAE. — 2001. — V. 44. — P. 1429–1436.
8. Shah S., Sharma S., Gupta M.N. — J. Biochem. Biophys. — 2003. — V. 40. — N 6. — P. 392–399.
9. Kusdiana D., Saka S. — J. Chem. Eng. Jpn. — 2001. — V. 34. — N 3. — P. 383–387.
10. Clark J. H. — Accounts of Chemical Research. — 2002. — V. 35. — N 9. — P. 791–797.
11. Okuhara T. — Chemical Reviews. — 2002. — V. 102. — N 10. — P. 3641–3665.
12. Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C. et al. — Green Chemistry. — 2006. — V. 8. — N 1. — P. 1056–1062.
13. Harmer M. A., Sun Q. — General. — 2001. — V. 221. — N 1. — P. 45–62.
14. Harmer M.A., Sun Q., Vega A.J. et al. — Green Chemistry. — 2000. — V. 2. — N 1. — P. 7–14.
15. Vicente G., Coteron A., Martinez M. et al. — Ind. Crops Prod. — 1998. — V. 8. — N 1. — P. 29–35.
16. Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H. et al. — Bioresource Technology. — 2007. — V. 98. — N 2. — P. 416–421.
17. Liu Y., Fang T., and Ding X. L. — Journal of Food Lipids. — 2006. — V. 13. — P. 390–401.
18. Encian J.M., Gonzalaz J.F., Rodriguez J.J. et al. — Energy Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 443–450.
19. Murugesan A., Umarani C., Chinnusamy T.R. et al. — Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2009. — V. 13. — N 4. — P. 825–834.
20. Canakci M., Gerpen J. V. — Trans ASAE. — 1999. — V. 42. — P. 1203–1210.

## Особенности применения фенольных ингибиторов в минеральных маслах

*Исследована эффективность различных фенольных ингибиторов в минеральных средневязких базовых маслах в условиях высокотемпературного каталитического окисления.*

*Установлено, что все исследуемые базовые масла обладают различной каталитической активностью, количественное значение которой определяет эффективность фенольных ингибиторов. В определенных условиях в присутствии ингибиторов окисление масла не уменьшается, а увеличивается.*

**З**амещенные фенолы являются классическими ингибиторами, которые длительное время используют в композициях минеральных углеводородных смазочных масел различных типов. Высокую эффективность фенольных ингибиторов отмечает ряд авторов [1, 2].

В работе [3] приведены данные по исследованию эффективности различных ингибиторов окисления, в том числе фенольных, в углеводородных базовых маслах в условиях высокотемпературного каталитического окисления (ВКО) на приборе Папок-«Р». Окисление масел с различным содержанием ингибитора проводили в активированных чашечках при температуре 180°C в течение 3 ч. Активацию чашечек осуществляли путем очистки их внутренней поверхности мелкозернистой наждачной бумагой для удаления лаковых или иных отложений.

Эффективность ингибиторов окисления оценивали по изменению в масле количества  $C_{ок}$  образующихся продуктов окисления после введения ингибитора. Коэффициент эффективности  $K_{эф}$  (отн. ед.) определяли по формуле

$$K_{эф} = \frac{C'_{ок} - C''_{ок}}{C'_{ок}},$$

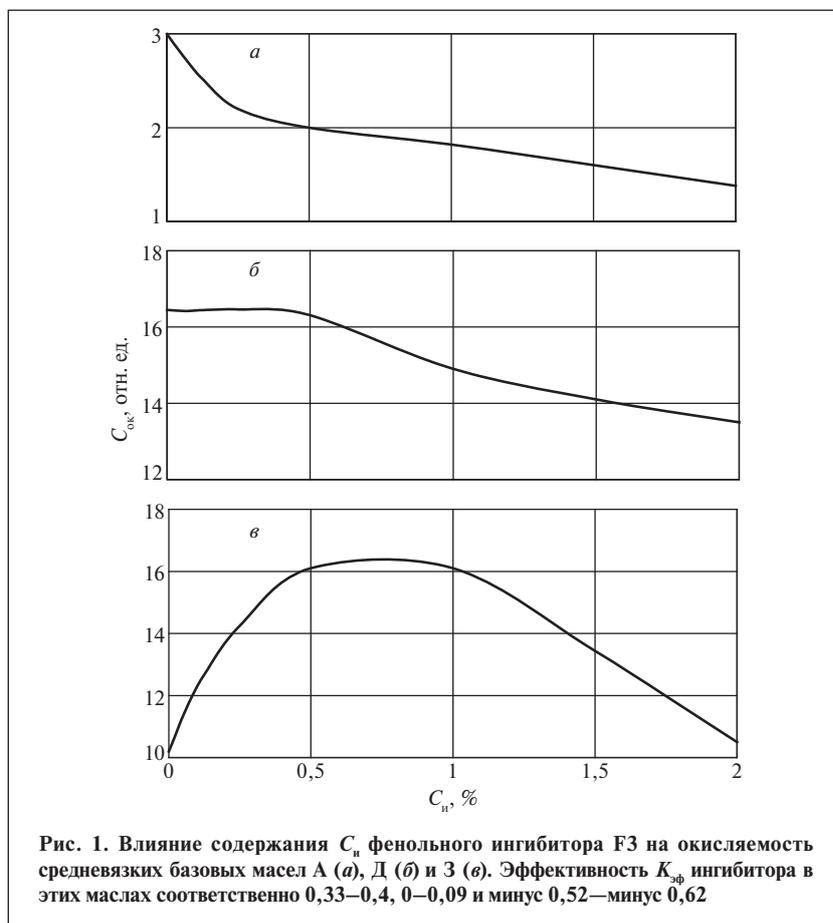
где  $C'_{ок}$ ,  $C''_{ок}$  — количество продуктов окисления, образовавшихся в

масле соответственно без ингибитора и с ингибитором.

Содержание продуктов окисления определяли по интегральной площади поглощения в области длин волн 1645–1825 см<sup>-1</sup> на дифференциальном ИК-спектре, полученном вычитанием ИК-спектра неокисленного

масла из ИК-спектра окисленного масла. Для записи и обработки спектров использовали Фурье ИК-спектрометр Tensor-27 фирмы «Bruker». Для обработки спектров применяли программу «OPUS».

Установлено, что в условиях ВКО ингибиторы значительно



Углеводородное масло	Количество (отн. ед. поглощения) продуктов окисления, образовавшихся в стальных чашечках		$\Phi_{к.а.}$ , отн.ед.
	активированных $C_{ок.а}$	пассивированных $C_{ок.п}$	
А	3,00	1,14	2,63
Б	2,80	1,23	2,28
В	7,20	1,60	4,50
Г	6,84	2,91	2,35
Д	16,74	2,23	7,51
Е	2,47	0,67	3,70
Ж	6,60	0,78	8,46
З	10,52	0,84	12,52

различаются по эффективности и механизм их действия в разных типах базовых масел различен. Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что эффективность одного и того же фенольного ингибитора при ВКО восьми образцов различных средневязких ( $v_{100} \sim 5 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) минеральных базовых масел разных партий и заводоизготовителей сильно различается.

На рис. 1 показана зависимость количества  $C_{ок}$  образовавшихся в условиях опыта продуктов окисления от содержания  $C_{и}$  фенольного ингибитора F3 в разных углеводородных маслах. Как видно, зависимость  $C_{ок} = f(C_{и})$  для разных масел (А, Д, З) различается не только количественно, но и качественно, при этом для масел А и Д, судя по характеру зависимости, механизм действия фенольного ингибитора является традиционным и подробно описан в работе [4].

Для масла З зависимость  $C_{ок}$  от содержания ингибитора F3 в диапазоне 0,5–1% мас. имеет экстремум, что свидетельствует как минимум о двух конкурирующих механизмах действия. В результате одного из них скорость окисления масла снижается ( $C_{и} > 1\%$ ), а в результате другого она увеличивается ( $C_{и} < 0,5\%$ ). Среднее значение  $K_{эф}$  ингибитора F3 при его содержании от 0,5 до 1% в различных углеводородных маслах изменяется от 0,4 до –0,6.

Отрицательное значение  $K_{эф}$  свидетельствует о том, что введенный фенольный ингибитор не замедляет окисление масла, а ускоряет его. Аналогичные по характеру зависимости были получены нами при использовании других фенольных ингибиторов — F1 и F2 в тех же образцах.

Для выяснения причин такого поведения фенольных ингибиторов было проведено детальное исследование образцов масел. Установлено, что по всем нормируемым физико-химическим показателям образцы практически не отличаются друг от друга. Спектральные исследования показали практически полное (99,9%) количественное и качественное совпадение ИК-

спектров всех образцов. Однако высокотемпературное окисление масел в активированных и пассивированных стальных чашечках (пассивация чашечек достигалась путем создания на их внутренней поверхности термостойкой лаковой пленки) на приборе Папок-«Р» показало их существенное различие (см. таблицу).

Так, например, количество продуктов окисления, образовавшихся в активированных чашечках ( $C_{ок.а}$ ) в условиях эксперимента, для разных масел различается в 6,8 раза, а в пассивированных ( $C_{ок.п}$ ) — в 4,3 раза. Кроме того, отношение  $C_{ок.а}$  к  $C_{ок.п}$  для всех исследованных масел различно и может служить фактором  $\Phi_{к.а}$  их каталитической активности в условиях ВКО:

$$\Phi_{к.а} = \frac{C_{ок.а}}{C_{ок.п}}$$

Фактор  $\Phi_{к.а}$  характеризует, во сколько раз катализатор (материал чашечки — сталь Ст3) ускоряет окисление масла в условиях эксперимента.

Значение этого фактора определяет эффективность  $K_{эф}$  действия фенольных ингибиторов в масле (рис. 2).

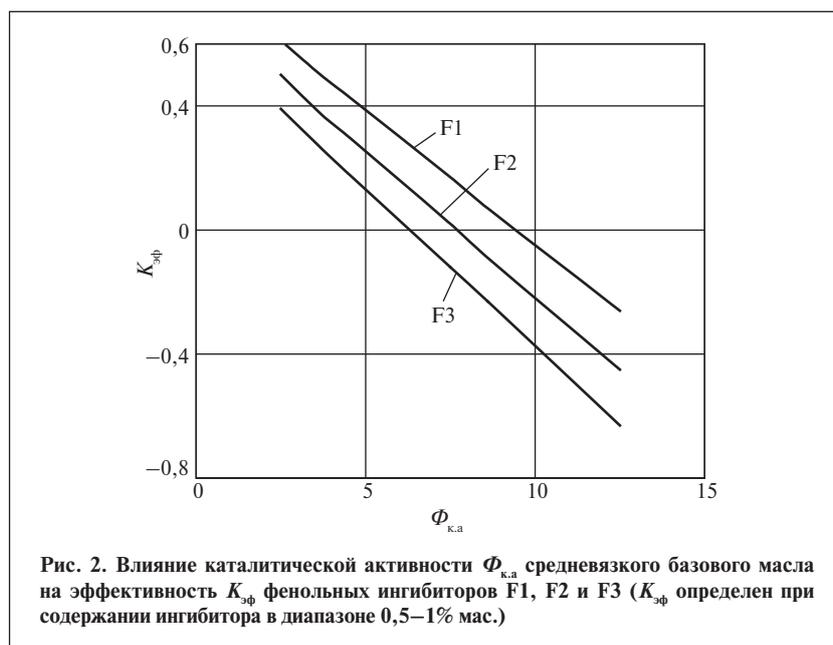


Рис. 2. Влияние каталитической активности  $\Phi_{к.а}$  средневязкого базового масла на эффективность  $K_{эф}$  фенольных ингибиторов F1, F2 и F3 ( $K_{эф}$  определен при содержании ингибитора в диапазоне 0,5–1% мас.)

Зависимости  $K_{эф}$  исследуемых фенольных ингибиторов F1, F2 и F3 от  $\Phi_{к.а}$  образцов масел носят линейный характер и различаются количественно. Из рис. 2 видно, что для каждого фенольного ингибитора существует свое граничное ( $\Phi_{гр}$ ) значение  $\Phi_{к.а}$ , при котором механизм его действия в минеральном базовом масле изменяется на противоположный, т.е. при  $\Phi_{к.а} < \Phi_{гр}$  фенольный ингиби-

тор тормозит окисление минерального масла, а при  $\Phi_{к.а} > \Phi_{гр}$  ускоряет его.

Исследование эффективности указанных фенольных ингибиторов в тех же базовых маслах, но при окислении в отсутствие катализатора (пассивированные чашечки) не выявило эффекта увеличения окисляемости. По всей видимости, этот эффект для углеводородных масел, содержащих фенольные ингибиторы,

при ВКО обусловлен химическим взаимодействием замещенных фенолов с поверхностью металлического катализатора, приводящим к увеличению его активности.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при применении фенольных ингибиторов в минеральных маслах необходимо учитывать фактор  $\Phi_{к.а}$  каталитической активности исходного базового масла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков В.В. Химия минеральных масел. — М.: Гостоптехиздат, 1959. — 415 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — М.: Химия, 1972. — 358 с.
3. Мухин А.А., Кащицкая В.Ю., Потапова С.А. — ХТТМ. — 2008. — № 5. — С. 29–31.
4. Денисов Е.Т. — В кн.: Окисление углеводородов в жидкой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 66–75.

*Вниманию специалистов!*

**Б. П. Туманян**

#### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

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

**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 контролю 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.**

## Полимербитумные вяжущие для дорожного строительства на основе гудрона

*Исследована возможность получения полимербитумных вяжущих (ПБВ) на основе прямогонных гудронов.*

*Показано, что композиции ПБВ на основе гудрона характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами и меньшими материальными затратами на их производство.*

Современная дорожная индустрия предъявляет высокие требования ко всем материалам, используемым при строительстве и ремонте автомобильных дорог. Существующая в Российской Федерации практика получения полимербитумных вяжущих (ПБВ) на асфальтобетонных заводах (АБЗ) предусматривает использование, согласно действующим стандартам, окисленных дорожных битумов и раствора стирол-бутадиен-стирольных (СБС) модификаторов в различных пластификаторах. Данной технологии присущ ряд недостатков: использование пластификатора для приготовления композиций, низкие показатели качества получаемых композиций, отсутствие взаимосвязи между качеством исходных дорожных битумов и физико-механическими и эксплуатационными свойствами получаемых ПБВ. Устранение этих недостатков может привести как к улучшению эксплуатационных свойств получаемого продукта, так и к сокращению затрат на его производство.

В этой связи представляет интерес исследование возможности получения ПБВ не на основе товарных дорожных битумов, а на основе остатков перегонки нефти, в частности гудронов и асфальтитов. По сравнению с окисленными битумами, используемыми для

производства ПБВ, они обладают рядом преимуществ [1–4].

В статье представлены результаты исследования ПБВ, полученных на основе гудрона (табл. 1), используемого в качестве сырья процесса окисления на Кстовском НПЗ, и полимерных СБС-модификаторов разных фирм-изготовителей.

Выбор гудронов объясняется тем, что в них намного больше дисперсионной среды (углеводородов и смол), необходимой для разворачивания молекул полимера, чем в окисленных битумах. Низкая концентрация углеводородов в битуме осложняет процесс набухания и растворения полимера с образованием однородной структуры. При введении же полимера в гудрон не требу-

ется дополнительного введения пластификатора, что позволяет сократить материальные затраты. Отсутствие стадии окисления также позволяет сократить как энергетические, так и материальные затраты при получении ПБВ.

ПБВ на основе гудрона в отличие от ПБВ на основе окисленных битумов характеризуются более высокими значениями термостабильности и других показателей. Существуют два механизма образования ПБВ в зависимости от состава и строения нефтяной основы и модификатора [6, 7]. Согласно первому, компоненты системы битум—полимер вступают в химическое взаимодействие, в результате чего образуется единая пространственная структура. Согласно второму, модификатор

Таблица 1

Показатели	Гудрон	Асфальтит
Вязкость условная при 80°C, °ВУ	105	1045
Температура, °С		
вспышки (в открытом тигле)	220	324
застывания	+30	+42
хрупкости	–	–5
размягчения (по КиШ)	–	49
Групповой химический состав, % мас.		
углеводороды		
парафино-нафтеновые	17	9
ароматические	61	57
смолы	13	19
асфальтены	9,5	15
Содержание серы, % мас.	2,73	3,22
Фракционный состав: до 500°C выкипает, % об.	8	Нет данных

действует как армирующий элемент без химического взаимодействия компонентов ПБВ, при этом полимербитумная композиция содержит две независимые пространственные структуры. В обоих случаях полимерные модификаторы должны обладать высокой устойчивостью в диапазоне температур от  $-40$  до  $+70^\circ\text{C}$ , устойчивостью к деструкции и старению, высокой адгезией к минеральным материалам.

Согласно литературным данным, для получения низковязких битумов с пониженным содержанием асфальтенов и смол успешно применяются стирол-бутадиен-стирольные (СБС) блок-сополимеры — термоэластомеры [8].

В качестве товарных полимерных СБС-модификаторов для приготовления композиций были использованы ДСТ-30Р (Россия), Кратон (США) и Butonal NS 198 (BASF, Германия). Модификаторы ДСТ-30Р и Кратон состоят из гранул различного размера: соответственно 2–4 и 3–6 мм. Модификатор Butonal NS 198 представляет собой водную дисперсию частиц полимера размером 0,1–0,5 мм, стабилизированную катионным ПАВ (рН 4,7, плотность при  $20^\circ\text{C}$  —  $950 \text{ кг/м}^3$ , содержание полимера — 63% мас.). При приготовлении

композиции на его основе в нагретый до  $180^\circ\text{C}$  гудрон вводили пеногаситель (0,1–0,6% мас.) — кремнийорганическую жидкость ПМС-200А с целью предотвращения выбросов гудрона при испарении воды, содержащейся в суспензии.

В ходе исследований было приготовлено девять композиций ПБВ путем введения в гудрон, нагретый до  $170$ – $180^\circ\text{C}$ , навески полимера малыми порциями при непрерывном перемешивании пропеллерной мешалкой с частотой вращения не менее  $150 \text{ мин}^{-1}$  в течение 3–8,5 ч. Температуру контролировали с помощью термометра, установленного в колбе. Промежутки времени между первой и последней порциями не превышал более 20 мин. Показатели качества этих композиций приведены в табл. 2.

Время приготовления композиции — один из наиболее важных критериев этого процесса, так как компоненты гудрона и молекулы полимера при продолжительном процессе могут подвергаться крекингу. Порог термической устойчивости для СБС-полимеров составляет  $185^\circ\text{C}$ .

Как видно из табл. 2, время приготовления композиций с модификаторами ДСТ-30Р и Кратон Д1101 зависит от концентрации вводимого полимера. При увели-

чении концентрации полимера оно увеличивается пропорционально. Завершение приготовления композиции определяли по однородности массы в соответствии с действующим стандартом, а также с помощью оптического микроскопа. Наименьшее время приготовления композиции затрачивается при использовании технологии введения полимера из суспензии. Это обусловлено малыми размерами (0,1–0,5 мм) частиц полимера в суспензии.

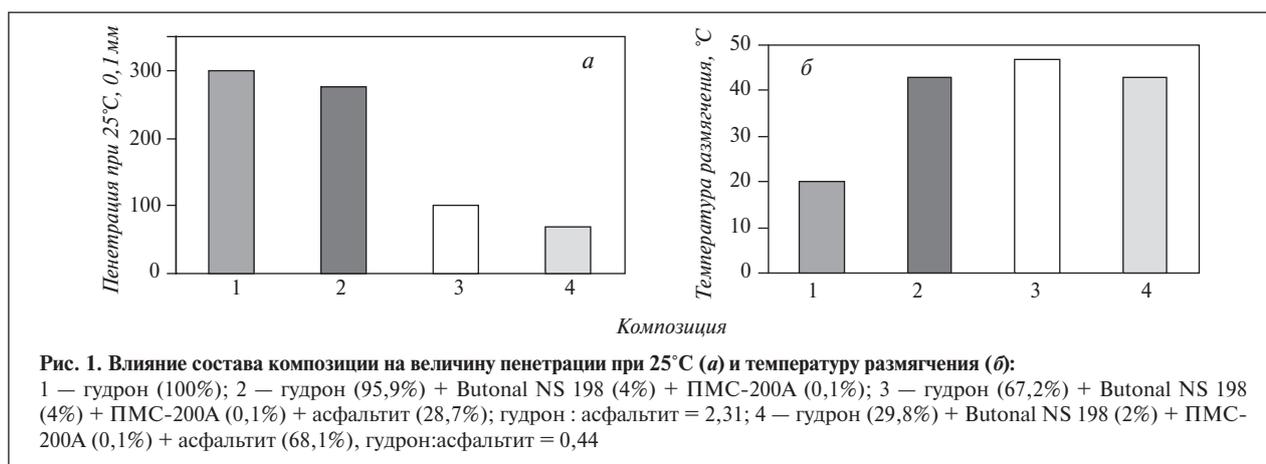
Уменьшение размеров гранул полимера способствует интенсификации процесса набухания и последующего за ним процесса растворения полимера с образованием однородной системы [1]. Обобщение приведенных в табл. 2 данных показывает, что из девяти композиций только три (2, 3 и 7) соответствуют требованиям ГОСТ Р 52056—2003 по основным показателям качества для марок ПБВ 90 и ПБВ 130. Все композиции, удовлетворяющие требованиям стандарта, имеют очень высокий запас качества. Например, для композиций 2 и 3, соответствующих ПБВ 90, запас качества по температуре размягчения составляет соответственно 23 и  $34^\circ\text{C}$ .

Увеличение концентрации полимера в композиции приводит к росту температуры размягчения и уменьшению пенетрации при

Таблица 2

Номер композиции	Состав, % мас.				Длительность приготовления, мин	Пенетрация, 0,1 мм		Температура размягчения, $^\circ\text{C}$
	гудрон	полимерная добавка	ПМС-200А	асфальтит		при $25^\circ\text{C}$	при $0^\circ\text{C}$	
1	98,5	1,5	—	—	360	210	37	36
2	96	4	—	—	360	168	49	77
3	94	6	—	—	600	123	55	85
4	93	7	—	—	>600	62	22	60
5	96	4	—	—	400	260	60	42
6	95,9	4	0,1	—	150	276	98	42
7	93,9	6	0,1	—	150	245	65	51
8	67,2	4	0,1	28,7	140	97	17	46
9	29,8	2	0,1	68,1	140	67	14	42

Примечания: 1. В композициях 1–4 в качестве полимерной добавки использовали ДСТ-30Р, в композициях 5–9 — Кратон, в композициях 6–9 — Butonal NS 198. 2. Композиции 2 и 3 соответствуют ПБВ 90, композиция 7 — ПБВ 130. 3. При приготовлении композиции 4 был нарушен технологический режим.



25°С. Показатель пенетрация при 0°С косвенно оценивает низкотемпературные свойства композиции. Увеличение этого показателя свидетельствует об увеличении эластичности ПБВ при низких температурах.

При одинаковых концентрациях модификатора разных фирм-изготовителей значения температуры размягчения и пенетрации при 25 и 0°С сильно различаются. Для композиций с модификаторами Кратон и Butonal NS 198 температура размягчения на 25° ниже, чем для композиции с ДСТ-30Р, а пенетрация при 25°С выше соответственно на 92 и 108. Это связано с различиями молекулярно-массового распределения и строения СБС отечественного и зарубежных производителей [9].

Введение в композиции асфальтита (его физико-химические характеристики приведены в табл. 1) с целью получения ПБВ 60 способствовало получению более жесткого ПБВ, о чем свидетельствуют значения пенетрации при 25 и 0°С. Температура размягчения у обеих композиций с асфальтитом была ниже, чем у исходного асфальтита.

Как видно из диаграмм на рис. 1, на величину пенетрации в большей степени влияет добавка к гудрону асфальтита, чем добавка Butonal NS 198. Уменьшение отношения гудрон:асфальтит

приводит к снижению этого показателя. И наоборот, температура размягчения композиции определяется в основном наличием и количеством в ней полимерной добавки, а не составом ее битумной основы. Последнее обстоятельство хорошо согласуется с полученными ранее экспериментальными данными, отражающими линейный характер зависимости температуры размягчения от концентрации введенного полимера.

Эффективность использования ПБВ в дорожном строительстве определяется в первую очередь однородностью полученной композиции [10].

Фазовое состояние компонентов композиций изучали с использованием оптического микроскопа МБИ-6, оборудованного нагревательным столиком. Исследуемый образец массой несколько мг помещали между предметным и покровным стеклами при 80–100°С и раздавливали в пленку. Полученный «сэндвич» помещали на нагреваемый столик, температуру которого можно регулировать в пределах от комнатной до 250°С. К образцу в нескольких миллиметрах от места наблюдения подведена термопара для точной фиксации температуры при помощи цифрового термометра. С помощью цифровой фотокамеры через определенные интервалы времени делали сним-

ки, которые впоследствии анализировали.

В ходе исследований смесей гудрона с полимером для каждой из них получали от 10 до 15 микрофотографий структуры при разных температурах. На этих микрофотографиях частицы полимера выглядят светлее матрицы гудрона. В статье из каждой серии фотографий приведено по четыре снимка, отобранных по следующему принципу.

*Первая фотография* в серии иллюстрирует исходную структуру композиции, полученную в соответствии с описанным выше методом смешения. При этом частицы полимера практически во всех случаях достаточно мелкие и распределены равномерно в объеме битума. Температура смеси соответствует комнатной.

При нагревании частицы полимера начинают коалесцировать и укрупняться. *Вторая фотография* демонстрирует максимально крупные частицы и температуру, при которой это достигается. При достижении определенной температуры границы раздела фаз частица полимера—битум начинают размываться и частицы исчезают полностью, что свидетельствует об образовании гомогенной системы, т.е. полимер полностью растворяется в битуме.

На *третьей фотографии* — структура смеси при температуре гомогенизации (растворения)

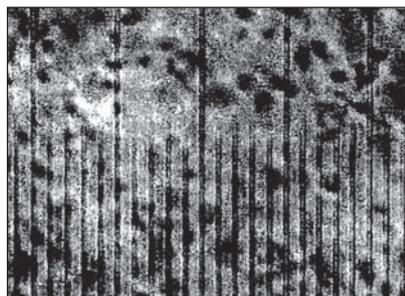


Рис. 2. Объект—исходный битум и микрометр. Одно малое деление соответствует 10 мкм

или выше этой температуры. Значения температур гомогенизации и последующего разделения фаз при понижении температуры фиксировались и использовались далее для оценки однородности систем.

После достижения температуры гомогенизации обогреватель столика выключали, позволяя системе охлаждаться. При охлаждении система вновь переходила из гомогенной в гетерогенную. Вначале появлялась сетка мельчайших частиц, которые затем укрупнялись вследствие коалесценции. На *четвертой фотографии* изображена структура смеси после охлаждения. На ней снова видны частицы, причем их размер стал больше по сравнению с исходным.

На **рис. 2** приведена фотография объекта и микрометра, с помощью которого определяли размеры частиц при одинаковом увеличении, на **рис. 3** и **4** — микрофотографии композиций на основе гудрона и ДСТ-30Р.

При любой температуре вплоть до 210°C композиция, содержащая 4% мас. ДСТ-30Р, оставалась однородной (см. рис. 3). Полная гомогенизация системы наступала при 120°C. Увеличение содержания ДСТ-30Р в составе композиции до 6% мас. привело к обращению фаз с образованием системы гудрон в полимере (см. рис. 4), а также способствовало повышению температуры го-

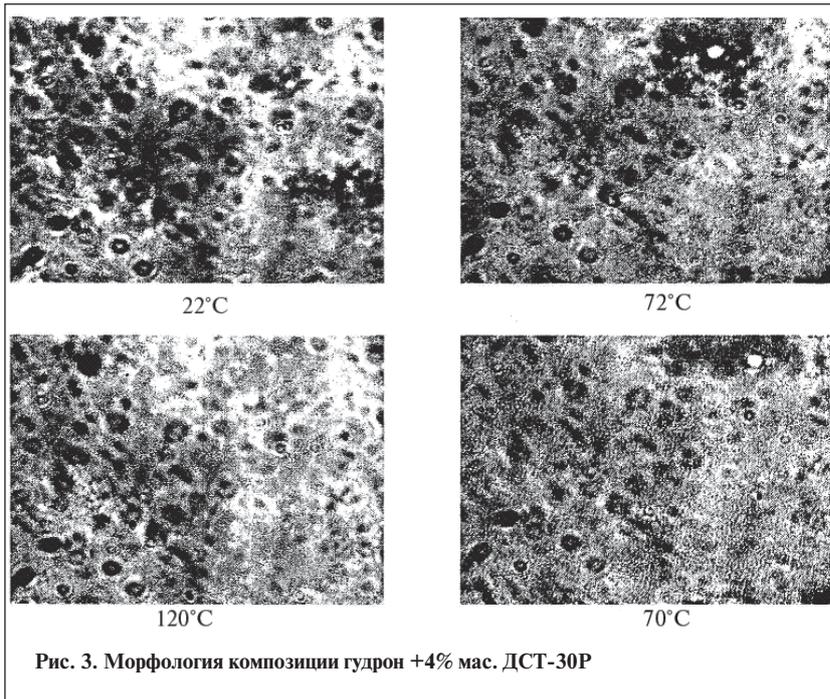


Рис. 3. Морфология композиции гудрон +4% мас. ДСТ-30Р

могенизации системы, которая составила 140°C. Отмечено также увеличение неоднородности композиции при изменении температуры.

Фазовое состояние системы гудрон—4% мас. ДСТ-30Р сравнили с фазовым состоянием композиции, приготовленной по ГОСТ

Р 52056 с использованием пластификатора, в качестве которого применяли средневязкий экстракт процесса селективной очистки вакуумных фракций Кстовского НПЗ (**рис. 5**). Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае введения ДСТ-30Р в виде раствора той же концентрации

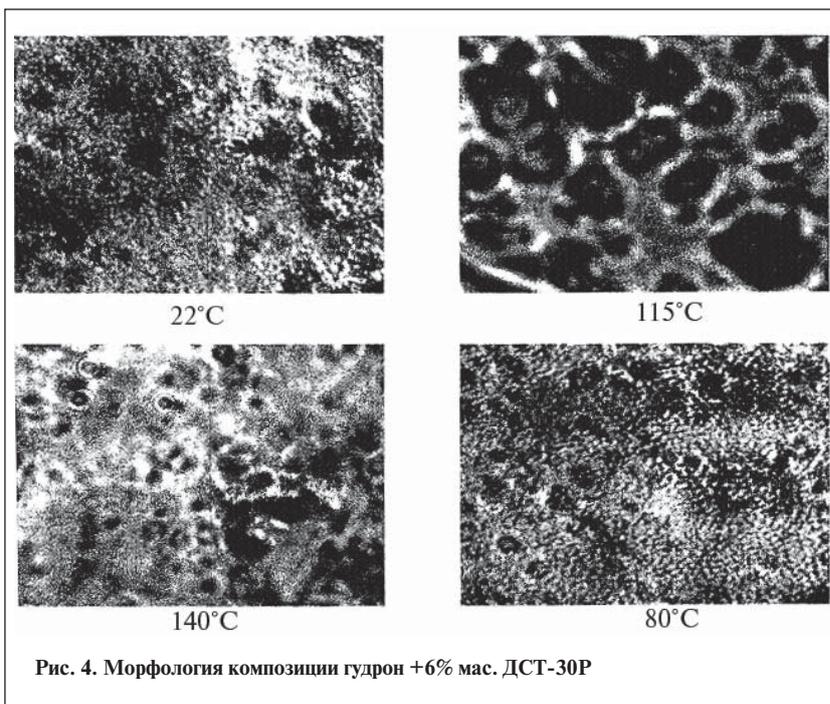
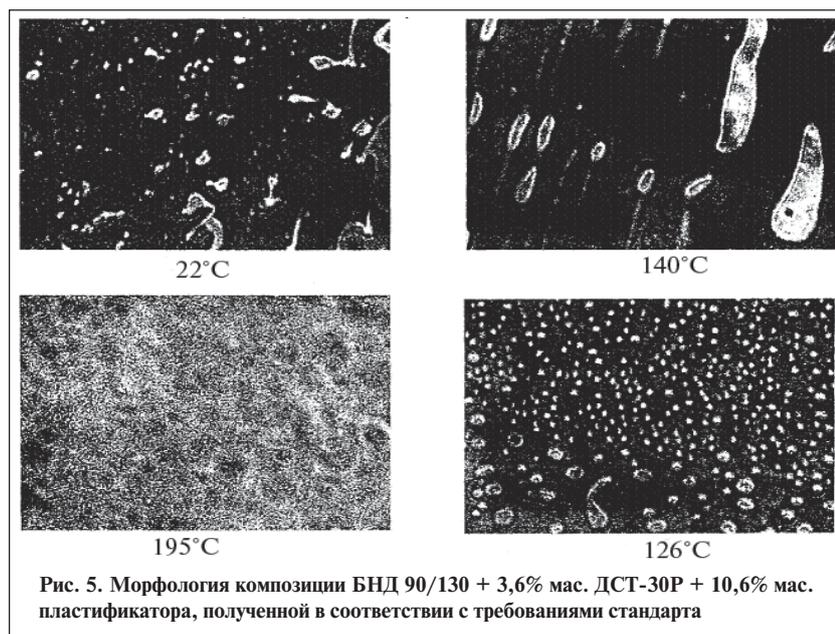


Рис. 4. Морфология композиции гудрон +6% мас. ДСТ-30Р



Очевидно, что при перемешивании картина резко изменится и наблюдаемые частицы исчезнут.

В соответствии с ГОСТ 9328–2000 на асфальтобетоны, битумные вяжущие смешивают с минеральной фазой при температуре 130–140°C. Следовательно, в случае ПБВ на основе товарных битумов возможно получение композиции, характеризующейся неоднородностью коллоидной структуры.

Композиции ПБВ на основе гудрона, соответствующие требованиям стандарта по основным показателям, были испытаны в полном объеме по ГОСТ Р 52056–2003 (табл. 4). Полученные результаты сопоставляли с ре-

в товарный битум БНД 90/130 (Кстовский НПЗ) образуется система, которая становится нестабильной при изменении температуры. Повышение температуры приводит к резкому снижению вязкости системы, а это, в свою очередь, — к коалесценции полимера и увеличению размеров капель. Полная гомогенизация наступает при температуре 195°C, что на 75° выше, чем в первом случае.

Для композиций, содержащих гудрон и Butonal NS 198, отмечается однородность во всем диапазоне температур (рис. 6 и 7). Температура гомогенизации для композиции, содержащей 4% мас. Butonal NS 198, составляет 100°C. Увеличение содержания полимера в составе композиции до 6% мас. не приводит к инверсии фаз, как в случае с ДСТ-30Р (см. рис.7). Однако, как следует из рис. 7, полная гомогенизация системы не происходит даже при температуре 210°C.

В табл. 3 приведены данные о температурах, при которых в неподвижной эмульсии фиксируются гомогенизация системы, появление второй фазы при ее охлаждении и образование частиц максимального размера.

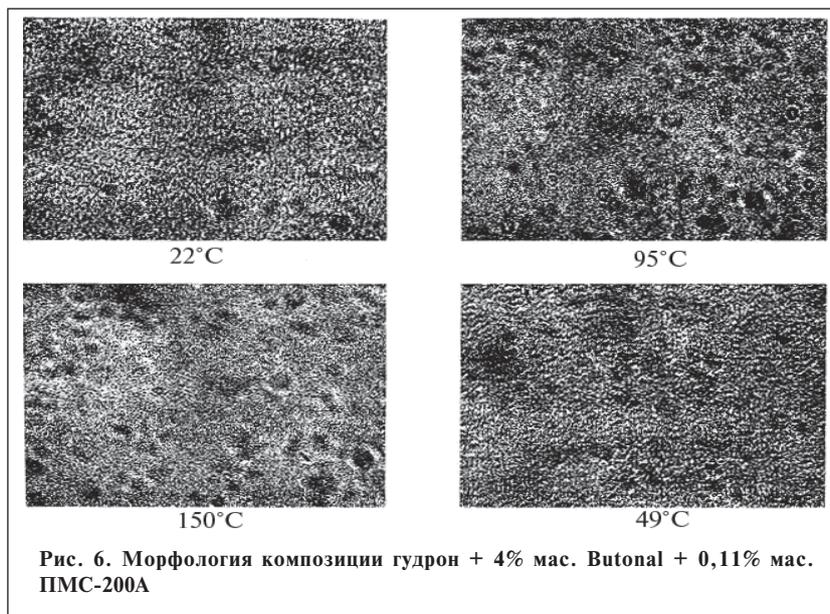
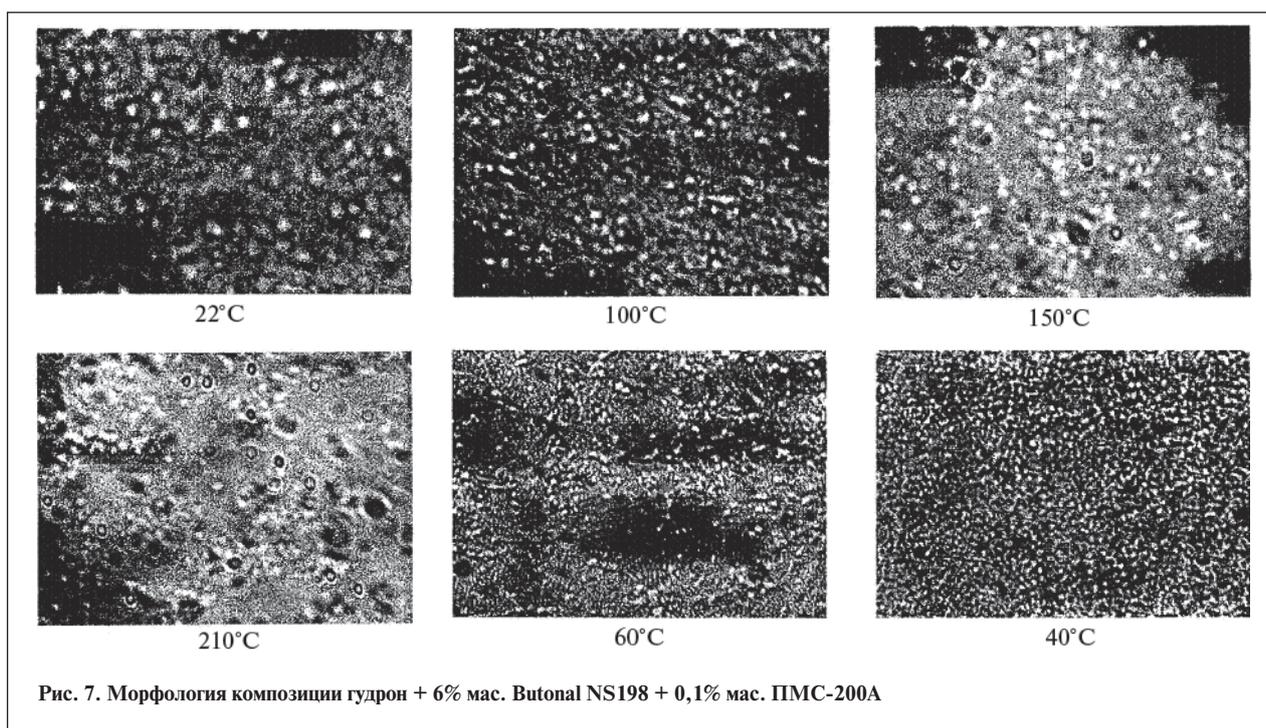


Таблица 3

Композиция ПБВ	Температура, °С		
	гомо- генизации	образования второй фазы после охлаждения	формирования частиц макси- мального размера
На основе гудрона с ДСТ-30Р			
4% мас.	110	95	72
6% мас.	140	125	135
с Butonal NS 198			
4% мас.	100	75	95
6% мас.	215	140	125
На основе битума БНД 90/130 с 3,6% мас. ДСТ-30-Р и 10,6% мас. пластификатора	185	150	140



зультатами для композиции ПБВ на основе товарного битума. Установлено, что композиция на основе гудрона и 6% мас. Butonal NS 198 по физико-механическим свойствам полностью соответ-

ствует требованиям стандарта и мало чем отличается от композиции на основе битума. Обе марки ПБВ 90 соответствуют требованиям стандарта, а по температурам размягчения и хрупкости

значительно превосходят их. При применении таких композиций в составе асфальтобетона его теплоустойчивость и сдвигустойчивость станут выше, чем у ПБВ на основе товарных дорожных битумов.

Таблица 4

Показатели	Требования ГОСТ Р 52056—2003			Фактические данные			
	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 130		ПБВ 90	
				85,8% мас. БНД 90/130 + 3,6% мас. ДСТ-30Р+ + 10,6% мас. средневязкого экстракта	93,9% мас. гудрона + 6% мас. Butonal NS 198+ + 0,1% мас. ПМС-200А	96% мас. гудрона + 4% мас. ДСТ-30Р	94% мас. гудрона + 6% мас. ДСТ-30Р
<b>Пенетрация, 0,1 мм</b>							
при 25°C	Не менее 130	Не менее 90	Не менее 60	180	245	168	123*
при 0°C	Не менее 50	Не менее 40	Не менее 32	62	65	49	55
<b>Дуктильность, см</b>							
при 25°C	Не менее 30	Не менее 30	Не менее 25	56,8	35	34	30
при 0°C	Не менее 20	Не менее 15	Не менее 11	53	27	26	21
<b>Температура, °C</b>							
размягчения	Не выше 49	Не выше 51	Не выше 54	51	51	77	85*
хрупкости	Не выше -30	Не выше -25	Не выше -20	-31	-33	-31	-34
<b>Эластичность, % мас.</b>							
при 25°C	Не менее 85	Не менее 85	Не менее 80	98,1	97	93,2	92
при 0°C	Не менее 75	Не менее 75	Не менее 70	78	78,1	77,3	78
<b>Однородность системы</b>	Однородная						

\*Соответствует национальному стандарту Финляндии на ПБВ марки КВ-75.

Существующая нормативно-техническая документация предусматривает проведение предварительных исследований для разработки рецептуры каждой партии ПБВ непосредственно на АБЗ. Согласно данным [3, 4], на

эти заводы поступает не только товарный битум, но и различные нефтяные фракции, в том числе гудрон. В связи с этим при производстве ПБВ на АБЗ или НПЗ замена товарного окисленного битума на гудрон не создаст до-

полнительных трудностей. Явные преимущества предлагаемого подхода и более высокое качество получаемого ПБВ позволят эффективно решить часть проблем, имеющихся в дорожной отрасли.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бонченко Г.А.* Асфальтобетон. Сдвигустойчивость и технология модифицирования полимерами. — М.: Машиностроение, 1994. — 176 с.
2. *Гуреев А.А., Чернышева Е.А., Коновалов А.А. и др.* Производство нефтяных битумов. — М.: Нефть и газ, 2007. — 102 с.
3. *Пардек С.В.* — В кн.: Труды научно-практической конференции «Современное состояние процессов переработки нефти», г. Уфа, 19 мая 2004 г. — Уфа: ГУП ИНХП, 2004. — С. 107–109.
4. *Пардек С.В.* — Автомобильные дороги. — 2004. — № 3. — С. 22–25.
5. *Бонк В., Хартемин Р., Токарев С.* — Там же. — 2002. — № 11. — С. 68–70.
6. *Никишина М.Ф., Захаров В.Р.* Применение полимеров для улучшения свойств битумов и битумоминеральных смесей. — М.: Транспорт, 1969. — 182 с.
7. *Платонов А.П.* Полимерные материалы в дорожном строительстве. — М.: Транспорт, 1994. — 280 с.
8. *Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р. и др.* — Автомобильные дороги. — 2007. — № 12. — С. 63–65.
9. *Глуховский В.* — Там же. — 2003. — № 2. — С. 16–17.
10. *Гохман Л.М.* Комплексные вяжущие материалы на основе блок-сополимеров типа СБС. — М.: ЗАО «Эконинформ», 2004. — 510 с.

*Вниманию специалистов!*

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

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

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

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

**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.**

О. Каддур, А. Шерби, А. Бусенна, И. М. Колесников

Лаборатория нефтехимического синтеза, университет г. Бумердес (Алжир),  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

## Получение олефиновых и ароматических углеводородов пиролизом газового конденсата

**В** Алжире газовые конденсаты по объему добычи занимают второе место после нефти. Их экспортируют во Францию, Бельгию, страны Южной Америки и некоторые другие страны, а также используют для получения фракции 85–180 °С и дизельного топлива. Фракцию 85–180 °С направляют на установку риформинга для производства высокооктанового риформата.

Алжирские газовые конденсаты содержат смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также в небольшом количестве ароматические углеводороды. Поскольку эти конденсаты имеют парафинонафтеновое основание возможно их использование в качестве сырья пиролиза для производства олефинов и ароматических концентратов [1, 2]. Олефиновые углеводороды служат сырьем для производства полимеров, а ароматические углеводороды пиролиза — высокооктановыми добавками к товарным бензинам марки «Премиум».

В настоящее время пиролизу подвергают низкооктановые бензиновые фракции, вследствие чего снижается объем фракции 85–180 °С — сырья установки риформинга. Цель данной статьи — исследование закономерностей пиролиза фракции 36–279 °С газового конденсата и выявление оптимальных условий производства этилена и пропилена.

Ниже приведены физико-химические характеристики этой фракции:

Плотность, кг/м <sup>3</sup> .....	721,6
Показатель преломления при 20 °С .....	1,4105
Молекулярная масса .....	118,7
Анилиновая точка, °С .....	64
Групповой углеводородный состав, % мас.	
парафиновые .....	65,05
нафтеновые .....	26,13
ароматические .....	8,82
Фракционный состав, °С	
н.к. ....	36
5% .....	51
10% .....	62
20% .....	73
30% .....	85
40% .....	96
50% .....	111
60% .....	134
70% .....	157
80% .....	182
90% .....	227
95% .....	271
к.к. ....	279

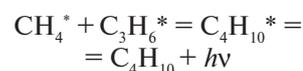
Процесс пиролиза проводили на установке проточного типа, включающей секцию подогрева, реактор с двумя присоединенными емкостями — для подачи сырья и воды на его разбавление в соотношении 1:0,5, секции для охлаждения и приема продуктов пиролиза.

Реактор был помещен в нагревательную печь цилиндрической формы. После нагревания до заданной температуры — 720–840 °С в него подавали конденсат и воду с определен-

ной скоростью. В ходе пиролиза температуру поддерживали постоянной, регулируя напряжение в металлической обмотке печи с помощью автотрансформатора. Полученные газ и жидкие продукты поступали через холодильники соответственно в газометр и емкости. Их пробы анализировали хроматографическим методом.

Углеводородный состав газа приведен в табл. 1. Как видно, с повышением температуры процесса состав газа значительно изменяется. Выход метана достигает максимума при температуре 800 °С, а затем с повышением температуры снижается. Эта закономерность отражает возможность взаимодействия метана с углеводородами более высокой молекулярной массы. Выход этилена непрерывно растет с повышением температуры, что характеризует термическую устойчивость этого углеводорода. Следовательно, молекулы этилена не участвуют в последующих превращениях, так как для их возбуждения требуются повышенные затраты энергии.

Выход пропилена, как и выход метана, достигает максимума при температуре 800 °С, что отражает возможность последовательного взаимодействия молекул пропилена с возбужденными молекулами метана по схеме



## Исследования

Таблица 1

Температура пиролиза, °С	Состав газа пиролиза, % об.			
	метан	этилен	пропилен	другие углеводороды
720	29,30	20,01	12,00	38,69
760	31,45	27,08	12,43	29,01
800	40,95	30,40	13,49	15,16
840	38,58	33,80	12,75	14,87

Таблица 2

Температура пиролиза, °С	Состав жидкого продукта пиролиза, % мас.			
	бензол	толуол	ксилолы	другие углеводороды
720	4,80	10,50	8,14	76,56
760	6,00	11,85	10,96	71,19
800	13,43	17,04	11,63	56,90
840	12,51	18,40	13,20	55,89

согласно представлению Обобщенного квантово-химического принципа [3]. Излучение возбужденными молекулами бутана световой энергии  $h\nu$  отражает экзотермический механизм отдельных стадий термического процесса превращения углеводородов. На этот механизм интуитивно указывал проф. Я. М. Паушкин еще в 60-е годы

прошлого столетия, что вызывало недоумение у его коллег.

Под другими углеводородами подразумеваются парафиновые и олефиновые углеводороды более высокой молекулярной массы. Их содержание в газе пиролиза снижается с повышением температуры процесса вследствие повышения доли их превращения в ароматические углеводороды.

Состав жидкого продукта процесса пиролиза, представляющего собой ароматический концентрат, полученный при разных температурах, приведен в табл. 2.

Как видно, содержание бензола в ароматическом концентрате снижается при температуре пиролиза выше 800°С. Это, вероятно, связано с алкилированием молекул возбужденного бензола возбужденными молекулами этилена. Возможно участие последних в деструктивном алкилировании бензола с образованием толуола и ксилолов. Действительно, с повышением температуры пиролиза содержание толуола и ксилолов в жидком продукте непрерывно увеличивается.

По данным табл. 2 можно отметить, что ароматический концентрат может служить ценным сырьем для нефтехимического синтеза или после выделения из него бензола — высокооктановой добавкой к товарным бензинам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Froment G. F.* — Chemical Engineering Science. — 1992. — V. 47. — N 9–11. — P. 2163–2177.
2. *Leftin H. P., Newsome D. S.* — In: Industrial Engineering Chemistry Research. — 1987. — May. — P. 1003–1010.
3. *Колесников И. М., Широков Д. В.* Обобщенный квантово-химический принцип и механизмы органических реакций. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 49 с.

**Вниманию специалистов!**

### НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

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

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

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

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

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

Том 2. М.: Издательство «Техника», 2002. — 160 с.

Р.И. Кузьмина, С.Н. Штыков, Ю.В. Иванова, К.Е. Панкин  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

# Оценка теплоты сгорания биотоплива на основе экстрактивных веществ из древесных отходов

*Предпринята попытка теоретически оценить теплоту сгорания предполагаемого жидкого биотоплива на основе экстрактивных веществ, полученных из древесных отходов. Установлен наиболее полный качественный и количественный его состав, вычислена низшая теплота сгорания компонентов.*

*Проведено сравнение полученного биотоплива по теплоте сгорания с традиционными нефтяными топливами.*

**З**апасы ископаемых источников топлив — нефти и природного газа ограничены, для их воспроизводства требуются миллионы лет [5]. В связи с этим растет интерес к альтернативным видам жидкого и газообразного топлив [1–21], получаемым из растительной биомассы — возобновляемого источника органического сырья [1–4], значительными запасами которого располагает живая природа [5]. Предложены различные варианты биотоплив: спирты (биометанол и биоэтанол) [6–10], растительные масла (биодизель) [9–17], источниками которых являются кукуруза, свекла, сахарный тростник, пшеница, рожь, рапс, соя и др. Однако такое решение топливной проблемы ведет к возникновению другой: прямой конкуренции с производством продуктов питания, а также фуража для сельскохозяйственных животных. Выходом из сложившейся ситуации может стать получение жидких и газообразных топлив из непищевого растительного сырья.

В России ежегодно заготавливают около 150 млн. т древесины [18–21]. При ее переработке в значительном количестве образуются отходы [22], которые могут быть подвергнуты безотходной экстрактивной переработке с получением низкомолекулярных

органических веществ, в частности древесного скипидара, пригодного для использования в качестве моторного топлива, а также в качестве октаноповышающей добавки к бензину (ранее такая добавка использовалась в авиации [20]).

Наиболее важной особенностью экстрактивной переработки является неразрушающий характер. В процессе такой переработки строение и состав клеточных стенок древесины не претерпевают существенных изменений, вследствие чего продукты переработки можно подвергать последующей переработке, так же как натуральную древесину [21]. Существует возможность извлечения ценных продуктов и из таких многочисленных отходов, как пни, корни деревьев, ветви кроны, листва, хвоя и т.п. [18–21].

Одним из основных параметров, определяющих пригодность того или иного продукта в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, является теплота сгорания [23–28]. Цель данной работы — теоретическая оценка теплоты сгорания биотоплив, полученных из непищевых источников — древесины и древесных отходов путем их экстрактивной переработки.

Анализ литературных данных [18–21] показал, что, несмотря

на широкое разнообразие растительных организмов, качественный состав получаемых из них экстрактивных веществ приблизительно одинаков: скипидар, смоляные кислоты, талловое масло и т.д. [19]. Качественные и количественные характеристики экстрактивных веществ в исследуемой топливной смеси — предлагаемом биотопливе приведены в **таблице**. Скипидар-сырец содержит также продукты изомеризации, окисления и гидратации терпенов — дитерпен, терпинолен, а также терпеновые спирты  $C_{10}H_{17}OH$  — терпинелол, борнеол, фенхиловый и др.; углеводы — моно- и олигосахариды, водорастворимые полисахариды, полиурониды и их производные — гликозиды и др.; фенольные соединения — таннины, флавоноиды, лигнаны, гидроксистильбены и др.; азотсодержащие соединения — белки, алкалоиды и др.; соли неорганических и органических кислот [18]. Но, как правило, общее содержание этих продуктов не превышает 1% [21], и исключение их из оценки общей теплоты сгорания исследуемой топливной смеси не приведет к значительной погрешности.

Ни в отечественной, ни в зарубежной научно-технической литературе не удалось обнаружить численные значения энтальпии

## Методы анализа

Экстрактивное вещество	Брутто-формула	Содержание в топливной смеси, % мас.	Низшая теплота сгорания, МДж/кг	Вклад в теплоту сгорания топливной смеси, МДж/кг	Расход воздуха на сжигание, кг/кг
<i>Терпены</i>					
$\alpha$ -Пинен	$C_{10}H_{16}$	18,84	42,0	7,91	2,680
$\beta$ -Пинен	$C_{10}H_{16}$	0,79	42,0	0,33	0,112
$\Delta^3$ -Карен	$C_8H_{12}$	4,12	41,5	1,71	0,580
Лимонен	$C_{10}H_{16}$	1,65	42,0	0,69	0,234
Терпинолен	$C_{10}H_{16}$	0,30	42,0	0,13	0,042
$\beta$ -Фелландрен	$C_{10}H_{16}$	0,17	42,0	0,07	0,024
Камфен	$C_8H_{12}$	0,23	41,5	0,23	0,032
$\beta$ -Мирцен	$C_{10}H_{16}$	0,12	42,0	0,12	0,017
$\gamma$ -Терпинен	$C_{10}H_{16}$	0,04	42,0	0,04	0,005
<i>Смоляные кислоты</i>					
Левопимаровая	$C_{20}H_{30}O_2$	12,08	35,9	4,35	1,465
Абиетиновая	$C_{20}H_{30}O_2$	14,87	35,9	5,35	1,803
Дегидроабиетиновая	$C_{20}H_{28}O_2$	7,56	35,5	2,69	0,916
Неоабиетиновая	$C_{20}H_{30}O_2$	13,96	35,9	5,02	1,693
Пимаровая	$C_{20}H_{30}O_2$	19,01	35,9	6,84	2,305
Изопимаровая	$C_{20}H_{30}O_2$	1,51	35,9	0,54	0,183
Сандаракопимаровая	$C_{20}H_{30}O_2$	0,05	35,9	0,02	0,006
Палюстровая	$C_{20}H_{30}O_2$	3,54	35,9	1,27	0,429
<i>Жирные кислоты</i>					
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	0,59	37,1	0,22	0,071
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	0,55	36,6	0,20	0,066
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	0,02	36,1	0,01	0,002
Для всей смеси				37,53	12,674

образования многих из вышеперечисленных веществ, поэтому теплоту сгорания предлагаемого биотоплива (см. таблицу) вычисляли, используя подход, предложенный Д.И. Менделеевым. При известном элементном составе топлива низшая теплота сгорания может быть определена по формуле

$$Q_n = 339,5C + 1256H - 109(O - S) - 25,8(9H + W),$$

где  $Q_n$  — низшая теплота сгорания топлива, кДж/кг; С, Н, О, S — содержание соответственно углерода, водорода, кислорода и серы в топливе, % мас.; W — содержание влаги в топливе, % мас. [23, 24].

Уравнение Менделеева получено в результате обработки большого числа экспериментальных данных и позволяет приближенно оценить теплоту сгорания топлива. При этом степень погрешности данной оценки неизвестна. По-видимому, она должна

зависеть от строения молекулы органического соединения.

Для оценки относительной погрешности были проведены предварительные расчеты теплоты сгорания углеводородов  $C_1-C_{20}$ , спиртов  $C_1-C_{16}$ , карбоновых кислот  $C_1-C_{16}$  и др. Полученные результаты показали хорошее соответствие (относительная погрешность — 1–3%) величинам тепловых эффектов реакций окисления тех же соединений, рассчитанных с использованием термодинамических уравнений по данным работ [28–30]. Таким образом, использование подхода Менделеева при вычислении низшей теплоты сгорания органических веществ оказалось оправданным.

Результаты вычисления показали, что, даже с учетом погрешности определения и исключения из расчета некоторых компонентов, низшая теплота сгорания предложенного биотоплива составила 37,53 МДж/кг.

Она несколько ниже теплоты сгорания нефтепродуктов — бензинов (43,4 МДж/кг) и дизельного топлива (42,1 МДж/кг), но очень близка к теплоте сгорания биотоплива на основе жиров (или метиловых эфиров) масляничных культур (36–39 МДж/кг) [31–33]. При этом на сжигание 1 кг полученной смеси необходимо затратить 12,6 кг воздуха (см. таблицу). Это немного меньше, чем в случае сжигания традиционного нефтяного топлива.

Судя по теплоте сгорания, смесь экстрактивных веществ с общей брутто-формулой  $C_{14,5}H_{22,7}O$  можно использовать в качестве биотоплива для двигателей внутреннего сгорания как самостоятельно, так и в смеси с нефтяными топливами, тем более, что при получении экстрактивных веществ в качестве растворителя применяют бензины БР-1 и БР-2 (ГОСТ 443–73). Данные бензины практически полностью состоят из *n*-гептана и

имеют чрезвычайно низкое октановое число (несколько единиц). Попадание в состав этих бензинов таких октаноповышающих

компонентов, какими являются терпеновые углеводороды и др., обеспечит значительное повышение их октанового числа.

*Работа выполнена при поддержке Центра коллективного пользования Саратовского государственного университета.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen B.* Renewable Energy. Third Edition. — Elsevier Inc., 2004. — 930 p.
2. *Sorensen B.* Renewable Energy Conversion, Transmission and Storage. — Elsevier Inc., 2007. — 330 p.
3. *Campbell J. E., Lobell D. B., Genova R. C. et al.* — Environ. Sci. Technol. — 2008. — V. 42. — N 15. — P. 5791–5794.
4. *Dale B.* — J. Agric. Food Chem. — 2008. — V. 56. — N 11. — P. 3885–3891.
5. *Бекаев Л.С., Марченко О.В., Пунегин С.П. и др.* Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию. — Новосибирск: Наука, 2000. — 586 с.
6. *Haelsig J. B., Tremblay A. Y., Thibault J.* — Ind. Eng. Chem. Res. — 2008. — V. 47. — N 16. — P.6185–6191.
7. *Wooley R., Ruth M., Glassner D. et al.* — Biotechnol. Prog. — 1999. — V. 15. — N. 5. — P. 794–803.
8. *Рассказчикова Т.В., Канустин В.М., Карнов С.А.* — ХТТМ. — 2004. — Т. 40. — № 4. — С. 3–8.
9. *Dewulf J., Van Langenhove H., Van De Velde B.* — Environ. Sci. Technol. — 2005. — V. 39. — N 10. — P. 3878–3882.
10. *Lave L., MacLean H., Hendrickson C. et al.* — Ibid. — 2000. — V. 34. — N 17. — P. 3598–3605.
11. *Akoh C. C., Chang S. Shu-Wei, Lee G. Guan-Chiun.* — J. Agric. Food Chem. — 2007. — V. 55. — N 22. — P.8995–9005.
12. *Meneghetti S. M. P., Meneghetti M. R., Serra T. M. et al.* — Energy & Fuels. — 2007. — V. 21. — N 6. — P. 3746–3747.
13. *Ozkan M.* — Ibid. — 2007. — V. 21. — N 6. — P. 3627–3636.
14. *Марченко А.П., Семенов В.Г.* — ХТТМ. — 2001. — № 3. — С. 31–33.
15. *Спиркин В.Г., Лыков О.П., Бельдидий О.М.* — Там же. — № 6. — С. 29–32.
16. *Семенов В.Г.* — Там же. — 2003. — № 4. — С. 29–33.
17. *Семенов В.Г., Зипченко А.А.* — Там же. — 2005. — № 1. — С.29–35.
18. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. — СПб.: СПбЛТАб, 1999. — 628 с.
19. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ./ Под ред. проф. Леоновича. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 512 с.
20. *Славянский А.К., Шарков В.И., Ливеровский А.А. и др.* Химическая технология древесины. — М.: ГОСЛЕСБУМИЗДАТ, 1962. — 577 с.
21. *Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И.* Технология и оборудование лесохимических производств. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 360 с.
22. *Ефремов А.А., Первышина Г.Г.* — Химия растительного сырья. — 2001. — № 4. — С. 123–124.
23. *Ляшков В.И.* Теоретические основы теплотехники. — М.: Машиностроение-1, 2005. — 260 с.
24. *Дьяков И.Ф., Зейнетдинов Р.А.* Проектирование автотракторных двигателей. — Ульяновск: УлГТУ, 2004. — 168 с.
25. *Вырубов Д.Н., Иващенко Н.А., Ивин В.И. и др.* Двигатели внутреннего сгорания: Теория поршневых и комбинированных двигателей. Изд. 4-е, перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1983. — 372 с.
26. *Алексеев В.П., Воронин В.Ф., Грехов Л.В. и др.* Двигатели внутреннего сгорания. Устройство и работа поршневых и комбинированных двигателей. Изд. 4-е, перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1990. — 349 с.
27. Двигатели внутреннего сгорания / Под ред. В. Н. Луканина, М. Г. Шатрова. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 2005. — Т. 1. — 479 с.
28. *Хачиян А.С., Морозов К.А., Луканин В.Н. и др.* Двигатели внутреннего сгорания. Изд. 2-е. — М.: Высшая школа. — 1985. — 311 с.
29. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 543 с.
30. Справочник химика Т. 1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. — Л.-М.: Химия, 1966. — 1080 с.
31. *Семенов В.Г., Зипченко А.А.* — ХТТМ. — 2006. — № 6. — С. 42–45.
32. *Бугай В.Т., Орешников А.В., Бурмистров О.А.* — Там же. — 2000. — № 1. — С. 44–47.
33. *Семенов В.Г., Семенова Д.У., Слупущенко В.П.* — Там же. — 2006. — № 2. — С. 46–50.

**Вниманию специалистов!**

**В. А. Казарян**

### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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

# Моделирование образования коллоидной серы при конденсации из газовой фазы

*Предложен и реализован метод имитационного компьютерного моделирования образования коллоидной серы в процессе конденсации из газовой фазы.*

*Рассчитаны оптимальные параметры процесса конденсации, обеспечивающие увеличение доли извлекаемой серы из газовой фазы, получение дисперсных коллоидных частиц размером 0,5–5 мкм, получение плотной структуры кластеров серы.*

Один из способов получения коллоидной серы состоит в окислении сероводорода содержащего углеводородного газа кислородом воздуха при температуре 250–300°C в псевдооживленном слое катализатора с последующим охлаждением реакционных газов в конденсаторе смешения с образованием коллоидной серы [1].

Коллоидную серу используют главным образом в качестве реагента для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, в основном винограда. Размер ее частиц должен составлять 0,5–5 мкм. Для получения частиц такого размера необходимо создать соответствующие условия их образования в процессе конденсации.

Задача исследования состояла в моделировании процесса конденсации и расчете его технологических параметров — температуры и времени в соответствии с требуемыми однородностью дисперсной фазы, распределением частиц коллоидной фазы по размерам и селективностью процесса.

Известный подход [2] описания процессов конденсации кинетическими методами имеет ограничения при расчете распределения дисперсных частиц по размерам. Прежде всего, эти ограничения обусловлены отсутствием кинетических данных

для расчета констант скоростей агрегации дисперсной фазы.

В настоящей работе предложен метод имитационного компьютерного моделирования процессов конденсации. Аналогичные подходы были использованы для описания образования коллоидов в полимерных и нефтяных системах [3, 4].

Нами реализован следующий алгоритм агрегационной модели. В локальный объем случайным образом запускается большое количество частиц. Генерируются случайные блуждания частиц и моделируются столкновения, агрегирование и фрагментация кластеров с последующим вовлечением последних в процесс блуждания и агрегирования с возможностью образования кластерной сети. Описанный алгоритм реализуется путем компьютерного моделирования.

В результате такого моделирования можно рассчитать распределение коллоидных частиц по размерам и степень их агрегации в зависимости от температуры и времени конденсации. На **рис. 1** изображен фрагмент кластерной системы, полученный при компьютерной имитации кластер-кластерной агрегации серы в двухмерной решеточной модели.

По результатам анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании про-

цессов агрегации серы, нами приняты следующие основные физико-химические допущения для идентификации агрегационной модели.

1. Рассматриваемая система структурообразующих элементов однородна по размерам и природе. Действительно, основной структурной единицей дисперсной фазы является гомоцепь из неплоских восьмичленных циклических молекул  $S_8$ .

2. Рассматриваемые блуждания частиц полностью случайные. Обоснованность броуновского перемещения частиц и кластеров согласуется с молекулярно-кинетической теорией теплового движения. В случае наличия систематической составляющей

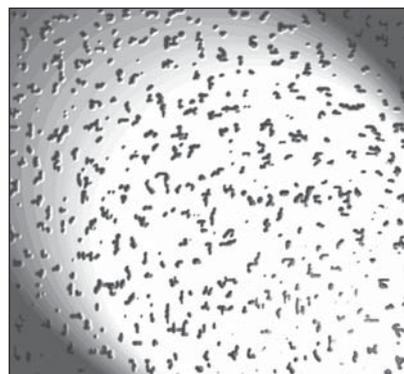


Рис. 1. Фрагмент кластерной системы, полученный при компьютерной имитации кластер-кластерной агрегации серы в двухмерной решеточной модели

внешних сил при перемещении частиц необходимо определить более вероятные направления перемещений.

3. Вероятность агрегирования при столкновениях равна единице. Действительно, за счет снижения температуры в системе до 60°C кинетическая энергия движения макромолекул серы значительно меньше сил межмолекулярного взаимодействия. Фрагментация кластеров не происходит.

4. Перемещения частиц и кластеров происходят в соответствии с молекулярно-кинетической теорией пропорционально размерам кластера в выбранном временном масштабе в направлении случайного вектора.

5. Моделирование изменения температуры в имитационной модели проводится путем изменения временного масштаба перемещения частиц и кластеров в соответствии с молекулярно-кинетической теорией.

6. Моделирование диффузии частиц и кластеров в газе проводится путем расчета градиентов концентрации кластеров, которые пропорциональны диффузионным потокам.

На основе результатов исследования процессов агрегации серы приняты следующие начальные данные и параметры, изменяемые в процессе агрегирования:

- начальная доля частиц — определяется как молярная доля молекул серы (в том числе и частично ассоциированных) в газе на входе в конденсатор в заданном локальном объеме;
- конечная доля частиц — определяется экспериментально как молярная доля неконденсированной серы на выходе из конденсатора процесса;
- время агрегирования — определяется как время пребывания газа в барботажной колонне через объемную скорость подачи газа и размеры барботажной колонны;

- скорость перемещения частиц и кластеров — определяется на основании соотношений молекулярно-кинетической теории теплового движения частиц.

В качестве выходных параметров рассмотрены характеристики структуры образуемых кластеров — удельная плотность и распределение кластеров по размерам. Для оценки размера кластера в работе использован радиус вращения кластера, для оценки структуры кластера — его удельная плотность, определяемая как отношение числа частиц в кластере к занимаемому объему.

Применительно к процессу конденсации серы задача состоит в определении технологических параметров процесса, при которых достигаются увеличение доли серы, извлекаемой из газовой фазы в процессе конденсации, получение частиц коллоидной дисперсности — размером 0,5–5 мкм и получение заданной структуры кластеров серы (например, плотной или рыхлой). Управляющими являются два основных параметра, обеспечивающих заданные условия: время пребывания серо-

содержащего газа в конденсаторе и температура конденсации.

В такой постановке задачи проведено имитационное моделирование процесса конденсации серы. Расчеты распределения кластеров по размерам проведены при различных начальных концентрациях  $[S_0]$  серы в газовой фазе на входе в конденсатор — 4, 7 и 10% об., изменении температуры  $t$  конденсации от 60 до 100°C с шагом 10° и времени  $\tau$  конденсации от 60 до 300 с с шагом 30 с.

### *Распределение кластеров по размерам при различной начальной концентрации серы в газовой фазе*

На рис. 2 представлено распределение кластеров по размерам при трех начальных концентрациях  $[S_0]$  частиц серы в газе и времени агрегирования 60 с. Крайние слева и справа столбцы соответствуют суммарной доле кластеров размером соответственно менее 0,5 мкм и более 5 мкм. Аналогичные зависимости получены при различном времени агрегирования.

Полученные результаты позволяют заключить, что при более высокой концентрации серы

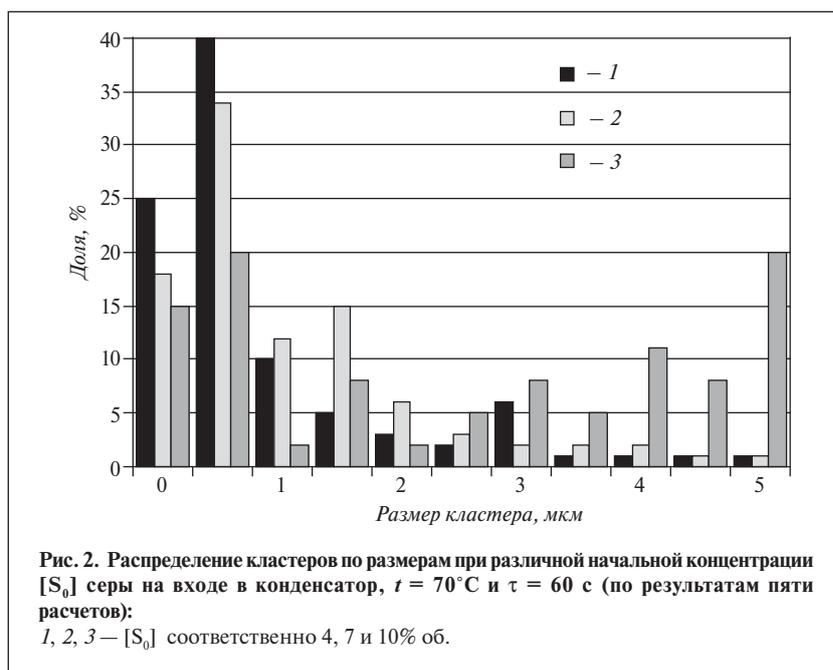


Рис. 2. Распределение кластеров по размерам при различной начальной концентрации  $[S_0]$  серы на входе в конденсатор,  $t = 70^\circ\text{C}$  и  $\tau = 60$  с (по результатам пяти расчетов): 1, 2, 3 —  $[S_0]$  соответственно 4, 7 и 10% об.

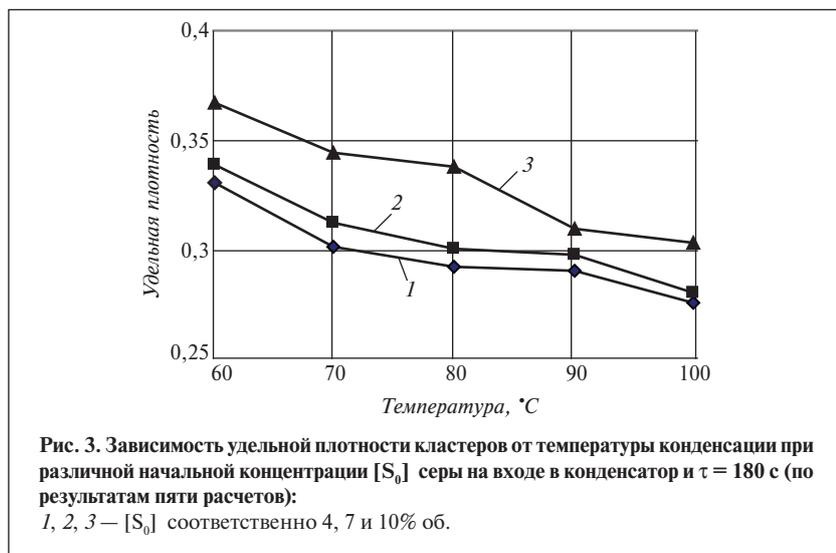


Рис. 3. Зависимость удельной плотности кластеров от температуры конденсации при различной начальной концентрации  $[S_0]$  серы на входе в конденсатор и  $\tau = 180$  с (по результатам пяти расчетов):  
1, 2, 3 —  $[S_0]$  соответственно 4, 7 и 10% об.

в газе на входе в конденсатор образуются более крупные кластеры, что хорошо согласуется с физическими представлениями о процессе агрегирования. Объемная доля макромолекул высока, вследствие чего процесс агрегирования идет интенсивно. Кластер растет и захватывает все большее пространство.

Распределение кластеров по размерам мультимодально. Кривая распределения характеризуется двумя выраженными максимумами. Первый соответствует, по видимому, стадии быстрой агрегации, на которой образуется много мелких кластеров примерно одинакового размера, второй — стадии медленной агрегации значительной доли кластеров размером, соответствующим предыдущему максимуму. Дальнейшее агрегирование происходит медленно, при этом возможен еще ряд локальных максимумов, для которых характерный размер кластеров определить трудно ввиду случайности процесса и отсутствия статистической воспроизводимости других максимумов для различных вычислительных экспериментов.

Количественный анализ плотности кластеров показал, что с увеличением начальной концентрации серы в газе на входе в конденсатор образуются более

плотные кластеры при прочих одинаковых значениях параметров конденсации. Данный результат представлен на рис. 3.

### Распределение кластеров по размерам при различном времени конденсации

На рис. 4 представлено распределение кластеров по размерам при трех значениях времени пребывания газа в конденсаторе при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Как видно, с увеличением времени конденсации кривая распределения смещается в сторону больших размеров кластеров. При более высокой концентрации серы в газе на входе в конденсатор образуются более

крупные кластеры. Полученные результаты хорошо согласуются с физическими представлениями о процессе агрегирования и данными эксперимента, что подтверждает адекватность модели. Погрешность эксперимента составляет до 15%, что является приемлемым, учитывая стохастический характер процесса агрегации.

### Распределение коллоидных частиц серы по размерам при различной температуре конденсации

Регулирование температуры конденсации осуществляли в барботажной колонне с применением холодильника. На рис. 5 представлено распределение кластеров по размерам при трех значениях температуры для  $\tau = 180$  с. Как видно, с увеличением температуры кривая распределения смещается в сторону больших размеров кластеров.

Расчеты позволили определить оптимальное значение температуры конденсации по максимуму выхода коллоидной серы с размерами частиц от 1 до 5 мкм. Оптимальная температура составляет порядка  $70^\circ\text{C}$ , при такой температуре доля частиц коллоидной серы размером 1–5 мкм составляет 93% от общего количества сконденсированной серы.



Рис. 4. Распределение кластеров по размерам при различном времени  $\tau$  конденсации,  $t = 70^\circ\text{C}$  и  $[S_0] = 7\%$  об. (по результатам пяти расчетов):  
1, 2, 3 —  $\tau$  соответственно 60, 180 и 300 с

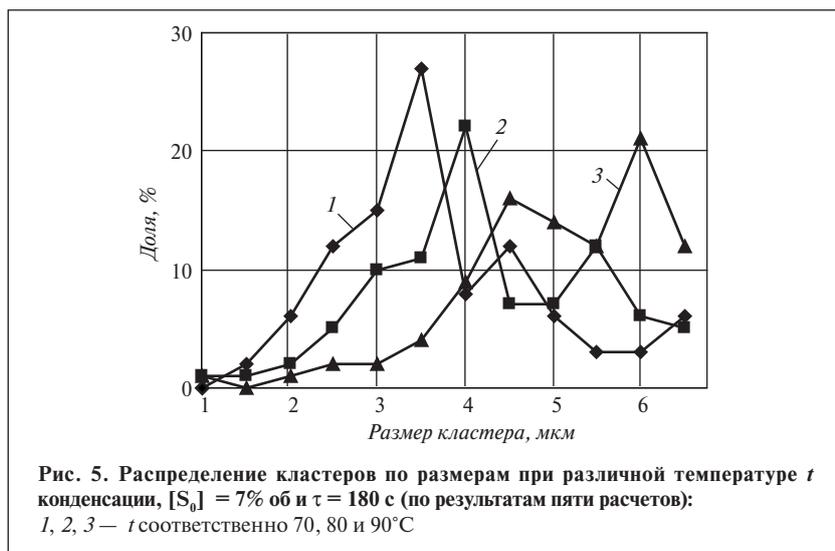


Рис. 5. Распределение кластеров по размерам при различной температуре  $t$  конденсации,  $[S_0] = 7\%$  об и  $\tau = 180$  с (по результатам пяти расчетов): 1, 2, 3 —  $t$  соответственно 70, 80 и 90 °C

### Удельная плотность коллоидных частиц серы при различной температуре конденсации

Удельная плотность коллоидной серы определяет ее эксплуатационное свойство — устойчивость в водных растворах. Как отмечалось выше, с увеличением

начальной концентрации серы в газе на входе в конденсатор образуются более плотные кластеры. Обратная зависимость наблюдается при увеличении температуры конденсации.

С уменьшением температуры конденсации (увеличением теплосъема) образуются более

мелкие и менее плотные кластеры (см. рис. 3 и 5). Для температур 60, 70, 80, 100 и 110 °C ( $[S_0] = 7\%$  об.,  $\tau = 180$  с) средняя удельная плотность кластеров равна соответственно 0,339; 0,313, 0,301, 0,298 и 0,281 со средней статистической ошибкой  $\pm 0,005$ . Следовательно, температура 70 °C соответствует достаточно высокой удельной плотности кластеров.

Таким образом, разработана математическая модель и реализован метод имитационного моделирования процессов агрегации, позволяющий рассчитать параметры процесса конденсации серы из газовой фазы. Определены оптимальные параметры конденсации: температура 60–70 °C, время пребывания газа в конденсаторе 120–180 с. Преимущество метода состоит в возможности расчета распределения коллоидных частиц по размерам и расчета удельной плотности кластеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафин Р.Р., Исмагилов Ф.Р., Балаев А.В. и др. — ХТТМ. — 2001. — № 3. — С. 50.
2. Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 282 с.
3. Булычева С.В. — Информационный бюллетень РФФИ. — 1998. — Т. 6. — № 8.
4. Мухаметзянов И.З. Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных средах. — М.: Химия, 2003. — 156 с.

**Вниманию специалистов!**

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

### СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

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

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

В.Д. Зорин, Ф.Р. Исмагилов, Н.А. Ишимбаев,  
Т.В. Зорина, В.В. Калинин, З.Ф. Исмагилова

ООО «Волгограднефтепроект»,  
Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Астраханский государственный технический университет

## **О повышении безопасности технологии окислительной конверсии высококонцентрированных сероводородсодержащих газов**

*Рассмотрены вопросы обеспечения безопасного проведения процесса окислительной конверсии «кислых» газов с установок этаноламиновой очистки нефтезаводских газов в псевдооживленном слое сферического катализатора.*

*Установлены требования к созданию автоматизированной системы управления процессом в соответствии с современными требованиями к опасным производственным объектам.*

*Предложен единый подход к проектированию аналоговых и цифровых регуляторов с контурами упреждающего управления по опорному значению и возмущению и контуром обратной связи, позволяющий использовать модели при реализации систем автоматического регулирования на управляющем компьютере. Обоснован способ регулирования оптимального соотношения объемных расходов кислорода и сероводорода.*

**П**ри очистке сероводородсодержащих природных, нефтяных или нефтезаводских газов на установках этаноламиновой очистки образуются «кислые» газы с содержанием до 95% об. сероводорода [1]. Одним из перспективных для практической реализации методов утилизации сероводорода является его окисление воздухом до элементной серы в одну стадию на твердых катализаторах [2]. Этот метод получил название прямого окисления, поскольку он в качестве окислителя сероводорода использует непосредственно кислород воздуха в отличие от метода Клауса. Последний в качестве окислителя использует сернистый ангидрид, получаемый в термической ступени процесса путем сжигания и частично поступающий на окисление сероводорода. После термической ступени следуют несколько каталитических ступеней, где и происходит реакция между сернистым ангидридом и сероводородом с получением элементной серы. Необходимость

организации процесса Клауса в несколько ступеней обусловлена тем, что при однократном контакте с сернистым ангидридом степень превращения сероводорода в серу из-за термодинамического равновесия не превышает 95–96% [3].

Осуществление процесса прямого окисления в одну стадию принципиально возможно, поскольку каталитическая реакция между сероводородом и кислородом практически полностью смещена в сторону образования серы [4]. Однако реализация этого процесса на опытных и опытно-промышленных установках показала наличие «узких» мест. Одним из них является необходимость отвода из зоны окисления сероводорода значительного количества тепла.

Как известно, устойчивый режим экзотермической реакции возможен только в том случае, если отвод тепла с ростом температуры превышает выделение тепла в результате реакции. Поскольку скорость реакции зависит от

температуры экспоненциально, а скорость отвода тепла — линейно, слой катализатора окисления сероводорода быстро разогревается. Теоретически, что и подтверждается на практике, адиабатический режим окисления в стационарном режиме возможен только в узком интервале небольших значений концентрации сероводорода. При концентрации же сероводорода в газе 6–8% об. и выше устойчивый режим окисления в стационарном слое катализатора удастся поддерживать только путем использования встроенных теплообменных устройств в реакторе.

При подаче же на окисление «кислых» газов с концентрацией сероводорода до 50–60% об. изотермические условия в реакторе удастся создать только при проведении процесса в псевдооживленном слое катализатора, используя для подачи охлаждающего агента встроенный в реактор змеевик. При концентрации сероводорода 50–60% об. и выше проведение процесса значительно усложняется и в случае применения псев-

доожигенного слоя катализатора. Для съема тепла при окислении таких высококонцентрированных газов требуется значительно увеличить поверхность змеевикового теплообменника, однако это возможно только до определенного предела. Расчеты показывают, что существует предельное значение отношения объема реактора, занятого змеевиковым элементом, к общему его объему. Выше этого значения режим псевдоожигения нарушается и осуществление процесса становится невозможным [5].

Тем не менее метод псевдоожигения имеет перспективу применения в технологии окислительной утилизации сероводорода благодаря следующим основным преимуществам:

- интенсивному перемешиванию сферического катализатора, что приводит к практическому выравниванию температур и концентраций в объеме псевдоожигенного слоя, вследствие чего устраняется опасность локального перегрева частиц катализатора, что способствует оптимальному протеканию процесса окисления;

- относительно высоким значениям коэффициентов эффективной теплопроводности и теплоотдачи от псевдоожигенного слоя к поверхностям теплообмена, что позволяет экономить поверхность теплообмена и рабочие объемы аппаратов и способствует осуществлению процесса окисления с достаточно высокой тепловой нагрузкой;

- использованию катализаторных частиц малых размеров, что способствует снижению диффузионных торможений и повышению производительности реактора окисления; кроме того, в отличие от неподвижного слоя катализаторов, для которых характерно значительное превышение суммарной поверхности контакта над активной поверхностью, в псе-

доожигенном слое катализатора происходит заметное сближение величин этих поверхностей;

- небольшому гидравлическому сопротивлению и независимости его от скорости газового потока в пределах существования псевдоожигенного слоя.

Нами с целью разработки технических решений для обеспечения устойчивой работы реактора с псевдоожигенным слоем катализатора при окислении кислотных газов с концентрацией сероводорода выше 50–60% об. проводятся исследования по нескольким направлениям: последовательное секционирование реактора; разбавление слоя катализатора инертными сферическими частицами; использование катализаторов невысокой активности и, наконец, метода рециркуляции продуктов реакции.

Рециркуляция части отходящих газов на смешение с сырьевым газом приводит в первую очередь к уменьшению скорости процесса. Кроме того, при этом улучшаются экологические показатели процесса благодаря возврату в процесс соединений серы, содержащихся в отходящих газах, а также его безопасность благодаря подаче в процесс менее концентрированного сероводородсодержащего газа (СВСГ) [6].

Разработаны требования к эффективности управления рециркуляционной установкой для очистки СВСГ и ее безопасности.

Потенциальная опасность технологического процесса (ТП)

очистки СВСГ в псевдоожигенном слое катализатора обусловлена следующими причинами: возможностью образования взрывоопасных газовых смесей и выброса соединений серы в атмосферу; нарушением температурного режима в реакторе; отказами технологического оборудования, системы автоматизации и ошибкой операторов.

Перечисленные причины частично или полностью могут быть устранены и поэтому не умоляют достоинств метода.

Так, повышение безопасности и надежности, а также качества и производительности этого процесса может быть обеспечено внедрением автоматизированной системы управления (АСУ). В соответствии с правилами обеспечения безопасности взрыво- и пожароопасных объектов [7–10] АСУ ТП должна осуществлять:

- постоянный контроль за параметрами процесса и их поддержание на заданном уровне;

- постоянный анализ изменения параметров в сторону критических значений и прогнозирование возможных аварий;

- выбор и реализацию оптимальных управляющих воздействий;

- постоянный контроль за состоянием воздушной среды в пределах объекта;

- приведение в действие средств управления и противоаварийной защиты (ПАЗ), прекращающих развитие опасной ситуации (мягкий вывод аварийной ситуации на безопасный режим);



• проведение операций без аварийного пуска, останова и всех для этого переключений.

Для выполнения этих функций структура АСУ ТП (см. рисунок) должна содержать центральный промышленный компьютер, подсистему измерения, контроля и сигнализации, подсистему автоматического регулирования ТП и подсистему противоаварийной защиты.

Рассмотрим основные параметры ТП и требования, предъявляемые к техническим средствам измерения, контроля, регулирования и сигнализации. Остановимся на параметрах газовых потоков: СВСГ, воздуха и рециркуляционного.

Диапазон изменения объемного расхода  $G_r$  исходного СВСГ определяется техническим заданием на проектирование установки утилизации кислых газов с установки аминовой очистки и составляет для рассматриваемой в данном случае опытно-промышленной установки от  $300 \pm 30$  м<sup>3</sup>/ч. Минимальная концентрация  $C_{H_2S}$  сероводорода в СВСГ составляет 10%.

Номинальное значение объемного расхода  $G_b$  воздуха определяется в соответствии со стехиометрическим отношением  $k = H_2S:O_2 = 2:1$  из выражения:

$$k = \frac{G_b C_{O_2}}{G_r C_{H_2S}} = 0,5,$$

где  $C_{O_2}$  — концентрация кислорода в воздухе.

Оценим точность определения стехиометрического соотношения на основе результатов измерения  $G_r$ ,  $G_b$ ,  $C_{H_2S}$ ,  $C_{O_2}$ . Относительная погрешность  $\gamma_k$  определения  $k$  равна:

$$\gamma_k = \frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta G_b}{G_b} + \frac{\Delta C_{O_2}}{C_{O_2}} + \frac{\Delta G_r}{G_r} + \frac{\Delta C_{H_2S}}{C_{H_2S}}.$$

Следовательно,  $\gamma_k = 2\gamma_G + 2\gamma_C$ , где  $\gamma_G$ ,  $\gamma_C$  — относительная погрешность измерения соответственно расходов и concentra-

ций. Так, при  $\gamma_G = 0,2\%$  и  $\gamma_C = 2\%$ , характерных для существующих поточных приборов,  $\gamma_k = 4,4\%$ .

Таким образом, погрешность измерений может привести к недостатку или избытку кислорода. При недостатке кислорода происходит неполное окисление сероводорода, т.е. ухудшается качество очистки. Увеличение избытка кислорода по отношению к стехиометрическому количеству сероводорода до 10%, как показали лабораторные и опытные исследования, не оказывает существенного влияния на ТП и качество очистки. В связи с этим необходимо установить номинальное значение  $k_n = 0,525$ , т.е. увеличенное на 5%. Тогда номинальный расход воздуха при минимальных концентрациях  $C_{O_2} = 21\%$  и  $C_{H_2S} = 10\%$  составит

$$G_b = \frac{G_r C_{H_2S} k_n}{C_{O_2}} = 75 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Используя доступные мембранные аппараты для обогащения кислородом воздуха, подаваемого в качестве окислителя, концентрацию кислорода в воздухе можно повысить до 85%, т.е. в 4 раза. Следовательно, при  $G_r = \text{const}$  и  $G_b = \text{const}$  диапазон возможного изменения концентрации  $C_{H_2S}$  сероводорода составит 10–40%. Увеличение этого диапазона до 80% осуществляется путем увеличения номинального расхода воздуха в 2 раза:  $G_b^n = 2G_b$ .

Диапазон изменения расхода  $G_p$  рециркуляционного потока при  $G_b = 75$  м<sup>3</sup>/ч составит 130–180 м<sup>3</sup>/ч, а при  $G_b^n = 150$  м<sup>3</sup>/ч — 45–105 м<sup>3</sup>/ч.

На вход реакционной камеры поступает суммарный поток исходного СВСГ и рециркулирующего потока ( $G_r + G_p$ ) с концентрацией  $C_{гp}$  сероводорода. Параметры суммарного потока могут быть определены на основе измеренных параметров исходных потоков. Однако целесообразно проводить непосредственно пря-

мые измерения, поскольку такие измерения точнее и надежнее косвенных.

Диапазоны изменения температур исходного СВСГ ( $T_r$ ) и воздуха ( $T_b$ ) взяты в пределах 0–40°С, избыточное давление «кислых» газов ( $P_r$ ,  $P_b$ ) с установок этаноламиновой очистки находится, как правило, в пределах 0,05–0,2 МПа.

Все перечисленные параметры  $G_r$ ,  $G_b$ ,  $C_{H_2S}$ ,  $C_{O_2}$ ,  $P_r$ ,  $P_b$ ,  $T_r$  и  $T_b$  определяют ход ТП, и отклонение их значений от номинальных может привести к аварийным ситуациям. Следовательно, эти параметры подлежат обязательному контролю, а средства измерения  $G_r$ ,  $G_b$ ,  $P_r$  и  $P_b$  должны снабжаться устройством сигнализации.

Параметром очищенного газа, который необходимо контролировать, является содержание  $C_s$  соединений серы. По экологическим требованиям для рассматриваемого проекта оно не должно превышать 20 мг/м<sup>3</sup>.

Оптимальные параметры прямого окисления сероводорода в реакторе определены экспериментально и подлежат контролю и стабилизации. К этим параметрам относятся следующие параметры рециркуляционного потока: температура  $T_p$  с диапазоном изменения от 250 до 300°С; избыточное давление  $P_p$  с диапазоном изменения от 0 до 2 МПа и перепад давления  $\Delta P_p$  с диапазоном изменения от 800 до 1200 Па. Средства измерения  $T_p$ ,  $P_p$  и  $\Delta P_p$  для предотвращения аварийных ситуаций необходимо снабжать устройством сигнализации предельных значений этих параметров.

Наиболее опасным в данном процессе является образование взрывоопасных смесей, которое может происходить вследствие повышения коэффициентов избытка воздуха и рециркуляции (КИВ и КР). Оценим эти параметры.

Таблица 1

Показатели	Газовая смесь с концентрацией $C_{H_2S}$ сероводорода, %	
	4	10
Номинальная концентрация воздуха в реакторе, %	9	19
Нижний предел взрываемости СВСГ по воздуху, %	71	32
Критическая величина $\alpha_{кр}$ КИВ	8,2	3,4
Критическое снижение расхода СВСГ, %	12	29

Фактическая величина КИВ —  $\alpha$  определяется как отношение дозировки воздуха к стехиометрически необходимому его количеству:

$$\alpha = G_b^{\phi} / [2,38(G_r + G_p)C_{H_2S}].$$

Номинальная концентрация воздуха в реакционной смеси составит

$$C_b^H = 2,38C_{H_2S} / (100 + 2,38C_{H_2S}),$$

тогда критическая величина КИВ определяется как отношение предела  $n_b^{вз}$  взрываемости СВСГ по воздуху к его номинальной концентрации  $C_b^H$ :

$$\alpha_{кр} = n_b^{вз} / C_b^H.$$

Коэффициент рециркуляции определяется как

$$KP = (G_r + G_p + G_b) / G_r.$$

Оценки степени опасности нарушений дозировки для двух проектных газовых смесей, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о реальности образования взрывоопасных смесей в случае резкого уменьшения нагрузки или заклинивания клапана на линии подачи технологического воздуха.

Таким образом, во избежание аварийных ситуаций в системе автоматизации необходимо предусмотреть контроль параметров КИВ и КР и устройства для сигнализации их предельных значений.

Основные требования к средствам измерения контроля и сигнализации приведены в табл. 2.

Особенностью процесса прямого окисления сероводорода как объекта автоматизации является его многосвязность и малая инерционность (постоянная времени

менее 1 с), что требует качественной стабилизации параметров с помощью взаимосвязанных схем регулирования. Для обеспечения безопасного и оптимального технологического режима необходимо обеспечить автоматическую стабилизацию основных параметров. В первую очередь необходимо обеспечить состояние псевдооживленного слоя катализатора, стабилизацию его уровня и оптимальное соотношение между объемными расходами сероводорода и кислорода.

Состояние псевдооживленного слоя катализатора обеспечивается стабилизацией общего расхода  $G$  газовых потоков, поступающих в реактор:

$$G_b + G_r + G_p = G \pm 0,05 = \text{const.}$$

При  $G_b = \text{const}$  и изменении  $G_r$  стабилизация  $G$  осуществляется

регулированием  $G_p$ . Значение общего расхода  $G$  зависит от конструктивных параметров реактора и размеров частиц катализатора, которые в процессе работы постепенно уменьшаются, что может привести к их уносу. Для исключения этого явления при регулировании  $G_p$  необходимо корректировать уровень псевдооживленного слоя катализатора, определяемого по перепаду давления в реакторе.

Экспериментально установлено, что состояние псевдооживленного слоя сохраняется при изменении общего расхода не более чем на 5%. Следовательно, погрешность регулирования не должна превышать 5%.

Температура в реакторе зависит от многих возмущающих факторов: изменения расходов газовых потоков; концентрации сероводорода; степени предварительного подогрева; температуры окружающей среды и др. Температурный режим в реакторе можно стабилизировать путем изменения расхода воды через змеевик. Поскольку в различных точках реактора температура различна, необходимо по его высоте и периметру установить несколько датчиков температуры,

Таблица 2

Параметр	Диапазон измерения	Приведенная погрешность измерения, %	Постоянная времени, с	Дополнительные функции
Расход, м <sup>3</sup> /ч				
СВСГ	200–400	0,2	0,5	—
воздуха	50–200	0,2	0,5	—
газа на входе в реактор	400–800	0,2	0,5	—
Давление, МПа				
СВСГ	0,05–5	0,2	0,5	Сигнализация
воздуха	0,05–5	0,2	0,5	»
в реакторе	0,05–10	0,2	0,5	»
Перепад давления в реакторе, Па	800–1200	0,2	0,5	»
Температура в реакторе, °С	0–400	0,1	1	»
Концентрация				
O <sub>2</sub> , %	20–90	2	0,5	—
H <sub>2</sub> S, %	10–90	2	0,5	—
S, мг/м <sup>3</sup>	0–50	2	0,5	—

а регулирование осуществлять по максимальной температуре.

Оптимальный диапазон температуры в реакторе 250–300 °С, т.е. ее среднее значение изменяется до 10%. Следовательно, погрешность регулирования может составлять 5%. Регулирование температуры должно быть упреждающим, поскольку постоянная времени исполнительных механизмов регулятора на порядок выше постоянной времени реакции.

Оптимальное соотношение расходов сероводорода и кислорода обеспечивается регулированием концентрации кислорода в воздухе с помощью газоразделительного аппарата по результатам измерения  $G_r + G_p$ ,  $C_{H_2S}$  и известному значению  $G_B$ . При этом необходима дополнительная коррекция этого соотношения по концентрации соединений серы в очищенном газе.

Повышение надежности системы автоматизации может быть

обеспечено использованием интеллектуальных датчиков и цифровых регуляторов на управляющем компьютере.

Таким образом, при разработке и оценке современной технологии утилизации сероводорода кроме технико-экономической эффективности процесса важно обеспечить безопасность производства. Одним из показателей решения данной задачи является надежность системы управления процессом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соркин Я.Г. Безотходное производство в нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1983. — С. 97–99.
2. Алхазов Т.Г., Амиргулян Н.С. Сернистые соединения природных газов и нефтей. — М.: Наука, 1989. — 124 с.
3. Исмаилов Ф.Р., Вольцов А.А., Аминов О.Н. и др. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. — Уфа: Экология, 2000. — 214 с.
4. Кошечко Е.В., Балаев А.В., Исмаилов Ф.Р. и др. — ХТТМ. — 2001. — № 3. — С. 50–53.
5. Исмаилова З.Ф. — Успехи современного естествознания. — 2007. № 2. — С. 69–70.
6. Исмаилов Ф.Р., Гайнуллина З.А., Плечев А.В. и др. — ХТТМ. — 2001. — № 2. — С. 10–12.
7. О промышленной безопасности опасных производственных объектов. № 116-Ф от 21.07.1997. — Собрание законодательства РФ. — 1997. — №30. — С. 3588.
8. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / Госгортехнадзор России. — СПб.: ДЕАН, 2003. — 112 с.
9. ПБ 09-563-03. Правила промышленной безопасности для нефтеперерабатывающих производств / Госгортехнадзор России. — СПб.: ДЕАН, 2003. — 59 с.
10. ПБ 08-622-02. Правила безопасности для газоперерабатывающих заводов и производств / Госгортехнадзор России. — СПб.: ДЕАН, 2003. — 96 с.

**Вниманию специалистов!**

**В. Д. Рябов**

### ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

**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.**

### СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В 2009 ГОДУ

#### ■ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- ★ *Гуреев А. А.* Производство дорожных битумов в России. №6, с. 6.
- ★ *Липидус А. Л., Голубева И. А., Крылов И. Ф., Жагфаров Ф. Г.* Производство альтернативных моторных топлив на основе природного газа. №5, с. 3.
- ★ *Туманян Б. П.* Об оценке эффективности функционирования нефтеперерабатывающих предприятий. №3, с. 4.

#### ■ АППАРАТУРА

- ★ *Литвиненко А. Н., Климов Е. С., Назаров С. В.* Магнитные сепараторы для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей в системах применения и утилизации. №5, с. 8.
- ★ *Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Либерзон И. М., Климцева Е. А., Аладышева А. Э., Попов В. Н., Годжаев Н. Г.* Реконструкция реактора каталитического крекинга установки Г-43-107М/1. №2, с. 10.

#### ■ ВЫПУСК, ПОСВЯЩЕННЫЙ 80-ЛЕТИЮ ОАО «ВНИПИНЕФТЬ»

- ★ *Ащепков А. И., Королева М. М., Забелинская Е. Н.* Реконструкция установки АВТ-1 с получением неокисленных битумов в ООО «ЛУКОЙЛ—Ухтанефтепереработка». №1, с. 44.
- ★ *Бикмурзин А. Ш., Колесова Н. Г.* Реконструкция этиленового производства ЭП-450 в ОАО «Нижнекамскнефтехим». №1, с. 50.
- ★ *Братчиков В. В., Капустин В. М., Забелинская Е. Н., Камлык А. С.* Установка ВДУ-5 вакуумной разгонки мазута ООО «ЛУКОЙЛ—Пермнефтеоргсинтез». №1, с. 34.
- ★ *Врублевский В. С., Перевозская Г. Я.* Комплекс сооружений по предохранению р. Пыж от загрязнения нефтепродуктами. №1, с. 42.
- ★ *Жуков В. Ю., Якунин В. И., Капустин В. М., Семенов В. Н.* Установка гидрокрекинга T-Star ООО «ЛУКОЙЛ—Пермнефтеоргсинтез». №1, с. 17.
- ★ *Капустин В. М., Багманов Х. А., Вайсман А. Ф., Кутикова В. Н.* Комплекс нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов ОАО «ТАНЕКО». №1, с. 28.
- ★ *Капустин В. М.* 80 лет проектирования на благо России. №1, с. 3.
- ★ *Карякина И. С.* Квалифицированные и мотивированные кадры — залог успеха компании. №1, с. 8.
- ★ *Луговской А. И., Соловкин В. Г., Капустин В. М., Бедарев Д. В., Ермаков В. П., Газизова Е. И.* Реконструкция установки каталитического крекинга Рязанской нефтеперерабатывающей компании. №1, с. 24.
- ★ *Мелинг А. А., Денисов В. И., Шуверов В. М., Капустин В. М., Викторова М. Д., Цветкова Н. М., Юшин-*

*ский Л. Т.* Выбор оптимального варианта модернизации Московского НПЗ. №1, с. 31.

- ★ *Пресняков В. В., Бабынин А. А., Калимуллин А. К., Капустин В. М., Забелинская Е. Н., Хавкин В. А.* Установка каталитического крекинга ОАО «ТАИФ-НК». №1, с. 20.
- ★ *Семенов В. Н.* Газохимический комплекс по переработке углеводородного сырья Северного Каспия. №1, с. 46.
- ★ Становление ОАО «ВНИПИнефть»: официальные даты. №1, с. 11.
- ★ *Харламов А. Н.* Обустройство Ванкорской группы месторождений. №1, с. 53.
- ★ Хроника проектирования предприятий и производств. №1, с. 12.
- ★ *Шебеко Ю. Н., Карнов В. Л., Тигаилов М. И.* Обеспечение пожарной безопасности предприятий при проектировании. №1, с. 48.
- ★ *Шуверов В. М.* Потенциал ОАО «ВНИПИнефть» как инжиниринговой компании. №1, с. 6.
- ★ *Шуверов В. М., Якунин В. И., Фоминых А. Н., Долгих В. И.* Установка 21-10/3М замедленного коксования ООО «ЛУКОЙЛ—Пермнефтеоргсинтез». №1, с. 39.
- ★ *Щербель В. С.* Проект «Сахалин-1». №1, с. 51.

#### ■ ИССЛЕДОВАНИЯ

- ★ *Абад-заде Х. И., Велиева Ф. М., Мухтарова Г. С., Гадиров Х. Г.* Закономерности гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков. №4, с. 23.
- ★ *Алиева Ф. Х., Мамедьяров М. А.* Химическая структура и вязкостно-температурные свойства эфиров алкенилэтантарных кислот. №2, с. 24.
- ★ *Аннагиев М. Х., Алиджанова С. А., Рустамова Дж. Т., Кулиев Т. М.* Сорбенты на основе бентонита Апшеронского месторождения для очистки отработавших компрессорных масел. №5, с. 34.
- ★ *Беляев Ю. А., Ганиев С. Р., Чукаев А. Г.* Волновая технология получения эмульсии минеральное масло—вода. №4, с. 38.
- ★ *Ван Линьсюе, Ли Чуньху, Инь Хайянь, Фэн Лицзюань, Юй Инминь, Хоу Инфэй.* Удаление серы из бензина каталитического крекинга-флюид при помощи адсорбции полукоксом. №2, с. 20.
- ★ *Вигдорovich В. И., Таныгин А. Ю., Таныгина Е. Д., Селеменов В. Ф., Назарова А. А.* Составы на основе рапсового масла для защиты от атмосферной коррозии металлических конструкций. №2, с. 31.
- ★ *Вигдорovich В. И., Таныгин А. Ю., Таныгина Е. Д.* Эффективность защитных составов на основе рапсового масла в условиях атмосферной коррозии стали. №4, с. 41
- ★ *Галиб М., Алам М.З., Саха Д., Исмаил М., Шариф Н., Ислам С.Т.А., Саха М.* Оптимизация процесса алкили-

рования *n*-хлорфенола трет-метилциклогексанолом с применением экспериментальной схемы Плэккетта—Бурмана. №5, с. 23.

★ *Зверева Э. Р., Ганина Л. В., Андрушина И. А.* Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочных мазутов. №5, с. 31.

★ *Йанович З., Йужич А., Видович Э.* Тройные сополимеры малеинового ангидрида и длинноцепных алкилметакрилатов как вязкостные присадки к минеральным маслам. №4, с. 33.

★ *Каддур О., Шерби А., Бусенна А., Колесников И. М.* Получение олефиновых и ароматических углеводородов пиролизом газового конденсата. №6, с. 38.

★ *Кузнецов С. А., Беляева Н. А., Кольцов Н. И.* Получение антикоррозионных присадок на основе самоэмульгирующих эфиров. №3, с. 48.

★ *Лихтерова Н. М., Мирошников Ю. П., Лобанкова Е. С.* Полимербитумные вяжущие для дорожного строительства на основе гудрона. №6, с. 31

★ *Лиу Юнь, Ван Лин, Янь Юньдзунь.* Получение биодизельного топлива из отработавшего масла с использованием в качестве гетерогенного катализатора катионообменной смолы. №6, с. 24.

★ *Лурье М. А., Шмидт Ф. К.* Изотопия углерода и серы — геохимический показатель генезиса нефтей. №3, с. 36.

★ *Лурье М. А., Шмидт Ф. К.* Серосодержание и металлоносность — генетические аспекты нефтей. №4, с. 18.

★ *Лурье М. А., Шмидт Ф. К.* Сульфиды металлов и элементная сера — катализаторы преобразования углеводородных систем. №5, с. 20.

★ *Максимук Ю. В., Антонова З. А., Фесько В. В., Курсевич В. Н.* Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива. №5, с. 27.

★ *Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А.* Особенности применения фенольных ингибиторов в минеральных маслах. №6, с. 28.

★ *Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А.* О целесообразности применения в минеральных маслах смеси фенольных и аминных антиокислителей. №3, с. 45.

★ *Мухин А. А., Кащицкая В. Ю., Потапова С. А.* Структурный коэффициент как характеристика однородности фракционного состава масла и происходящих в нем вторичных окислительно-деструкционных процессов. №4, с. 26.

★ *Остриков В. В., Тупотилов Н. Н., Зимин А. Г.* Отходы производства растительных масел как сырье для получения технических смазок. №5, с. 43.

★ *Пивоваров А. Т., Рамазанова А. Р., Пивоварова Н. А., Немов И. В.* Получение автомобильных бензинов из мазута астраханского газового конденсата. №4, с. 21.

★ *Поконова Ю. В.* Смолисто-асфальтеновые вещества нефти как сырье для получения теплозащитного материала. №3, с. 50.

★ *Самедова Ф. И., Гасанова Р. З., Алиева В. М., Кадымалиева Н. З., Ахмедбекова С. Ф.* Получение высокоиндексного масла на основе органической части нефтенасыщенных песков Азербайджана. №3, с. 39.

★ *Татур И. Р., Немсадзе Г. Г., Шарифутдинова Д. В., Мусалов Ю. А.* Выбор технологических параметров растворения высокомолекулярного полиизобутилена в индустриальном масле. №5, с. 41.

★ *Фарзалиев В. М., Бабаева Г. Б., Аббасова М. Т., Набиев О. Г., Солтанова З. К., Керимова Я. М.* Производные *N*-алкил(арил)-1,2(1,3)-дiazациклоалканов. Антимикробные свойства. №2, с. 28.

★ *Чукаев А. Г., Ганиев О. Р., Ганиев С. Р., Беляев Ю. А.* Получение устойчивой мелкодисперсной системы при приготовлении высокотехнологичных смазочных сред с применением волновой технологии. №5, с. 37.

★ *Шаринов А. Х., Нигматуллин И. Р., Нигматуллин В. Р.* Очистка масляных фракций от сульфидов. №2, с. 14.

★ *Шен Хань, Хинго Чен, Шут Ма, Тьенхуи Джен.* Механизм окисления гидрированного нефтяного базового масла при высокой температуре. №4, с. 30.

★ *Шен Хань, Шут Ма, Фон Тю, Тьенхуи Джен.* Улучшение термической стабильности гидрированного нефтяного базового масла. №3, с. 42.

★ *Ширязданов Р. Р., Рысаев У. Ш., Ахметов С. А., Морозов Ю. В., Туранов А. П., Николаев Е. А., Боев Е. В.* Твердокислотный катализатор алкилирования на основе модифицированных цеолитов типа *Y* в поликатион-декатенированных формах. №6, с. 21.

★ *Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н., Макеева Н. С.* Ингибирование отложений смол, асфальтенов и парафинов на нефтепроводах химическими реагентами. №3, с. 52.

### ■ К ЮБИЛЕЮ КАФЕДРЫ

★ *Тонконогов Б. П., Фукс И. Г., Спиркин В. Г., Татур И. Р.* Кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина — 60 лет. №6, с. 3.

### ■ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

★ *Бугай В. Т., Волгин С. Н., Саутенко А. А.* Оценка стабильности топлив, содержащих остаточные продукты переработки нефти. №4, с. 50.

★ *Доломатов М. Ю., Ярмухаметова Г. У.* Определение средней молекулярной массы нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам. №4, с. 46.

★ *Кишкилев Г. Н., Астафьев В. А., Исаяев А. В., Фахрутдинов М. И.* Оценка термоокислительной стабильности реактивных топлив в условиях двухфазной замкнутой системы. №2, с. 39.

★ *Кузьмина Р. И., Штыков С. Н., Иванова Ю. В., Панкин К. Е.* Оценка теплоты сгорания биотоплива на основе экстрактивных веществ из древесных отходов. №6, с. 40.

★ *Левин А. Я., Трофимова Г. Л., Будановская Г. А., Иванова О. В., Евстафьев В. П.* Определение склонности моторных масел к образованию низкотемпературных отложений. №3, с. 54.

★ *Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С., Берлизова Ю. Ю.* Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной интенсификации крекинга нефтяного сырья. №2, с. 47.

## Алфавитные указатели

★ *Попов А. С., Ковальский Б. И.* Оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность моторных масел. №5, с. 50.

★ *Сафин Р. Р.* Моделирование образования коллоидной серы при конденсации из газовой фазы. №6, с. 43.

★ *Цодиков Ю. М., Мостовой Н. В., Едигарова В. С.* Расчет вязкости топочного мазута в моделях оптимального планирования. №2, с. 44.

★ *Шаталов К. В., Серегин Е. П.* Оценка пригодности автомобильных бензинов для длительного хранения. №5, с. 46.

### ■ ОБЗОРЫ

★ *Бутовский М. Э.* Пути утилизации отработавших моторных масел. №5, с. 53.

### ■ ТЕХНОЛОГИЯ

★ *Валявин Г. Г., Железников Н. А., Юрченко Н. Ф., Ветошкин Н. И., Сухов С. В., Запорин В. П.* Опыт реконструкции УЗК 21-10/6М на Туркменбашинском КНПЗ. №6, с. 13.

★ *Везиров Р. Р., Арсланов Ф. А., Теляшев Г. Г., Обухова С. А., Везирова Н. Р., Халиков Д. Е.* Отпарка сероводорода из остатка висбрекинга. №6, с. 11.

★ *Везиров Р. Р., Обухова С. А., Везирова Н. Р., Султанов Т. Х.* Повышение эффективности процесса замедленного коксования путем сочетания с процессом висбрекинга. №2, с. 5.

★ *Везиров Р. Р., Султанов Т. Х., Теляшев Э. Г.* Тенденции развития процесса замедленного коксования и перспективы производства электродного кокса. №4, с. 7.

★ *Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Колдобская Л. Л., Ерженков А. С., Соловых И. А.* Экстракция аренов C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> из объединенного риформата смешанным экстрагентом триэтиленгликоль—сульфолан—вода. №4, с. 3.

★ *Георгиев В., Стратиев Д., Кирилов К., Петков К., Минков Д.* Выявление причины низкого выхода тяжелого вакуумного газойля при вакуумной дистилляции мазута. №3, с. 19.

★ *Исмагилов Ф. Р., Зорин В. Д., Калинин В. В., Юнусов С. С., Исмагилова З. Ф., Зорина Т. В.* Перспективный подход к снабжению нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов инертным газом. №2, с. 7.

★ *Нигматуллин И. Р.* Получение из нефтяного сырья защитного воска улучшенного качества. №6, с. 9.

★ *Резниченко И. Д., Волчатов Л. Г., Левина Л. А., Бочаров А. П.* Новая технология получения основы гидравлического масла АМГ-10. №2, с. 3.

★ *Султанов Ф. М.* Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков. №3, с. 14.

★ *Яковлев С. П., Болдинов В. А.* Депарафинизация и обезмасливание с применением кристаллизатора пульсационного смешения. №3, с. 7.

### ■ ХИММОТОЛОГИЯ

★ *Азев В. С., Серeda А. В.* Влияние соединений серы на противозносные свойства дизельных топлив. №3, с. 23.

★ *Башкатова С. Т., Гришина И. Н., Смирнова Л. А., Колесников И. М., Винокуров В. А.* О механизме действия присадок в топливных дисперсных системах. №5, с. 11.

★ *Гусакова Ж. Ю., Самошкин А. Л., Поляев Л. А., Поляев А. Н.* Гидравлическое масло на основе глубоочищенных легких фракций вторичных процессов. №2, с. 12.

★ *Дементьев А. В., Немсадзе Г. Г., Меджибовский А. С., Тонконогов Б. П.* Поведение вязкостных присадок в условиях высокотемпературных каталитических превращений в моторных маслах. №6, с. 18.

★ *Евстафьев В. П., Кононова Е. А., Левин А. Я., Иванова О. В.* Новая дитиофосфатная присадка к моторным маслам. №4, с. 13.

★ *Кязимова Н. С.* Беззольная боразотсодержащая присадка к смазочным маслам. №5, с. 14.

★ *Лихтеров С. Д., Антоненко А. В., Кириллова О. И., Маркова Т. В.* Коллоидная стабильность моторных масел при длительном хранении. №4, с. 15.

★ *Мирошников А. М., Цыганков Д. В.* О механизме действия оксигенатов. №3, с. 28.

★ *Селезнева И. Е., Левин А. Я., Трофимова Г. Л., Иванова О. В., Будановская Г. А.* Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам. №4, с. 10.

### ■ ЭКОЛОГИЯ

★ *Глазунов В. И., Фомин О. В.* Прогнозирование воздействия малотоннажных нефтехимических производств на окружающую среду. №4, с. 54.

★ *Зорин В. Д., Исмагилов Ф. Р., Ишимбаев Н. А., Зорина Т. В., Калинин В. В., Исмагилова З. Ф.* О повышении безопасности технологии окислительной конверсии высококонцентрированных сероводородсодержащих газов. №6, с. 47.

★ *Катков А. Л., Малов Е. И., Коптенармусов В. Б., Смыслов А. А., Сорокин И. И., Пушкинский А. И., Черненко К. Я.* Очистка углеводородных газов от серосодержащих соединений сорбентами на основе железомарганцевых композиций. №2, с. 51.

★ *Поконова Ю. В.* Органоминеральные адсорбенты, полученные на основе цеолитов с использованием крекинг-остатков. №2, с. 54.

### ■ ЭКОНОМИКА

★ *Аскер-заде С. М., Хыдыров Б. С., Урбан О. Б., Джавадова М. Н., Эльдарова С. Г.* Энергообеспечение нефтеперерабатывающих заводов Азербайджана. №5, с. 16.

★ *Яковлев А. А., Иванова А. С.* Экономическая эффективность производства малосернистого судового топлива на мини-НПЗ. №3, с. 32.

### АВТОРЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2009 ГОДУ

#### А

Абад-заде Х. И. №4, с. 23.  
Аббасова М. Т. №2, с. 28.  
Азев В. С. №3, с. 23.  
Аладышева А. Э. №2, с. 10.  
Алам М.З. №5, с. 23.  
Алиджанова С. А. №5, с. 34.  
Алиева В. М. №3, с. 39.  
Алиева Ф. Х. №2, с. 24.  
Андрюшина И. А. №5, с. 31.  
Аннагиев М. Х. №5, с. 34.  
Антоненко А. В. №4, с. 15.  
Антонова З. А. №5, с. 27.  
Арсланов Ф.А. №6, с. 11.  
Аскер-заде С. М. №5, с. 16.  
Астафьев В. А. №2, с. 39.  
Ахмедбекова С. Ф. №3, с. 39.  
Ахметов С.А. №6, с. 21.  
Ащепков А. И. №1, с. 44.

#### Б

Бабаева Г. Б. №2, с. 28.  
Бабынин А. А. №1, с. 20.  
Багманов Х. А. №1, с. 28.  
Башкатова С. Т. №5, с. 11.  
Бедарев Д. В. №1, с. 24.  
Беляева Н. А. №3, с. 48.  
Беляев Ю. А. №4, с. 38; №5, с. 37.  
Берлизова Ю. Ю. №2, с. 47.  
Берлизов Ю. С. №2, с. 47.  
Бикмурзин А. Ш. №1, с. 50.  
Боев Е.В. №6, с. 21.  
Болдинов В. А. №3, с. 7.  
Бочаров А. П. №2, с. 3.  
Братчиков В. В. №1, с. 34.  
Бугай В. Т. №4, с. 50.  
Будановская Г. А. №3, с. 54; №4, с. 10.  
Бусенна А. №6, с. 38.  
Бутовский М. Э. №5, с. 53.

#### В

Вайсман А. Ф. №1, с. 28.  
Валявин Г.Г. №6, с. 13.  
Ван Лин. №6, с. 24.  
Ван Линьсюе. №2, с. 20.  
Везирова Н. Р. №2, с. 5; №6, с. 11.  
Везиров Р. Р. №2, с. 5; №4, с. 7; №6, с. 11.  
Велиева Ф. М. №4, с. 23.  
Ветошкин Н.И. №6, с. 13.  
Вигдорович В. И. №2, с. 31; №4, с. 41.

Видович Э. №4, с. 33.  
Викторова М. Д. №1, с. 31.  
Винокуров В. А. №5, с. 11.  
Волгин С. Н. №4, с. 50.  
Волчатов Л. Г. №2, с. 3.  
Врублевский В. С. №1, с. 42.

#### Г

Гадиров Х. Г. №4, с. 23.  
Газизова Е. И. №1, с. 24.  
Гайле А. А. №4, с. 3.  
Галиб М. №5, с. 23.  
Ганиев О. Р. №5, с. 37.  
Ганиев С. Р. №4, с. 38; №5, с. 37.  
Ганина Л. В. №5, с. 31.  
Гасанова Р. З. №3, с. 39.  
Георгиев В. №3, с. 19.  
Гимаев Р. Н. №3, с. 52.  
Глазов Л. Ш. №2, с. 10.  
Глазунов В. И. №4, с. 54.  
Годжаев Н. Г. №2, с. 10.  
Голубева И. А. №5, с. 3.  
Гришина И. Н. №5, с. 11.  
Гуреев А. А. №6, с. 6.  
Гусакова Ж. Ю. №2, с. 12.

#### Д

Дементьев А.В. №6, с. 18.  
Денисов В. И. №1, с. 31.  
Джавадова М. Н. №5, с. 16.  
Долгих В. И. №1, с. 39.  
Доломатов М. Ю. №4, с. 46.

#### Е

Евстафьев В. П. №3, с. 54; №4, с. 13.  
Едигарова В. С. №2, с. 44.  
Ерженков А. С. №4, с. 3.  
Ермаков В. П. №1, с. 24.

#### Ж

Жагфаров Ф. Г. №5, с. 3.  
Железников Н.А. №6, с. 13.  
Жуков В. Ю. №1, с. 17.

#### З

Забелинская Е. Н. №1, с. 20, 34, 44.  
Залищевский Г. Д. №4, с. 3.  
Запорин В.П. №6, с. 13.  
Зверева Э. Р. №5, с. 31.  
Зимин А. Г. №5, с. 43.  
Зорина Т. В. №2, с. 7; №6, с. 47.  
Зорин В. Д. №2, с. 7; №6, с. 47.

#### И

Иванова А. С. №3, с. 32.  
Иванова О. В. №3, с. 54; №4, с. 10, 13.  
Иванова Ю.В. №6, с. 40.  
Инь Хайянь. №2, с. 20.  
Исаев А. В. №2, с. 39.  
Ислам С.Т.А. №5, с. 23.  
Исмагилова З. Ф. №2, с. 7; №6, с. 47.  
Исмагилов Ф. Р. №2, с. 7; №6, с. 47.  
Исмаил М. №5, с. 23.  
Ишимбаев Н.А. №6, с. 47.

#### Й

Йанович З. №4, с. 33.  
Йукич А. №4, с. 33.

#### К

Каддур О. №6, с. 38.  
Кадьмалиева Н. З. №3, с. 39.  
Калимуллин А. К. №1, с. 20.  
Калинин В. В. №2, с. 7; №6, с. 47.  
Камлык А. С. №1, с. 34.  
Капустин В. М. №1, с. 3, 17, 20, 24, 28, 31, 34.  
Карпов В. Л. №1, с. 48.  
Карякина И. С. №1, с. 8.  
Катков А. Л. №2, с. 51.  
Кащицкая В. Ю. №3, с. 45; №4, с. 26; №6, с. 28.  
Керимова Я. М. №2, с. 28.  
Кириллова О. И. №4, с. 15.  
Кирилов К. №3, с. 19.  
Кишкилев Г. Н. №2, с. 39.  
Климов Е. С. №5, с. 8.  
Климцева Е. А. №2, с. 10.  
Ковальский Б. И. №5, с. 50.  
Колдобская Л. Л. №4, с. 3.  
Колесников И. М. №5, с. 11; №6, с. 38.  
Колесова Н. Г. №1, с. 50.  
Кольцов Н. И. №3, с. 48.  
Кононова Е. А. №4, с. 13.  
Коптенармусов В. Б. №2, с. 51.  
Королева М. М. №1, с. 44.  
Крылов И. Ф. №5, с. 3.  
Кудашева Ф. Х. №3, с. 52.  
Кузнецов С. А. №3, с. 48.  
Кузьмина Р.И. №6, с. 40.  
Кулиев Т. М. №5, с. 34.  
Курсевич В. Н. №5, с. 27.  
Кутикова В. Н. №1, с. 28.  
Кязимова Н. С. №5, с. 14.

### Л

Лапидус А. Л. №5, с. 3.  
Левин А. Я. №3, с. 54; №4, с. 10, 13.  
Левина Л. А. №2, с. 3.  
Лиу Юнь. №6, с. 24.  
Ли Чуньху. №2, с. 20.  
Либерзон И. М. №2, с. 10.  
Литвиненко А. Н. №5, с. 8.  
Лихтерова Н.М. №6, с. 31.  
Лихтеров С. Д. №4, с. 15.  
Лобанкова Е.С. №6, с. 31.  
Луговской А. И. №1, с. 24.  
Лурье М. А. №3, с. 36; №4, с. 18; №5, с. 20.

### М

Макеева Н. С. №3, с. 52.  
Максимук Ю. В. №5, с. 27.  
Малов Е. И. №2, с. 51.  
Мамедьяров М. А. №2, с. 24.  
Маркова Т. В. №4, с. 15.  
Меджибовский А.С. №6, с. 18.  
Мелинг А. А. №1, с. 31.  
Минков Д. №3, с. 19.  
Мирошников А. М. №3, с. 28.  
Мирошников Ю.П. №6, с. 31.  
Морозов Ю.В. №6, с. 21.  
Мостовой Н. В. №2, с. 44.  
Мусалов Ю. А. №5, с. 41.  
Мухин А. А. №3, с. 45; №4, с. 26; №6, с. 28.  
Мухтарова Г. С. №4, с. 23.

### Н

Набиев О. Г. №2, с. 28.  
Назарова А. А. №2, с. 31.  
Назаров С. В. №5, с. 8.  
Немов И. В. №4, с. 21.  
Немсадзе Г. Г. №5, с. 41; №6, с. 18.  
Нестеренко А. И. №2, с. 47.  
Нигматуллин В. Р. №2, с. 14.  
Нигматуллин И. Р. №2, с. 14; №6, с. 9.  
Николаев Е.А. №6, с. 21.

### О

Обухова С. А. №2, с. 5; №6, с. 11.  
Остриков В. В. №5, с. 43.

### П

Панкин К.Е. №6, с. 40.  
Перевозская Г. Я. №1, с. 42.  
Петков К. №3, с. 19.  
Пивоварова Н. А., №4, с. 21.  
Пивоваров А. Т., №4, с. 21.

Поконова Ю. В. №2, с. 54; №3, с. 50.

Полетаев А. Н. №2, с. 12.  
Поняев Л. А. №2, с. 12.  
Попов А. С. №5, с. 50.  
Попов В. Н. №2, с. 10.  
Потапова С. А. №3, с. 45; №4, с. 26; №6, с. 28.  
Пресняков В. В. №1, с. 20.  
Пушкинский А. И. №2, с. 51.

### Р

Рамазанова А. Р., №4, с. 21.  
Резниченко И. Д. №2, с. 3.  
Рустамова Дж. Т. №5, с. 34.  
Рысаев У.Ш. №6, с. 21.

### С

Самедова Ф. И. №3, с. 39.  
Самошкин А. Л. №2, с. 12.  
Саутенко А. А. №4, с. 50.  
Сафин Р. Р. №6, с. 43.  
Саха Д. №5, с. 23.  
Саха М. №5, с. 23.  
Селезнева И. Е. №4, с. 10.  
Селеменов В. Ф. №2, с. 31.  
Семенов В. Н. №1, с. 17, 46  
Серегин Е.П. №5, с. 46.  
Середа А. В. №3, с. 23.  
Смирнова Л. А. №5, с. 11.  
Смыслов А. А. №2, с. 51.  
Соловкин В. Г. №1, с. 24.  
Соловых И. А. №4, с. 3.  
Солтанова З. К. №2, с. 28.  
Соляр Б. З. №2, с. 10.  
Сорокин И. И. №2, с. 51.  
Спиркин В.Г. №6, с. 3.  
Стратиев Д. №3, с. 19.  
Султанов Т. Х. №2, с. 5; №4, с. 7.  
Султанов Ф. М. №3, с. 14.  
Сухов С.В. №6, с. 13.

### Т

Таныгина Е. Д. №2, с. 31; №4, с. 41.  
Таныгин А. Ю. №2, с. 31; №4, с. 41.  
Татур И. Р. №5, с. 41; №6, с. 3.  
Теляшев Г.Г. №6, с. 11.  
Теляшев Э. Г. №4, с. 7.  
Тигашов М. И. №1, с. 48.  
Тонконогов Б.П. №6, с. 3, 18.  
Трофимова Г. Л. №3, с. 54; №4, с. 10.  
Туманян Б. П. №3, с. 4.  
Тупотилов Н. Н. №5, с. 43.  
Туранов А.П. №6, с. 21.  
Тьенхуи Джен. №3, с. 42; №4, с. 30.

### У, Ф

Урбан О. Б. №5, с. 16.  
Фарзалиев В. М. №2, с. 28.  
Фахрутдинов М. И. №2, с. 39.  
Фесько В. В. №5, с. 27.  
Фомин О. В. №4, с. 54.  
Фоминых А. Н. №1, с. 39.  
Фон Тю. №3, с. 42.  
Фукус И.Г. №6, с. 3.  
Фэн Лицзюань. №2, с. 20.

### Х

Хавкин В. А. №1, с. 20.  
Халиков Д.Е. №6, с. 11.  
Харламов А. Н. №1, с. 53.  
Хинго Чен. №4, с. 30.  
Хоу Инфэй. №2, с. 20.  
Хыдыров Б. С. №5, с. 16.

### Ц

Цветкова Н. М. №1, с. 31.  
Цодиков Ю. М. №2, с. 44.  
Цыганков Д. В. №3, с. 28.

### Ч

Черненко К. Я. №2, с. 51.  
Чукаев А. Г. №4, с. 38; №5, с. 37.

### Ш, Щ

Шарафутдинова Д. В. №5, с. 41.  
Шарипов А. Х. №2, с. 14.  
Шариф Н. №5, с. 23.  
Шаталов К.В. №5, с. 46.  
Шебеко Ю. Н. №1, с. 48.  
Шен Хань. №3, с. 42; №4, с. 30.  
Шерби А. №6, с. 38.  
Шириязданов Р.Р. №6, с. 21.  
Ширяева Р. Н. №3, с. 52.  
Шмидт Ф. К. №3, с. 36; №4, с. 18; №5, с. 20.  
Штыков С.Н. №6, с. 40.  
Шуверов В. М. №1, с. 6, 31, 39  
Шут Ма. №3, с. 42; №4, с. 30.  
Щербель В. С. №1, с. 51.

### Э, Ю

Эльдарова С. Г. №5, с. 16.  
Юй Инминь. №2, с. 20.  
Юнусов С. С. №2, с. 7.  
Юрченко Н.Ф. №6, с. 13.  
Юшинский Л. Т. №1, с. 31.

### Я

Яковлев А. А. №3, с. 32.  
Яковлев С. П. №3, с. 7.  
Якунин В. И. №1, с. 17., 39  
Янь Юньджунь. №6, с. 24.  
Ярмухаметова Г. У. №4, с. 46.