

# Химия и технология топлив и масел

## 1 (557) '2010

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

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

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

Главный редактор  
**А. И. Владимиров**

Зам. главного редактора  
**Б. П. Туманян**

Редакционная коллегия

**И. Б. Грудников**  
**Л. Е. Злотников**  
**Ю. Л. Ищук**  
**И. П. Карлин**  
**В. Л. Лашхи**  
**А. Лукса**  
**Б. К. Нефедов**  
**Е. Д. Радченко**  
**В. А. Рябов**  
**Е. П. Серегин**  
**И. Г. Фукс**

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

## Содержание

### АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

#### Технология альтернативных топлив

*С.Г. Заварухин, В.А. Яковлев, В.Н. Пармон, В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, О.А. Елисеева.* 3  
Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива

#### Утилизация отработанных нефтепродуктов

*Л. Станьковский, Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская.* 8  
Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества

*Д.В. Шарафутдинова, И.Р. Татур, Ю.А. Мусалов, Т.И. Сочевко.* 12  
Регенерация отработанных защитных жидкостей с применением избирательных растворителей

#### Защита от коррозии

*В.Г. Спиркин, И.Р. Татур, М.А. Силин, Б.П. Тонконогов, А.А. Мухин, Р.К. Вагапов, Е.Н. Попов, И.В. Митин.* 15  
Ингибированные смазочные материалы для защиты от коррозии газотранспортного и промышленного оборудования

### ТЕХНОЛОГИЯ

*С.Э. Долинский, Т.А. Чижевская, Д.А. Никифоров.* 18  
Комбинированная модульная установка гидроочистки дизельного топлива производительностью от 50 до 500 тыс. т/год с блоком получения водорода

*Г.А. Гусейнова, Ф.И. Самедова, Т.Н. Шабалина.* 21  
Получение основ белых масел гидрированием олигомеров олефинов

*Т.И. Сочевко, Т.М. Тугушева.* 26  
Обезмасливание гача с применением ультразвука

*Ж.Ю. Гусакова, А.В. Нупрейчик, И.В. Павлов, О.А. Тимошенко.* 28  
Получение трансформаторного масла ГК в ОАО «АНХК»

### АППАРАТУРА

*Р.Р. Везилов, Р.Г. Гареев, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Д.Е. Халиков.* 30  
Проблемы теплообмена остаток—сырье на установках висбрекинга

### ХИММОТОЛОГИЯ

*Г.Г. Немсадзе, В.Л. Лашхи, Б.П. Тонконогов.* 35  
Склонность моторных масел к образованию отложений при высоких температурах

*Е.П. Федоров, Л.С. Яновский, Н.И. Варламова, И.М. Попов, П.В. Бородако.* 38

Технические требования к топливу для базирующейся на морской платформе газотурбинной установки  
*Чень Бошуи, Сунь Юки, Фан Джианьхуа, Ван Джу, Ву Джиан.* 41  
Низкотемпературные свойства и кристаллическая структура смесей биодизелей

### ИССЛЕДОВАНИЯ

*М.И. Рустамов, Н.Н. Пириев, Ф.А. Бабаева.* 45  
Дегидратация метанола на цеолитсодержащих катализаторах

*Ю. В. Поконова.* 49  
Получение ионитов из крекинг-остатков

### ОХРАНА ТРУДА

*Н.В. Скорописцева, Ю.В. Голубков, М.Е. Кущева.* 51  
Влияние температуры при обработке глубоких отверстий резанием на содержание вредных компонентов в смазочно-охлаждающих жидкостях на масляной основе

### ЭКОЛОГИЯ

*С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов, О.М. Чеховская.* 54  
Каталитическая сероочистка дизельного топлива с применением кавитационного смесителя

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 1 (557) '2010

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

### CURRENT PROBLEMS

#### Alternate Fuels Technology

*S. G. Zavarukhin, V. A. Yakovlev, V. N. Parmon, V. G. Sister,  
E. M. Ivannikova, and O. A. Eliseeva.* 3

Development of a Process for Processing Rapeseed Oil  
into Biodiesel and High-Cetane Components of Diesel Fuel

#### Utilization of Waste Petroleum Products

*L. Stan'kovski, R. O. Cherednichenko, and V. A. Dorogochinskaya.* 8

Classification and Quality Indexes of Used Lube Oils

*D. V. Sharafutdinova, I. R. Tatur, Yu. A. Musalov, and T. I. Sochevko.* 12

Regeneration of Used Protective Liquids  
with Selective Solvents

#### Corrosion Protection

*V. G. Spirkin, I. R. Tatur, M. A. Silin, B. P. Tonkonogov,  
A. A. Mukhin, R. K. Vagapov, E. N. Popov, and I. V. Mitin.* 15

Inhibited Lubricants for Protecting Natural Gas Carrier  
and Commercial Equipment from Corrosion

### TECHNOLOGY

*S. E. Dolinskii, T. A. Chizhevskaya, and D. A. Nikiforov.* 18

Combined Modular Installation for Hydrotreating Diesel Fuel  
with Output of 50 to 500,000 tons/year  
with a Hydrogen Production Block

*G. A. Guseinova, F. I. Samedova, and T. N. Shabalina.* 21

Production of White Oil Stock by Hydrogenation  
of Olefin Oligomers

*T. I. Sochevko and T. M. Tugusheva.* 26

Deoiling of Slack Wax with Ultrasound

*Zh. Yu. Gusakova, A. V. Nupreichik, I. V. Pavlov and O. A. Timoshenko.* 28

Production of GK Transformer Oil at ANKKh Company

### EQUIPMENT

*R. R. Vezirov, R. G. Gareev, S. A. Obukhova, N. R. Vezirova,  
and D. E. Khalikov.* 30

Problems in Resid—Feedstock Heat Exchange in Visbreaking Units

### CHEMMOTOLOGY

*G. G. Nemsadze, V. L. Lashkhi, and B. P. Tonkonogov.* 35

Tendency of Motor Oils to Form Deposits at High Temperatures

*E. P. Fedorov, L. S. Yanovskii, N. I. Varlamova, I. M. Popov,  
and P. V. Borodako.* 38

Specifications for Fuel for a Gas-Turbine Plant  
on a Marine Platform

*Chen Boshui, Sun Yugui, Fang Jianhua, Wang Jiu, Wu Jiang.* 41

Low-temperature Properties and Crystal Structure  
of Biodiesel Blends

### RESEARCH

*M. I. Rustamov, N. N. Piriev, and F. A. Babaeva.* 45

Dehydration of Methanol on Zeolite-Containing Catalysts

*Yu. V. Pokonova.* 49

Fabrication of Ion Exchangers from Cracking Residues

### LABOUR SAFETY

*N. V. Skoropistseva, Yu. V. Golubkov, and M. E. Kushcheva.* 51

Effect of the Temperature in Cutting Deep Holes on the Content  
of Harmful Components in Oil-Based Coolants

### ECOLOGY

*S. I. Kolesnikov, M. Yu. Kil'yanov, and O. M. Chekhovskaya.* 54

Catalytic Desulfurization of Diesel Fuel  
with a Cavitation Mixer

**С.Г. Заварухин, В.А. Яковлев, В.Н. Пармон,  
В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, О.А. Елисеева**

Новосибирский государственный университет,  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Московский государственный университет инженерной экологии

## **Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива**

*Предложена новая технология переработки растительного масла (в частности, рапсового), особенностью которой является применение одного реактора переэтерификации с неподвижным слоем гетерогенного катализатора и наличие дополнительной стадии гидрооблагораживания части биодизеля с получением гриндизеля (высокоцетановых углеводородов), который может использоваться в качестве улучшающей добавки к традиционным дизельным топливам. Для предлагаемой технологической схемы проведены расчеты материального и теплового балансов.*

**Ключевые слова:** биодизельное топливо, рапсовое масло, гриндизель, переэтерификация, гидрооблагораживание.

**Р**азвитие российской энергетики связано с диверсификацией топливного баланса. Однако разработка новых технологий атомной, термоядерной и водородной энергетики, высокотемпературной сверхпроводимости находится на стадии научных исследований, завершение которых требует значительных финансовых средств. Широкомасштабная реализация этих технологий возможна только в долгосрочной перспективе.

Расширение использования возобновляемых источников энергии — приливов, ветра, солнца, волн водных объектов, геотермальных вод, биомассы, включая органические отходы, а также альтернативных видов моторного топлива уже сегодня является актуальной задачей. Ее решение в перспективе будет способствовать улучшению качества топлив, сокращению расходов на энергообеспечение в Российской Федерации, снижению уровня антропогенного воздействия на окружающую среду и климат, а также развитию экспорта инно-

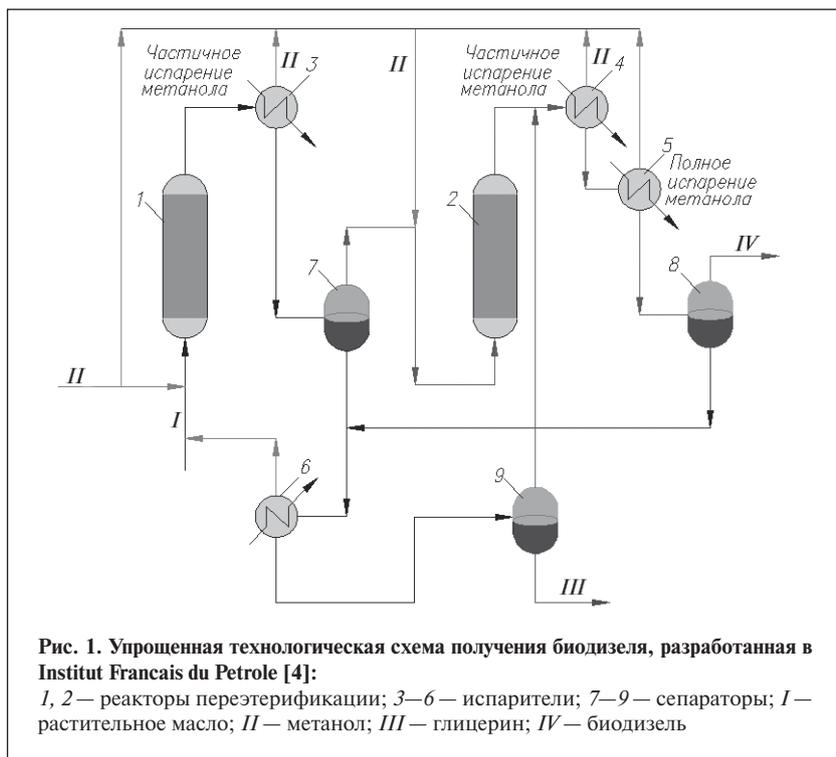
вационных технологий и оборудования.

Очевидно, что Российская Федерация должна обладать собственными технологиями получения энергоносителей, в том числе моторных топлив из возобновляемого сырья растительного происхождения. Наибольшее распространение получили биотоплива двух типов: биоэтанол, получаемый по традиционной технологии сбраживания сахаров [1], и биодизель, который получают в основном из рапсового, пальмового и соевого масел путем переэтерификации метанолом соответствующих триглицеридов жирных кислот [2, 3].

Технология получения биодизельного топлива предусматривает использование гомогенных кислотных или щелочных катализаторов: серной кислоты, едкого натра, метилата натрия и др. Эти катализаторы позволяют проводить процесс в мягких условиях (температура — 60–90°C, давление — 0,1 МПа), однако необходимость их нейтрализации приводит к образованию большого количе-

ства стоков. Получаемый при этом побочный продукт — глицерин из-за значительного содержания в нем хлорида натрия не имеет коммерческого применения. В связи с этим во многих странах ведется разработка технологии с использованием гетерогенных катализаторов переэтерификации [4–7], обеспечивающей получение чистых продуктов: биодизеля — метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) и глицерина.

Наибольшее продвижение получила разработка технологии в Institut Francais du Petrole [4]. Согласно этой технологии, реакция переэтерификации осуществляется в проточном трехфазном реакторе с использованием гетерогенного катализатора. Последний представляет собой смесь оксидов цинка и алюминия. Реакция протекает при более высоких температуре (250°C) и давлении (2,5 МПа), а также при большем отношении метанол:масло, чем в гомогенном процессе. Избыток метанола удаляется испарением и возвращается в процесс. Требуемое качество биодизеля



достигается после двух последовательных стадий переэтерификации с промежуточным выделением глицерина для смещения равновесия целевой реакции.

Упрощенная технологическая схема этого процесса представлена на рис. 1. Катализатор загружают в два реактора с неподвижным слоем, в которые направляется смесь растительного масла и метанола в заданном соотношении.

Избыток метанола удаляется после каждого реактора парциальным испарением. Содержание биодизеля после первой стадии составляет 94%, после второй — более 98%. Стадия очистки биодизеля (на рисунке не показана), выходящего из отстойника, состоит в удалении метанола в испарителе под вакуумом и очистке от растворенного глицерина в адсорбционном аппарате.

Нами предложена новая технологическая схема переработки рапсового масла, особенность которой состоит в применении только одного реактора переэтерификации с неподвижным слоем гетерогенного катализатора основной природы (ИК-70-2) и наличии дополнительной стадии гидрооблагораживания части биодизеля с получением высокоцетановых углеводородов, так называемого гриндизеля (greendiesel), который может использоваться в качестве улучшающей добавки к традиционным дизельным топливам.

Принципиальная схема предлагаемого процесса приведена на рис. 2. Рапсовое масло с метанолом поступают в каталитический реактор R1 переэтерификации, в котором поддерживается температура 200°C и давление 2 МПа. Метанол подается в избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Конверсия рапсового масла составляет 80%. После реактора смесь для отгонки непрореагировавшего метанола поступает в испаритель, откуда метанол возвращается по рециркуляционному контуру в реактор переэтерификации, а смесь МЭЖК, рапсового масла и глицерина — в сепаратор для отделения глицерина. Из се-

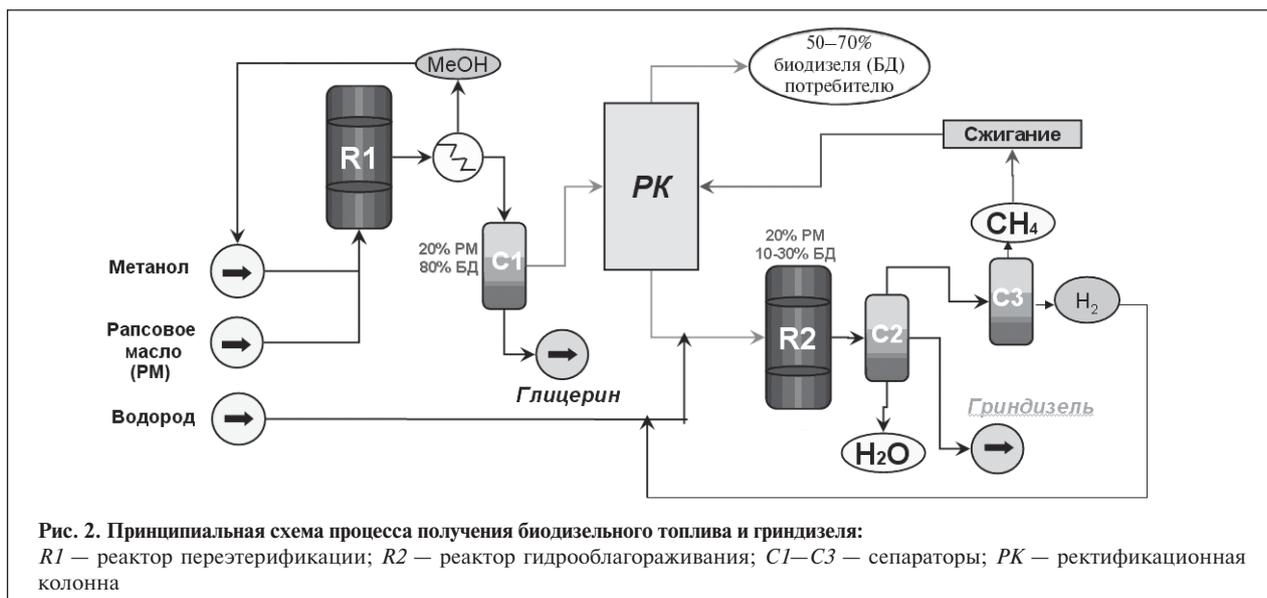


Таблица 1

Кислота	Формула	Молекулярная масса	Содержание в составе триглицеридов рапсового масла, % мас.
Стеариновая	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284,49	8
Олеиновая	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282,47	59
Линолевая	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	280,45	20
Линоленовая	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	278,44	12
Эруковая	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	338,58	1

паратора смесь МЭЖК и непро-реагировавшего рапсового масла поступает в ректификационную колонну для разделения.

Рапсовое масло по рециркуляционному контуру возвращается в реактор R1. МЭЖК в количестве 50% от теоретически возможного (при 100%-ной конверсии рапсового масла) отделяется в качестве конечного продукта (биодизеля), а оставшаяся часть направляется в каталитический реактор гидрооблагораживания (R2) для получения алканов. Условия проведения процесса в реакторе гидрооблагораживания: температура 300°C, давление 2 МПа. Водород в реактор R2 подается в избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Продуктами гидрооблагораживания являются алканы C<sub>12</sub>–C<sub>17</sub>, метан и вода. Из реактора гидрооблагораживания смесь поступает в сепараторы для разделения жидких алканов, воды, метана и избытка водорода. Последний направляется по рециркуляционному контуру в реактор гидрооблагораживания.

Для предлагаемой технологической схемы проведены расчеты материального и теплового балансов.

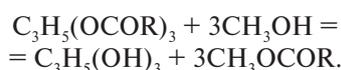
**Материальный баланс.** Составлен для переработки 1000 кг рапсового масла. Распределение жирных кислот, входящих в состав триглицеридов рапсового масла, приведено в табл. 1. С учетом этого распределения усредненная формула жирных кислот имеет вид HOCOR, где R = C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, x = 17,033, y = 32,336. Усредненные формулы триглицерида и метилового эфира жирных кислот имеют

вид соответственно C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OCOR)<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>OCOR.

Распределение жидких алканов в продуктах гидрооблагораживания приведено в табл. 2. Усредненная формула жидких алканов, полученная на основе их распределения в продуктах гидрооблагораживания, имеет вид C<sub>u</sub>H<sub>v</sub>, где u = 16,457, v = 34,914.

Средние молекулярные массы триглицеридов, метиловых эфиров и алканов приведены в табл. 3.

Переэтерификация триглицерида метанолом происходит по реакции



Мольное отношение метанола к триглицеридам на входе в реактор переэтерификации принято равным 9:1. Ниже приведен материальный баланс в реакторе переэтерификации (количество рапсового масла на входе в реактор задано с учетом рециркулирующего масла):

Таблица 2

Алкан	Молекулярная масса	Содержание в продуктах гидрооблагораживания, % мас.
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,33	2,5
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184,36	2,5
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198,40	2,5
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212,42	2,5
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,45	10
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240,48	80

Таблица 3

Соединения	Формула	Средняя молекулярная масса
Триглицериды	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OCOC <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ) <sub>3</sub>	884,6
Эфиры	CH <sub>3</sub> OCOC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	296,2
Алканы	C <sub>u</sub> H <sub>v</sub>	232,9

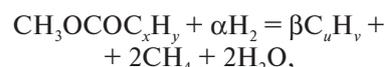
Поступило, кг

Рапсовое масло..... 1250  
Метанол..... 407

Получено, кг

Метиловые эфиры..... 1004  
Глицерин..... 104  
Рапсовое масло..... 250  
Метанол..... 299

В реакторе гидрооблагораживания протекает следующая реакция:



где α, β — стехиометрические коэффициенты, определяемые по формулам:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{xy}{u} - y + 9 \right) = 6,395,$$

$$\beta = \frac{x}{u} = 1,035.$$

Мольное отношение водорода к метиловым эфирам на входе в реактор гидрооблагораживания задано 12:1. Ниже приведен материальный баланс в реакторе гидрооблагораживания:

Поступило, кг

Метиловые эфиры..... 377  
Водород..... 31

Получено, кг

Алканы C<sub>12</sub>–C<sub>17</sub>..... 307  
Метан..... 41  
Вода..... 46  
Водород..... 14

**Тепловой баланс.** Цель расчета теплового баланса — определить, достаточно ли тепла, выделяющегося при сжигании метана, на проведение эндотермических стадий процесса. Этими стадиями являются гидрооблагораживание, нагревание реагентов и испарение метанола в испарителе. Стадия переэтерификации, как показано ниже, является экзотермической.

Для расчета теплоты реакций переэтерификации и гидрооблагораживания необходимо знание стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в данных реакциях. Энтальпии образования метанола, глицерина, метана, диоксида углерода и воды были взяты из работы [8]. Усредненная формула алканов близка по составу к формуле цетана (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), поэтому их энтальпия образования была принята такой же, как для цетана. Для триглицеридов и метиловых эфиров справочные данные об энтальпиях образования не удалось найти, поэтому их энтальпии образования были рассчитаны по нижней теплоте сгорания, которую, в свою очередь, рассчитали по формуле Д.И. Менделеева [9]:

$$Q_{\text{н}} = 34,013C + 125,6H - 10,9(O - S) - 2,512(9H + W),$$

где Q<sub>н</sub> — низшая теплота сгорания, МДж/кг, С, Н, О, S, W — массовые доли соответственно углерода, водорода, кислорода, серы и воды в топливе.

По результатам расчетов низшая теплота сгорания триглицеридов C<sub>6+3x</sub>H<sub>5+3y</sub>O<sub>6</sub> составляет 37,2 МДж/кг, метиловых эфиров C<sub>2+x</sub>H<sub>3+y</sub>O<sub>2</sub> — 37,5 МДж/кг

Энтальпии образования триглицерида и эфира рассчитывали по их теплоте сгорания. Реакцию сгорания вещества В можно записать в виде



где  $\gamma, \nu_1, \nu_2$  — стехиометрические коэффициенты.

Таблица 4

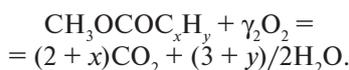
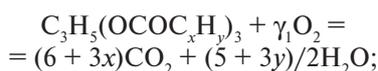
Соединение	Формула	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	-393,51
Вода	H <sub>2</sub> O	-285,83
Триглицерид	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OCOC <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ) <sub>3</sub>	-4178
Эфир	CH <sub>3</sub> OCOC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	-1445
Алкан (цетан)	C <sub>u</sub> H <sub>v</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	-373,3
Метанол	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	-238,57
Глицерин	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	-659,76
Метан	CH <sub>4</sub>	-74,85

Тогда энтальпия образования этого вещества

$$\Delta H_B^\circ = Q_{\text{н}} + \nu_1 \Delta H_{CO_2}^\circ + \nu_2 \Delta H_{H_2O}^\circ,$$

где  $\Delta H_{CO_2}^\circ$  и  $\Delta H_{H_2O}^\circ$  — энтальпии образования соответственно диоксида углерода и воды.

Реакции полного сжигания триглицерида и эфира имеют вид



Стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в химических реакциях, приведены в табл. 4.

Теплоту Q реакций рассчитывали по формуле:

$$Q = -\sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ,$$

где i — номер вещества;  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент при записи реакции в виде

Таблица 5

Реакция	Теплота реакции, кДж/моль	Теплота стадии, МДж
Переэтерификация	100,5	113,6
Гидрооблагораживание метиловых эфиров	-337,1	-428,7

Таблица 6

Реагент	Масса, кг	t <sub>н</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C	Количество тепла, МДж
Рапсовое масло	1250	25	200	394
Метанол	407	25	200	244
Эфиры	377	25	300	173
Водород	31	25	300	122
Всего				933

$$\sum_i \nu_i A_i = 0;$$

$\Delta H_i^\circ$  — стандартная энтальпия образования i-го вещества.

Рассчитанные теплоты реакций и стадий переэтерификации и гидрооблагораживания при переработке 1000 кг рапсового масла приведены в табл. 5, количество тепла, требуемое для нагревания реагентов от начальной температуры t<sub>н</sub> до конечной температуры t<sub>к</sub> для обоих реакторов, — в табл. 6.

Теплоемкость рапсового масла принята характерной для растительных масел — 1,8 кДж/(кг·К) [10], теплоемкость эфиров — равной теплоемкости 1,7 кДж/(кг·К) стеариновой кислоты [11]. Количество тепла, необходимое для нагревания метанола и водорода, рассчитывали по их энтальпиям [12]. Для нерезициркулирующего метанола в теплоту нагревания включена также его теплота испарения.

Теплота испарения метанола в испарителе, рассчитанная по массе (299 кг) метанола и его удельной теплоте испарения (38,45 кДж/моль [8]), составила 359 МДж, а теплота сгорания метана, рассчитанная по массе (41 кг) метана и его удельной теплоте сгорания (882 кДж/моль [8]), — 2243 МДж.

Ниже приведен суммарный тепловой баланс процесса получения биодизеля и гриндизеля, в который включены эндотермические стадии и стадия сжигания метана:

*Теплота  
сгорания,  
МДж*

Испарение метанола ..... —359

Гидрооблагораживание метиловых эфиров..... —429  
Нагревание реагентов ..... —933  
Сжигание метана..... 2243  
Итого ..... 522

Таким образом, предлагаемый двухстадийный процесс переработки растительных масел имеет ряд преимуществ:

- возможность получения биотоплив двух типов — биодизеля и высокоцетанового гриндизеля для использования в качестве добавок, улучшающих свойства традиционного дизельного топлива;
- возможность организации теплосопряженной схемы с

учетом сжигания побочного продукта — метана, что позволяет полностью компенсировать энергозатраты на эндотермические стадии двухстадийного процесса.

В результате проведенных научно-исследовательских и конструкторских работ были получены исходные данные для проектирования установки по переработке рапсового масла в биодизель с последующим гидрооблагораживанием в компоненты моторных топлив (гриндизель).

*Данная работа проведена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ.*

*New technology for processing vegetable oil (in particular, rapeseed oil) is proposed; a distinctive feature is the use of one transesterification reactor with a stationary bed of heterogeneous catalyst and an additional stage of hydrotreating of part of the biodiesel to obtain green-diesel (high-cetane hydrocarbons) that can be used as an ameliorant for traditional diesel fuels is proposed. The material and heat balances were calculated for the proposed technology.*

**Key words:** *biodiesel fuel, rapeseed oil, green-diesel, transesterification, hydrotreating.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sustainable biofuels: Prospects and Challenges. — The Royal Society Policy Document 01/08. — P. 82.
2. *Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F.* — Renewable Sustainable Energy Rev. — 2007. — V. 11. — P. 1300—1311.
3. *Vicente G., Martinez M., Aracil J.* — Energy Fuels. — 2006. — V. 20. — P. 394—398.
4. *Bournay L., Casanave D., Delfort B. et al.* — Catal. Today. — 2005. — V. 106. — P. 190—192.
5. *Serio M.Di, Tesser R., Pengme L. et al.* — Energy Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 207—217.
6. *Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F. et al.* — Appl. Catal. A. — 2005. — V. 287. — P. 183—190.
7. *Verziu M., Cojocaru B., Hu J. et al.* — Green Chem. — 2008. — V. 10. — P. 373—381.
8. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. — Л.: Химия, 1991. — 432 с.
9. БСЭ. Т. 25. — М.: Советская энциклопедия, 1976. — 600 с.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
11. Справочник химика. Т.1 / Под ред. Б.Н. Никольского. — Л.: Химия, 1971. — 1072 с.
12. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Part 1. — New York: VCN, 1989. — 816 p.

**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.**

Л. Станьковски, Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская  
ООО «РОСА-1», РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

## Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества

*Показано, что отдельные требования действующего стандарта на отработанные нефтепродукты, особенно к содержанию воды, не отвечают реальным условиям работы сборщиков отработанных смазочных материалов (ОСМ), а также реальным схемам переработки последних, существующим в Российской Федерации.*

*Отмечена нецелесообразность использования сборщиками ОСМ местных установок для их подготовки к переработке, в частности для снижения в них содержания воды.*

*Разработана классификация ОСМ, отражающая требования технологии их переработки и реалии работы сборщиков. В качестве показателя наличия остатков легирующих присадок и продуктов старения предложено применять число омыления.*

**Ключевые слова:** отработанные смазочные масла, классификация, требования к показателям качества, число омыления.

**В** РФ качество отработанных смазочных материалов (ОСМ) определяется ГОСТ 21046–86 «Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия» [1]. В соответствии с этим стандартом ОСМ разделены на три группы.

**Масла моторные отработанные (ММО).** Эта группа включает в основном глубоко окисленные легированные масла, причем в нее кроме моторных масел входят компрессорные масла, но не входят закалочные жидкости. После контактной очистки и отгонки примесей топлива эти масла считаются пригодными для вовлечения в состав второсортных моторных масел.

**Масла индустриальные отработанные (МИО).** В данную группу входят нелегированные масла, которым свойственно применение в мягком режиме. Название группы не совсем корректно, так как в нее включены в основном отработанные трансформаторные и турбинные масла, которые обычно относят к группе энергетических масел [2], но не включены индустриальные редуكتورные и трансмиссионные масла. На основе

данного сырья после контактной очистки и отгонки примеси растворителя предполагается получение основ для производства индустриальных масел.

**Смеси нефтепродуктов отработанных (СНО).** Эта группа включает продукты, не пригодные для переработки с получением основ смазочных масел. Данные продукты предназначаются для получения топливных компонентов или вовлечения в сырье для НПЗ. Следует отметить, что в эту группу включены отработанные закалочные жидкости и индустриальные редуكتورные масла, достаточно ценные, по нашему мнению, для переработки ОСМ.

Этот стандарт сегодня устарел по целому ряду причин. В первую очередь он не отражает современного уровня технологии. Его нормативная база (табл. 1) была разработана с учетом применявшихся в 1980-е годы процессов переработки ОСМ.

В настоящий момент крупнейшей отечественной компанией, осуществляющей переработку ОСМ, является ООО «РОСА-1» (г. Рязань). Основная линия технологии этой компании [3] включает следующие процессы переработки ОСМ: щелочную очистку, вакуумную перегонку и контактную очистку. Такая технология менее требовательна к качеству

Таблица 1

Показатели	Требования ГОСТ 21046 к ОСМ		
	ММО	МИО	СНО
Вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	Не менее 35	5–35	–
Температура вспышки (в открытом тигле), °C	Не ниже 100	Не ниже 120	–
Массовая доля, %			
механических примесей		Не более 1	
воды		Не более 2	
Содержание загрязнений		Отсутствие	
Массовая доля фракций <340°C, %	Не более 10	Не более 10	–
Температура застывания фракций >340°C, °C	Не выше –10	Не выше –10	–
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Не более 905	–	–

Таблица 2

Показатели	ОСМ, принятые на переработку							
	в зимний период — в феврале				в летний период — в июле			
	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.
Объем поставок, т	512	734	1063	1129	1485	1534	2106	3035
Содержание, %								
воды	6,1	4,97	7,87	6,32	9,36	9,97	8,69	8,84
механических примесей	0,36	0,32	0,34	0,36	0,64	0,54	0,38	0,34
Кислотное число, мг КОН/г	2,0	1,32	2,10	1,98	1,93	1,84	1,75	2,00
Число омыления, мг КОН/г	5,5	6,15	5,9	5,53	7,55	6,00	5,92	6,04

Пр и м е ч а н и е . Приведены усредненные данные за месяц.

сырья, чем ранее применявшиеся процессы.

На данный момент суммарный объем сбора и переработки ОСМ в РФ в несколько раз уступает показателям советского периода. Но успех сбора и переработки на коммерческой основе при отсутствии поддержки со стороны государства обнадеживает и позволяет дать хороший прогноз на будущее. В 2008 г. объем переработки ОСМ на заводе ООО «РОСА-1» достиг 3 тыс. т в месяц (табл. 2).

Поставки ОСМ в ООО «РОСА-1» осуществляются собственными силами, а также независимыми сборщиками. Работа с поставщиками и независимыми сборщиками осложнена из-за отдельных требований стандарта, не отвечающих реальным условиям. Особенно сложно выполнять требования к содержанию в ОСМ воды. В соответствии со стандартом оно не должно превышать 2%. Однако сборщики не имеют возможности собирать отдельно обводненные отходы (шлам со дна резервуаров, выделенный из водо-

мастных эмульсий верхний слой, стоки после промывки емкостей и пр.), а также удалять из них воду.

Опыт ООО «РОСА-1» показывает, что объем поставок ОСМ с содержанием воды, удовлетворяющим требованиям ГОСТ 21046, составляет до 20% от общего объема поставок в зимний период и до 10% — в летний. Реально поставляемые в течение нескольких последних лет смешанные ОСМ стабильно содержат в среднем от 6 до 10 % воды (см. табл. 2). В зимний период содержание воды в поставках несколько снижается — примерно на 3% по сравнению с летним периодом. Предполагается, что это снижение достигается в результате ее вымораживания, являющегося довольно эффективным процессом удаления воды из сырья.

Удаление воды из ОСМ на месте сбора затруднено по двум основным причинам. Во-первых, самопроизвольное образование водного слоя происходит не во всех случаях и, как правило, не до конца. По имеющемуся опыту, самопроиз-

вольный отстой и образование верхнего слоя с содержанием до 2% воды наблюдается менее чем в 20% случаев поставок ОСМ.

В ООО «РОСА-1» летом 2007 г. было проведено наблюдение за процессом отстоя воды из смешанных ОСМ в резервуарах сырьевого парка. Поступающее сырье накапливали в емкостях объемом 50–70 м<sup>3</sup>. Образцы сырья отбирали на высоте 30 см от дна и на глубине 30 см от зеркала жидкости. Ежедневно проводили зачистку этих емкостей — слив водогрязевого слоя в очистные сооружения. После зачистки повторно отбирали образцы жидкости из емкостей. Зачистку проводили до тех пор, пока выделялись заметные объемы водогрязевого слоя. После уменьшения объема водогрязевого слоя до менее чем 0,1% объема емкости (т.е. до 50 л на емкость 50 м<sup>3</sup>) зачистку емкостей прекращали и направляли сырье на переработку.

Динамика отстоя воды в сырьевых емкостях, заполненных смесью ОСМ (по данным за июль 2007 г.), приведена в табл. 3. Как

Таблица 3

Показатели	Емкость									
	Е-109	Е-110	Е-111	Е-112	Е-113	Е-114	Е-115	Е-117	Е-119	
Время отстоя, сут.	10	22	28	7	16	10	14	14	11	
Содержание воды, %										
в верхнем слое										
исходное	13,94	7,55	15,73	6,28	6,8	9,42	6,10	8,9	11,07	
конечное	4,77	5,07	14,41	4,18	4,41	5,41	1,87	8,36	6,25	
в нижнем слое										
исходное	15,22	9,58	23,54	15,89	13,32	10,46	6,70	13,74	12,31	
конечное	5,08	5,87	14,87	5,91	7,09	18,81	12,34	8,97	8,00	

видно, в большей части случаев продолжительный отстой сырья не является эффективным процессом его обезвоживания.

Во-вторых, отстой воды усложняется из-за значительного содержания в реальном сырье поверхностно-активных веществ (ПАВ). К ним относятся присадки и продукты их превращения, продукты окисления масел (в том числе нафтеновые кислоты и производные фенола), а также примеси гликолей и других похожих компонентов. Некоторые из этих ПАВ являются сильнейшими стабилизаторами эмульсии типа «вода в масле».

К таким ПАВ относятся остатки алкилсульфонатов кальция, сульфанимидных присадок или карбоксильных кислот и их солей. Число омыления сырья составляет примерно 6 мг КОН/г и указывает на содержание ~1,5% анионных ПАВ. По имеющимся данным, содержание в сырье неионогенных ПАВ, в основном моноэтиленгликоля, в отдельных поставках достигает 4%.

При продолжительном отстое в резервуаре образуется несколько слоев — обычно четыре. Внизу емкости накапливается шлам, состоящий из неорганических веществ, ПАВ, нефтепродукта и воды. Содержание в нем нефтепродукта достаточно высокое, обычно 25–55%. Следующий слой представляет собой эмульсию типа «масло в воде». Содержание нефтепродукта в этой эмульсии колеблется в широком диапазоне — от 50 млн<sup>-1</sup> до 35%. При этом нижний предел этого диапазона относится исключительно к отработанным маслам, не содержащим легирующих присадок, например к трансформаторным маслам. В случае отработанных моторных масел содержание нефтепродуктов в «водном» слое существенно выше — порядка 300 млн<sup>-1</sup>. Самое высокое содержание нефтепродукта в этом слое наблю-

дается для сырья, содержащего примеси отработанной эмульсионной СОТС или смазочных материалов на основе полигликолей. Оставшиеся два слоя представляют собой эмульсию типа «вода в масле» и различаются по плотности и содержанию воды.

Такая система относительно устойчива и сохраняется в течение недель.

Продолжительный отстой как метод удаления избытка воды затруднен не только из-за его низкой эффективности. Весьма важно, что так называемая «подтоварная вода» характеризуется высоким содержанием нефтепродукта, многократно превышающим санитарные нормативы для сточных вод. В частности, содержание нефтепродуктов в сточных водах, сбрасываемых в водоемы, согласно ГН 2.15.1315–03, не должно превышать 0,2 млн<sup>-1</sup>. Очистка такой «подтоварной воды» до чистоты, предусмотренной санитарными нормативами, является сложным и дорогостоящим процессом.

Единственным эффективным и несложным способом удаления воды из сырья является ее выпаривание. Однако по соображениям взрыво- и пожаробезопасности выпаривание желательно проводить с помощью паровых или масляных нагревателей. Большинство поставщиков сырья такими возможностями не располагает.

Проблемы сборщиков, не имеющих возможности обеспечивать переработчиков сырьем с низким содержанием воды, хорошо известны и отмечались еще в советский период [1].

Таким образом, требования ГОСТ 21046 к сырью невыполнимы. В связи с этим ООО «РОСА-1» разработало собственную классификацию отработанных нефтепродуктов, в основу которой легли возможности их переработки по запатентованной технологии [3].

Согласно этой классификации, сырье, принимаемое компанией на переработку, подразделено на следующие группы:

1 — сырье, позволяющее получать основу смазочных масел без применения процесса вакуумной разгонки;

2 — сырье, позволяющее получать основу технологических жидкостей без применения процесса вакуумной разгонки;

3 — сырье, пригодное для процесса с применением вакуумной разгонки;

4 — сырье, пригодное для процесса с применением вакуумной разгонки, но вызывающее затруднения из-за низкой температуры вспышки;

5 — сырье, предназначенное для утилизации, если из него может быть выделено осязаемое количество нефтепродукта.

Основные требования к качеству ОСМ, подлежащих переработке по технологии ООО «РОСА-1», приведены в табл. 4.

Данная классификация учитывает как реальные условия работы сборщиков ОСМ, так и возможности технологии их переработки. Она предусматривает по сравнению с ГОСТ 21046 большее количество нормируемых показателей физико-химических свойств. Важнейшим ее новшеством является определение числа омыления как косвенного показателя остаточного содержания в ОСМ присадок и продуктов старения. В случае групп высокого качества (первой и второй) предусмотрено тестирование, моделирующее условия щелочной и контактной очистки.

Опыт ООО «РОСА-1» по нормированию показателей качества ОСМ уникален, так как в известных работах [4–8], имеющих ярко выраженную практическую направленность, этот вопрос не рассматривался. Такое нормирование необходимо для правильной оценки качества

Таблица 4

Группа ОСМ	Температура, °С		Вязкость при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	Содержание		Число омыления, мг КОН/г	Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	Специфическое тестирование
	вспышки (в открытом тигле)	застывания		воды, % об.	механических примесей, % мас.			
1а	Не ниже 130	Не выше –15	Не более 3	Не более 15	Не более 2	Не более 3	Не более 890	Необходимо
1б	Не ниже 170	Не выше –5	3–5	Не более 15	Не более 2	Не более 3	Не более 900	»
1в	Не ниже 180	Не выше 0	Более 5	Не более 15	Не более 2	Не более 3	Не более 905	»
2а	Не ниже 130	Не выше –15	Не более 3	Не более 15	Не более 2	Не более 7,5	Не более 890	»
2б	Не ниже 170	Не выше –5	3–5	Не более 15	Не более 2	Не более 7,5	Не более 900	»
2в	Не ниже 180	Не выше 0	5–10	Не более 15	Не более 2	Не более 7,5	Не более 905	»
2г	Не ниже 175	Не выше 0	Более 10	Не более 15	Не более 2	Не более 7,5	Не более 905	»
3	Не ниже 90	Не выше 0	Не более 30	Не более 40	Не более 4	Не более 15	Не более 1000	–
4	–	Не выше 0	–	Не более 30	Не более 4	Не более 15	Не более 1000	–
5	Не ниже 90	Не выше 0	–	Не более 70	Не более 4	Не более 30	Не более 1000	–

ОСМ, оптимизации технологии их переработки, а также для коммерческих расчетов с поставщиками.

Не исключено, что в будущем, по мере увеличения объемов переработки ОСМ в РФ, классификация ООО «РОСА-1»

может стать основой для модернизации действующего или установления нового стандарта на ОСМ.

*It was shown that the individual requirements in the active standard for used petroleum products, especially for the water content, do not correspond to the real working conditions of used lubricant (UL) collectors and the real processing schemes for used lubricants in the Russian Federation. The inexpediency of using UL collectors at local installations for preparing the lubricants for processing, particularly for reducing their water content, is noted. A classification was developed for UL that reflects the requirements of the processing technology and the realities of the collectors' work. The saponification number was proposed as an index of the presence of residues of alloying additives and products of aging.*

**Key words:** used lube oils, classification, requirements for quality indexes, saponification number.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заманский М.К., Нюренберг Н.М. — ХТТМ. — 1987. — № 10. — С. 4–5.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник/Под ред. В.М. Школьников. — М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. — 596 с.
3. А.с. 2266316 (РФ).
4. Чуришников Е.С., Коваленко В.П., Турчанинов В.Е. Современные способы и средства регенерации отработанных масел: тематический обзор. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 76 с.
5. Бухтер А.И. и др. Процесс переработки (регенерации) отработанных смазочных масел. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988.
6. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. — М.: Химия, 1970. — 304 с.
7. Бутов Н.П. Научные основы проектирования малоотходной технологии переработки и использования отработанных минеральных масел. — Зерноград: ВНИПТИМЭСХ, 2000. — 410 с.
8. Остриков В.В., Зауля А.Н., Голубев И.Г. Современные технологии и оборудование для восстановления отработанных масел. — М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2001. — 64 с.

**Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян**

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

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

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

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

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

## **Регенерация отработанных защитных жидкостей с применением избирательных растворителей**

*Исследована возможность утилизации отработанных защитных жидкостей на основе минерального масла, содержащих высокомолекулярные полиизобутилены и антиокислительные добавки, путем их регенерации с применением избирательных растворителей и последующего использования регенированного масла в производстве смазочных материалов.*

**Ключевые слова:** защитные жидкости, полиизобутилен, регенерация, избирательные растворители, утилизация.

**З**ащитные жидкости марок АГ-4, АГ-4И (ТУ 26-02-592—83) и АГ-5И (0258-014-00151911—97) [1—3] представляют собой вязкоподвижные растворы высокомолекулярных полиизобутиленов (ПИБ) в минеральном масле, стабилизированные антиокислительными добавками. Их применяют в энергетике для предотвращения испарения воды из баков-аккумуляторов горячего водоснабжения объемом от 100 до 20 000 м<sup>3</sup> и защиты внутренней металлической поверхности резервуарного оборудования от коррозионного разрушения. Согласно РД 153-34.1-40.504-00, после четырех лет эксплуатации эти жидкости подлежат замене в случае отклонения основных показателей качества от допустимых значений [4].

В полной мере проблема утилизации отработанных защитных жидкостей пока не решена. В большинстве случаев предприятия хранят их на своей территории, внося при этом плату за размещение отходов потребления третьего класса опасности.

ОАО «ВНИИнефтемаш» совместно с ЗАО «НПЦЭО» предложили способ утилизации защитных жидкостей АГ-4И и АГ-5И путем сжигания их в смеси с мазутом и котельным топливом в горелках ГП-1,7Д-1 (ТУ 3689-

014-27554844—01). Смешение топлива и защитной жидкости проводят в соотношении 5:1, при этом содержание защитной жидкости не оказывает влияния на теплотехнические характеристики нагревательного агрегата. В процессе сжигания выделения сажи не наблюдается. Однако на предприятиях, использующих только газовое топливо, реализация этого способа затруднительна.

Цель данной работы — исследование возможности регенерации отработанных жидкостей избирательными растворителями с получением индустриального масла И-20А, удовлетворяющего требованиям ГОСТа, для последующего использования в производстве смазочных материалов.

Защитные жидкости как растворы высокомолекулярных веществ обладают термодинамической устойчивостью. Нарушение устойчивости этих растворов сопровождается переходом полимеров от полного растворения к нерастворимости или ограниченному растворению. В последнем случае раствор полимера расслаивается на две фазы. Расслоение может быть вызвано изменением состава раствора путем добавления жидкости, в которой полимер не растворяется.

После добавления нерастворяющейся жидкости до определенного предела устойчивость раствора резко изменяется и происходит выделение полимера [5].

Объект исследования — защитная жидкость АГ-4И (ТУ 26-02-592—83) с содержанием 3,7% мас. высокомолекулярного ПИБ марки П-200. Для выделения ПИБ из отработанной защитной жидкости использовали избирательные растворители — метилэтилкетон (МЭК) и толуол.

Было исследовано влияние на процесс выделения ПИБ из защитной жидкости следующих факторов: природы растворителя, кратности растворителя к сырью, способа растворения, температуры фильтрования. Эффективность процесса оценивали по скорости фильтрования, выходу масла и содержанию ПИБ в полученном масле.

Исследуемую защитную жидкость растворяли в смеси избирательных растворителей — МЭК и толуола, взятых в разных соотношениях: 0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 и 100:0. Кратность смеси растворителей к сырью составляла 1,5:1.

Полученный раствор перемешивали и фильтровали под вакуумом (18 кПа). Из фильтра растворитель отгоняли под вакуумом в токе инертного газа

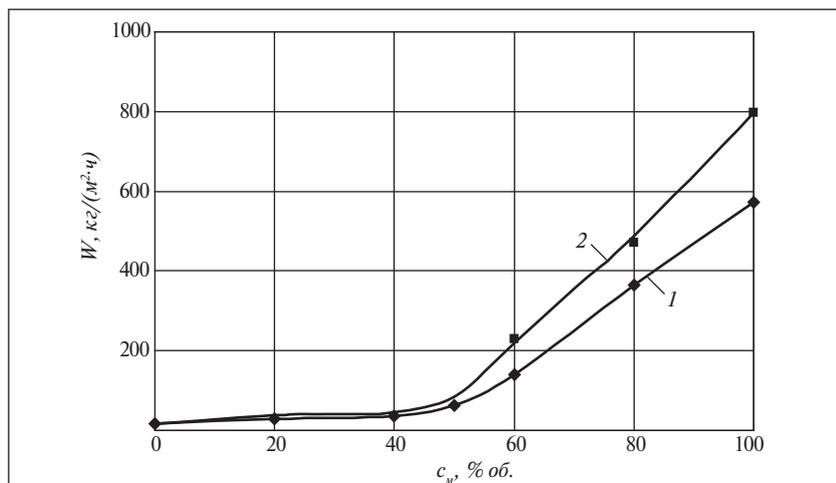


Рис. 1. Влияние на скорость  $W$  фильтрации содержания  $c_m$  МЭК в смеси с толуолом:

1 — при вводе смеси растворителей в защитную жидкость; 2 — при вводе в МЭК защитной жидкости, растворенной в толуоле

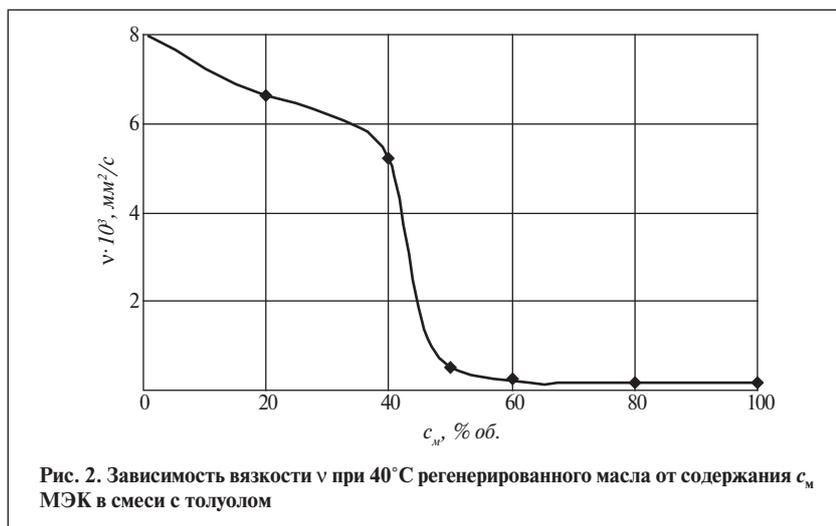


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\nu$  при  $40^\circ\text{C}$  регенерированного масла от содержания  $c_m$  МЭК в смеси с толуолом

во избежание окисления масла, определяя выход масла и его кинематическую вязкость, по которой можно судить об остаточном содержании ПИБ в масле.

Зависимость скорости фильтрации от состава растворов приведена на рис. 1. Как видно, максимальная скорость фильтрации наблюдается при использовании в качестве растворителя чистого МЭК. На процесс выделения ПИБ влияет способ растворения защитной жидкости. Лучше происходит выделение из разбавленных растворов, поэтому, если при тех же условиях защитную жидкость сначала растворить

в толуоле для понижения его концентрации, а затем полученный раствор ввести в «осадитель» — МЭК, скорость фильтрации увеличится при неизменном выходе масла. Максимальный выход масла — 90% наблюдается при использовании в качестве растворителя чистого МЭК и кратности растворитель:сырье, равной 1,5:1. При увеличении кратности до 2:1 выход масла остается прежним, но скорость фильтрации увеличивается.

В процессе регенерации прослеживаются закономерности, характерные для низкотемпературной депарафинизации с

использованием парных растворителей, где полярный компонент растворителя способствует осаждению твердых парафиновых углеводородов, а неполярный — растворению жидких углеводородов [6].

Зависимость вязкости регенерированного масла от состава растворителей приведена на рис. 2. Резкое изменение свойств, повидимому, вызвано нарушением термодинамически устойчивого равновесия системы, что выражается в выделении твердой фазы из раствора.

Для определения выхода регенерированного масла в зависимости от содержания ПИБ в защитной жидкости была построена соответствующая зависимость, приведенная на рис. 3. Для оценки остаточного содержания растворенного ПИБ в регенерированном масле была определена зависимость вязкости от содержания ПИБ в масле (рис. 4). После регенерации метилэтилкетон остаточное содержание ПИБ в масле составляет не более 0,002% мас.

Влияние температуры на скорость фильтрации было исследовано с использованием масляных растворов ПИБ марок П-155 и П-200 при температурах 20, 40 и  $60^\circ\text{C}$  (рис. 5). С повышением температуры скорость фильтрации уменьшается, содержание ПИБ в масле увеличивается, а

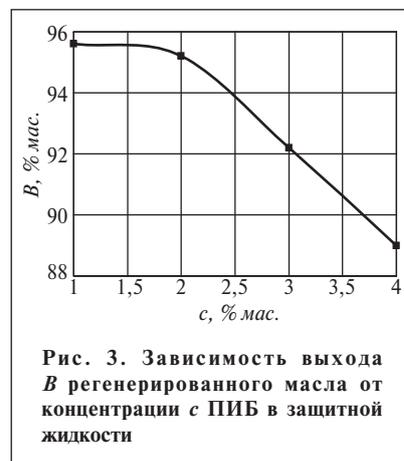


Рис. 3. Зависимость выхода  $B$  регенерированного масла от концентрации  $c$  ПИБ в защитной жидкости

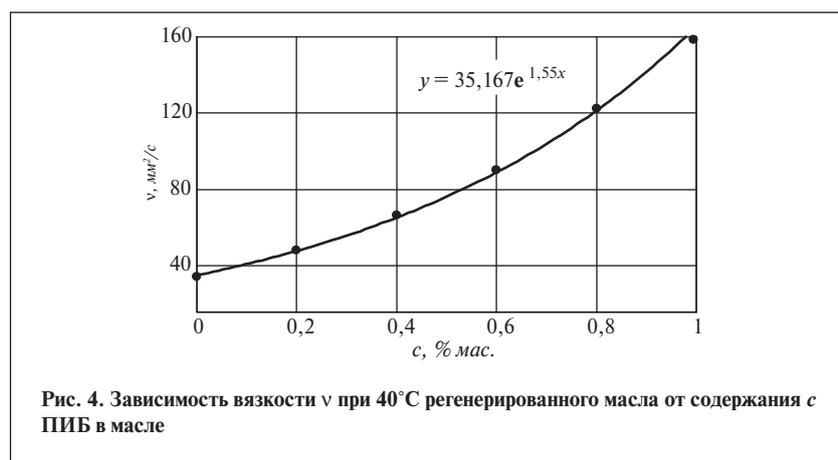


Рис. 4. Зависимость вязкости  $\nu$  при 40°C регенерированного масла от содержания  $c$  ПИБ в масле

выход регенерированного масла остается постоянным — 90% мас. Предположительно такая зависимость объясняется увеличением растворимости ПИБ в масле с повышением температуры, соответствующим увеличением вязкости фильтруемого масла и усложнением фильтрования.

Показатели качества полученного после регенерации масла соответствуют показателям индустриального масла И-20А (ГОСТ 20799—88).

Таким образом, показана принципиальная возможность регенерации отработанной защитной жидкости с максимальным выхо-



Рис. 5. Зависимость скорости  $W$  фильтрования растворов ПИБ марок П-200 (кривая 1) и П-155 (кривая 2) в защитной жидкости от температуры  $t$

дом — 90% мас. индустриального масла марки И-20А. При этом максимальная скорость фильтрования и минимальное содержание (менее 0,002% мас.) ПИБ в масле достигаются в случае использования в качестве растворителя МЭК при кратности его к сырью 1,5:1 (мас.) и температуре 20°C.

*The possibility of utilizing used protective liquids based on mineral oil containing high-molecular-weight polyisobutylenes and antioxidants by regenerating them with selective solvents and subsequent use of the regenerated oil in production of lubricants was investigated.*

**Key words:** *preservatives, polyisobutylene, regeneration, selective solvents, utilization.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татур И.Р., Мусалов Ю.А. — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2007. — № 4. — С. 19.
2. Татур И.Р., Мусалов Ю.А., Шарафутдинова Д.В. — В кн.: Материалы 4-й Международной конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем»: тезисы докладов. — М., 2008. — С. 184—185.
3. Татур И.Р., Немсадзе Г.Г., Шарафутдинова Д.В. и др. — Там же. — С. 187—188.
4. РД 153-34.1-40.504-00. Методические указания по оптимальной защите баков-аккумуляторов от коррозии и воды в них от аэрации. — М.: Служба передового опыта ОРГЭС, 2000. — С. 36.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия, 1968. — 536 с.
6. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. — М.: Химия, 1978. — 320 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.**

В.Г. Спиркин, И.Р. Татур, М.А. Силин, Б.П. Тонконогов,  
А.А. Мухин, Р.К. Вагапов, Е.Н. Попов, И.В. Митин

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», ООО «Новые технологии»,  
ООО «ТНК—смазочные материалы»

## Ингибированные смазочные материалы для защиты от коррозии газотранспортного и промышленного оборудования

*Показано, что эффективным способом защиты газопромышленного и газотранспортного оборудования от коррозии, в частности сероводородной, является применение ингибированных смазочных материалов.*

*Разработано новое ингибированное турбинное масло Тп-32Р, отличающееся от широко используемого турбинного масла Тп-22с более высокими защитными и противоизносными свойствами.*

*Новое масло прошло квалификационные испытания, а также испытания на соответствие требованиям СТО Газпром.*

**Ключевые слова:** ингибитор коррозии, смазочное масло, сероводород, деэмульгатор, компрессорная станция.

**П**риродные и попутные газы, а также газоконденсаты многих месторождений содержат коррозионно-агрессивные примеси: сероводород, меркаптаны, диоксид углерода, воду и др. Наиболее высоким содержанием сероводорода и меркаптанов характеризуются природные газы и газоконденсаты месторождений Астрахани, Оренбурга (Россия), Карачаганак (Казахстан), Техаса (США), а также газы морских месторождений Новой Зеландии, Индии, Омана и др. Воздействие этих примесей на газотранспортное оборудование вызывает различные повреждения: коррозию, наводороживание, водородное охрупчивание и растрескивание стали [1]. В табл. 1 приведены, в частности, виды коррозионных повреждений газотранспортного оборудования Оренбургского газохимического комплекса. Мониторинг чрезвычайных ситуаций в ОАО «Газпром» показывает, что среди причин аварий трубопроводов 7% связано с коррозией труб.

Изготовленное из углеродистых и малолегированных сталей без использования специальных мер защиты (покрытий, ингибирования или др.) оборудование подвергается сероводородной коррозии со скоростью до 2 мм/год (допустимая скорость — не более 0,1 мм/год). Замена углеродистой стали легированной не решает проблемы сероводородной коррозии газотранспортного оборудования. Нами установлено [2], что в турбинном масле Тп-22с без присадок скорость сероводородной коррозии легированной стали 25Х1МФ на 30% превышает скорость коррозии углеродистой стали в аналогичных условиях. По-видимому, причиной протекания комбинированного процесса

электрохимической и химической коррозии легированной стали в среде масло—сероводород—электролит является структурная неоднородность стали — наличие элементов с различными электродными потенциалами.

Для защиты оборудования при добыче, первичной обработке и транспортировании сероводородсодержащих газа, газоконденсата и нефти применяют различные методы с использованием ингибиторов. Так, для защиты скважин проводят периодическую обработку их ингибиторами, для защиты аппаратов и трубопроводов установок комплексной переработки газа (УКПП) и дожимных компрессорных станций в трубопроводы впрыскивают

Таблица 1

Вид коррозии	Площадь пораженной поверхности, %		
	оборудования	трубопроводов	деталей
Сплошная (общая)	1,5	23,1	0,8
Язвенная	13,3	61,5	0,2
Газовая	74,3	—	30,3
Фреттинг	10,7	—	4,2
Водородное растрескивание	0,2	15,4	64,5

ингибиторы; для защиты соединительных газопроводов УКПГ-ГПЗ проводят поршневание и распыление ингибиторов. Для впрыскивания в трубопроводы и поршневания используют ряд ингибиторов: отечественный ИНКОРГАЗ-21Т, импортные Додиген 4482-1 (Германия), СІF (компания «Clariant») и др.

Нами исследована возможность защиты от коррозионно-механического изнашивания деталей маслосистем газовых компрессоров с помощью ингибиторов сероводородной коррозии и смазочных материалов на их основе. Сероводород хорошо растворяется в турбинном масле: до 200 объемов сероводорода в одном объеме масла типа Тп-22с при давлении 5 МПа и температуре 20°C. Скорость общей коррозии стали в масле Тп-22с в присутствии сероводорода достигает 0,623 мм/год, что в несколько раз превышает допустимую — не более 0,1 мм/год. Кроме того, вследствие коррозионно-механического изнашивания и наводороживания стали происходит снижение прочности деталей компрессоров. Однако в отсутствие сероводорода и воды скорость общей коррозии стали составляет лишь 0,01 мм/год.

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина на основе растительного масла разработан ингибитор НХ-1 аминного типа, испытания которого проведены на соответствие его защитных свойств СТО Газпром 029–2007. Согласно этому нормативному документу, защитные свойства ингибитора от общей коррозии проверяют по ГОСТ 9.506, а от наводороживания — по ГОСТ 1579 и Методическим указаниям по испытанию ингибиторов коррозии (ВНИИГАЗ, 1996). Защитный эффект от общей коррозии должен быть не менее 85%, а от наводороживания — не менее 70%.

При испытании ингибитора НХ-1 для моделирования коррозионной среды применяли эмульсию, состоящую из 5 ч. электролита и 1 ч. углеводорода. В качестве углеводородной составляющей эмульсии использовали керосин, а в качестве водной составляющей — электролит (3%-ный раствор хлорида натрия, подкисленный до pH 3,5 уксусной кислотой концентрацией 250 мг/л). Температура испытания модельных сред составляла  $20 \pm 2$  и  $80 \pm 2$ °C. Продолжительность каждого опыта — 5 ч. В течение этого времени рабочие среды насыщали сероводородом до концентрации 3000 мг/л. Защитный эффект ингибитора НХ-1 при его концентрации 200 мг/л от общей коррозии при 20°C составил 88%, при 80°C — 97%, от наводороживания — соответственно 70 и 90%.

Работами РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина [1–4] показано, что для защиты от сероводородной коррозии деталей компрессоров предпочтительно использовать ингибированные нефтяные масла. Такие масла способны защищать от коррозии участки трубопровода, расположенные за компрессором, так как на эти

участки масло из зоны смазки непрерывно поступает в уплотнения в виде аэрозоля.

На базе ингибитора НХ-1 и турбинного масла Тп-22с разработано масло Тп-32Р. При концентрации этого ингибитора 0,05–0,1% мас. (см. рисунок) скорость коррозии стали в турбинном масле уменьшается в 5–7 раз. Присутствие в масле 0,2% мас. противоизносной присадки — производного диалкилдитиофосфата приводит к некоторому снижению эффективности ингибитора при его концентрации до 0,06%, но при большей концентрации ингибитора противоизносная присадка не влияет на его эффективность.

Механизм защитного действия ингибированного турбинного масла включает нейтрализацию сероводорода и создание на металле защитной пленки.

Ингибированное турбинное масло Тп-32Р (ТУ 0253-001-85622387–2008) прошло испытания по комплексу методов квалификационной оценки в ФГУП «25 ГосНИИ МО РФ» и ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на соответствие требованиям СТО Газпром 2-2.4-134–2007. Результаты испытаний приведены

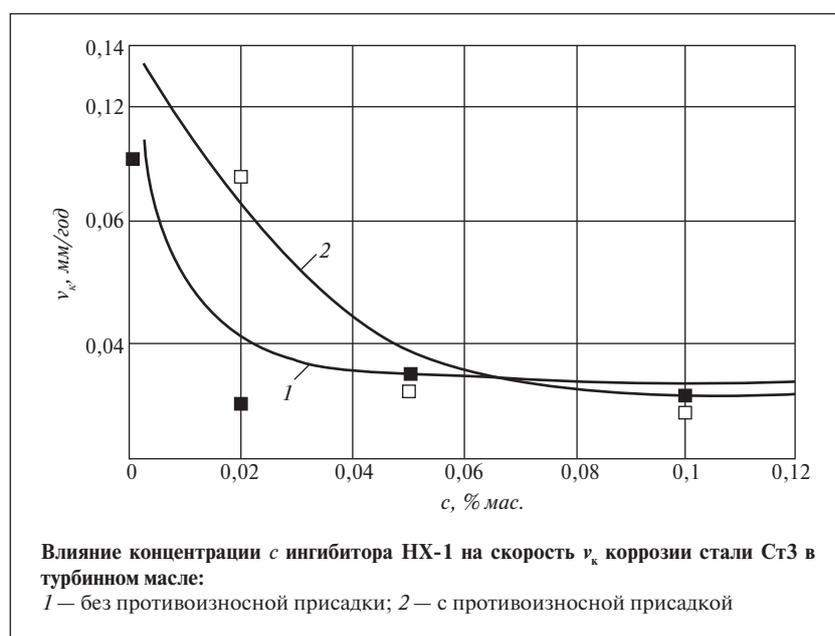


Таблица 2

Показатели	Нормы по СТО Газпром 2-2.4-134-2007 после испытания в течение		Масло Тп-32Р* после испытания в течение	
	3 ч	6 ч	3 ч	6 ч
Прирост вязкости $\Delta v^{2^*}$ , %	Не более 5,5	Не более 11	5,5	10,5
Испаряемость $\Delta X^{2^*}$ , %	Не более 4,5	Не более 9	5,5	10,8
Содержание продуктов окисления, ед. погл.	Не более 4	Не более 8	2,5	5,7
Структурный коэффициент $\beta$ , отн. ед.	Не более 1,4	Не более 1,6	1,0	1,0
Фактор нестабильности $F_n$ , отн. ед.	Не более 6	Не нормируется	2,5	5,4
Содержание осадка, нерастворимого в изооктане, %	Не более 0,05	Не более 0,1	Отс.	<0,1

\* Исходная вязкость  $v = 21,14 \text{ мм}^2/\text{с}$ .  
<sup>2\*</sup> Не является браковочным показателем.

Таблица 3

Показатели	Турбинное масло	
	Тп-22с	Тп-32Р
Время деэмульсации, с	80–100	50–60*
Смазочные свойства (ЧШМ, 20±5°С, 196 Н)		
индекс задира, Н	19,63	26,25
нагрузка сваривания, Н	1098	1300
показатель износа, мм	0,69	0,34

\*С добавкой деэмульгатора на основе оксидов этилена и пропилена.

в табл. 2. Низкие значения фактора  $F_n$  нестабильности и изменение структурного коэффициента  $\beta$  в пределах погрешности опыта при 3 и 6 ч испытания свидетельствуют о том, что масло Тп-32Р удовлетворяет требованиям ОАО «Газпром» к смазочным маслам для газоперекачивающих агрегатов и обладает высокой эксплуатационной и термоокислительной стабильностью.

Сравнительные коррозионные испытания по СТО Газпром

029–2007 турбинных масел Тп-32Р и Тп-22с показали, что скорость коррозии стали Ст3 в среде сероводорода при использовании масла Тп-32Р (0,022 мм/год) почти 10 раз меньше, чем при использовании стандартного масла Тп-22с (0,213 мм/год). Защитный эффект при использовании масла Тп-32Р составляет 89%.

Масло Тп-32Р по физико-химическим свойствам удовлетворяет требованиям ГОСТ 9972–74, а по времени деэмульсации и сма-

зочным свойствам превосходит масло Тп-22с (табл. 3).

Таким образом, в результате использования разработанного ингибированного турбинного масла Тп-32Р с высокими защитными и смазочными свойствами может быть решен ряд проблем: исключены дегазация масла и выбросы сероводорода в окружающую среду; увеличен срок службы масла при сокращении объемов отработавшего масла; снижены расходы на ремонт компрессоров и закупку свежего турбинного масла.

Ингибитор сероводородной коррозии НХ-1, входящий в состав масла Тп-32Р, может найти применение в качестве реагента для впрыскивания в газопроводы наряду с ныне применяемыми ингибиторами сероводородной коррозии.

*It was shown that use of inhibited lubricants is an effective method of protecting gas commercial and carrier equipment from corrosion, particularly hydrogen sulfide corrosion. A new inhibited turbine oil, Тп-32R, was developed; it differs from the widely used Тп-22s turbine oil due to the higher protective and antiwear properties. The new oil underwent classification tests and tests for compliance with the requirements of Gazprom STO.*

**Key words:** corrosion inhibitor, lube oil, hydrogen sulfide, demulsifier, compressor station.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев В.В., Спиркин В.Г. Повышение эффективности работы оборудования и технологических процессов переработки сернистых природных и попутных газов. Обз. инф., вып. 1–2.— М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 104 с.
2. Спиркин В.Г. Эксплуатационные свойства смазочных масел, работающих в контакте с сероводородсодержащими природным и попутным газами. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. — 80 с.
3. Бочаров А.А. Канд. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1999.
4. Гильмутдинов Ш.К. Канд. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1999.

С.Э. Долинский, Т.А. Чижевская, Д.А. Никифоров  
ЗАО «Метапроцесс», ЗАО «ПМП»

## **Комбинированная модульная установка гидроочистки дизельного топлива производительностью от 50 до 500 тыс. т/год с блоком получения водорода**

*Предложено решение проблемы получения на мини-НПЗ дизельного топлива, отвечающего требованиям современного технического регламента, путем строительства комбинированной модульной установки гидроочистки дизельного топлива с блоком получения водорода. Сырьем для получения водорода на такой установке служит бензиновая фракция, вырабатываемая в процессе гидроочистки.*

**Ключевые слова:** мини-НПЗ, дизельное топливо, гидроочистка, модульная установка, блок получения водорода.

**В**озрастающий интерес к мини-НПЗ и установкам нефтепереработки малой производительности обусловлен двумя основными факторами. Во-первых, с появлением подобных производств снижается зависимость от поставок нефтепродуктов крупными нефтяными компаниями, генерируются дополнительные налоговые поступления и создаются новые рабочие места, в чем крайне заинтересованы региональные власти. Во-вторых, из-за существенной разницы между экспортными пошлинами производителям выгоднее экспортировать нефтепродукты, а не сырую нефть. Такая ситуация сохраняется как в условиях высоких цен, так и при нынешних относительно низких мировых ценах на нефть.

Кроме того, Россия имеет свою специфику: из-за высоких цен на отечественные нефтепродукты их реализация выгоднее на внутреннем рынке. При этом производителям с вводом технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому

топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» необходимо в достаточно сжатые сроки решать вопрос качества вырабатываемых продуктов, которые, безусловно, должны соответствовать новым требованиям и нормам.

По опыту ЗАО «ПМП», на мини-НПЗ производительностью от 300 тыс. до 1,5 млн. т/год, в составе которых только установка атмосферной перегонки, наименее затратно и наиболее эффективно развивать производство экологически чистого дизельного топлива. Это объясняется тем, что для получения такого топлива, отвечающего требованиям технического регламента, необходим минимальный набор установок: гидроочистки и получения водорода. Для получения же автомобильного бензина, отвечающего требованиям этого регламента, необходимы установки риформинга, изомеризации, экстракции либо гидрирования бензола, алкилирования и каталитического крекинга.

Таким образом, на мини-НПЗ для эффективного производства

экологически чистого дизельного топлива ключевым становится процесс получения чистого водорода в количестве, соответствующем выбранному масштабу производства. ЗАО «Метапроцесс» имеет опыт проектирования и поставки для нефтеперерабатывающей, металлургической и пищевой промышленности водородных установок малой производительности, обеспечивающих потребности заказчика в водороде от 150 до 15 000 нм<sup>3</sup>/ч при чистоте продукта до 99,9999% (об.).

Совместно с компанией «Hydro-Chem» изготовлены установки для НК «ЛУКОЙЛ» (Румыния, 5 000 нм<sup>3</sup>/ч), «БелтрансОйл» (Беларусь, 160 нм<sup>3</sup>/ч), Магнитогорского металлургического комбината (РФ, 300 нм<sup>3</sup>/ч), «ВИЗ-Сталь» (РФ, строится, 3×1500 нм<sup>3</sup>/ч) и «Русский Магний» (РФ, строится, 3×2000 нм<sup>3</sup>/ч).

В то же время ЗАО «ПМП» имеет опыт проектирования установок гидроочистки дизельного топлива различной мощности: реализованы проекты установок ГKR-126/33 производительностью 126

тыс. т/год для ООО «ЛУКОЙЛ— Западная Сибирь»; ГДС-850 производительностью 850 тыс. т/год для ООО «ЛУКОЙЛ— Ухтанефтепереработка»; П-24-1400/1 производительностью 1400 тыс. т/год для ООО «ЛУКОЙЛ— Волгограднефтепереработка».

ЗАО «ПМП» и ЗАО «Метапроцесс» для модернизации мини-НПЗ предлагают совместить процессы гидроочистки дизельного топлива и получения водорода в одной комбинированной модульной установке, что позволит существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты, а также повысить безопасность производства. В настоящий момент компании прорабатывают исходя из содержания серы в сырье (прямогонном дизельном топливе) 1% мас. и остаточного содержания серы в продукте (гидроочищенном дизельном топливе)  $10 \text{ млн}^{-1}$  стандартный типовой ряд комбинированных установок гидроочистки дизельного топлива и производства водорода: 100, 200, 300, 400 и 500 тыс. т/год, что позволит использовать эти установки на мини-НПЗ производительностью от 300 тыс. до 1,5 млн. т/год по первичной переработке.

По желанию заказчика возможно изготовление установок меньшей производительности — на уровне 50 тыс. т/год, но в этом случае срок окупаемости производства резко увеличится.

ЗАО «Метапроцесс» в основу технологических решений положены собственные разработки в области парового риформинга природного газа в сочетании с современными технологиями короткоциклового адсорбции для получения высокочистого водорода. В качестве сырья возможно использование попутного нефтяного газа или нефти.

Технологическое оборудование установки по производству водо-

рода в модульном исполнении скомпоновано в блоки, представляющие собой пространственные рамные конструкции, внутри которых размещены отдельные аппараты. Все аппараты внутри модулей обвязаны трубопроводами со смонтированной арматурой и контрольно-измерительными приборами (КИП). Благодаря этому достигаются предельно малые сроки монтажа, практически полностью исключается ошибка монтажа основного оборудования.

Высокая эффективность работы водородной установки во многом определяется реактором паровой конверсии природного газа. Разработанная ЗАО «Метапроцесс» цилиндрическая печь-рифформер обладает рядом уникальных качеств. В нижней части печи располагается одна горелка (реже три). Это обеспечивает легкий доступ к узлу при обслуживании, а также облегчает запуск процесса. Тепловая изоляция печи из современных волокнистых материалов способствует быстрому запуску печи и выходу на рабочий режим всего за 6 ч при условии холодного старта, а при кратковременной остановке — всего за 30 мин. Кроме того, благодаря применению волокнистой тепловой изоляции обеспечивается доставка печи к месту монтажа с уже смонтированной футеровкой. Таким образом удастся избежать трудоемкой операции футерования печи на месте.

Установки по производству водорода в максимальной степени утилизируют тепло. Тепло конвертированного синтез-газа и дымовых газов утилизируется в парогенераторах, что позволяет добиться полной независимости работы установки от внешнего источника пара. По желанию заказчика установка может быть спроектирована

на выработку максимально возможного количества пара. Это позволит не только удовлетворять собственные потребности установки в паре, но и экспортировать его в сеть предприятия.

Изготовление основного технологического оборудования, в том числе печи-рифформера, на отечественных предприятиях осуществляется по чертежам и при непосредственном надзоре ЗАО «Метапроцесс». Комплектация установок узлом короткоциклового адсорбции обеспечена долгосрочными партнерскими отношениями с компаниями «Linde ВОС» и «УОР».

В основу процесса гидроочистки положено использование свежего водорода концентрацией 99,9% об. и поддержание рабочего давления (избыточного) в реакторе гидроочистки на уровне 0,5 МПа, что позволяет увеличить парциальное давление водорода в реакторе, а следовательно, улучшить насыщение ароматических углеводородов, снизить коксообразование и удлинить цикл работы катализатора. Благодаря применению в процессе гидроочистки схемы с холодной сепарацией снижаются потери водорода на растворение и, как следствие, необходимая производительность установки получения водорода.

Производство гидроочищенного дизельного топлива с остаточным содержанием серы  $10 \text{ млн}^{-1}$  (класса 5 по техническому регламенту) осуществляется на катализаторах фирмы «Shell». В случае, если заказчик посчитает достаточным уровень очистки до содержания серы  $50 \text{ млн}^{-1}$  (класс 4 по техническому регламенту), гидроочистку можно осуществлять на отечественных катализаторах.

Двухсекционная печь (первая секция работает на реакторный

блок, вторая — на блок стабилизации) и теплообменники российского производства с двойной трубной решеткой позволят избежать выпуска некачественной продукции. Использование «горячей струи» в блоке стабилизации обеспечивает удобство регулирования температурного режима колонны и независимость этого блока от температурного режима реакторного блока, что упрощает

эксплуатацию. Благодаря наличию блока очистки циркуляционного водородсодержащего газа обеспечивается возможность организации производства элементной серы с расширением ассортимента получаемой на мини-НПЗ продукции.

Преимущество компактных интегрированных установок, созданных с использованием предлагаемого подхода, состоит

в малых сроках проектирования и монтажа (благодаря модульному исполнению и стандартному типовому ряду).

На мини-НПЗ в результате строительства комбинированной модульной установки становится возможным получение экологически чистого дизельного топлива, отвечающего жестким требованиям вступившего в силу технического регламента.

*A solution to the problem of production of diesel fuel that satisfies the requirements of modern specifications in minirefineries by constructing a combined modular installation for hydrotreating of diesel fuel with a hydrogen production block. The naphtha cut manufactured during hydrotreating is used as the feedstock for hydrogen production.*

**Key words:** minirefinery, diesel fuel, hydrotreating, modular installation, hydrogen production block.

---

### **Вниманию специалистов!**

**И. М. Колесников**

#### **КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ**

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

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

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

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

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

---

**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.**

Г.А. Гусейнова, Ф.И. Самедова, Т.Н. Шабалина

Институт нефтехимических процессов  
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

## Получение основ белых масел гидрированием олигомеров олефинов

*Показано, что в процессе гидрирования олигомеров олефинов на платиносодержащем катализаторе при оптимальных параметрах достигаются значения их иодного числа менее  $1 \text{ г I}_2/100 \text{ г}$ . Это обеспечивает получение основ белых масел, соответствующих всем предъявляемым требованиям. Из гидрированных продуктов могут быть выделены основы гидравлических, авиационных, кабельных, компрессорных и других масел.*

**Ключевые слова:** белые масла, олигомеры олефинов, гидрированные олигомеры, гидрирование, катализаторы гидрирования.

С ограничением ресурсов балаханской масляной нефти и ужесточением требований к охране окружающей среды стало практически невозможным получение деароматизированных белых масел по многостадийной технологии с использованием кислотно-щелочной контактной очистки. На основе масляного дистиллята балаханской нефти после определенной подготовки получали основу масла АМГ-10, а также гидравлические масла РМ и РМЦ для ракетно-космической техники.

К деароматизированным маслам относятся также кабельное типа С-220, компрессорные для производства полиэтилена и др. В настоящее время данные масла не производят из-за отсутствия подходящего сырья. В связи с этим для их получения проводят исследования с целью подбора различного сырья и методов его переработки.

Получение белых масел, отвечающих требованиям стандартов, обеспечивают гидрокаталитические процессы — гидрокрекинг и двухступенчатое гидрирование рафината дистиллята балаханской тяжелой нефти, а также последующие олеумная очистка и доочистка адсорбентом полученных продуктов [1]. Разработана технология получения масел типа РМ и РМЦ с

использованием двухступенчатой гидрокаталитической переработки петролатума на платиносодержащем катализаторе, депарафинизации и адсорбционной доочистки в движущемся слое адсорбента [2].

Одним из альтернативных сырьевых источников получения основ гидравлических, авиационных, компрессорных и кабельных масел являются олигомеры олефинов. Последние для достижения требуемых свойств масел должны быть прогидрированы.

При гидрировании олигомеров пропилена, бутиленов и высших  $\alpha$ -олефинов с целью получения белых масел важная роль отводится каталитической системе. Причем при гидрировании олигомеров низших олефинов не должны проявляться побочные реакции деструкции и изомеризации, приводящие к значительному изменению и ухудшению качества получаемых продуктов. Цель данного процесса — присоединение водорода к изомерным молекулам олигомеров олефинов без изменения структуры и соответственно свойств.

Кроме катализатора на процесс гидрирования влияют такие параметры, как температура, давление, объемная скорость подачи сырья. Совокупность всех условий и параметров гидрирования

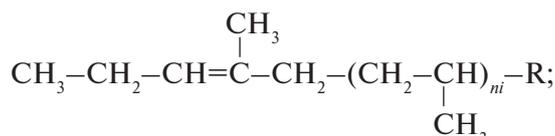
может дать реальную картину для получения продуктов требуемых свойств и состава.

Олигомеры, полученные в процессе олигомеризации низших и высших олефинов, различаются структурой. Наиболее однородны по составу олигомеры высших олефинов. Соолигомеры олефинов  $C_8$  и  $C_{10}$ , полученные с применением катализатора  $BF_3$ , представляют собой длинные углеводородные цепи с ответвлениями через  $CH_2$ -группы, число которых  $\geq 5$  [3]. Радикалы представлены октильными и метильными группами. Двойная связь находится в  $\alpha$ -положении в основном в виде винилиденовых структур. Присутствуют примеси олигомеров с внутренними двойными связями.

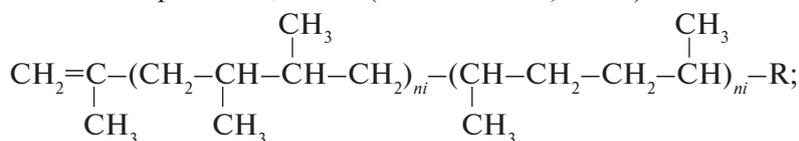
Гидрирование соолигомеров такого рода проводили в реакторе адиабатического типа со стационарным слоем платиносодержащего катализатора при температуре  $t = 220^\circ C$ , давлении  $p = 4-4,5 \text{ МПа}$ , скорости подачи сырья  $w = 100 \text{ мл/ч}$  и расходе водорода  $15 \text{ л/ч}$ . Данные условия обеспечивают получение соолигомера с иодным числом, равным менее  $1 \text{ г I}_2/100 \text{ г}$ . Из гидрированного соолигомера была выделена фракция, соответствующая по свойствам основе авиационного масла ИПМ-10.

Наиболее сложны по составу олигомеры пропилена (ОП). Они состоят из смеси изоолефинов с винильными, винилиденными, ди-, три- и четырехзамещенными углеродными связями [4, 5]. Кроме того, для них характерны широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) и изомерное строение. При присоединении пропиленовых звеньев по типу голова—хвост метильные радикалы располагаются у атомов углерода через одну или две  $\text{CH}_2$ -группы, в случае присоединения по типу голова—голова — подряд у двух атомов углерода также через одну или две  $\text{CH}_2$ -группы. Причем соотношение структур данных типов с различными типами двойных связей зависит от температуры олигомеризации, катализаторов и выделяемых фракций, что в целом влияет на свойства получаемых ОП. Поэтому в процессе олигомеризации обрабатываются все условия получения ОП с необходимыми вязкостью, температурами вспышки и застывания, фракционным составом. Кроме того, в составе продуктов олигомеризации для их применения в качестве основ белых масел регламентируется содержание ароматических углеводородов — до 2%.

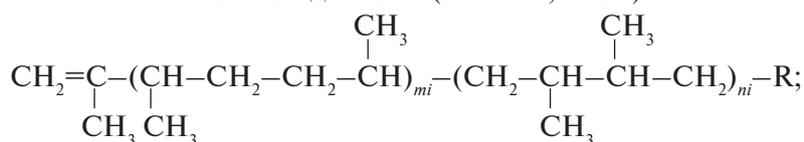
Наличие в ОП непредельных углеводородов с различными типами двойных связей определялись с помощью ИК-спектров (ИКС), а их количественное содержание — по ЯМР- и УФ-спектрам. В результате было установлено, что в состав ОП входят следующие олефиновые структуры:



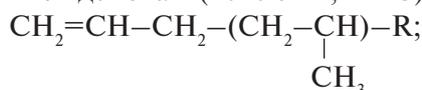
тризамещенная (830–840  $\text{cm}^{-1}$ , ИКС)



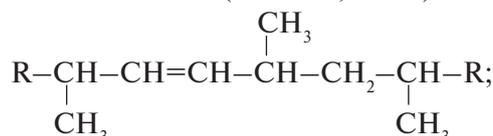
винилиденная (890  $\text{cm}^{-1}$ , ИКС)



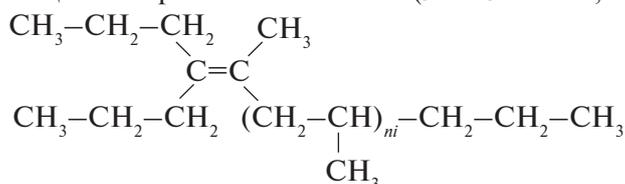
винилиденная (1070  $\text{cm}^{-1}$ , ИКС)



винильная (910  $\text{cm}^{-1}$ , ИКС)



дизамещенная транс-виниленовая (960–975  $\text{cm}^{-1}$ , ИКС)



четырезамещенная (УФС)

Для получения белых масел с хорошей термоокислительной стабильностью и высокими эксплуатационными свойствами гидрирование ОП и их фракций необходимо проводить до получения изопарафиновой структуры входящих в их состав непредельных углеводородов. Гидрирование ОП определяется совокупностью реакций присоединения водорода к углеводородам различного строения. Следовательно, скорость гидрирования определяется средней скоростью реакции присоединения водорода ко всем типам двойных связей.

Гидрирование проводили на пилотной установке непрерывного действия в реакторе объемом 0,1 л со стационарным слоем катализатора. Были исследованы опытные и промышленные образцы катализаторов на основе никеля, меди, вольфрама, молибдена, палладия и платины.

Гидрирование подвергали как исходные ОП, полученные на каталитических системах с содержанием  $\text{AlCl}_3$  при температуре 80, 100 и 120°C, так и их фракции: 200–320, 225–285, 320–370, 285–370, 370–420, >285, >370 и >420°C. При подборе катализаторов и оптимальных условий гидрирования исследовали влияние температуры — от 140 до 300°C, давления — от 0,5 до 6 МПа, скорости подачи сырья — от 0,1 до 1 ч<sup>-1</sup> и расхода водорода при  $\text{H}_2$ :ОП, равном от 1:1 до 4:1 (мол.). В качестве определяющего показателя процесса гидрирования использовали иодное число.

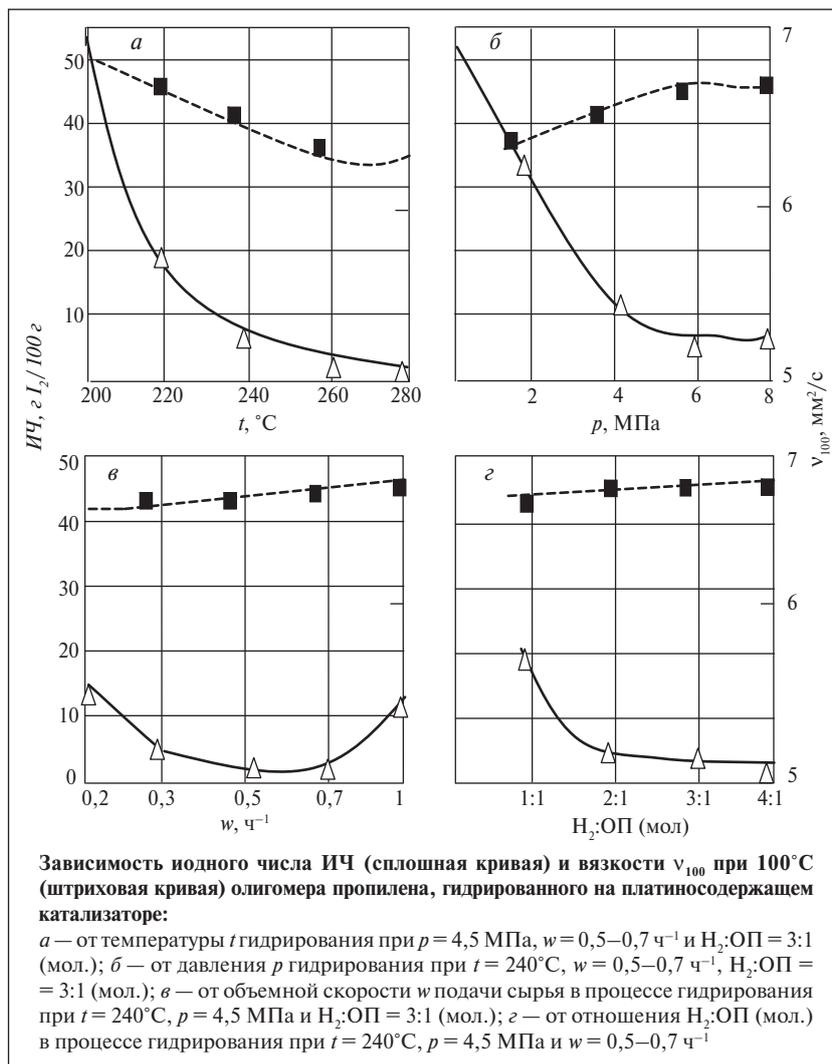
Катализаторы на основе молибдена, вольфрама и меди показали низкую гидрирующую способность при гидрировании как исходных ОП, так и их фракций во всем диапазоне исследуемых параметров. Для достижения необходимых показателей гидрирование следует проводить в несколько стадий. При гидрировании на медьсодержащем ката-

лизаторе наблюдались побочные реакции.

На никельсодержащем катализаторе, даже при низкой температуре — порядка 165°C, олигомеры подвергались деструкции и изомеризации, при этом уменьшались вязкость продукта и выход остаточной фракции. Дальнейшее повышение температуры гидрирования усугубляло деструкцию. В большей мере деструкции подвергались высококипящие (>400°C) фракции, в значительно меньшей степени — легкокипящие. Для последних наиболее характерны реакции изомеризации, поскольку их вязкость в процессе гидрирования увеличивалась. Однако никельсодержащий катализатор при всех побочных явлениях проявил высокую активность в реакции гидрирования. Значения иодного числа полученных при всех температурах гидрирования продуктов были менее 1 г I<sub>2</sub>/100 г. При температурах ниже 165°C гидрирующие свойства ухудшались.

Следовательно, для исключения побочных реакций необходим подбор катализаторов и условий гидрирования. С этой целью было исследовано влияние условий гидрирования на платиносодержащем катализаторе (0,5% Pt на основе угля) ОП молекулярной массы 400, полученного на каталитическом комплексе с AlCl<sub>3</sub>, модифицированном Mg (см. рисунок, а—д). Исходный ОП имел вязкость 6,85 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и иодное число 54 г I<sub>2</sub>/100 г.

На степень гидрирования существенно влияет температура. С ее повышением происходят значительное уменьшение иодного числа и небольшое снижение вязкости — от 6,8 до 6,2 мм<sup>2</sup>/с. Увеличение давления *p* до 4,5–6 МПа исключает снижение вязкости при температурах *t* порядка 240–260°C. Повышение температуры до 260°C приводит



к значительному снижению иодного числа — до значений менее 1 г I<sub>2</sub>/100 г.

На исследуемые показатели оказывает влияние объемная скорость *w* подачи сырья. При *w* = 0,5–0,7 ч<sup>-1</sup> достигаются низкие значения иодного числа и не изменяется вязкость ОП. Однако с увеличением *w* от 0,7 до 1 ч<sup>-1</sup> эффективность гидрирования снижается. При этом ухудшается цвет и сохраняется высокая степень ненасыщенности ОП. Отношение Н<sub>2</sub>:ОП = 3:1 (мол.) обеспечивает требуемое значение иодного числа при сохранении вязкости ОП.

Платиносодержащий катализатор на основе угля показал высокие гидрирующие свойства при

гидрировании ОП без проявления побочных реакций. По результатам проведенных исследований были определены оптимальные параметры гидрирования ОП на этом катализаторе: *t* = 240–260°C, *p* = 4,5–6 МПа, *w* = 0,5–0,7 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub>:ОП = 2:1–3:1 (мол.).

Для платиносодержащего катализатора на основе оксида алюминия оптимальная температура, обеспечивающая требуемый уровень иодного числа и сохранение вязкости, была ниже — 220°C [5, 6]. Проведенные планирование эксперимента методами математической статистики и подробный анализ полученных результатов с помощью контурных диаграмм позволили выявить оптимальные параметры ведения процесса с

ОП и его фракции	Выход фракции, % об.	Вязкость мм <sup>2</sup> /с		Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Молекулярная масса	Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	
		при 50°C	при 100°C			до гидрирования	после гидрирования
ОП	100	33,8	6,8	846	400	54	0,8
<285°C	8,3	2,3	1,2	801	220	60,5	0,64
>285°C	91,7	60,4	10,5	836	480	48,7	2,1
285–325°C	12,4	4,3	2,1	813	320	56	0,8
325–370°C	26,8	10,6	3,0	823	370	52	0,9
>370°C	52,5	69,8	11,8	840	524	48	2,4

максимальной селективностью реакции гидрирования:  $t = 220^\circ\text{C}$ ,  $p = 4,5$  МПа,  $w = 0,2$  л/ч,  $\text{H}_2:\text{ОП} = 2:1-3:1$  (мол.).

Гидрирование ОП, полученного на каталитическом комплексе с  $\text{AlCl}_3$ , модифицированном Mg, проведено также на палладийсодержащих катализаторах: 0,5% Pd на основе оксида алюминия и 2% Pd на основе угля. Исходный ОП имел следующие физико-химические характеристики: молекулярная масса — 350, вязкость при  $100^\circ\text{C}$  — 4,3 мм<sup>2</sup>/с, иодное число — 58 г I<sub>2</sub>/100 г. Параметры гидрирования варьировали в пределах: температуру — от 160 до  $280^\circ\text{C}$ , давление — от 2 до 6 МПа, объемную скорость подачи сырья — от 0,2 до 1 ч<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2:\text{ОП}$  — от 1:1 до 4:1 (мол.).

При гидрировании на палладийсодержащем катализаторе на основе оксида алюминия в исследуемом диапазоне параметров требуемые значения иодного числа не были достигнуты. Гидрирование на палладийсодержащем катализаторе на основе угля, отличающемся от предыдущего катализатора повышенным содержанием палладия и носителем, позволило в тех же пределах исследуемых параметров выявить его преимущ-

ества. При этом были определены следующие оптимальные параметры гидрирования ОП с иодным числом 58 г I<sub>2</sub>/100 г:  $t = 240-250^\circ\text{C}$ ,  $p = 4,5-5$  МПа,  $w = 0,3-0,5$  ч<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2:\text{ОП} = 2:1-3:1$  (мол.). В данных условиях гидрирования вязкость и фракционный состав ОП не изменились, а иодное число уменьшилось до 0,64 г I<sub>2</sub>/100 г.

Основным показателем качества белых масел является проба на присутствие органических примесей — реакция Настюкова. Этот показатель зависит от иодного числа гидрированного ОП, т.е. от эффективности процесса гидрирования, а от него — термоокислительная стабильность, которая выше при более низком значении иодного числа.

Согласно технологической схеме получения белых масел [7], предусмотрено гидрирование ОП и выделенных из него фракций, свойства которых приведены в **таблице**.

Такие свойства ОП, как вязкость, молекулярная масса и плотность, в процессе гидрирования не изменяются. Выделяемая из гидрированного олигомера фракция до  $285^\circ\text{C}$  соответствует по свойствам основе масла АМГ-10. Фракция выше  $285^\circ\text{C}$

направляется на гидрирование, после чего из нее выделяются фракции 285–325 и 325– $370^\circ\text{C}$ . Эти фракции могут быть использованы в качестве основ гидравлических масел типа РМ и РМЦ, НМР-12 и авиажного масла. Фракцию выше  $370^\circ\text{C}$  после ее гидрирования до иодного числа менее 1 г I<sub>2</sub>/100 г можно использовать взамен кабельного масла С-220 или подвергать дальнейшей разгонке по двум вариантам с получением масел типа парфюмерного, медицинского вазелинового, компрессорных НКМ-40, НКМ-200 и КМ-25.

Таким образом, в результате исследований подобраны эффективные катализаторы гидрирования олигомеров пропилена и высших  $\alpha$ -олефинов. Необходимую степень гидрирования без изменения состава и свойств олигомеров обеспечивают платиносодержащие катализаторы. Значения иодного числа получаемых при этом гидрированных олигомеров обеспечивают соответствие качества белых масел требуемому: содержание примесей ароматических углеводородов не превышает 1–2%, непредельные соединения отсутствуют (показатель реакции Настюкова отрицательный).

*It was shown that iodine numbers of less than 1 g I<sub>2</sub>/100 g are obtained during hydrogenation of olefin oligomers on a platinum-containing catalyst with optimum parameters. This ensures obtaining white oil stocks that satisfy all current requirements. Stock for hydraulic, aviation, cable, compressor, and other oils can be separated from the hydrogenated products.*

**Key words:** white oils, olefin oligomers, hydrogenated oligomers, hydrogenation, hydrogenation catalysts.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самедова Ф.И. Применение гидрогенизационных процессов в производстве масел. — Баку: Элм, 2008. — 256 с.
2. Шабалина Т.Н. Докт. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1999.
3. Гусейнова Г.А. — Наука и технологии в промышленности. — 2002. — №2. — С. 65–66.
4. Гусейнова Г.А., Мартынова Г.С. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 2. — С. 26–31.
5. Гусейнова Г.А. — Там же. — 2001. — № 11. — С. 83–87.
6. Гусейнова Г.А., Зарбалиев Л.А., Рустамов Ф.Т. и др. — Научные труды ВНИИОлефин. — М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1992. — С. 65–68.
7. Гусейнова Г.А. — ХТТМ. — 2003. — № 6. — С. 16–18.

---

**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.

Т.И. Сочевко, Т.М. Тугушева  
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

# Обезмасливание гача с применением ультразвука

*Рассмотрены направления интенсификации процесса производства масел и твердых углеводов: оптимизация режимов процесса кристаллизации твердых углеводов, применение поверхностно-активных веществ и ультразвука.*

**Ключевые слова:** кристаллизация, модификаторы, ультразвуковое облучение.

**П**роцессы производства низкозастывающих масел и высокоплавких твердых углеводов — одни из наиболее трудоемких и дорогостоящих в поточной схеме маслблока. Поэтому актуален поиск методов интенсификации этих процессов. Как известно, эффективность работы установок депарафинизации и обезмасливания во многом определяется режимом процесса кристаллизации [1, 2].

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, на кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии в течение многих лет проводились исследования [3–5] с целью оптимизации режимов процессов низкотемпературной депарафинизации и обезмасливания в растворителях разной природы и состава (определения содержания кетона в растворителе, кратности и способа подачи растворителя), а также интенсификации этих процессов путем применения поверхностно-активных веществ и ультразвука.

При определении оптимального содержания кетона в смеси с толуолом установлено, что оно должно составлять 27–30% об. при использовании ацетона или 40–55% об. при использовании метилэтилкетона. Увеличение доли кетона выше оптимальной приводит к снижению выхода масла, а ее уменьшение — к ухудшению фильтруемости суспензии. Предпочтение в кетон-

ароматическом растворителе следует отдать метилэтилкетону, так как диапазон его оптимального содержания в смеси с ароматическим растворителем более широкий.

Существенно влияет на процесс кристаллизации твердых углеводов, который обуславливает четкость и скорость разделения низко- и высокоплавких компонентов, степень разбавления сырья растворителем. Установлено, что первую порцию растворителя следует вводить при положительных температурах (20–30°C), а оставшийся растворитель — при отрицательных (минус 15—минус 20°C). В момент зарождения кристаллов скорость охлаждения суспензии должна быть минимальной.

На процесс кристаллизации твердых углеводов заметно влияют поверхностно-активные вещества — модификаторы структуры [1]. Концентрируясь на поверхности раздела фаз, они образуют тончайшие слои, изменяющие молекулярную природу и свойства поверхностей. На энергетически неоднородной поверхности возникающих центров кристаллизации, состоящих из высокоплавких парафиновых и нефтяных углеводов, адсорбируются преимущественно смолы вследствие сильно развитой углеводородной части их молекул.

В качестве модификаторов структуры используются металл-

содержащие присадки МАСК, АФК, АСК и др., а также фракции твердых углеводов. Введение модификатора в концентрации 0,001–0,1% мас. способствует повышению выхода масла на 2–4% мас. и скорости фильтрования в 1,5–2 раза, а также сокращению содержания масла в твердой фазе в 2–3 раза.

В данной работе исследована возможность применения ультразвука для интенсификации обезмасливания гача — процесса, который продолжает сохранять свою значимость, несмотря на существование совмещенных процессов депарафинизации и обезмасливания. При ультразвуковом воздействии как способе регулирования степени дисперсности нефтяного сырья возникает ультразвуковая кавитация — разрыв сплошной жидкой фазы с образованием пузырьков, которые быстро захлопываются, вызывая микровзрыв [6]. Образование кавитационных пузырьков начинается с определенного минимума ультразвуковой мощности. Чем ниже частота ультразвука, тем при более низкой мощности возникает кавитация. Кавитационный пузырек может расти и, достигнув определенных размеров (для данной частоты), колебаться в резонанс с частотой излучателя, увеличиваясь и уменьшаясь в размерах.

Ультразвуковое облучение гетерогенной системы оказывает действие на ориентацию

Таблица 1

Фракция углеводородов, выделенных из гача при охлаждении в температурных пределах, °С	Выход, % мас.	Температура плавления, °С	Тип углеводородов
25–5	55,3	51–57	<i>n</i> -Парафиновые
5– минус 5	15,2	47–49	Изопарафиновые
Минус 5– минус 10	9,5	44	Нафтеновые
Ниже минус 10	20,0	30	Ароматические с длинными боковыми цепями
Итого	100		

Таблица 2

Показатели	Парафины, полученные при обезмасливание гача в одну ступень при длительности воздействия ультразвука, мин				
	0	5	10	15	25
Выход, % мас. на сырье	68,3	68,1	67,9	66,2	65,9
Содержание масла, % мас.	0,77	0,74	0,60	0,57	0,55
Скорость фильтрования*, л/мин	1,30	1,35	1,42	1,56	1,63

\*Площадь фильтрующей поверхности —  $1,1 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>.

анизотропных частиц, создание разности фаз и амплитуду колебаний частиц разного размера. Эти явления, оказывающие коагулирующее или разрушающее действие на дисперсную систему, положены в основу применения ультразвука при выделении твердых углеводородов из нефтяного сырья. Так, при обработке суспензии ультразвуком разрушаются связи между кристаллами твердых углеводородов и создаются условия для их роста, вследствие чего повышаются скорость и четкость отделения твердой фазы от жидкой.

Для интенсификации процесса обезмасливания гач (температура плавления — 54°С, содержание масла — 5,5% мас.) подвергали ультразвуковой обработке. Для определения содержания твердых

углеводородов, распределения их по температурам плавления и исследования физико-химических характеристик узких фракций проводили дробную кристаллизацию гача. Сущность этого метода состоит в выделении твердых углеводородов из раствора фракционируемого продукта при постепенном его охлаждении, фильтровании образующейся суспензии под вакуумом и отборе фракций через каждые 5° от +25 до –10°С. В качестве растворителя гача использовали смесь (60:40% об.) метилэтилкетона и толуола. Кратность растворителя к сырью составляла 10:1 (по массе).

Результаты дробной кристаллизации гача приведены в табл. 1. Как видно, в состав гача входят в основном *n*-парафиновые углеводороды (55,3% мас.), изо-

парафиновые и нафтеновые в сумме составляют 24,7% мас. Температура плавления высокоплавких углеводородов не превышает 60°С.

Обезмасливание с применением ультразвукового облучения проводили в смеси (50:50% об.) растворителей — метилэтилкетона и толуола при кратности растворителя к сырью 6:1 (по массе). Температура фильтрования на I ступени составляла — плюс 5°С, на II ступени — плюс 8°С. Для ультразвукового облучения использовали прибор УЗДН-2Т. Частота облучения — 22 кГц, интенсивность облучения — 37–40 мкА, время облучения — от 5 до 25 мин.

Результаты обезмасливания приведены в табл. 2. Как видно, с увеличением времени действия ультразвука от 5 до 25 мин выход парафина снизился на 2,4% мас. Вместе с тем обработка гача ультразвуком очень сильно повлияла на скорость фильтрования: ее прирост составил 20%.

Воздействие ультразвуком перед I ступенью обезмасливания обеспечивает ускорение фильтрования и на последующих ступенях. Так, при обезмасливание гача в две ступени с ультразвуковой обработкой перед первой в течение 10 мин выход парафина с содержанием масла 0,43% мас. и температурой плавления 58°С составляет 65,3% мас.

Таким образом, при ультразвуковом облучении парафиновой суспензии скорость фильтрования увеличивается, что приводит к повышению производительности установки.

*Trends in enhancing production of oils and solid hydrocarbons are examined: optimization of crystallization of solid hydrocarbons, use of surfactants and ultrasound.*

**Key words:** *crystallization, modifiers, ultrasound irradiation.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
2. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. — М.: Химия, 1986. — 174 с.
3. Сочевко Т.И., Фукс И.Г. — Нефть, газ и бизнес. — 2005. — № 2–3. — с. 73–80.
4. Сочевко Т.И., Фукс И.Г. — Там же. — 2006. — № 5. — С. 4–12.
5. Сочевко Т.И., Фукс И.Г. — Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. — 2009. — № 1/254. — С. 143–153.
6. Абрамович С.Ш. Канд дис. — М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1966.

Ж.Ю. Гусакова, А.В. Нупрейчик, И.В. Павлов, О.А. Тимошенко  
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»

# Получение трансформаторного масла ГК в ОАО «АНХК»

*Приведены результаты исследований свойств трансформаторного масла на соответствие требованиям МЭК 60296 (2003 г).*

*Предложен способ расширения сырьевого ресурса производства трансформаторного масла, увеличения выхода целевого продукта и повышения его качества.*

**Т**рансформаторное масло ГК, выпускаемое ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (ОАО «АНХК») традиционно востребовано на предприятиях энергетической отрасли России. Его доля в общем объеме производства масел в компании составляет 18–19%.

В основном это масло применяют для заливки силовых, измерительных трансформаторов и другой высоковольтной аппаратуры. Надежная работа трансформаторного оборудования во многом зависит от способности масла выполнять функции диэлектрика, агента, переносящего тепло, и гасителя дуги, а также от следующих эксплуатационных свойств\*:

- высокой электрической прочности;
- оптимальной вязкости, обеспечивающей способность к циркуляции и переносу тепла;
- низкотемпературных свойств, адекватных климатическим условиям эксплуатации (вплоть до экстремальных);
- стойкости к окислению для обеспечения длительной работоспособности.

Требуемый уровень эксплуатационных свойств масла обеспечивается его углеводородным и фракционным составом, достигаемыми в результате про-

ведения ряда технологических процессов.

В ОАО «АНХК» технология получения трансформаторного масла основана на процессах переработки вакуумного дистиллята атмосферно-вакуумной колонны: гидрокрекинге при давлении 23–25 МПа, ректификации, каталитической депарафинизации при давлении 3,5 МПа, ингибировании антиокислительной присадкой.

В условиях гидрокрекинга происходят превращения полициклических ароматических углеводородов сырья в моноароматические углеводороды, удаление соединений серы, азота и непредельных углеводородов. В среднем в результате гидроконверсии содержание насыщенных углеводородов повышается с 67 до 97%, содержание ароматических снижается с 23 до 2% и менее, содержание общего азота — с 550 до 13 млн<sup>-1</sup>. Выход товарного трансформаторного масла на сырье составляет 49–52%.

Уровень эксплуатационных свойств масла подтверждается контролем его качества по ряду физико-химических показателей.

Современные методы контроля качества и испытательное оборудование позволяют осуществлять достаточное количество тестов и гарантировать безопасную эксплуатацию трансформаторного оборудования.

Выпущенный Международной электротехнической комиссией (МЭК) в 2003 г. стандарт МЭК 60296 взамен ранее действовавшего устанавливает мировые требования к качеству трансформаторных масел, декларирует перечень его показателей и аналитические методы их контроля.

Результаты полного объема испытаний масла ГК по этому стандарту (табл. 1) подтверждают соответствие его качества современным требованиям

Высокая востребованность масла ГК на рынке обуславливает проведение исследований в целях увеличения ресурсов сырья и выхода целевого продукта. В ОАО «АНХК» предложен один из вариантов решения этого вопроса: вовлечение 30–40% фракции 280°С–к.к. смеси глубоко гидрированных газойлевых компонентов вторичных процессов — каталитического крекинга и замедленного коксования в сырье каталитической депарафинизации. Условия каталитической депарафинизации остались без изменений.

Предложенный способ производства трансформаторного масла опробован на опытных установках. Характеристика опытного образца масла, полученного в результате исследований, приведена в табл. 2.

Как видно, образец имеет запас качества по таким показателям, как тангенс угла диэлектрических

\* Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. — М.: Энергоиздат, 1983. — 294 с.

Таблица 1

Показатели	Метод испытания	Трансформаторное масло	
		требования МЭК 60296 (2003 г.)	фактические данные
<b>Вязкость</b> , мм <sup>2</sup> /с	ISO 3104		
при 40°C		Не более 12	10
при -30°C		Не более 1800	684
<b>Температура</b> , °C			
вспышки (в закрытом тигле)	ISO 2719	Не ниже 135	140
застывания	ISO 3016	Не выше -40	-45
<b>Поверхностное натяжение</b> при 25°C, мН/м	ISO 6295	Не менее 40	51
<b>Кислотное число</b> , мг КОН/г	IEC 62021	Не более 0,01	0,004
<b>Содержание серы</b> , %	ISO 14596	—	7·10 <sup>-4</sup>
<b>Коррозионная сера</b>	DIN 51353	Отсутствует	
<b>Массовая доля</b> , %			
ингибитора окисления	IEC 60666	0,08–0,40	0,29
полициклических ароматических соединений	BS 2000, часть 346	Не более 3	0,3
<b>Содержание</b> , мг/кг			
полихлорированных дифенилов	IEC 61619	—	Ниже уровня определения
2-фурфурола	IEC 61198	Не более 0,1	Менее 0,05
<b>Тангенс угла электрических потерь</b> при 90°C, %	IEC 60247	Не более 0,005	0,001
<b>Напряжение пробоя</b> , кВ	IEC 60156		
в исходном состоянии		Не менее 30	69
после пробоподготовки		Не менее 70	Более 80
<b>Газостойкость</b> в электрическом поле, мкл/мин	IEC 60628, метод А	Не нормируется	+24
<b>Стабильность против окисления</b> (500 ч)	IEC 61125, метод С		
общее кислотное число, мг КОН/г		Не более 1,2	0,1
массовая доля осадка, %		Не более 0,8	0,002
тангенс угла диэлектрических потерь при 90°C, %		Не более 0,5	0,07

Таблица 2

Показатели	Низкозастывающее электроизоляционное масло, полученное способом	
	известным	предлагаемым
<b>Выход на сырье депарафинизации</b> , % мас.	73–75	80
<b>Вязкость</b> при 50°C по ГОСТ 33, мм <sup>2</sup> /с	7–9	7–9
<b>Температура</b> , °C		
застывания по ГОСТ 20287	Минус 46—минус 55	Ниже -60
вспышки (в закрытом тигле) по ГОСТ 6356	135–142	135–141
<b>Стабильность против окисления</b> (155°C, 14 ч, 50 мл/мин) по ГОСТ 981		
масса летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/г	0,02–0,04	0,01–0,02
массовая доля осадка, %	0,011–0,014	0,004–0,006
кислотное число окисленного масла, мг КОН/г	0,07–0,09	0,03–0,04
<b>Тангенс угла диэлектрических потерь</b> при 90°C, %	0,2–0,4	0,01–0,05
<b>Плотность</b> при 20°C по ГОСТ 3900, кг/м <sup>3</sup>	856,5–858,0	857,3–857,9
<b>Содержание</b>		
парафино-нафтеновых углеводородов по IP 469, % мас.	90–93	92–94
азота по ASTM D 4629, млн <sup>-1</sup>	67–184	62–67

потерь, кислотное число, низкотемпературные и термоокислительные свойства. Это объясняется повышенным содержанием в нем парафино-нафтеновых углеводородов, которые обладают достаточно высоким уровнем термостабильности, и пониженным содержанием соединений азота. Выход целевой фракции на сырье депарафинизации увеличился на 5–7%.

*The results of studies of the properties of transformer oil on compliance with the requirements of МЭК 60296 (2003) are reported. A method is proposed for expanding the feedstock resources for production of transformer oil, and increasing the yield and quality of the target product.*

Р.Р. Везилов, Р.Г. Гареев, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Д.Е. Халиков  
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

# Проблемы теплообмена остаток—сырье на установках висбрекинга

**В**исбрекинг — один из наиболее широко распространенных на НПЗ и НХК процессов переработки нефтяных остатков — мазута, гудрона, асфальта. Основной задачей процесса является обеспечение требуемой степени термической конверсии сырья. На ее решении сосредоточены все усилия разработчиков. В то же время недостаточно внимания уделяется блоку теплообмена сырье—остаток в составе установок висбрекинга, что приводит к серьезным проблемам при эксплуатации установок:

- снижению эффективности теплообмена и увеличению эксплуатационных затрат на нагревание сырья в печи;
- увеличению энергозатрат на доохлаждение отходящего остатка висбрекинга;
- сокращению межремонтного пробега вследствие засорения теплообменных аппаратов.

Все это связано с особенностями свойств остатка висбрекинга и требует с учетом этих особенностей тщательной проработки конфигурации оборудования и схемы теплообменного блока.

Одной из особенностей является содержание в остатке висбрекинга реакционноспособных тяжелых непредельных соединений, образующихся в результате термического крекинга высокомолекулярных компонентов сырья, а также вторичных асфальтенов и смол, склонных по сравнению с первичными (прямогонными) к полимеризации и поликонденсации в гораздо большей степени. Кроме того, крекинг смол, подерживающих асфальтены сырья

в дисперсном состоянии, приводит к понижению коллоидной стабильности остатка.

По этим причинам при достаточно длительном контактировании остатка висбрекинга с поверхностью оборудования при высокой температуре (выше 300°C) идут реакции поликонденсации и полимеризации с образованием пекополимерных отложений, традиционно называемых коксом. На практике эти отложения являются достаточно пластичным материалом, образующимся в результате полимеризации-поликонденсации асфальтенов, смол и непредельных соединений.

Для уменьшения степени протекания нежелательных реакций полимеризации-поликонденсации необходимо обеспечить минимальное время пребывания остатка в колонне и быстрое его охлаждение в теплообменных аппаратах в турбулентном режиме для исключения длительного контактирования горячего остатка с поверхностью теплообмена.

С этой точки зрения захлаживание продуктов висбрекинга охлажденным остатком положительно влияет на работу блока теплообмена благодаря уменьшению времени пребывания «первичного» остатка висбрекинга в колонне и увеличению расхода, а соответственно и скорости потока суммарного остатка через теплообменники. С другой стороны, многократная циркуляция какой-то части химически нетермостабильного остатка висбрекинга через вы-

сокотемпературные зоны приводит к нежелательным вторичным реакциям полимеризации-поликонденсации, которые усиливают загрязнение теплообменников.

Для предотвращения этих реакций необходимо предпринимать специальные меры, например подавать в поток захлаживающего остатка ингибиторы полимеризации, что позволит уменьшить образование полимерных отложений в трансферной линии, зоне питания и кубе колонны, а также в теплообменниках. Если применяемый ингибитор термически нестабилен и значительная его часть за время пребывания остатка в колонне разлагается, необходимо его дополнительно подавать непосредственно перед теплообменниками.

Традиционно устанавливаемые перед и/или после остаткового насоса фильтры могут уловить только достаточно большие и твердые частицы кокса из печи, реакционной камеры (если она предусмотрена) и колонны. Однако и сами фильтры подвержены в такой же степени закоксовыванию по тому же механизму полимеризации-поликонденсации. Т.е. рассматривать засорение теплообменников только вследствие попадания в них твердых коксовых частиц с потоком продуктов из предыдущих аппаратов некорректно, так как пекополимерные отложения образуются и при контактировании поверхности теплообмена с горячим остатком висбрекинга.

При эксплуатации установок в теплообменных аппаратах постоянно образуются новые

пекополимерные отложения, а уже имеющиеся отложения уплотняются под постоянным воздействием высокой температуры. По этой причине целесообразно периодически осуществлять газойлевую промывку теплообменников (желательно с вовлечением моющих присадок) для растворения и смывания пекополимерных отложений, прежде чем перепад давления в аппарате превысит допустимое значение, а отложения достигнут состояния нерастворимости в газойле (вследствие высокой степени полимеризации-поликонденсации).

Принципиальное значение для реализации эффективного теплообмена и предотвращения интенсивного образования пекополимерных отложений имеют скорости потоков остатка висбрекинга и нагреваемого сырья. При низких скоростях, характеризующих ламинарный режим течения, остаток длительное время пребывает при повышенной температуре и реакции полимеризации-поликонденсации протекают достаточно интенсивно, что приводит к быстрому образованию в теплообменном оборудовании любого типа пекополимерных отложений на поверхностях теплообмена.

Рассмотрим вышеназванные аспекты теплообмена на конкретных примерах.

На одном из НПЗ после пуска установки вакуумной перегонки мазута установка висбрекинга, на которой процесс организован по печному варианту, была переведена с прямогонного мазута на гудрон. Вследствие этого возникли серьезные проблемы с блоком теплообмена сырьё—остаток висбрекинга. Эффективность теплообмена снизилась из-за низкой температуры сырья перед печью и высокой температуры остатка перед концевыми холодильниками, что привело к тепловой перегрузке концевых холодильников

и превышению регламентных значений температуры откачки остатка в парк, особенно в летнее время.

Блок теплообмена представлял собой две параллельные линии теплообменников. В каждой линии последовательно располагались три теплообменника «труба в трубе» типа ТТМ и два кожухотрубчатых теплообменника типа ТПГ. Как показали технологические расчеты, моделирующие фактические условия эксплуатации, скорости потоков остатка и сырья в теплообменниках «труба в трубе» составляли соответственно всего 0,34 и 0,12 м/с, а в кожухотрубчатых — 0,29 и 0,7 м/с. Ситуацию усугубляло использование в качестве сырья установки гудрона, полученного из смеси высокопарафинистой и смолистой западносибирской нефти. Высокомолекулярные *n*-парафины являются антирастворителем (осадителем) смол и асфальтенов, что значительно усиливает образование отдельной фазы вторичных асфальтенов и коагуляцию их на поверхностях теплообмена при низких скоростях потоков.

Для улучшения ситуации была предложена оптимальная для данного случая технологическая схема, которая позволила в 2 раза увеличить скорости потоков остатка висбрекинга и сырья путем последовательного объединения всех теплообменников блока в одну технологическую линию.

Расчетные показатели работы блока теплообмена до и после реконструкции приведены в **таблице**. Как видно, использование имеющихся аппаратов без увеличения поверхности теплообмена обеспечило существенное повышение эффективности теплообмена. Только в результате оптимизации гидравлического режима потоков теплоносителей коэффициент теплопередачи увеличился в 1,5–2 раза, что позволило более чем на

10,08 ГДж увеличить теплопроизводительность существующего оборудования и благодаря этому на 20° снизить температуру отходящего остатка и на 10° повысить температуру нагревания сырья перед печью. Разработанные меры обеспечивают при минимальных капитальных затратах существенное улучшение работы блока теплообмена остаток—сырьё, в том числе снижение степени загрязнения благодаря большим скоростям потоков.

На другом российском НПЗ, в составе которого есть блок КТ-1 (вакуумная перегонка мазута, висбрекинг гудрона, каталитический крекинг вакуумного газойля), постоянно наблюдалось быстрое засорение теплообменников остаток висбрекинга—мазут, что приводило к частому отключению аппаратов и очистке трубных пучков. После детального обследования и расчетного анализа было установлено, что скорость потока остатка висбрекинга в трубах составляет всего 0,4–0,5 м/с, а мазута в межтрубном пространстве — 0,2–0,3 м/с. Такие низкие скорости вызваны применением кожухотрубчатых теплообменников типа ТПГ слишком большого диаметра (1400 мм) для данной производительности. При таких скоростях коэффициент теплопередачи составляет 150,8–174 Вт/(м<sup>2</sup>·К) при коэффициенте загрязнения  $0,86 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{К} / \text{Вт}$ . Однако неоптимальный режим течения приводит к образованию на поверхности теплообмена со значительной скоростью пекополимерных отложений, вследствие чего теплообменные аппараты достаточно быстро — через 2–3 мес. эксплуатации приходят в состояние, для которого характерны показатели, рассчитанные по фактическим данным: коэффициент загрязнения  $4,31 \cdot 10^{-3} - 0,86 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{К} / \text{Вт}$  и коэффициент теплопередачи 34,8–46,4 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Показатели	Блок теплообмена	
	до реконструкции*	после реконструкции**
<b>Тип теплообменников</b>		
«труба в трубе»	ТТМ22-48/89-1-40/40/6Г-М1-С	
кожухотрубчатые	1000ТП-63-М1-С/25Г-9-К2	
<b>Расход теплоносителя, кг/ч</b>		
горячего	122 900	
холодного	95 400	
<b>Суммарная поверхность теплообмена в теплообменниках, м<sup>2</sup></b>		
«труба в трубе»	1704	
кожухотрубчатых	528	
<b>Температура теплоносителя, °С</b>		
горячего		
на входе в блок	362	
на выходе из блока	213	193
холодного		
на входе в блок	80	
на выходе из блока	302	312
<b>Давление теплоносителя, МПа</b>		
горячего		
на входе в блок	1,15	
на выходе из блока	1,13	1,06
холодного		
на входе в блок	2,55	
на выходе из блока	2,54	2,42
<b>Скорость теплоносителя, м/с</b>		
горячего в теплообменниках		
«труба в трубе»	0,34	0,62–0,64
кожухотрубчатых	0,29	0,57–0,59
холодного в теплообменниках		
«труба в трубе»	0,69–0,71	1,14–1,17
кожухотрубчатых	0,12	0,24–0,26
<b>Теплопроизводительность теплообменников, ГДж/ч</b>		
«труба в трубе»	16,02	17,66
кожухотрубчатых	30,05	38,56
<b>Коэффициент теплопередачи в теплообменниках, Вт/(м<sup>2</sup>·К)</b>		
«труба в трубе»	90–110	155–170
кожухотрубчатых	40–55	55–95
*Схема теплообмена: холодное сырье проходит двумя параллельными потоками межтрубное пространство параллельных кожухотрубчатых теплообменников, а затем поступает в трубное пространство параллельных теплообменников «труба в трубе», горячий остаток проходит двумя параллельными потоками межтрубное пространство теплообменников «труба в трубе», а затем поступает в трубное пространство кожухотрубчатых теплообменников.		
**Схема теплообмена: холодное сырье проходит одним потоком межтрубное пространство кожухотрубчатых теплообменников, а затем поступает в трубное пространство теплообменников «труба в трубе», горячий остаток проходит одним потоком межтрубное пространство теплообменников «труба в трубе», а затем поступает в трубное пространство кожухотрубчатых теплообменников.		

По результатам расчетов были разработаны два варианта реконструкции блока теплообмена:

- с заменой теплообменников остаток висбрекинга—мазут на новые диаметром 800 мм;
- без замены — путем переобвязки потоков и имеющихся теплообменников.

Оба варианта обеспечивают значительное увеличение скоростей потоков в теплообменниках, повышение эффективности теплообмена и увеличение длительности их пробегов до очистки.

Ряд фирм в качестве решения проблем теплообмена на установках висбрекинга предлагает использовать спиральные теплообменники, характеризующиеся меньшей склонностью к засорению при работе со средами, содержащими твердые примеси (пульпы). Однако, как указывалось выше, остаток висбрекинга образует на поверхностях теплообмена при высокой температуре отложения в основном не вследствие содержания в нем каких-либо загрязнителей, а вследствие полимеризации-поликонденсации его химически нестабильных компонентов.

Еще на одном из российских НПЗ построена установка висбрекинга смеси мазута и гудрона производительностью 800 тыс. т/год. Базовым проектом установки предусмотрен блок теплообмена остаток висбрекинга—сырье, включающий восемь пар последовательно расположенных кожухотрубчатых теплообменников диаметром 800 мм суммарной поверхностью 3200 м<sup>2</sup>.

Проектом также предусмотрена возможность периодического отключения одной из пар теплообменников от основных потоков (прежде всего наиболее подверженных загрязнению теплообменников, расположенных на «горячем конце») для очистки от отложений без монтажа трубного пучка — с помощью специ-

ально разработанной системы газойлевой промывки. При этом проектной поверхности теплообмена остающихся в работе семи пар теплообменников достаточно для обеспечения эффективного теплообмена при полной производительности установки.

На стадии рабочего проектирования по предложению одной из фирм теплообменники сырьё—остаток висбрекинга были заменены тремя параллельными спиральными теплообменниками с зазорами 12 мм по остатку и 10 мм по сырью общей поверхностью 1062 м<sup>2</sup>. Фирма гарантировала длительную работу теплообменников без загрязнения (повышения перепада давления) и возможность периодической очистки путем отключения одного из трех теплообменников при незначительном понижении производительности. В своем предложении фирма ссылалась на положительный опыт эксплуатации на установке висбрекинга одного из зарубежных НПЗ на аналогичной позиции спиральных теплообменников с зазорами 18 мм по остатку и 16 мм по сырью.

Однако при анализе этого предложения не было принято во внимание, что в спиральных теплообменниках с маленькими зазорами и большими скоростями потоков неизбежно образуются отложения толщиной 1–2 мм, вследствие чего существенно уменьшается проходное сечение и, как следствие, резко возрастает перепад давления. В случае же применения аппарата с большими зазорами перепад давления по аппарату при такой же толщине пекополимерных отложений и скоростях потока увеличивается значительно меньше.

Через 2–3 мес. после пуска установки в эксплуатацию в спиральных теплообменниках начало наблюдаться повышение перепада давления, которое через 3–4 мес. привело к снижению давления

остатка после теплообменников до такой степени, при которой стала невозможной реализация проектной схемы захлаживания продуктов реакции (из реакционной камеры и ректификационной колонны) охлажденным остатком после теплообменников за счет давления остаткового насоса. В результате значительно возросли температуры в зоне питания и кубе ректификационной колонны, что, в свою очередь, привело к повышенному коксообразованию в этих зонах, выносу с остатком висбрекинга большего количества загрязнителей в теплообменники и еще более интенсивному их засорению.

При периодическом отключении одного из теплообменников для очистки температура подачи сырья в печь значительно снижалась, а перепад давления в оставшихся в работе теплообменниках резко возрастал, что приводило к необходимости снижения производительности установки на 40–50%.

Система газойлевой промывки, предусмотренная базовым проектом, обеспечивала очистку теплообменников без их открытия, но значительное снижение производительности во время отключения одного теплообменника приводило к неоптимальному гидродинамическому режиму в печи (низкие скорости) и, как следствие, к повышенному коксообразованию в печных трубах с выносом коксовых частиц в колонну и теплообменники.

В результате описанных проблем с эксплуатацией спиральных теплообменников НПЗ был вынужден снизить на установке висбрекинга степень конверсии сырья по сравнению с проектной для уменьшения загрязнения теплообменников и обеспечения плановой производительности установки по сырью.

Таким образом, практический опыт показал, что при использо-

вании на установках висбрекинга спиральных теплообменников в блоках теплообмена сырьё—остаток висбрекинга необходимо, так же как и при использовании теплообменников других типов (кожухотрубчатых, «труба в трубе» и др.), предусматривать возможность отключения части теплообменников без снижения производительности установки. В конструкции спиральных теплообменников должны быть предусмотрены достаточно большие зазоры, особенно по остатку, чтобы в результате неизбежного со временем образования на поверхностях теплообмена пекополимерных отложений не происходило резкого уменьшения проходного сечения и, как следствие, неприемлемого возрастания перепада давления.

Одной из фирм на стадии выбора спиральных теплообменников было предложено дополнительно к трем параллельным теплообменникам включить в схему последовательно еще один теплообменник. Этот аппарат располагался первым по ходу остатка висбрекинга (на «горячем конце»), т.е. в самой проблемной зоне. В нем обеспечивались высокие скорости потоков остатка и сырья при достаточно больших зазорах. Его отключение для периодической промывки (очистки) не вызывало необходимости снижения производительности установки, а приводило только к уменьшению температуры сырья на 10–20°, что легко компенсировалось запасом тепловой мощности печи висбрекинга.

Приведенные примеры подтверждают, что блок теплообмена во многом определяет как продолжительность непрерывного пробега установки, так и эффективность технологии в целом. Принципиально важно, что ни теплообменники типа «труба в трубе», заслуженно считающиеся самыми устойчивыми к образова-

нию отложений, ни кожухотрубчатые или спиральные теплообменники не являются сами по себе решением или источником проблемы. При использовании на установках висбрекинга теплообменного оборудования любого типа в блоке теплообмена сырье—остаток очень важно правильно определить конфигурацию оборудования с учетом объективных особенностей свойств остатка висбрекинга.

Общей рекомендацией является обеспечение высоких скоростей

потоков по обеим сторонам теплообмена на «горячем конце» (где продукты имеют минимальную вязкость и не приводят к значительному перепаду давления, но характеризуются высокой скоростью образования пекополимерных отложений) и меньших скоростей на «холодном конце» (где вязкость значительно выше, а скорость образования пекополимерных отложений резко снижается вследствие понижения температуры).

Практический опыт показывает также положительное влия-

ние на увеличение длительности пробега теплообменников до очистки применения ингибиторов коксообразования и полимеризации, тормозящих процесс образования пекополимерных отложений и обладающих моющими свойствами. Однако при использовании ингибиторов лубрикантов производителей не исключается необходимость в правильной конфигурации оборудования и эффективной технологической схеме блока теплообмена остатка висбрекинга—сырье.

### *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.**

#### **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.**

**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.**

Г.Г. Немсадзе, В.Л. Лашхи, Б.П. Тонконогов

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,  
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

## Склонность моторных масел к образованию отложений при высоких температурах

*Рассмотрена склонность моторных масел на примере дизельных масел к образованию отложений при высоких температурах вследствие дестабилизации коллоидной системы в тонких слоях на разогретой металлической поверхности.*

*Учтено, что в дизельных маслах в процессе эксплуатации происходит накопление в значительном количестве дисперсных частиц (сажи), влияющих на физико-химические характеристики масел. Показано, что по изменению этих характеристик можно прогнозировать состояние деталей и узлов двигателей внутреннего сгорания.*

**Ключевые слова:** дизельное масло, двигатель внутреннего сгорания, высокотемпературные отложения, коллоидная стабильность, дисперсная фаза.

**В** моторных маслах при работе в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) протекают сложные процессы, которые отрицательно сказываются на надежности работы двигателя. По мере наработки в маслах накапливается большое количество нежелательных продуктов, как образующихся в результате этих процессов в самом масле, так и попадающих в него извне. Эти продукты можно разделить на три основные группы: К — органические и неорганические кислоты; ПТ — продукты термоокислительных превращений масла (продукты термоллиза масла); ДФ (дисперсная фаза) — твердые продукты.

Кислоты образуются вследствие окисления основы масла, а также поступают с продуктами неполного сгорания топлива. В свою очередь, ДФ может образовываться непосредственно в масле или попадать в него извне, например сажа из камеры сгорания двигателя.

Протекающие в масле при работе в двигателе процессы можно представить как совокупность результирующих реакций, представляющих собой сочетание последовательных или параллель-

ных превращений ингредиентов масла (М):

$K + M \rightarrow$  окисление;

$ПТ + K \rightarrow$  укрупнение  
продуктов превращений;

$ДФ + K \rightarrow$  седиментация.

В ДВС к числу наиболее негативных проявлений относится образование отложений при высоких температурах, или высокотемпературных отложений (ВТО). Образование ВТО — процесс достаточно сложный, протекающий в химмотологических системах моторное масло — цилиндропоршневая группа (ЦПГ) ДВС. Этот процесс негативно сказывается на надежности двигателя в целом, а также на ее отдельных составляющих, в частности на безотказности и долговечности.

Исследованию образования ВТО в двигателе посвящено много работ. Однако эти исследования, прежде всего из-за сложности процесса, относятся преимущественно к отдельным его составляющим, что затрудняет получение общей картины.

Углубленная лабораторная проверка накопленного значительного экспериментального

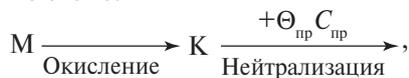
материала позволяет качественно описать отдельные стадии образования ВТО и связать таким образом интенсивность этого процесса с химическим составом масла. В свою очередь, исходя из коллоидно-химических представлений о строении химмотологических систем образование ВТО связывают с седиментацией, гетероадагуляцией, стабилизацией и сольубилизацией ДФ [1–3].

От качественных представлений образования ВТО следует перейти к количественному описанию этого процесса совокупной моделью, представляющей собой единую схему. В основу последней положены коллоидно-химические представления о масляных растворах и их систематизация. Такая постановка позволяет в конечном счете прогнозировать в общем виде склонность к образованию ВТО и, следовательно, оперативно решать вопросы подбора основ и присадок масляных композиций, оценки эффективности присадок, а также отработки технологии получения масел и присадок.

Все коллоидно-химические процессы, протекающие в химмотологической системе при образовании ВТО, так или ина-

че представляют собой совокупность последовательных и параллельных реакций, которые условно можно разделить по близости результирующих характеристик или одноименности конечных результатов на ряд серий: *A* — окисление масла и нейтрализация кислых продуктов; *B* — солиubilизация и стабилизация дисперсной фазы (ДФ); *C* — создание адсорбционного (защитного) слоя на поверхности конструкционного элемента ДВС; *D* — разрушение под действием кислот защитных слоев, ранее образованных на поверхности частиц ДФ, и дестабилизация ДФ вследствие седиментации или гетероадагуляции; *E* — разрушение под действием кислот защитных слоев, ранее образованных на поверхности конструкционного элемента.

Реакция нейтрализации, относящаяся к серии *A*, протекает по схеме:



где  $\Theta_{\text{пр}}$  — концентрация в присадке мицелл с доступными щелочными фрагментами;  $C_{\text{пр}}$  — концентрация функциональной присадки (присадок).

Скорость  $V_{\text{н}}$  реакции нейтрализации в упрощенном виде в соответствии с положениями кинетики можно представить в виде

$$V_{\text{н}} \sim e^{-E_{\text{н}}/RT} C_{\text{к}} C_{\text{пр}},$$

где  $E_{\text{н}}$  — энергия активации процесса нейтрализации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $C_{\text{к}}$  — концентрация кислых продуктов в масле.

Для большей объективности следует отметить, что в реакции нейтрализации, особенно на первом ее этапе, участвуют не все мицеллы присадок, в частности детергентов, а только та их часть, которая содержит ( $\Theta_{\text{пр}}$ ) наиболее доступные щелочные фрагменты, т.е. та часть, для которой характе-

рен наименьший энергетический барьер взаимодействия:  $E_{\text{н}} \rightarrow \min$ . Тогда

$$V_{\text{н}} \sim e^{-E_{\text{н}}/RT} C_{\text{к}} \Theta_{\text{пр}} C_{\text{пр}},$$

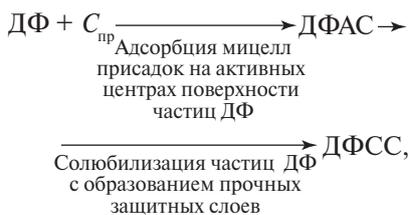
В результате этого к заданному моменту времени  $\tau$  общее содержание  $C_{\text{к1}}$  кислоты в масле составит:

$$C_{\text{к1}} = C_{\text{к}} - C_{\text{к2}} + C_{\text{км}} + C_{\text{кт}},$$

где  $C_{\text{к2}}$  — доля кислоты, нейтрализованной детергентом к моменту времени  $\tau$ ;  $C_{\text{км}}$  — количество кислых продуктов, появившихся в масле к моменту времени  $\tau$  вследствие дополнительного его окисления или доокисления;  $C_{\text{кт}}$  — количество кислых продуктов, поступивших из продуктов неполного сгорания топлива и накопившихся в масле.

Для большей результативности исследований, особенно при прогнозировании конечных результатов, необходимо в общей кислотности выделить содержание сильных кислот, если таковые имеются. Это связано с тем, что они по последствиям взаимодействий с ДФ или детергентами существенно отличаются от слабых кислот.

В серии реакций *B* выделяется взаимодействие ДФ с дисперсионной средой (ДС), в которой наиболее активной частью являются мицеллы присадок. Они предположительно первоначально формируют на поверхности частиц ДФ адсорбционный слой, защитная способность которого впоследствии усиливается путем солиubilизации мицеллами присадки этих частиц, диспергированных в масле. Указанные процессы протекают по схеме:



где ДФАС — частицы ДФ с адсорбционными слоями на их

поверхности; ДФСС — частицы ДФ в солиubilизированном состоянии.

В общем виде скорость  $V_{\text{с}}$  взаимодействия ДФ с ДС определяется выражением

$$V_{\text{с}} \sim e^{-E_{\text{с}}/RT} C_{\text{ДФ}} C_{\text{пр}},$$

где  $E_{\text{с}}$  — энергия активации процесса взаимодействия, характеризующая энергетическое состояние активных центров адсорбента по отношению к адсорбату;  $C_{\text{ДФ}}$  — концентрация дисперсных частиц в масле.

Следует иметь в виду, что в соответствии с принципом Гюйгенса активной частью в данном случае выступает не столько концентрация  $C_{\text{ДФ}}$  дисперсной фазы, сколько площадь поверхности раздела ДФ с ДС, определяемая степенью  $D$  дисперсности частиц ДФ. Проведя соответствующие преобразования, в окончательном виде получим следующее выражение для определения скорости взаимодействия:

$$V_{\text{с}} \sim e^{-E_{\text{с}}/RT} C_{\text{ДФ}} D C_{\text{пр}}$$

Серия реакций *C* характеризует состояние поверхности металла *Me* в ситуации, аналогичной рассмотренной выше:



где *MeA* — состояние поверхности металла с адсорбированным на ней слоем присадки.

Предполагается, что скорость  $V_{\text{А}}$  взаимодействия поверхности металла с ДФ и ДС определяется выражением:

$$V_{\text{А}} \sim e^{-E_{\text{а}}/RT} S_{\text{акт}} C_{\text{пр}},$$

где  $E_{\text{а}}$  — энергия активации процесса взаимодействия;  $S_{\text{акт}}$  — число активных центров на поверхности металла.

Рассматривая процесс за определенный промежуток времени, приведенную зависимость легко трансформировать в известное уравнение Фрейндлиха.

Для повышения эффективности присадок, используемых для предотвращения образования ВТО, часть поверхностно-активных веществ (ПАВ) масла должна адсорбироваться на поверхности металла, в то время как другая — на поверхности частиц ДФ.

В общем виде совокупность реакций, относящихся к серии  $D$ , характеризует разрушение защитных слоев, ранее образованных на поверхности частиц ДФ.

Разрушение приводит к дестабилизации системы и выделению ДФ из объема дисперсионной среды. Рассматривая процесс с позиций поведения двойных электрических слоев, разрушение можно описать зависимостью

$$\frac{\sigma_{ДФ_1}}{\sigma_{ДФ} - \sigma_{ДФ_1}} \sim C_k e^{(\Psi/\Phi_{ДФ})/RT},$$

где  $\sigma_{ДФ_1}$  — число активных центров на поверхности частиц ДФ, освободившихся от защитного слоя;  $\sigma_{ДФ}$  — число активных центров на поверхности частиц ДФ, покрытых защитным слоем;  $\Psi$ ,  $\Phi_{ДФ}$  — показатели, характеризующие соответственно силу кислоты и прочность защитного слоя на поверхности частиц ДФ.

Аналогичная зависимость характерна для реакций серии  $E$  на поверхности металла:

$$\frac{\sigma_{Me_1}}{\sigma_{Me} - \sigma_{Me_1}} \sim C_k e^{(\Psi/\Phi_{Me})/RT},$$

где  $\sigma_{Me_1}$ ,  $\sigma_{Me}$  — число активных центров на поверхности металла, соответственно освободившихся от защитного слоя и покрытых защитным слоем;  $\Phi_{Me}$  — показатель, характеризующий прочность защитного слоя на поверхности металла.

В окончательном виде склонность  $S$  моторных масел к образованию ВТО можно рассматривать как вероятностный процесс, интенсивность протекания которого определяется как произведение чисел, характеризующих наличие свободных активных центров на твердых поверхностях, участвующих в процессах образования ВТО:

$$S \sim \sigma_{Me_1} \sigma_{ДФ_1}.$$

Из представленной схемы количественного описания образования ВТО вытекают основные задачи и возможности оценки склонности масел к образованию ВТО и прогнозирования поведения масел по этому показателю. К числу основных задач в первую очередь относится выделение в каждой серии реакций наиболее информативного показателя (или показателей) состояния и поведения масел.

В соответствии с теорией квалитрии число таких показателей не должно превышать двух-трех. Выбор показателей может быть произведен как экс-

периментальным, так и расчетным путем.

В перспективе следует найти наиболее удовлетворяющую форму интерпретации объективного прогнозирования склонности моторных масел к образованию ВТО.

Из приведенной схемы следует целесообразность разработки наиболее надежных методов и методик оценки тех или иных характеристик или показателей, которые можно использовать в соответствующих расчетах.

Наряду с задачами данная схема одновременно определяет возможности ее использования для практических целей, в частности для оптимизации состава моторных масел, подбора наиболее эффективных присадок соответствующего функционального назначения, определения экстремумов в механизме их действия и т.д. Она в наиболее полном и систематизированном виде учитывает, в том числе при количественной интерпретации, процессы в моторных маслах, провоцирующие образование ВТО. В нее укладывается также подход, рассмотренный в работе [4].

Данная схема является своего рода программой действий на перспективу и одновременно строго регламентирует принципы построения исследований в этой области и методологические принципы их проведения.

*The tendency of motor oils to form deposits at high temperatures due to destabilization of the colloidal system in thin layers on a heated metal surface is examined. It was assumed that a significant amount of disperse particles (soot) which affect the physicochemical characteristics of diesel oils accumulate in the oils during use. It was shown that the state of internal combustion engine parts and units can be predicted by the change in these characteristics.*

**Key words:** diesel oil, internal combustion engine, high-temperature deposits, colloidal stability, disperse phase.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шор Г.И. Механизм действия и экспресс-оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — 109 с.
2. Гордаш Ю.Т. Алкилсалицилатные присадки к нефтепродуктам. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. — 158 с.
3. Главати О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. — Киев.: Наукова думка, 1989. — 184 с.
4. Лаши В.Л., Гришин Н.Н., Меджебовский А.С. Развитие теоретических основ смазочных материалов. — М.: Адванта Пресс, 2003. — 35 с.

Е.П. Федоров, Л.С. Яновский, Н.И. Варламова,  
И.М. Попов, П.В. Бородако

ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»

# Технические требования к топливу для базирующейся на морской платформе газотурбинной установки

*Определены технические требования к жидкому и газообразному топливу, получаемому непосредственно на морской платформе для размещенной на ней энергетической установки на базе авиационного газотурбинного двигателя.*

**Ключевые слова:** жидкое и газообразное топливо, технические требования, морская платформа, энергетическая установка, авиационный газотурбинный двигатель.

**С** постепенным истощением континентальных источников углеводородного сырья и открытием большого количества морских нефтегазовых месторождений все большее развитие получает добыча нефти и газа с морских платформ. К объектам обустройства морских нефтегазовых месторождений (ОМНМ) относится размещаемая на морской платформе электростанция. Обычно привод электрогенераторов на этой станции осуществляется от дизельных двигателей, для которых на морскую платформу систематически завозится дизельное топливо. Вместе с тем добываемое на морской платформе углеводородное сырье (нефть, газ, газовый конденсат) могло бы избавить ОМНМ от внешних поставок топлива. Это тем более важно в условиях большого волнения на море, когда своевременная доставка топлива не всегда возможна.

В то же время на морской платформе часто в факеле сжигается нефтяной газ, который мог бы быть использован в качестве топлива для энергетической установки на базе газотурбинного двигателя (ГТД), в частности авиационного, имеющего лучшие по сравнению с другими

двигателями габаритно-массовые характеристики, что немаловажно для условий размещения энергетической установки на морской платформе.

Из всех двигателей внутреннего сгорания ГТД наиболее приспособлен для работы как на жидком, так и на газообразном топливе, что и обуславливает рациональность его использования для привода электрогенераторов на морской платформе.

Предполагается, что размещаемая на морской платформе газотурбинная установка (ГТУ) должна работать на подготовленном углеводородном сырье (жидком или газообразном), добываемом непосредственно на этой платформе. Таким сырьем могут быть нефть, газовый конденсат, природный и нефтяной газы. ГТУ должна отвечать экологическим требованиям действующих стандартов и иметь моторесурс не менее 100 тыс. ч. Поскольку для России характерно размещение платформ в шельфах северных морей, эксплуатацию ГТУ следует предусматривать, как правило, в арктических морских условиях.

Ниже приведены технические требования к топливу для ГТУ на базе авиационного ГТД и решения для их реализации при использовании каждого из пере-

численных выше видов углеводородного сырья.

**Топливо из нефти.** Добываемая на морской платформе нефть должна быть переработана с выделением фракций, отвечающих условиям применения в качестве топлива для авиационного ГТД. Поэтому на морской платформе должен быть размещен нефтеперерабатывающий мини-завод, который при заданной производительности будет тем компактнее, чем больше будет отбираться фракций нефти в состав топлива для ГТУ.

Накоплен большой позитивный опыт применения для промышленных энергетических установок на базе авиационных ГТД бензиновых, керосиновых и дизельных фракций нефти, выкипающих в диапазоне от 35 до 350°C при атмосферном давлении. Выход фракций (на нефть) в этом диапазоне составляет для различных месторождений нефти от 30 до 60%, что примерно в 2,5 раза больше потенциального выхода самого широко применяемого в России и странах СНГ прямогонного реактивного топлива марки ТС-1. При увеличении температуры конца кипения от 350 до 450°C выход светлых фракций можно увеличить до 40–70% (на нефть), но при этом в этих

Показатели	Норма	Метод испытания
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup> , не менее		По ГОСТ 3900
Фракционный состав, °С		По ГОСТ 2177
н.к., не ниже	35	
10%, не выше	165	
98%, не выше	350	
Вязкость при 20°С, мм <sup>2</sup> /с, не менее	1,1	По ГОСТ 33
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	42 500	По ГОСТ 11065
Высота некопящего пламени, мм, не менее	19	По ГОСТ 4338
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не более	2,0	По ГОСТ 5985
Температура застывания, °С, не выше	–55	По ГОСТ 1533
Термоокислительная стабильность (статические условия, 150°С): концентрация осадка, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	35	По ГОСТ 11802
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	25	По ГОСТ 6994
Концентрация фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	25	По ГОСТ 1567 или ГОСТ 8489
Массовая доля серы, %, не более		
общей	0,3	По ГОСТ 19121
меркаптановой	0,005	По ГОСТ 17323
Испытания на медной пластине	Выдерживает	По ГОСТ 6321
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	По ГОСТ 6307
Зольность, %, не более	0,01	По ГОСТ 1461
Содержание		
механических примесей и воды	Отс.	Визуально
сероводорода	»	По ГОСТ 17323
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	–40	По ГОСТ 22254
Массовое содержание металлов, млн <sup>–1</sup> , не более		Атомно-абсорбционный
ванадия	1	
натрия+калия	0,6	
кальция	1	
свинца	1	
цинка	1	

фракциях значительно увеличивается содержание соединений серы и ванадия. Кроме того, с увеличением температуры конца кипения фракции повышается температура ее застывания, что затрудняет применение такой фракции в составе топлива для ГТУ в арктических условиях эксплуатации (потребуется подогрев топлива, запуск и останов ГТУ на специальном пусковом топливе).

Исходя из отечественного и зарубежного опыта применения газотурбинных энергетических установок\* топливо для ГТУ, работающей на морской платформе в арктических условиях,

\* Лосиков Б.В., Фатьянов А.Д., Микулин Ю.В. и др. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин. — М.: Химия, 1970. — 312 с.

должно по физико-химическим и эксплуатационным свойствам отвечать требованиям и нормам, приведенным в **таблице**. Этим требованиям может отвечать прямая фракция 35–350°С.

Принимая во внимание большой требуемый для ГТУ моторесурс, к противоположным свойствам топлива следует предъявлять повышенные требования. Топливо для ГТУ, отвечающее приведенным в таблице требованиям, должно быть испытано по методу оценки противоположных свойств, входящему в комплекс методов квалификационной оценки топлив для авиационных ГТД. В случае неудовлетворительных свойств в него следует вводить противоположную присадку из числа допущенных для

введения в реактивное топливо РТ (ГОСТ 10227–86) в концентрации 0,003% масс.

Остаток нефти после отбора топливных фракций для ГТУ может быть утилизирован путем возвращения в добываемую нефть.

**Топливо из газового конденсата.** Газовый конденсат следует рассматривать как нефть с преимущественным содержанием бензино-лигроиновых фракций. Полученное из него топливо для ГТУ должно отвечать требованиям, приведенным в таблице. Выход топлива из газового конденсата может составлять до 90%. Температура конца кипения отобранных фракций в основном находится на уровне 250°С, хотя встречаются газовые конденсаты, из которых отбираются топлив-

ные фракции и с более высокой температурой конца кипения.

**Топливо из природного газа.** Накоплен большой положительный опыт эксплуатации на природном газе ГТД, используемых для его перекачки по магистральным газопроводам. Добываемый на морской платформе природный газ непосредственно применять в качестве топлива для ГТУ вряд ли удастся из-за недопустимого содержания в нем неуглеводородных примесей, главным образом сероводорода, меркаптановой серы, диоксида углерода и воды. В обводненном природном газе при выходе из скважины содержатся растворенные в минерализованной пластовой воде соли щелочных и щелочноземельных металлов.

Для предотвращения образования в топливной системе ГТУ кислых сред газ не должен быть насыщен водой. Температура газа должна быть, по меньшей мере, на 20° выше точки росы, рассчитанной для состава, включающего водяные пары, при давлении газа, при котором он подается на вход в ГТУ. Соблюдение этого требования особенно важно, когда газ содержит сероводород и диоксид углерода. Присутствие диоксида углерода особенно сильно сказывается на коррозии топливной системы из-за образования угольной кислоты при его растворении в воде.

Свободная вода в составе газового топлива может вызвать, особенно в арктических условиях эксплуатации ГТУ, образова-

ние газовых гидратов — твердых веществ, способных забивать фильтры и проходные сечения трубопроводов.

Для очистки природного газа от вредных примесей потребуются размещение на морской платформе соответствующего технологического блока по типу применяющихся на газоперерабатывающем заводе.

Исходя из международной практики применения природного газа в качестве топлива для ГТУ очищенный газ должен отвечать следующим требованиям:

Массовая доля, млн <sup>-1</sup> , не более	
общей серы .....	200
сероводорода.....	0,5
меркаптановой серы.....	50
Содержание, млн <sup>-1</sup> , не более	
воды (соответствует точке росы —30°С при давлении 19,6 МПа) .....	15
механических примесей .....	20
Размер твердых частиц, мкм, не более.....	10
Зольность, млн <sup>-1</sup> , не более.....	20
Содержание металлов, млн <sup>-1</sup> , не более	
ванадия.....	1
натрия + калия.....	0,6
кальция .....	1
свинца .....	1
цинка.....	1
Низшая теплота сгорания, МДж/кг.....	40—50

Добываемый природный газ кроме основного компонента — метана может содержать углеводороды C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> и выше, которые при высоких значениях давления газа на входе в ГТУ могут находиться в жидком состоянии. Чтобы обеспечить газообразное состояние топлива на входе в ГТУ, необходимо удалить или испарить жидкие компоненты топлива. Максимальная температура нагрева при испарении не должна превышать 105°С.

В случае применения для повышения давления газа на входе в ГТУ дожимного компрессора содержание в газе паров смазочного масла от компрессора не должно превышать 2 млн<sup>-1</sup>.

**Топливо из нефтяного газа.** Нефтяной газ отличается от природного большим содержанием (10—50% об.) углеводородов C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> и выше. В зависимости от компонентного состава нефтяного газа конкретного месторождения получаемое из него топливо для ГТУ может быть жидким или газообразным. В первом случае из нефтяного газа удаляют газообразные компоненты, во втором — жидкие. Температура и давление топлива, находящегося в жидком или газообразном состоянии, определяются условиями его хранения на морской платформе. Жидкое топливо должно отвечать техническим требованиям к топливу из нефти, газообразное — требованиям к топливу из природного газа.

*Specifications for liquid and gaseous fuel obtained directly on a marine platform for a power plant based on an aviation gas-turbine engine were determined.*

**Key words:** *liquid and gaseous fuel, specifications, marine platform, power plant, aviation gas-turbine engine.*

Чень Бошуи, Сунь Юки, Фан Джианьхуа, Ван Джу, Ву Джиан  
Dept. of Petrochemistry, Logistical Engineering University, Chongqing 400016, P.R. China

## Низкотемпературные свойства и кристаллическая структура смесей биодизелей

*Показано, что смеси биодизеля на основе сои с китайским дизельным топливом № 0 по сравнению с чистыми биодизелем и нефтяным дизельным топливом характеризуются небольшим снижением температуры застывания и предельной температуры фильтрования (ПТФ). При температурах ниже температуры застывания и ПТФ динамическая вязкость смесей значительно повышается с понижением температуры, но снижается с увеличением скорости сдвига, в этом случае смеси ведут себя как неньютоновские жидкости. При температурах выше температуры застывания и ПТФ зависимость между динамической вязкостью и скоростью сдвига линейная и смеси ведут себя как ньютоновские жидкости. При низких температурах кристаллы парафинов в смесях быстро растут и сливаются друг с другом.*

*Потеря текучести смесей при низких температурах может быть объяснена, с одной стороны, резким повышением вязкости, а с другой стороны, — быстрым ростом и соединением кристаллов парафинов.*

**Ключевые слова:** биодизель, температура застывания, предельная температура фильтруемости, вязкость.

**Б**иодизель, полученный из растительных масел или животных жиров процессом переэтерификации и обычно называемый как сложные эфиры жирных кислот (СЭЖК), оказался отличным заменителем нефтяного дизельного топлива [1–5]. Фактически это топливо близко по эксплуатационным свойствам к обычному дизельному топливу, является конкурентоспособным с ним и обладает такими преимуществами, как повышенная биоразлагаемость, пониженная токсичность, меньшее количество выбросов при сгорании и лучшие смазочные свойства [6]. Однако существуют и значительные недостатки, которые ограничивают его применение в качестве топлива для дизельных двигателей. Одним из них является недостаточный уровень низкотемпературных свойств.

Обнаружено, что кристаллизация и загустевание биодизеля при низких температурах является причиной недостаточного поступления топлива в двигатель и вызывает проблемы в его работе, поскольку затвердевшие частицы забивают топливные линии

и фильтры, главным образом из-за большого содержания в СЭЖК насыщенных компонентов [7–9].

В последние годы исследовано несколько подходов к решению проблемы низкотемпературных свойств биодизелей, включая компаундирование с обычными дизельными топливами, фракционирование, добавление присадок, использование разветвленных сложных эфиров и объемных заместителей в цепи [10–16]. Практически биодизель чаще используют не в чистом виде, а в качестве различных смесей с нефтяными дизельными топливами.

В данной работе исследованы низкотемпературные свойства смесей биодизеля из сои с китайским нефтяным дизельным топливом № 0. Для смесей были измерены значения температуры застывания и предельной температуры фильтруемости, определены зависимости вязкости от температуры и скорости сдвига. Кроме того, были исследованы кристаллические структуры смесей при низких температурах.

Биодизель получали реакцией переэтерификации соевого масла

(700 г) метанолом (15 г) в присутствии едкого натра (7 г). Реакцию проводили в течение 100 мин при 60–65°C с обратным холодильником при перемешивании. Полученную после реакции смесь отстаивали в течение ночи, после чего с помощью делительной воронки отделяли слой метилового эфира. Остаточное количество глицерина из сырого метилового эфира удаляли центрифугированием. Метилловый эфир жирной кислоты (МЭЖК) очищали путем отгонки непрореагировавшего метанола при атмосферном давлении, многократной промывки водой, центрифугирования и сушки над безводным сульфатом натрия.

Из полученного биодизеля и китайского дизельного топлива № 0 были приготовлены образцы топлив: В0 (100%-ное нефтяное топливо), В20 (20% биодизеля и 80% нефтяного топлива), В50 (50% биодизеля и 50% нефтяного топлива), В80 (80% биодизеля и 20% нефтяного топлива) и В100 (100%-ный биодизель). Смешивание соответствующих количеств (по объему) биодизеля и нефтяного дизельного топлива

проводили до однородного состояния. Дизельное топливо № 0 было получено на НПЗ Yanshan компании «Sinopet» (Пекин). Ниже приведены некоторые типичные требования к физико-химическим характеристикам этого топлива:

Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup> .....	820–860
Вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с .....	3–8
Температура, °C	
конца кипения .....	300–365
вспышки (в закрытом тигле) .....	≥55
застывания .....	≤0
предельной фильтруемости .....	≤4
Содержание, % мас.	
серы .....	≤0,05
зола .....	≤0,01
Цетановое число.....	≥49

Температура застывания и ПТФ — важные показатели, определяющие возможность использования дизельных топлив при низких температурах. Температура застывания — это температура, при которой топливо не может течь из-за гелеобразования, а ПТФ — температура, при которой происходит забивание фильтра из-за образования кристаллов. Эти температуры топливных смесей измеряли на приборе для определения низкотемпературных свойств, следуя требованиям китайского метода SH/T0248, который соответствует методам ASTM D 97 и EN 116 для определения соответственно температуры застывания и ПТФ.

Вязкость дизельного топлива влияет не только на способность к распылению, но и на низкотемпературные свойства. Динамическая вязкость исследуемых смесей определяли на ротационном вискозиметре VIARMES 95270 (Sanhchez Technologies, Франция) при изменении температуры от 60 до –5°C и значениях скорости сдвига 20, 40, 60, 80 и 100 с<sup>-1</sup>.

Топливо	Температура застывания, °C	ПТФ, °C
B0	0	2
B20	–2	1
B50	–2	–1
B60	–3	–1
B100	–1	0

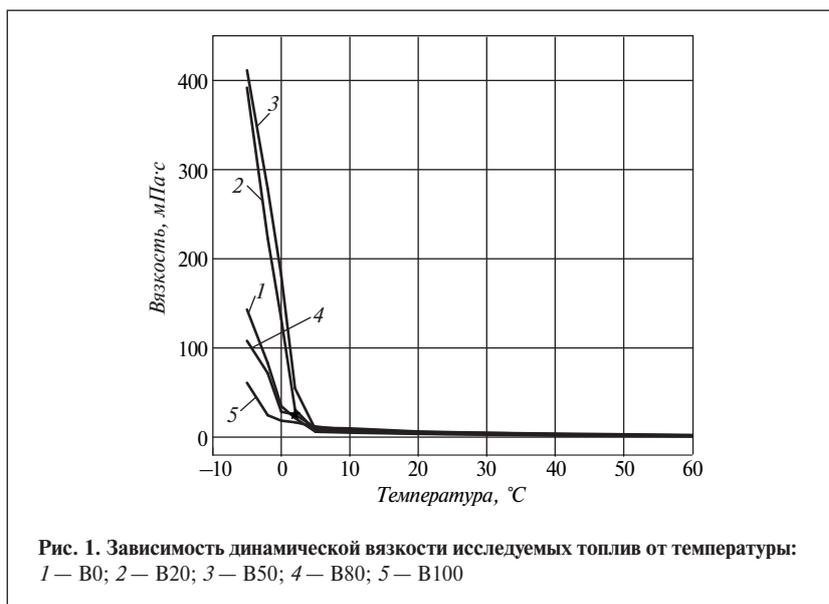
Кристаллические структуры смеси B80 при низких температурах наблюдали с использованием поляризационного микроскопа модели DMLP (Lieca, Германия), оборудованного системой охлаждения. Перед наблюдением смесь постепенно охлаждали от комнатной (начальной) температуры с помощью жидкого азота со скоростью 2 град/мин. При появлении первых кристаллов скорость охлаждения снижали до 1 град/мин и в дальнейшем поддерживали на этом уровне, с тем чтобы гарантировать неограниченный рост кристаллов парафина.

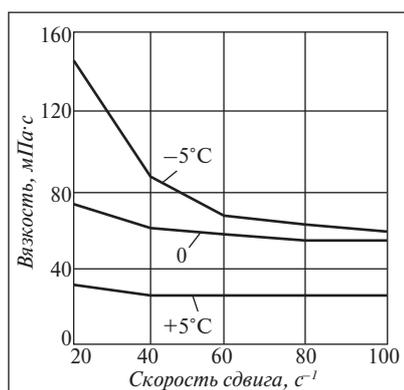
В таблице приведены температуры застывания и ПТФ исследуемых топлив. Как видно, у компаундированных топлив, т.е. B20, B50 и B80, они немного ниже, чем у чистых биодизеля B100 и нефтяного топлива B0. Это может быть обусловлено определенными взаимодействиями

между молекулами МЭЖК биодизеля и молекулами углеводородов топлива № 0.

На рис. 1 приведена зависимость динамической вязкости исследуемых топлив от температуры, из которой следует, что вязкость топливных смесей увеличивается с понижением температуры и резко возрастает при температурах ниже 0°C, т.е. ниже температуры застывания и ПТФ соответственно чистых биодизеля B0 и нефтяного дизельного топлива B100 (см. таблицу). Резкое возрастание вязкости смесей с разным содержанием биодизеля несколько различается и может быть признаком недостаточного уровня низкотемпературных свойств смесей.

На рис. 2 приведена зависимость динамической вязкости топливных смесей B80 от скорости сдвига при температурах –5, 0 и 5°C. Как видно, при различных температурах она различна. При





**Рис. 2.** Зависимость динамической вязкости смеси В80 от скорости сдвига при разных температурах (см. цифры на кривых)

температурах выше температуры застывания или ПТФ смеси В80, т.е. при 0 и 5°C, эти зависимости примерно линейные, что свидетельствует о поведении смеси соевого биодизеля с нефтяным топливом № 0 как ньютоновской жидкости. Однако при 0°C, т.е. всего на 1° выше ПТФ В80 (см. таблицу), и при более низких скоростях сдвига можно наблюдать небольшое снижение вязкости с увеличением скорости сдвига. При температурах ниже температуры застывания или ПТФ, т.е. при -5°C, очевидно снижение вязкости с увеличением скорости сдвига. Это свидетельствует о том, что смесь становится неньютоновской жидкостью при данной температуре.

На рис. 3 приведены фотографии кристаллической структуры топливной смеси В80 при температурах -5, -10, -15 и -20°C, полученные с помощью поляризационного микроскопа.

Как известно, при анализе на поляризационном микроскопе кристаллические структуры хорошо отражают поляризованный свет, поэтому их можно наблюдать в виде белых пятен, а аморфные частицы, напротив, выглядят черными. Из рис. 3 можно видеть, что количество и размер кристаллов, образовавшихся в смеси В80 при различных температурах, раз-

личны. При температуре немного ниже температуры застывания и ПТФ этой смеси, т.е. при -5°C, образовалось лишь небольшое количество мелких кристаллов парафинов (см. рис. 3, а), а при более низких температурах (-10, -15 и -20°C) — большее количество более крупных кристаллов, причем с понижением температуры кристаллы быстро росли и сливались (см. рис. 3, б-г). Таким образом, анализируя кристаллическую структуру, можно сделать вывод, что другой причиной потери текучести смесей при низких температурах может быть быстрый рост и слияние кристаллов парафинов.

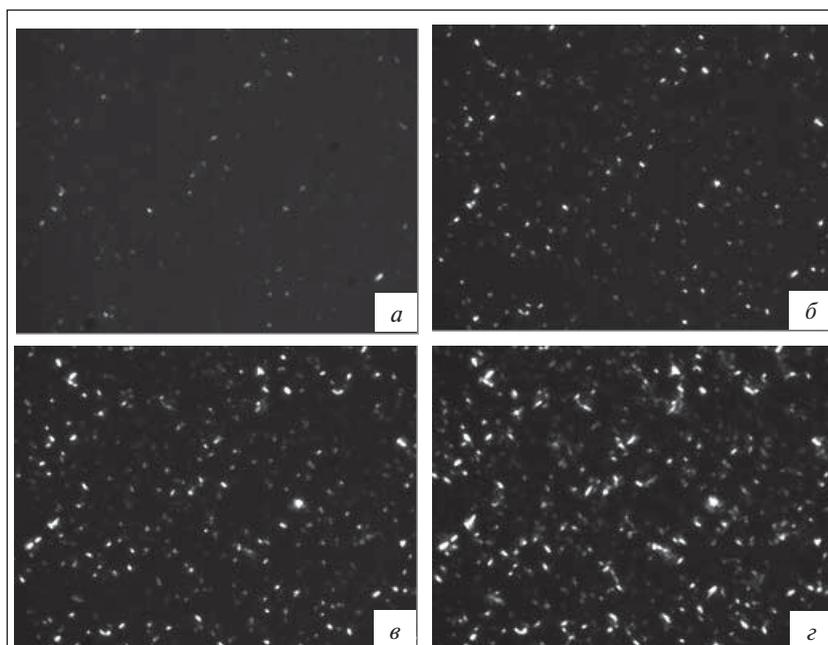
Таким образом, по результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- Смесей соевого биодизеля с нефтяным дизельным топливом № 0 по сравнению с чистыми биодизелем и нефтяным топливом имеют температуру застывания и ПТФ немного ниже.
- Динамическая вязкость смесей биодизеля с нефтяным топливом при температурах ниже их

температуры застывания и ПТФ значительно повышается с понижением температуры, что может быть признаком недостаточного уровня низкотемпературных свойств смесей. Смесей при температурах выше их температуры застывания и ПТФ ведут себя как ньютоновские жидкости, в то время как при температурах ниже температуры застывания и ПТФ они становятся неньютоновскими жидкостями.

• Другой причиной потери текучести смесей при низких температурах может быть быстрый рост и слияние кристаллов парафинов при температурах ниже их температуры застывания и ПТФ.

*Авторы благодарны Фонду естествознания Чунцина (Китай) (проект № CSTC2006BA6031) и Программе «Таланты нового столетия в университетах Китая» (проект № NCET-04-1002) за финансовую поддержку, а также доктору Лану Земингу (Нефтехимический научно-исследовательский институт, Синорес) за техническую помощь при измерении вязкости.*



**Рис. 3.** Кристаллическая структура смеси В80 при низких температурах ( $\times 400$ ): а — минус 5°C; б — минус 10°C; в — минус 15°C; г — минус 20°C

*It was shown that biodiesel blends of soy and Chinese diesel fuel No. 0 are characterized by a small drop in the solid point and maximum filtration temperature (MFT) in comparison to pure biodiesel and petroleum diesel fuel. At temperatures below the solid point and MFT, the dynamic viscosity of the blends increases significantly with a decrease in the temperature, but decreases with an increase in the shear rate, and in this case, the blends behave like a non-Newtonian fluid. At temperatures above the solid point and MFT, the dependence between the wax crystal temperatures in the blends increases rapidly and merges. The losses in the fluidity of the blends at low temperatures can be explained on one hand by the sharp increase in the viscosity and on the other by the rapid increase in and joining of the wax crystals.*

**Key words:** *biodiesel, solid point, maximum filtration temperature, viscosity.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nye M.J., Southwell P.H. Esters from Rapeseed Oil as Diesel Fuel. Proceedings of «Vegetable Oil as Diesel Fuel — Seminar III» 1983; Peoria, IL.
2. Ali Y., Hanna M.A. — Bioresource Technology. — 1994. — V. 50. — P. 153–163.
3. Agarwal A.K., Das L.M. — Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. — 2001. — V. 123. — P. 440–447.
4. Demirbas A. — Progress in Energy and Combustion Science. — 2007. — V. 33. — P. 1–18.
5. Demirbas A. — Energy Sources. — 2002. — V. 24. — P. 835–841.
6. Knothe G. — Fuel Processing Technology. — 2005. — V. 86. — P. 1059–1070.
7. Rushang M.J., Michael J.P. — Fuel. — 2007. — V. 86. — P. 143–151.
8. Kerschbaum S., Rinke G. — Ibid. — 2003. — V. 83. — P. 287–91.
9. Dunn R.O., Bagby M.O. — J. of the American Oil and Chemical Society. — 1995. — V. 72. — P. 895–904.
10. Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. — Ibid. — 1996. — V. 73. — P. 1719–1728.
11. Gomez M., Howard H.R., Leahy J.J., Rice B. — Fuel. — 2002. — V. 81. — P. 33–39.
12. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G. — J. of the American Oil and Chemical Society. — 1995. — V. 72. — P. 1155–1160.
13. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G. — Ibid. — 1996. — V. 73. — P. 631–636.
14. Chandler J.E., Horneck F.G., Brown G.I. — SAE Technical Paper Serious Paper No. 922186. Warrendale: Society of Automotive Engineers. 1992.
15. Nestor U., Soriano J., Veronica P. et al. — Fuel. — 2006. — V. 85. — P. 25–31.
16. Chuang W.C., Leon G.S., Galen J.S. — Biomass and Bioenergy. — 2004. — V. 27. — P. 485–491.

**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.**

**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.**

М.И.Рустамов, Н.Н. Пириев, Ф.А.Бабаева

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,  
Азербайджанская метанольная компания (AzMeCo)

# Дегидратация метанола на цеолитсодержащих катализаторах

*Исследовано превращение метанола на немодифицированных и модифицированных фосфорной кислотой промышленных катализаторах крекинга (ПКК), содержащих цеолит Y (KM, Цеокар-2 и KM-P) и HЦВК (KM-1 и KM-1P).*

*Показано, что на катализаторе KM-1 в зависимости от продолжительности опыта наблюдается переход от селективного образования углеводородных продуктов, состав которых зависит от температуры, к селективному образованию диметилового эфира (ДМЭ). Катализаты, образующиеся на катализаторах KM и Цеокар-2 и представляющие собой углеводороды и ДМЭ (~50%), отличаются от катализатов, образующихся на катализаторе KM-1, стабильным на протяжении опытов составом.*

*Модифицированные катализаторы KM-1P и KM-P обеспечивают стабильный высокоселективный выход соответственно углеводородов и ДМЭ.*

*Полученные результаты показывают перспективность использования ПКК для дегидратации метанола в ДМЭ.*

**Ключевые слова:** метанол, дегидратация, цеолитсодержащие катализаторы крекинга, модификация фосфорной кислотой, диметиловый эфир.

**П**ерспективы использования диметилового эфира (ДМЭ) в качестве экологически чистого дизельного топлива, альтернативного нефтяному [1], а также возможности его трансформации в низкомолекулярные олефины  $C_2-C_4$  или в ароматические углеводороды и компоненты высокооктановых бензинов [2] требуют резкого увеличения объема производства этого соединения. Расширение производства ДМЭ сопряжено с соответствующим расширением производства метанола, дегидратацией которого это соединение производится. Высокая энергоемкость производства синтез-газа и связанные с термодинамическими ограничениями низкий выход [3], а следовательно, и высокая себестоимость полученного из него метанола снижают эффективность крупномасштабного производства ДМЭ.

Решением проблемы может быть совмещение стадии синтеза метанола из синтез-газа со стадией его дегидратации в ДМЭ, что позволит снять термодина-

мические ограничения, связанные с конверсией синтез-газа в метанол благодаря практической необратимости его превращения в ДМЭ. В связи с этим предполагается использовать смесь катализаторов конверсии синтез-газа в метанол с катализаторами дегидратации метанола в ДМЭ [4]. В качестве последних могут служить катализаторы, обладающие кислотно-основными свойствами, например оксид алюминия, цеолиты типа пентасила и др. [5, 6].

Для получения ДМЭ в промышленных масштабах дегидратацией метанола или из синтез-газа на бифункциональных катализаторах требуются катализаторы, обладающие не только высокой активностью, но и соответствующими эксплуатационными свойствами. Поэтому для совершенствования процессов получения ДМЭ, как одностадийного из синтез-газа, так и двухстадийного из метанола, необходим поиск новых катализаторов. С учетом наличия у катализаторов, широко применяемых в промышлен-

ных процессах крекинга, изомеризации, алкилирования и др., кислотно-основных функций в данной работе проведено исследование дегидратации метанола в ДМЭ на немодифицированных и модифицированных фосфорной кислотой цеолитсодержащих катализаторах промышленного производства.

Объектами исследования служили образцы, приготовленные гранулированием микросферического катализатора крекинга DA-250 (производства фирмы «Grace Davison») и цеолита типа пентасила HЦВК с  $SiO_2:Al_2O_3=50$  (производства ВНИИ НП) с использованием в качестве связующего гидроксида алюминия в количестве 20% (в пересчете на безводный  $Al_2O_3$ ) от основного компонента. Далее эти образцы обозначены соответственно KM и KM-1. Сформованные экструдаты сушили на воздухе при 80–120°C, а затем прокаливали при 550°C (5 ч). Часть гранулированных катализаторов дополнительно обрабатывали водным раствором фосфорной кислоты с перемешиванием при

Таблица 1

Температура, °С	Состав катализата, %CH <sub>2</sub>											Конверсия, %
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ДМЭ	ΣC <sub>4+</sub>	ΣC <sub>4</sub>	ΣC <sub>5+=</sub>	ΣC <sub>5+</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
300	0,4	11,0	10,1	8,3	10,4	24,9	4,0	2,6	1,3	19,5	7,5	82,5
360	18,8	18,4	2,2	17,5	2,7	11,3	9,3	6,7	4,2	7,8	3,9	96,1

Примечания: 1. Приведены результаты конверсии метанола на катализаторе КМ-1 за 15 мин. 2. ΣC<sub>4+</sub>, ΣC<sub>4</sub>, ΣC<sub>5+=</sub> и ΣC<sub>5+</sub> суммарное содержание непредельных и предельных углеводородов с числом атомов углерода в цепи соответственно 4 и ≥5.

80–95°С (3 ч), а затем подвергали вышеописанным процедурам сушки и прокалики. Полученные образцы КМ-Р и КМ-1Р содержали фосфор в количестве 5% в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Цеокар-2 использовали в исходном виде.

Образцы катализаторов испытывали на проточной установке со стационарным слоем катализатора (загрузка 10 г) при атмосферном давлении, температуре 280–450°С и объемной скорости подачи жидкого метанола 3,5 ч<sup>-1</sup> без дополнительного разбавления инертным газом-носителем.

Перед проведением опытов катализаторы обрабатывали (~1 ч) воздухом при температурах на 50–100°С выше опытных с последующей продувкой током азота до установления заданной температуры.

Продукты превращения метанола анализировали газохроматографическими методами с применением хроматографов «Auto-System XL Perkin Elmer» и «Газохром».

Анализ продуктов показал полное отсутствие метилформиата и следовые количества СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>. Поэтому в приведенных результатах анализа продуктов превращения метанола содержание этих соединений, а также содержание выделяющейся воды, которое можно рассчитать по соответствующим конверсии метанола и выходу ДМЭ, не указаны. Следует отметить, что составы катализаторов и селективность по ДМЭ для упрощения представлены ниже в % от CH<sub>2</sub> — метиленовых групп, содержащихся в исходном или прореагировавшем метаноле.

Из полученных данных (табл. 1) следует, что при пре-

вращении метанола на цеолит-содержащих катализаторах образуются метан, непредельные алифатические углеводороды и ДМЭ. При достаточно высокой конверсии метанола выход ДМЭ на катализаторе КМ-1 при температурах 300–360°С невысок и с ростом температуры значительно снижается. Его снижение сопровождается ростом выхода углеводородных продуктов и изменением состава последних. Из сопоставления продуктов превращения метанола, представленных в табл. 1, следует, что сумма непредельных углеводородов в катализате возрастает с 24,6 до 49,4 % CH<sub>2</sub> и примерно вдвое снижается суммарный выход C<sub>4+</sub>, его снижение сопровождается значительным повышением выхода метана. Судя по данным табл. 1, активность катализатора КМ-1 с повышением температуры процесса в указанных пределах изменяется незначительно, на что указывает незначительное (<5%) изменение конверсии метанола на этом катализаторе при повышении температуры на 60°.

Способность катализатора КМ-1 активировать превращение метанола в углеводороды неста-

бильна. В первые 30 мин опыта, как видно из табл. 2, состав катализата существенно изменяется: выход ДМЭ резко возрастает, а выход углеводородов снижается при незначительном (~3%) снижении конверсии метанола. При продолжительности процесса более 30 мин конверсия метанола и выход ДМЭ стабилизируются на уровне соответственно 86–87% и 85,2–85,6% CH<sub>2</sub>. Эти данные наряду с отмеченной выше малой зависимостью конверсии метанола от температуры в области 300–360°С показывают, что образование ДМЭ из метанола является стадией, предшествующей образованию углеводородов, а изменение состава катализата связано с дезактивацией центров катализатора КМ-1, ответственных за стадию дальнейшей трансформации образующегося ДМЭ в углеводороды.

Превращение метанола на катализаторах, содержащих цеолит Y, также сопровождается образованием ДМЭ и различных углеводородов. Из приведенного в табл. 3 состава катализата видно, что в результате конверсии метанола на катализаторах КМ и Цеокар-2 образуются метан

Таблица 2

Время, мин	Состав катализата, % CH <sub>2</sub>					Конверсия, %
	CH <sub>4</sub>	ΣC <sub>2+=</sub>	ΣC <sub>2+</sub>	ДМЭ	CH <sub>3</sub> OH	
15	0,40	24,6	42,6	24,9	7,5	92,5
30	0,2	7,5	11,3	80,9	10,1	89,1
60	0,1	0,7	0,2	85,5	13,5	86,5
75	0,1	0,7	0,2	85,2	13,8	88,2
100	0,1	0,7	0,2	85,3	13,8	86,2
120	0,1	0,7	0,2	85,4	13,8	86,2

Примечания: 1. Приведены результаты конверсии метанола на катализаторе КМ-1 при температуре 300°С. 2. ΣC<sub>2+=</sub> и ΣC<sub>2+</sub> суммарное содержание непредельных и предельных углеводородов с числом атомов углерода в цепи ≥2.

Таблица 3

Время, мин	Состав катализата, % CH <sub>2</sub>					Конверсия, %
	CH <sub>4</sub>	ΣC <sub>2+=</sub>	ΣC <sub>2+</sub>	ДМЭ	CH <sub>3</sub> ОН	
<i>Катализатор КМ</i>						
15	1,7	14,8	5,7	56,5	21,3	78,7
120	1,6	16,5	4,5	55,8	21,6	78,4
<i>Катализатор Цеокар-2</i>						
15	1,8	10,8	10,3	52,7	24,4	75,6
120	1,8	12,0	8,3	53,5	24,4	75,6

Примечания: 1. Опыт проведен при температуре 300°С. 2. Предельное содержание атомов углерода в молекулах продуктов не превышает 4.

Таблица 4

Время, мин	Состав катализата, % CH <sub>2</sub>										
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ДМЭ	ΣC <sub>4+</sub>	ΣC <sub>4</sub>	ΣC <sub>3+=</sub>	ΣC <sub>3+</sub>	CH <sub>3</sub> ОН
15	2,8	18,15	3,65	23,5	4,2	10,6	10,4	6,5	8,7	7,4	4,1
120	2,5	18,4	3,5	24,0	4,1	10,8	10,2	6,6	8,5	7,4	4,0

Примечание. Приведены результаты конверсии метанола на катализаторе КМ-1Р при температуре 360°С.

и алифатические углеводороды C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Выход этих продуктов и конверсия метанола на протяжении опыта остаются практически постоянными. На катализаторе КМ выходы ДМЭ и непредельных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> несколько выше, чем на катализаторе Цеокар-2, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием в этом катализаторе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве связующего. Вместе с тем в силу незначительных различий каталитических свойств катализаторов КМ и Цеокар-2 (см. табл.3) можно полагать незначительное влияние связующего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на превращение метанола и на катализаторе КМ-1.

Приведенные результаты показывают, что как промышленные катализаторы крекинга, содержащие цеолит Y, так и катализаторы, приготовленные на основе цеолита типа пентасил – НЦВК, в исходном состоянии не отвечают требованиям высокой активности и селективности по ДМЭ при конверсии метанола и уступают катализаторам на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

Промотирование катализаторов КМ и КМ-1 фосфорной кислотой оказывает существен-

ное влияние на их свойства в превращении метанола. Из табл. 4 видно, что фосфорная кислота, введенная в катализатор на основе НЦВК, стабилизирует превращение метанола в углеводородные продукты. При этом выход метана снижается, а выходы пропена и бутенов повышаются.

Подобный эффект воздействия фосфорной кислоты на катализаторы, приготовленные на основе пентасила, как известно [7], приводит к росту образования легких олефинов при конверсии ДМЭ. Предполагается, что в этом случае происходят связывание фосфорной кислоты

с каркасом цеолита и образование связей Т–О–Р–ОН (где Т – алюмосиликатные тетраэдры цеолита). Образование подобных связей, возможно, предотвращает быструю дезактивацию центров, ответственных за последующие превращения ДМЭ, образующегося из метанола, в соответствующие углеводороды.

Для получения более эффективных катализаторов дегидратации метанола в ДМЭ более приемлемы системы с «открытой поверхностью» [8]. Широкопористый (диаметр пор 0,76 нм) цеолит HY в отличие от узкопористого (0,56 нм) НЦВК (аналога HZSM) по сути является для метанола и ДМЭ объектом с «открытой поверхностью». На самом деле модифицированием фосфорной кислотой катализатора КМ, содержащего цеолит Y, удалось получить катализатор КМ-Р, обладающий высокими каталитическими свойствами в дегидратации метанола в ДМЭ.

Из рисунка видно, что конверсия метанола и селективность образования ДМЭ в диапазоне температур 300–440°С остаются на уровнях, близких к максимальным. Составы катализаторов, образующихся при превращении метанола в указанном температурном диапазоне, приведены в табл. 5. Они содержат незначительные примеси метана и пропена или

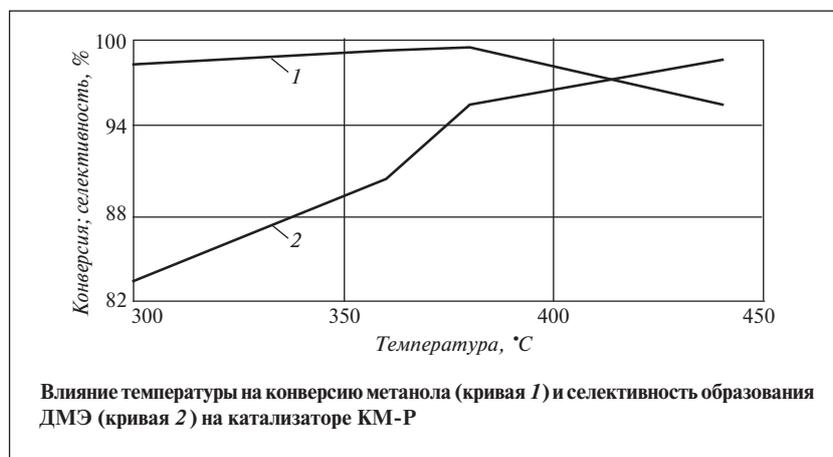


Таблица 5

Температура, °С	Состав катализата, % CH <sub>2</sub>				
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ДМЭ	CH <sub>3</sub> OH
300	0,43	—	0,86	82,15	16,55
360	0,47	—	0,13	89,90	9,5
380	—	0,14	—	96,42	3,44
440	2,61	0,25	0,23	95,66	1,25

Примечание. Приведены результаты превращения метанола на катализаторе КМ-Р.

этана. Только при 440°С происходит увеличение содержания отмеченных примесей.

Таким образом, промышленные катализаторы, содержащие цеолит типа Y в отличие от катализаторов, содержащих ZSM-5, могут быть в смеси с катализаторами Cu+ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получения метанола эффективными как для получения ДМЭ в процессе деги-

дратации метанола, так и в одностадийном процессе превращения синтез-газа в ДМЭ.

Применение промышленных катализаторов с хорошо подготовленной базой их производства может значительно упростить решение проблемы расширения производства ДМЭ без существенных дополнительных капиталовложений.

Катализатор КМ-Р без дополнительного гранулирования со связующим может быть эффективным для более прогрессивного метода получения ДМЭ из синтез-газа в трехфазном каталитическом реакторе [9]. Этот катализатор по своим свойствам достаточно эффективен и для масштабной конверсии метанола в ДМЭ. Присутствующие в катализате в небольших количествах углеводороды могут быть использованы по назначению. Например, после отделения газовой фазы от жидкой, представляющей собой непрореагировавший метанол и выделившуюся воду, и выделения ДМЭ метан может быть использован в схеме получения синтез-газа.

*Conversion of methanol on unmodified industrial cracking catalysts (ICC) containing zeolite Y (KM, Zeocar-2 and KM-R) and NTSVK (KM-1 and KM-1R), unmodified and modified with phosphoric acid, was investigated. It was shown that conversion from selective formation of hydrocarbon products whose composition is a function of the temperature to selective formation of dimethyl ether (DME) is observed on KM-1 catalyst as a function of the duration of the experiment. The catalyzates formed on the KM and Zeocar-2 catalysts and hydrocarbons and DME (~50%) differ from the catalyzates formed on the KM-1 catalyst, with a stable composition for the duration of the experiments. Modified catalysts KM-1R and KM-R provide a stable, highly selective yield of hydrocarbons and DME, respectively. The results obtained demonstrate the promise of using ICC for dehydration of methanol into DME.*

**Key words:** methanol, dehydration, zeolite-containing cracking catalysts, modification with phosphoric acid, dimethyl ether.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский А.Я. — Химическая промышленность. — 2000. — №3. — С.3
2. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. — М.: Химия, 1990. — 268 с.
3. Stocker M. — Microporus Mesoporus. Mater. — 1999. — V.29. — P.3
4. Ляхин Д.В., Какичев А.П., Овсиенко О.Л. и др. — В кн.: Тезисы докладов VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», Новосибирск, 4–9 сентября 2008 г. — Т.II. — С.144.
5. Хи М., Lunsford J.H., Goodman D.W. — Bhattacharyya-Applied Catalysis A. — 1997. — V.149. — P.289.
6. Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антанюк С.Н. и др. — Катализ в промышленности. — 2008. — №5. — p.57.
7. Абрамова А.В., Кулумбегов Р.В., Горяинова Т.И. и др. — Нефтехимия. — 2008. — Т.48. — С.16.
8. Пириев Н.Н., Бабаева Ф.А., Рустамов М.И. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2008. — №3–4. — С.317.
9. Lee S. — Chem. Eng. Science. — 1992. — V.47. — P.3769.

**Вниманию специалистов!**

**А. М. Данилов**

## ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

## Получение ионитов из крекинг-остатков

**В** производстве адсорбентов в качестве связующих и компонентов шихты перспективно использовать крекинг-остатки, которые являются многофункциональными соединениями [1–3], представляющими собой конденсированные ароматические структуры с незначительным содержанием алкильных заместителей и двойных связей. Крекинг-остатки как полиеновые вещества способны вступать в реакцию сополимеризации.

Данная статья посвящена исследованию в качестве ионитов продуктов, полученных радиационной сополимеризацией крекинг-остатка с акриловой кислотой под действием  $\gamma$ -излучения.

Использованный для сополимеризации остаток термического крекинга обладал следующими физико-химическими характеристиками: плотность при 20°C — 1003 кг/м<sup>3</sup>; коксумость — 39,4%; температура размягчения (по КиШ) — 82°C; иодное число — 93 г I<sub>2</sub>/100 г; содержание % мас.:

асфальтенов — 34,5, карбенов и карбоидов — 6,6, серы — 2,3.

Смесь акриловой кислоты (АК) и крекинг-остатка (КО) облучали на установке МРХ- $\gamma$ -20 при температуре 35–40°C. Источником излучения (мощность дозы 1,1 Гр/с) служил изотоп <sup>60</sup>Со. Для определения оптимального соотношения исходных компонентов было проведено планирование эксперимента. По результатам опытов, входящих в матрицу планирования, были найдены значения коэффициентов в уравнениях регрессии, характеризующих статическую обменную емкость (СОЕ) полную и по функциональным группам. Эти уравнения приняли вид:

$$COE_{\text{полн}} = 9,3375 - 0,1625x_1 + 0,0625x_2 - 0,0375x_1x_2;$$

$$COE_{SO_3H} = 0,525 - 0,150x_1 - 0,025x_2;$$

$$COE_{COOH} = 5,525 + 0,500x_1 + 0,125x_2;$$

$$COE_{OH} = 3,2876 - 0,5125x_1 - 0,0375x_2 - 0,0375x_1x_2;$$

здесь  $x_1$ ,  $x_2$  — содержание соответственно акриловой кислоты и крекинг-остатка, % мас.

Опыты были воспроизводимы. Коэффициенты оказались значимыми, а уравнения в рассматриваемой области адекватными и обеспечивающими точность предсказания СОЕ полной и по функциональным группам в пределах 1–6%. При получении сополимеров происходят различного вида процессы полимеризации и сополимеризации, приводящие к образованию продуктов с линейными разветвленными и сшитыми структурами [1].

Максимальное содержание карбоксильных групп в сополимере достигается при массовом отношении АК:КО = 1,5:1 и дозе облучения 6·10<sup>5</sup> Гр. Как известно [1], при радиационно-химическом воздействии происходит окисление смолисто-асфальтеновых веществ с образованием кислородсодержащих функциональных групп, в том числе гидроксильных. Количество последних возрастает с увеличением доли крекинг-

Таблица 1

Номер образца катионита	Условия получения					Механическая прочность, %	Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	S, % мас.
	массовое отношение АК:КО	доза облучения, 10 <sup>5</sup> Гр	СОЕ (мг-экв/г) по функциональным группам					
			SO <sub>3</sub> H	COOH	OH			
1	0,8:1	4	0,70	4,90	3,80	96,4	19,0	4,03
2	0,8:1	6	0,65	5,15	3,80	98,6	14,1	3,75
3	1,5:1	4	0,40	5,90	2,85	92,6	31,9	3,17
4	1,5:1	6	0,35	6,15	2,70	95,0	28,0	2,80
5	1,2:1	4	0,50/0,53	5,50/5,47	3,20/3,26	94,8	26,8	3,52
6	1,2:1	6	0,45/0,48	5,75/5,72	3,10/3,17	96,1	22,0	3,20
7	1:1	5	0,60/0,59	5,30/5,31	3,60/3,51	97,7	16,2	3,84
8	1,35:1	5	0,45/0,44	5,95/5,81	2,85/2,99	95,5	27,3	3,38

Примечание. В числителе — экспериментальные значения, в знаменателе — рассчитанные по уравнениям регрессии.

Таблица 2

Доза облучения, 10 <sup>6</sup> Гр	СОЕ* после облучения, мг-экв/г	Потеря массы, %
<i>При облучении на воздухе</i>		
0,9	9,15	0,32
3	8,70	0,48
6	7,30	0,82
10	6,20	1,03
<i>При облучении в воде</i>		
0,8	9,00	0,51
3	8,30	0,59
6	6,15	1,04
10	5,40	1,19

\*До облучения СОЕ = 9,3 мг-экв/г.

остатка в исходной смеси, а также с уменьшением дозы облучения. Максимальное количество этих групп достигается при отношении АК:КО = 0,8:1.

Содержащаяся в крекинг-остатке сера может окисляться, переходя в высшее валентное состояние и образуя сульфогруппы, максимальное количество которых наблюдается при том же отношении компонентов и дозе облучения  $4 \cdot 10^5$  Гр.

Из данных табл. 1 следует, что повышение дозы облучения до  $6 \cdot 10^5$  Гр и содержания акрило-

вой кислоты в смеси приводит к уменьшению количества сульфогрупп, что можно объяснить их преимущественным отщеплением и разрушением. Количество S (% мас.) серы, пошедшей на образование сульфогрупп, было рассчитано по формуле

$$S = \text{СОЕ}_{\text{SO}_3\text{H}} (32/10)P,$$

где  $\text{СОЕ}_{\text{SO}_3\text{H}}$  — статическая обменная емкость по сульфогруппам, мг-экв/г; 32 — молекулярная масса серы;  $P$  — содержание крекинг-остатка в исходном сырье, % мас.

Как видно из табл. 1, при АК:КО = 0,8–1 и дозе облучения  $4 \cdot 10^5$  Гр до 65% серы расходуется на образование сульфогрупп (содержание серы в исходном крекинг-остатке составляет 6,2%), что соответствует получению ионита максимальной механической прочности: 98,6%.

Ранее [1–4] показано, что продукты, полученные из смолисто-асфальтеновых веществ, обладают высокой радиационной стойкостью. Соответствующий анализ ионитов, полученных из крекинг-остатка, показал (табл. 2), что они обладают высокой радиационной стойкостью по сравнению с промышленным катионитом КБ-411-2, который при облучении в дистиллированной воде дозой  $1,4 \cdot 10^6$  Гр теряет 40,2% обменной емкости.

Таким образом, использование крекинг-остатка в качестве сополимера и сшивающего агента при радиационной сополимеризации с акриловой кислотой приводит к получению радиационно-устойчивых полифункциональных катионитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 165 с.
2. Поконова Ю.В. — Fuel Sci. & Technol. Intern. — 1991. — V. 9. — № 10. — P. 1245–1256.
3. Поконова Ю.В. — Ibid. — 1993. — V. 11. — № 7. — P. 875–890.
4. Поконова Ю.В., Олейник М.С. — Журнал прикладной химии. — 1982. — Т. 55. — № 6. — С. 1370–1372.

**Вниманию специалистов!**

**В. Е. Емельянов**

### ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

Н.В. Скорописцева, Ю.В. Голубков, М.Е. Куцева

Московский государственный технологический университет «Станкин»,  
Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения

# Влияние температуры при обработке глубоких отверстий резанием на содержание вредных компонентов в смазочно-охлаждающих жидкостях на масляной основе

*Установлено, что при обработке глубоких отверстий резанием с повышением температуры от 20 до 80°C содержание в смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) МР-3К на масляной основе вредных компонентов — 9- и 2-метилантрацена, 3-метилфенантрена и др. снижается на 15–25%, т.е. они попадают в воздух рабочей зоны.*

*Показана необходимость дополнительной очистки СОЖ от полициклических ароматических углеводородов для минимизации вредного воздействия на человека и биосферу в целом.*

**Ключевые слова:** смазочно-охлаждающие масляные жидкости, полициклические ароматические углеводороды.

Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), большую часть которых составляют смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), являются неотъемлемым элементом технологических процессов современных металлообрабатывающих производств. Многие процессы обработки металлических заготовок резанием вообще невозможны без применения СОТС, так как температура в зоне резания может достигать 960°C и выше [2, 3]. Правильный выбор состава, технологии и техники применения этих средств способствует увеличению производительности обработки, улучшению качества продукции, повышению стойкости режущих инструментов, уменьшению энергозатрат на механическую обработку, повышению экологической безопасности технологических процессов, а следовательно, существенному улучшению экономических показателей производства [1].

В настоящее время быстро расширяется номенклатура деталей с глубокими отверстиями

[4]. К этим деталям относятся, например, гребные винты, роторы и валы турбин и электрогенераторов, ряд деталей оборудования для атомных электростанций и др. Трудности обработки таких отверстий возрастают с увеличением их глубины, которую принято оценивать отношением  $l/d_0$ , где  $l$  — глубина отверстия,  $d_0$  — его диаметр. По этому отношению отверстия подразделяют на глубокие и неглубокие, приняв за границу разделения  $l/d_0 = 5$ . Обычными инструментами и способами можно рационально обработать отверстия с  $l/d_0 < 5$ , для обработки же более глубоких отверстий — с  $l/d_0 > 5$  приходится применять специальные оборудование и инструмент и особые способы.

При обработке глубоких отверстий СОЖ подается в зону резания под давлением, проникает в микротрещины и микрощели в зоне стружкообразования, вступает во взаимодействие с материалом заготовки и инструмента, образуя на их поверхностях пленки, которые экранируют трещины поверхности. Температура

циркулирующей СОЖ, измеряемая на выходе отводного канала, перед входом в бак, отражает всю совокупность сложных явлений в зоне резания. Очевидно, что ее оптимальное значение отвечает оптимальным условиям существования химических пленок и оптимальной вязкости, при которой возможно сохранение контактно-гидродинамической смазки. В целях снижения энергетических затрат рекомендуется температуру циркулирующей СОЖ поддерживать на уровне 30–50°C [4].

При использовании СОЖ на масляной основе представляет интерес исследование зависимости выхода загрязняющих веществ в окружающую среду от параметров технологического процесса. В литературе имеются отдельные данные о присутствии в СОЖ вредных примесей [1, 5, 6].

К СОЖ на масляной основе предъявляют ряд требований [1]. В частности, они не должны оказывать выраженного биологического действия на кожу и органы дыхания работника. При воздей-

ствии их на слизистые оболочки раздражающий эффект должен быть минимальным. Кроме того, эти СОЖ должны обладать низкой способностью к образованию масляного тумана и не содержать 3,4-бензпирена и некоторых других опасных веществ [1].

Основным фактором риска для здоровья работающих с масляными СОЖ является поступление в дыхательные пути аэрозоля масла, формальдегида, акролеина и других продуктов термоокислительной деструкции. Установлено, что даже при соблюдении в рабочей зоне ПДК по акролеину, бензолу, формальдегиду, 3,4-бензпирену, ацетальдегиду индивидуальный пожизненный канцерогенный риск работника при 20-летнем производственном стаже может достигать  $9 \cdot 10^{-3}$ , а при 30-летнем стаже —  $1,3 \cdot 10^{-2}$ , что значительно выше приемлемого ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) для профессиональных групп [5].

Однако в литературе практически нет данных о систематических исследованиях зависимости содержания вредных компонентов СОЖ на масляной основе от температуры обработки.

Цель данной работы — исследование зависимости содержания трех алканов — 2,6,10-триметилпентадекана, 2,6,10,14-тетраметилпентадекана и 2,6,10,14-тетраметилгексадекана, одного алкена — *цис*-2-тетрадецена и трех полициклических ароматических углеводородов — 3-метилфенантрена, 9- и 2-метилантрацена в СОЖ МР-3К на масляной основе от температуры в диапазоне 20–80°C.

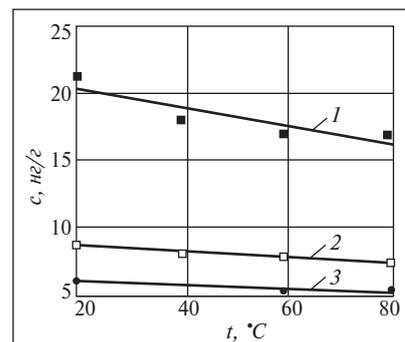
Около 80 г СОЖ в течение 90 мин (предварительными исследованиями установлено, что данного времени достаточно для достижения равновесного состояния) перемешивали в роторном испарителе на водяной бане при заданной температуре, которую поддерживали с помощью кон-

тактного термометра. Частота вращения ротора составляла  $120 \text{ мин}^{-1}$ . В конденсатор интенсивно подавали охлаждающую воду температурой около 8°C. Во время экспериментов при всех температурах масса СОЖ во вращающейся колбе не изменялась, сборник дистиллята оставался сухим.

Содержание исследуемых углеводородов определяли хромато-масс-спектрометрическим методом. Исследуемые образцы разбавляли дихлорметаном в 10 раз и вводили в газовый хроматограф Agilent 5890 (США) с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N и колонкой (длина 30 м, диаметр 0,25 мм), заполненной слоем неподвижной фазы ZB-WAX толщиной 0,25 мкм. Программа изменения температуры колонки: выдержка при 40°C в течение 5 мин, подъем со скоростью 10 град/мин от 40 до 230°C, выдержка при конечной температуре в течение 7 мин. Объем вводимой пробы — 1 мкл. Температура испарителя и детектора составляла 230°C. Ионизацию проводили электронным ударом энергией 70 эВ. Детектирование осуществляли в режиме сканирования ионов в диапазоне  $m/z = 35-350$ . Для сбора и обработки данных использовали программно-аппаратный комплекс ChemStation версии D 02.00.275 (Agilent Technologies, США) [7].

Результаты экспериментов приведены на рисунке. Как видно, с повышением температуры СОЖ от 20 до 80°C содержание исследуемых компонентов в СОЖ снижается на 15–25%, т.е. они попадают в воздух рабочей зоны.

По данным работы [5], поставляемые с нефтемазозаводов СОЖ с содержанием нефтяных рафинированных масел от 89,5 до 97,2% не содержат 3,4-бензпирена, акролеина и других названных выше вредных компо-



Влияние температуры  $t$  на содержание  $c$  в СОЖ МР-3К некоторых полициклических ароматических углеводородов:  
1 — 2-метилантрацена;  
2 — 3-метилфенантрена;  
3 — 9-метилантрацена

нентов. Поэтому появление этих соединений в воздухе рабочей зоны напрямую связано с термодеструктивными процессами в СОЖ при обработке металлов. Однако известно, что содержание, например, 3,4-бензпирена в СОЖ «Мобилмет Гамма» на масляной основе составляет 21 нг/г, а в СОЖ МР-7 — 124 нг/г [6].

Из рисунка следует, что нами впервые обнаружены 9- и 2-метилантрацен и 3-метилфенантрена в СОЖ МР-3К. Их содержание составляет от 6 до 22 нг/г. Однако и эти полициклические ароматические углеводороды [8] поступают в СОЖ из сырья. Как известно [9], гомологи фенантрена, антрацена и бензпирена содержатся в небольшом количестве в высших фракциях нефти. В частности, в узких фракциях норийской нефти идентифицированы гомологи обнаруженного нами 3-метилфенантрена: фенантрена, 9-этил- и 9-изопропилфенантрены [10]. Фракция 250–260°C этой нефти при давлении 133 Па содержит от 25 до 62% фенантронов.

Практически все углеводороды представляют опасность для окружающей среды [11]. Наиболее сильными канцерогенами в нефтяных маслах являются ароматические (ПДК 0,01–

100 мг/м<sup>3</sup>) и олефиновые (1–10 мг/м<sup>3</sup>) углеводороды, а также соединения серы, азота и кислорода. Особую опасность представляют биологически активные полициклические ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами. Эти углеводороды различаются числом и расположением таких колец и алкильных заместителей и могут содержать гетероатомы (кислород, азот, серу). Определенной биологической активностью обладают уже би- и трициклические соединения, к наиболее канцерогенным относят высшие ангулярные ароматические углеводороды с числом колец от 4 до 7 [12].

В течение длительного времени, исчисляемого стажем работы, 3,4-бензпирен накапливается в

результате суммирования малых доз и проявляет более выраженное канцерогенное действие в сочетании с другими химическими соединениями [13]. Очевидно, что то же самое можно сказать и об обнаруженных нами полициклических ароматических углеводородах.

Удалить полициклические ароматические углеводороды из масляного сырья можно лишь с помощью глубокой селективной очистки с использованием фенола, N-метилпирролидона, жидкого оксида серы (IV) или гидроочистки жесткого режима (давление 5,6–21 МПа, температура до 760°C) [12].

Из полученных нами данных следует, что этих способов для минимизации вредного воздействия на человека и биосферу в целом в некоторых случаях недостаточно.

Для более полного удаления отдельных представителей полициклических ароматических углеводородов необходимо проведение дополнительной очистки.

Так, антрацен и его гомологи при нагревании с малеиновым ангидридом образуют аддукты по реакции Дильса—Альдера [14]. Следовательно, базируясь на этой реакции, антраценовые углеводороды можно удалить из нефтяной фракции [9]. Фенантрен и его гомологи реагируют с малеиновым ангидридом под влиянием ультрафиолетового облучения. Полученные аддукты легко разрушаются фотохимически с образованием фенантреновых углеводородов. Этот метод позволяет выделить указанные углеводороды из нефтяных фракций [9].

*It was found that in cutting deep holes with an increase in the temperature from 20 to 80°C, the content of harmful components: 9- and 2-methylanthracene, 3-methylphenanthrene, etc., in oil-based MR-3K coolant (CL) decreases by 15–25%, i.e., they enter the air of the working zone. The necessity of additional treatment of CL to remove polycyclic aromatic hydrocarbons to minimize the harmful effect on humans and the biosphere as a whole is demonstrated.*

**Key words:** oil coolants, polycyclic aromatic hydrocarbons.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства и их применение при обработке резанием: Справочник/Под ред. Л.В. Худобина. — М.: Машиностроение, 2006. — 544 с.
2. Зорев Н.Н., Грановский Г.И., Ларин М.Н. и др. Развитие науки о резании металлов. — М.: Машиностроение, 1987. — 416 с.
3. Кугультинов С.Д., Ковальчук А.К., Портнов И.И. Обработка резанием материалов, применяемых в ракетостроении. — М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. — 194 с.
4. Уткин Н.Ф., Кижняев Ю.И., Лужников С.К. и др. Обработка глубоких отверстий. — Л.: Машиностроение, 1988. — 269 с.
5. Кошенков В.Н., Плитман С.И., Корбакова А.И. — Медицина труда и промышленная экология. — 2004. — № 8. — С. 36–38.
6. Малиновский Г.Т. Масляные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием. Свойства и применение. — М.: Химия, 1993. — 160 с.
7. Kitsot F.G., Larsen B.S., McEwen C.N. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide. — San Diego, 1996. — 385 p.
8. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1 и 2. — М.: Химия, 1971, т. 1 — 456 с., т. 2 — 456 с.
9. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. — М.: Форум, 2009. — 336 с.
10. Лейквешвили Э.Г., Меликадзе Л.Д., Тевдорашвили М.Н. и др. — Нефтехимия. — 1979. — Т. 19. — № 5. — С. 689–695.
11. Вредные вещества в промышленности. Т. 1/Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. — Л.: Химия, 1976. — 592 с.
12. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Облащикова И.Р. Экологические аспекты химмотологии смазочных материалов. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2001. — 198 с.
13. Медведь Р.А., Кузина В.Ф. — Казанский медицинский журнал. — 1975. — Т. 56. — № 6. — С. 70–72.
14. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. — М.: Высшая школа, 1999. — 768 с.

## Каталитическая сероочистка дизельного топлива с применением кавитационного смесителя

*Разработана технология кавитационной активации процесса каталитической сероочистки дизельных топлив со снижением остаточного содержания меркаптановой серы в 2–2,2 раза при одновременном снижении расхода каталитического комплекса в 2 раза.*

**Ключевые слова:** кавитация, сероочистка, дизельное топливо, процесс «Мерокс».

**О**чистка дизельного топлива от серы связана с постоянным повышением требований к качеству моторных топлив и с решением вопросов охраны окружающей среды. Дистилляты, получаемые в процессах переработки нефти, различаются между собой содержанием и составом соединений серы.

Легкие фракции содержат преимущественно низкомолекулярные соединения серы, в том числе сероводород и легкие меркаптаны. Сероводород и меркаптаны, а также часть остальных соединений серы можно удалить сравнительно простыми по технологическому оформлению химическими методами, например щелочной очисткой. При щелочной очистке сероводород реагирует с образованием кислых (NaHS) и средних (Na<sub>2</sub>S) солей, меркаптаны — с образованием меркаптидов (RSNa). К недостаткам этого способа очистки следует отнести безвозвратную потерю реагента и образование трудноутилизуемых сернисто-щелочных стоков.

Более тяжелые фракции (керосиновые, фракции дизельного топлива, вакуумный газойль) содержат в основном циклические и полициклические высокомолекулярные соединения серы, для удаления которых требуется глубокая и сложная очистка.

В общем случае методы очистки нефти и ее дистиллятов можно разделить на две группы:

- методы, связанные с разрушением сероорганических соединений и удалением их из топлив;
- методы селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций.

Первая группа включает методы адсорбционно-каталитического обессеривания нефтяных фракций в присутствии адсорбентов и катализаторов и методы обессеривания нефти и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов; вторая группа — экстракционные методы и методы окислительного десульфирования.

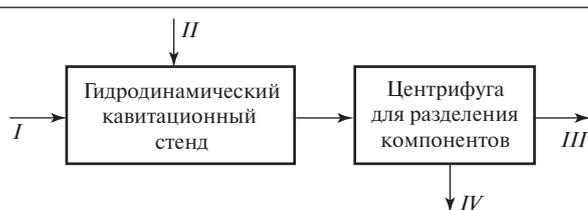
Цель настоящей работы — исследование возможности применения технологии каталитического обессеривания «Мерокс» с кавитационной активацией на примере очистки выпускаемого ЗАО «Рязанский НПК» дизельного топлива со следующими физико-химическими характеристиками: плотность при 20°C — 851 кг/м<sup>3</sup>; фракционный состав: н.к. — 184°C, 50% — 239°C, 90% — 283°C, 96% — 337°C; температура вспышки (в открытом тигле) — 57°C; содержание общей серы — 1,1% мас.

Основными энергетическими факторами, которые определяют

технологическую эффективность применения процесса гидродинамического кавитационного воздействия, являются высокие гидродинамические градиенты скоростей истечения жидкостей, высокоамплитудная пульсация давления, собственно явление кавитации и сопутствующие ей эффекты. Кавитация, вызванная гидродинамическим генерированием интенсивных звуковых волн в жидкой среде, является высокоэнергетическим фактором для осуществления технологических процессов. Жидкая среда, которая является технологической средой, воспринимает это воздействие. Очень важно генерировать кавитационные пузырьки заданных размеров путем управления параметрами их движения через пульсационные камеры кавитационного смесителя.

Кавитационный гидродинамический смеситель, разработанный в лаборатории «Промышленная кинетика и катализ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина и используемый при работе на пилотном стенде, можно характеризовать следующим образом:

- по типу конструкции — проточный и циркуляционный;
- по типу ступеней — одноступенчатый;
- по типу работы — проточный;



**Рис.1. Пилотный стенд для оценки эффективности удаления сероорганических соединений из дизельного топлива:**

*I* — топливо; *II* — каталитический комплекс; *III* — сероочищенное топливо; *IV* — отработанный каталитический комплекс с сероорганическими соединениями

- по способу подачи или отвода газовой фазы — эжекционный;
- по месту подачи сырья (новизна) — через пульсационные резонаторные камеры;
- по характеру действия — статический;
- по конструкции рабочих органов — симметричный с пульсационными камерами, щелевым струйным соплом и крыльчатым рассекателем основного потока.

Конструкция этого смесителя позволяет впервые реализовать за один проход жидкости все основные типы кавитации. Его преимущество заключается в возможности плавного регулирования каждого типа кавитации путем изменения давления, расхода топлива и геометрии пульсационных камер.

Предлагаемая гидродинамическая кавитационная технология позволяет целенаправленно

изменять размеры ассоциатов высокомолекулярных углеводородов в обрабатываемом топливе и вызывать новые эффекты перераспределения углеводородов между фазами, а также изменять коллоидную структуру, что, как ожидается, должно дополнительно влиять на снижение содержания в топливе сероорганических соединений.

Принципиальная схема пилотного стенда для оценки эффективности удаления сероорганических соединений из дизельного топлива приведена на **рис. 1**.

Исходный образец топлива в количестве 20 л заливали в емкость пилотного кавитационного стенда и добавляли катализаторный комплекс из расчета 25 или 12,5 мл катализатора на 100 мл дизельного топлива. Затем проводили его нагрев до заданной температуры и термостатировали

в течение 15 мин для достижения этой температуры во всем объеме образца. После этого осуществляли одно-, трех- пяти- и семикратную кавитационную обработку в течение соответственно 40, 120, 200 и 280 с. По достижении требуемой кратности обработки отбирали образец, в котором определяли содержание сероорганических соединений.

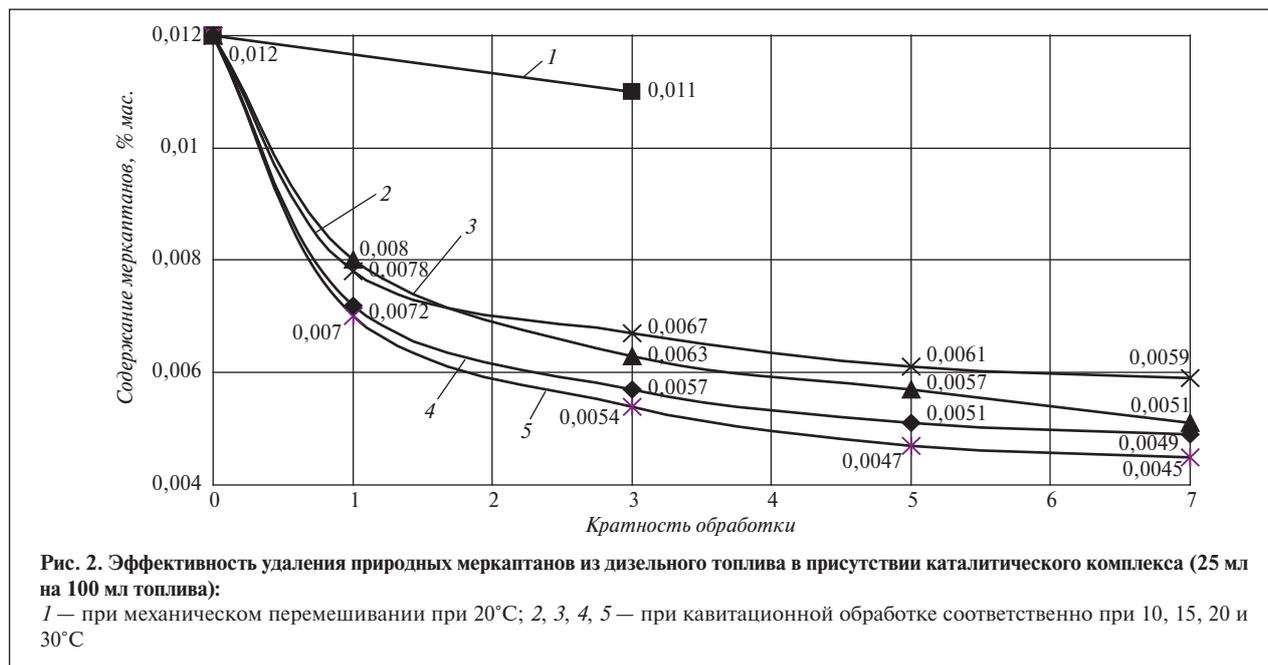
В работе был использован катализаторный комплекс с блока «Мерокс» установки ГФУ Рязанского НПЗ. Этот комплекс представляет собой щелочной раствор в едком натре натриевой соли дисульфоталоцианина кобальта  $[C_{32}H_{16}N_8CO](SO_3Na)_2$ .

Предположение о целесообразности проведения экспериментов с использованием в качестве промотора процесса удаления сероорганических соединений эффекта кавитации в присутствии катализаторного комплекса типа  $[C_{32}H_{16}N_8CO](SO_3Na)_2$  было сделано на основе литературных данных\*. Эксперименты проводили как при рабочей концентрации комплекса (25 мл на 100 мл топлива), так и при сниженной в 2 раза (12,5 мл на 100 мл топлива).

\* **Федоткин И.М., Немчин А.Ф.** Использование кавитации в технологических процессах. — Киев: Высшая школа, 1984.

Способ обработки	Содержание (% мас.) в дизельном топливе серы							
	общей после обработки при температуре, °С				меркаптановой после обработки при температуре, °С			
	10	15	20	30	10	15	20	30
Механическое перемешивание	—	—	1,003	—	—	—	0,011	—
Кавитационная	1,003	1,003	1,002	1,002	0,0078	0,0070	0,0072	0,0080
	1,003	1,003	1,003	1,003	0,0094	0,0093	0,0094	0,0096
однократная	1,003	1,002	1,002	1,001	0,0060	0,0054	0,0057	0,0063
	1,003	1,003	1,003	1,002	0,0089	0,0088	0,0088	0,0090
трехкратная	1,003	1,002	1,001	1,001	0,0059	0,0047	0,0051	0,0057
	1,003	1,002	1,002	1,002	0,0088	0,0084	0,0086	0,0088
пятикратная	1,002	1,001	1,001	1,001	0,0059	0,0045	0,0049	0,0051
	1,003	1,002	1,002	1,002	0,0088	0,0080	0,0084	0,0085
семикратная	1,003	1,003	1,003	1,003	0,0094	0,0093	0,0094	0,0096
	1,003	1,003	1,003	1,003	0,0094	0,0093	0,0094	0,0096

Примечания: 1. Исходное содержание в дизельном топливе общей серы — 1,003% мас., меркаптановой — 0,012% мас.  
 2. Механическое перемешивание проводили при рабочей концентрации каталитического комплекса в дизельном топливе: 25 мл на 100 мл. 3. В числителе — при рабочей концентрации каталитического комплекса, в знаменателе — при концентрации каталитического комплекса 50% от рабочей (12,5 мл на 100 мл).



Для сравнительного эксперимента аналогичный образец топлива подвергали перемешиванию по стандартной технологии с использованием механической мешалки в течение 120 с, что соответствовало трехкратной обработке на кавитационном стенде.

После кавитационной обработки и механического перемешивания образцы поступали в центрифугу для разделения дизельного топлива и каталитического комплекса при нагревании до температуры 40°C.

Полученные данные приведены в таблице и на рис. 2. Как видно, остаточное содержание меркаптановой серы после кавитационной обработки снижается в 2–2,2 раза при одновременном снижении расхода каталитического комплекса в 2 раза.

Предлагаемая технология может быть использована для создания гибких процессов очистки моторных топлив от сероорганических соединений в условиях Крайнего Севера для получения автомобильных бен-

зинов и дизельных топлив непосредственно на местах добычи нефти и газового конденсата в соответствии с требованиями Евро-3 и Евро-4.

*Данная работа выполнена по заказу ООО «ВНИИГАЗ» в рамках договора № 111-03 «Исследование процесса гидродинамического кавитационного воздействия на газовый конденсат и его фракции с целью их обессеривания и увеличения отбора светлых углеводородов».*

*Technology was developed for cavitation activation of catalytic desulfurization of diesel fuels with a decrease in the residual content of mercaptan sulfur by 2-2.2 times with a simultaneous decrease in consumption of the catalytic complex by 2 times.*

**Key words:** cavitation, desulfurization, diesel fuel, Merox process.

## Вниманию специалистов!

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

### ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

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