

Химия и технология топлив и масел

5₍₅₆₁₎'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

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

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Технология альтернативных топлив

Ксиаоху Фан, Рэйчел Бартон, Грег Аустик. 3
Получение биодизеля из рыбьего жира

ТЕХНОЛОГИЯ

В.Р. Везиров, А.А. Тихонов, С.А. Обухова, 8
И.Р. Везирова, Т.Х. Султанов.
Реконструкция установки
замедленного коксования

ХИММОТОЛОГИЯ

В.А. Любименко, А.М. Данилов, С.И. Колесников, 11
И.М. Колесников.
Математическая модель для расчета прироста
цетанового числа дизельных топлив
в присутствии инициатора воспламенения

Чен Хань, Куи Зен, Хуалинь Линь, Пен Ван. 18
Выбор депрессорных присадок
для дизельных топлив

С.И. Крахмалёв, В.М. Школьников, Р.Г. Платонова. 25
Влияние изменения свойств пластичной смазки
при хранении в таре и в изделии
на надежность работы узлов трения

ИССЛЕДОВАНИЯ

В.П. Коваленко, З.Ф. Исмагилова, Ф.Р. Исмаилов. 32
Аминовая очистка сероводородсодержащих газов
с применением углеродных наноматериалов

Г.В. Власова, Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, 37
С.Р. Рамазанов, Л.В. Пахместеров.
Интенсификация очистки углеводородного сырья
от механических примесей воздействием
магнитного поля

Мунаввар Халил, Бадрул Мохамед Ян, 40
Абдул Азиз Абдул Раман.
Оптимизация с помощью дробного
факторного эксперимента состава
нетрадиционного раствора для вскрытия пласта
при бурении с депрессией на пласт

Ю.В. Попов, С.М. Леденев, А.В. Нагин, 46
К.Д. Радченко.
Высокосернистая присадка
к трансмиссионным маслам

М. Абдалла, М. А. Радван, Шахера М. Шохуэб, 49
С. Абдельхамед.
Применение некоторых природных масел в качестве
ингибиторов коррозии нефтепроводов
в растворах гидроксида натрия

З.Р. Агаева, К.И. Садыхов, Ф.М. Велиева, 54
И. Г. Меликова.
Оптимизация синтеза ингибитора сероводородной
коррозии сульфонатного типа

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

5₍₅₆₁₎'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

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

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

Contents

CURRENT PROBLEMS

Alternative Fuels Technology

Xiaohu Fan, Rachel Burton, and Greg Austic. 3
Manufacture of Biodiesel from Fish Oil

TECHNOLOGY

*R. R. Vezirov, A. A. Tikhonov, S. A. Obukhova,
N. R. Vezirova, and T. Kh. Sultanov.* 8
Revamping of a Delayed Coking Unit

CHEMMOTOLOGY

*V. A. Lyubimenko, A. M. Danilov, S. I. Kolesnikov,
and I. M. Kolesnikov.* 11

A Mathematical Model for Calculating the Increase
in the Cetane Number of Diesel Fuels
in the Presence of an Ignition Initiator

Sheng Han, Kui Zeng, Hualin Lin, Peng Wang. 18
Selecting Pour Depressants for Diesel Fuels

S. I. Krakhmalev, V. M. Shkol'nikov, and R. G. Platonova. 25
Effect of a Change in the Properties of Plastic Grease
in Storage in a Container And in an Article on the Reliability
of Operation of Friction Units

RESEARCH

V. P. Kovalenko, Z. F. Ismagilova, and F. R. Ismagilov. 32
Amine Treatment of Hydrogen-Sulfide-Containing Gases
Using Carbon Nanomaterials

*G. V. Vlasova, N. A. Pivovarova, L. B. Kirillova,
S. R. Ramazanov, and L. V. Pakhmesterov.* 37
Intensifying Removal of Particulate
Contaminants from Hydrocarbon Feedstock
with a Magnetic Field

*Munawar Khalil, Badrul Mohamed Jan,
Abdul Aziz Abdul Raman.* 40
Optimization of the Composition
of a Nontraditional Mud for Opening a Bed
in Drilling with Differential Pressure

*Yu. V. Popov, S. M. Ledenev, A. V. Nagin,
and K. D. Radchenko.* 46
High-Sulfur Additive for Transmission Oils

*M. Abdallah, M. A. Radwan, Shahera M. Shohayeb,
and S. Abdelhamed.* 49
Use of Some Natural Oils as Crude Pipeline
Corrosion Inhibitors in Sodium Hydroxide Solutions

*Z. R. Agaeva, K. I. Sadykhov, F. M. Velieva,
and I. G. Melikova.* 54
Optimization of Synthesis of a Sulfonate
Hydrogen Sulfide Corrosion Inhibitor

Ксиаоху Фан, Рэйчел Бартон, Грег Аустик
Piedmont Biofuels Industrial (USA)

Получение биодизеля из рыбьего жира

Проведена оценка производства биодизеля из рыбьего жира двухстадийной переэтерификацией, катализируемой щелочью, при мольном отношении метанол:масло, равном 6:1, температуре 55°C в присутствии 1% мас. гидроксида калия. Проанализированы свойства полученного топлива.

По таким показателям, как кислотное число, температуры вспышки и конца кипения, содержание воды, осадка, несвязанного и общего глицерина, серы и др., оно соответствует ASTM D 6751. Однако его низкотемпературные свойства и антиокислительная стабильность не соответствуют нормам из-за значительного содержания в рыбьем жире полиненасыщенных жирных кислот.

Показано, что компаундированием исследуемого продукта с биодизелем, производимым из кулинарного жира, может быть получено топливо, отвечающее стандартам.

Ключевые слова: биодизель, рыбий жир, переэтерификация, полиненасыщенные жирные кислоты.

Во всем мире понимают, что дальнейшая зависимость от нефти невозможна из-за недоступности цены и высоких затрат на обеспечение энергетической и экологической безопасности. В поисках новых энергоресурсов большое внимание уделяется биомассе как надежному и возобновляемому источнику, который может обеспечить значительную часть спроса на энергоресурсы. Сегодня биодизель считается реальной альтернативой традиционному дизельному топливу, поскольку имеет следующие преимущества [1]:

- позволяет снизить зависимость от импорта нефти и повысить энергетическую безопасность;
- характеризуется привлекательным соотношением получаемой и вкладываемой энергии;
- обеспечивает снижение выбросов парниковых газов и других менее вредных веществ;
- является биоразлагаемым, нетоксичным и возобновляемым;
- способствует развитию сельского хозяйства, поскольку в его производстве используются остатки сельскохозяйственной продукции.

Наиболее часто в производстве биодизеля используют масла сои [2], рапса [3], пальмы [4], подсолнечника [5, 6], канолы [7, 8] и хлопка [9–12]. Однако посевные площади для выращивания достаточного для получения биодизеля количества масличных культур ограничены. Более того, вследствие использования земли не по назначению применение подобного сырья для производства биодизеля было подвержено критике. Использование кулинарного жира, поставляемого из ресторанов, дешевле, однако его ресурсы нестабильны. Перспективным сырьем являются водоросли, но они пока еще находятся на стадии исследования. Поиск различных видов недорогого сырья для создания долгосрочного рентабельного и стабильного производства биодизеля является приоритетной задачей.

Перспективным сырьем для получения биодизеля может быть рыбий жир. Согласно Продовольственной и сельскохозяйственной организации (FAO), оценочный вылов рыбы в 2005 г. составил порядка 142 млн. т. Человечество непосредственно потребляет около 75% этого количества. Остальные 25% отно-

сятся к непищевым продуктам и частично используются для производства рыбной муки и рыбьего жира. В 2008 г. оценочный вылов рыбы составил 144 млн. т [13, 14]. Вырабатываемые рыбной промышленностью в значительных количествах отходы и побочные продукты по приблизительным подсчетам составляют 50% от общего количества перерабатываемой рыбы и выбрасываются или реализуются по очень низкой цене как удобрение или корм для животных.

В составе рыбьего жира идентифицированы более 60 жирных кислот. Более 80% этих кислот относятся к четырем группам: C14:0 и C16:0; C16:1 и C18:1; C20:1 и C22:1; C20:5, C22:5 и C22:6. Рыбий жир богат эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислотами, которые составляют более 90% всех полиненасыщенных жирных кислот. Хотя рыбий жир и является альтернативным сырьем для получения биодизеля, лишь небольшое количество работ посвящено изучению свойств получаемого из него биодизеля. В данной работе исследованы свойства биодизеля, получаемого двухстадийной щелочной переэтерификацией, и оценена

возможность использования рыбьего жира в качестве сырья для производства биодизеля, отвечающего ASTM.

Материалы и оборудование. Рыбий жир был получен из местного источника. Порошок гидроксида калия и метанол чистоты аналитических реагентов были поставлены Fisher Scientific. Промышленный адсорбент магнезол, используемый для частичной очистки биодизеля, был получен из The Dallas Group of America, Inc. (Джэфферсон-Сити, США). В экспериментах в качестве реактора использовали плоскодонную колбу, смесь в колбе нагревали с помощью плитки с магнитной мешалкой. Влажность определяли с помощью кулометра 831 KF (Metrohm Company, Швейцария). Температуру вспышки в закрытом тигле определяли на приборе Koehler Instrument Company, Inc. (Нью-Йорк, США) модели K16200. Для анализа содержания воды и осадка использовали центрифугу Thermo Electron Corporation (Массачусетс, США) модели HNS II. Фильтруемость при низкой температуре определяли с помощью прибора NESLAB RTE-740 Digital Plus Refrigerated Bath фирмы «Scientific» (Нью-Гэмпшир, США).

Двухстадийный синтез биодизеля. Влажность рыбьего жира определяли прямым кулонометрическим титрованием на приборе Karl Fischer по ASTM D 6304. Она составляла 0,24%. Содержание свободных жирных кислот в рыбьем жире — 0,28%. Точно измеренное количество рыбьего жира было помещено в реакционную колбу и нагрето на плитке до температуры 55°C перед началом реакции. Вычисленное количество гидроксида калия (чистота 0,95%) было растворено в требуемом количестве метанола (мольное отношение метанол:жир равно 6:1). Полученный раствор гидроксида калия в метаноле был

предварительно нагрет до температуры реакции. К рыбьему жиру добавили 60% раствора на первой стадии (30 мин) при постоянном перемешивании. Затем реакционную смесь отстаивали в течение 1 ч, верхний слой отделяли и перемещали в предварительно нагретый реакционный сосуд. К реакционной смеси добавляли оставшееся количество алкоглята калия. Вторая стадия реакции была завершена через 1 ч. Затем реакционную смесь перелили в разделительную воронку и отстаивали в течение ночи, после чего верхний слой, содержащий метиловые эфиры, сначала промывали водой, а затем обрабатывали магнезолом.

Аналитические методы. Для определения содержания моно-, ди- и триглицеридов и свободного глицерина в соответствии с ASTM D 6584 использовали автоматический газовый хроматограф (GC, Agilent Technologies, США, 5890 Серия II) с непосредственной подачей смеси в колонку без нагревания. Хроматограф содержал капиллярную колонку Rtx-biodiesel (Restek, США), имеющую следующие размеры: длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,1 мкм. Температура пламенно-ионизационного детектора была равна 380°C. Начальную температуру в нагревателе хроматографа поддерживали на уровне 50°C в течение 1 мин, затем температуру последовательно повышали: до 180°C со скоростью 15 град/мин, до 230°C со скоростью 7 град/мин и до 380°C со скоростью 30 град/мин с выдержкой в конце в течение 10 мин.

Пробу (около 100 мг) образца биодизеля вводили через самоуплотняющуюся мембрану виалы. В виалу вводили также по 100 мл каждого внутреннего стандарта и силилирующий реагент MSTFA. После встряхивания виалу оставляли на 15 мин при комнатной

температуре. Затем в нее добавляли 8 мл *n*-гептана и быстро встряхивали. Объем пробы был равен 1 мл. Градуировочный график строили по четырем стандартам: триолеину, диолеину, моноолеину и глицерину и двум внутренним стандартам: 1,2,4-бутанэтриолу для глицерина и 1,2,3-трикапроилглицерину (трикаприну) для глицеридов. Каждый стандарт вводили три раза в пяти различных концентрациях. Калибровочные кривые стандартных растворов показали хорошую линейную зависимость (в качестве стандартных растворов использовали биодизель, полученный из Supelco Company).

Содержание метанола в биодизеле определяли на газовом хроматографе с автоматизированным вводом пробы в соответствии с измененным стандартом EN 14110. Колонка Restek Rtx-1 имела следующие размеры: длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 3 мкм. Температура дозатора и пламенно-ионизационного детектора составляла соответственно 160 и 250°C. Температуру в нагревателе вначале выдерживали на уровне 50°C в течение 1 мин, затем повышали со скоростью 10 град/мин до 130°C и в конце выдерживали в течение 0,5 мин. Перед анализом пробу и шприц выдерживали при 50°C в течение 15 мин. Объем пробы был равен 1 мл.

Полученные метиловые эфиры характеризовали относительно технических ограничений, установленных ASTM D6751 с использованием следующих методов: ASTM D2709 — для определения воды и осадка, ASTM D93 — температуры вспышки, ASTM D664 — кислотного числа, ASTM D2500 — температуры помутнения, ASTM D6217 — фильтруемости при низкой температуре, ASTM D6584 — содержания свободного и общего глицерина, ASTM D445 — кинематической вязкости,

Таблица 1

Жирная кислота	Химическая структура	Содержание в рыбьем жире, % мас.
Миристиновая	C14:0	6,7
Пальмитиновая	C16:0	15,8
Стеариновая	C18:0	1
Олеиновая	C18:1	14,9
Линолевая	C18:2	1,4
Арахидоновая	C20:4	0,4
Эйкозопентаеновая	C20:5	0,9
Докозапентаеновая	C22:5	14,8
Докозагексаеновая	C22:6	38,9
Другие	—	5,3

ASTM D4294 — содержания серы, ASTM D1160 — температуры конца кипения, EN14112 — антиокислительной стабильности.

Состав жирных кислот рыбьего жира, проанализированный согласно AOCs Ce 1b-89, приведен в табл. 1. Как видно, рыбий жир состоит из 38,9% докозагексаеновой, 14,9% олеиновой, 15,8% пальмитиновой и 14,8% — докозапентаеновой кислот. Содержание полиненасыщенных жирных кислот с более чем тремя двойными связями, включая C20:4, C20:5, C22:5 и C22:6, составляет 55% мас., содержание насыщенных жирных кислот, включая C14:0, C16:0 и C18:0, — 23,5% мас. Состав биодизеля обычно соответствует составу сырья. Высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот значительно влияет на важные свойства дизельного топлива: антиокислительную стабильность и фильтруемость при низкой температуре, что будет рассмотрено далее.

Получение и очистка биодизеля. Вследствие низкого содержания (0,28% мас.) в рыбьем жире свободных жирных кислот переэтерификация в щелочной среде протекала с образованием небольшого количества мыла. Процесс очистки биодизеля, включающий промывку и сушку, необходим, поскольку биодизель содержит примеси: глицерин, мыла, свободные жирные кислоты, метанол, катализатор, металлы и глицериды. Остаточный

метанол создает опасность при использовании биодизеля и может вызвать коррозию деталей двигателя, оставшийся катализатор (гидроксид натрия) может повредить двигатель, а мыла могут привести к снижению смазывающей способности и образованию отложений на инжекторе [15].

Для очистки биодизеля широко используется традиционная водная промывка, которая считается эффективным методом удаления большей части примесей. Однако этот метод имеет много недостатков: себестоимость продукта возрастает из-за необходимости очистки сточных вод; при обработке биодизеля, полученного из использованного кулинарного жира, формируется эмульсия вследствие образования мыла [16]; метиловые эфиры растворяются в воде и теряются.

Сухая промывка с использованием ионообменных смол, таких как магнезол, лишена перечисленных недостатков. Однако в работе [17] было установлено, что только водная промывка обеспечивает очистку биодизеля до стандарта EN 14214. Поэтому в данной работе были использованы водная промывка и очистка магнезолом. Первая включает две 20%-ные (по объему эфирного слоя) водные промывки с последующей 0,5%-ной (по массе эфирного слоя) промывкой с использованием магнезола.

Свойства биодизеля как топлива. Физические и химические

свойства метиловых эфиров приведены в табл. 2. По сравнению с биодизелем, полученным из отработавшего кулинарного жира, биодизель из рыбьего жира характеризуется более высокой температурой помутнения, более длительным периодом фильтрования при низкой температуре и худшей антиокислительной стабильностью.

Загрязнение биодизеля водой может вызвать коррозию двигателя, а также реакцию с глицеридами с образованием мыл и глицерина. Вода также может служить средой для размножения бактерий, что приведет к закупориванию фильтра. В связи с этим ASTM D 6751 ограничивает содержание воды в биодизеле 0,05% мас. Отсутствие воды и осадка в биодизеле, полученном из рыбьего жира, может быть объяснено сухой промывкой и осушкой.

Кислотное число является мерой количества кислых соединений в продукте. Этот показатель используется как для контроля качества, так и для мониторинга разложения продукта в процессе хранения. Согласно ASTM D 6751, максимально допустимое кислотное число биодизеля составляет 0,5 мг КОН/г. Кислотное число биодизеля, получаемого из рыбьего жира, составляло 0,26 мг КОН/г продукта.

В процессе фильтрования при низкой температуре биодизель выдерживают в течение 16 ч при температуре 4°C. Затем отбирают образцы и засекают время. Их температура без внешнего нагревания поднимается до 20–22°C. После достижения этой температуры образец должен пройти через фильтр из стекловолокна с отверстиями 0,7 мкм и опорой из нержавеющей стали под вакуумом 70,49–84,46 кПа в течение 1 ч. Данный тест позволяет количественно отразить поведение биодизеля в холодном климате. На его результаты влияют многие

Таблица 2

Свойства	Метод	Норма	Биодизель	
			из рыбьего жира	из отработавшего кулинарного жира
Кислотное число, мг КОН/г	D664	Не более 0,50	0,26	0,23
Температура вспышки, °С	D93	Не менее 93	>130	>130
Содержание воды и осадка, % об.	D2709	Не более 0,05	0	0
метанола, % об.	EN 14110	Не более 0,2	0,038	0,029
общего глицерина, % мас.	D6584	Не более 0,24	0,151	0,126
свободного глицерина, % мас.	D6584	Не более 0,02	0	0,005
мыла, млн ⁻¹	AOCS Cc17–95	Определение	0	5
влаги, млн ⁻¹	D6304	»	619	319
серы, млн ⁻¹	D4294	Не более 15	2,9	2,3
Период фильтрования при низкой температуре, с	Приложение к ASTM D6751	Не более 360	473	128
Температура, °С помутнения	D2500	Определение	11	2
90%-ного выкипания	D1140	Не выше 360	348	339
Стабильность к окислению, ч	EN14112	Не менее 3	0,4	12

факторы, включая тип и качество сырья, метод очистки продукта. Значительное содержание в рыбьем жире полиненасыщенных жирных кислот является причиной неудовлетворительного результата фильтрования при низкой температуре — время фильтрования составляет 437 с (согласно ASTM D6751, допустимое время — 360 с). Однако компаундированием с 50% об. биодизеля, полученного из отработавшего кулинарного жира, может быть достигнут удовлетворительный результат (282 с). Это обусловлено составом жирных кислот биодизеля из кулинарного жира (более 70% мас. олеиновой и линолевой кислот), который улучшает низкотемпературные свойства биодизеля.

Определение остаточного содержания метанола в биодизеле является требованием безопасности, поскольку даже небольшое количество метанола приводит к снижению температуры вспышки топлива. Более того, остаточный метанол может повредить топливные насосы, торцевые уплотнения и эластомеры, ухудшить характеристики горения топлива. Согласно EN 14110, содержание метанола в биодизеле

должно быть менее 0,2% мас. Газохроматографический анализ полученного биодизеля выявил очень низкое содержание метанола — 0,038% мас.

Использование топлива с большим содержанием свободного глицерина приводит к увеличению выбросов альдегидов и акролеина и оседанию глицерина в резервуарах с образованием чрезвычайно вязкой смеси, которая вызывает засорение топливных фильтров и проблемы при горении в двигателе. Связанный глицерин в виде моно-, ди- и триглицеридов является индикатором полноты протекания процесса получения биодизеля: чем ниже его содержание, тем полнее прошел процесс переэтерификации. Содержание свободного и связанного глицерина в биодизеле из рыбьего жира находится в допустимых стандартом пределах — соответственно 0 и 0,151%.

За температуру помутнения принимают температуру, при которой в охлаждаемой при определенных условиях жидкости начинают появляться кристаллы парафинов. Полученный биодизель имел высокую температуру помутнения — 11°С, что обусловлено высоким содержанием по-

линенасыщенных жирных кислот, которые приводят к образованию осадка и полимеров.

Окисление является одной из причин сокращения срока хранения биодизелей. Состав жирных кислот — один из главных факторов, влияющих на антиокислительную стабильность. Наличие большого числа двойных связей в углеводородных цепях жирных кислот увеличивает восприимчивость к окислению. Электронное окружение двойной связи включает σ -связь и π -связь. Наличие π -связи, более слабой и имеющей более низкую энергию, обуславливает повышенную реакционную способность ненасыщенных соединений.

Из табл. 2 видно, что антиокислительная стабильность 100%-ного биодизеля из рыбьего жира составляет всего 0,4 ч. Это объясняется высоким содержанием (55% мас.) в рыбьем жире полиненасыщенных жирных кислот, что обуславливает высокую восприимчивость к кислороду. Однако антиокислительная стабильность может быть повышена компаундированием биодизеля из рыбьего жира с биодизелем из кулинарного жира. Результаты эксперимента показывают, что

антиокислительная стабильность смеси, содержащей 50% об. биодизеля из кулинарного жира, была удовлетворительной — 5,6 ч. Другой подход к повышению антиокислительной стабильности заключается в использовании для производства биодизеля смеси рыбьего и отработавшего кулинарного жира. Было обнаружено, что биодизель, полученный из такой смеси в объемном отношении 1:1, обладает удовлетворительной (4 ч) антиокислительной стабильностью.

Температура конца кипения существенно влияет на харак-

теристики сгорания топлива в двигателе. С ее повышением сокращается период задержки воспламенения топлива, при этом снижается вероятность появления стука в двигателе. Биодизель, полученный из рыбьего жира, характеризуется удовлетворительной температурой конца кипения (348°C), которая очень близка к предельной (360°C).

Таким образом, полученный из рыбьего жира биодизель по всем показателям, кроме фильтруемости при низкой температуре и антиокислительной стабильности, соответствует требованиям ASTM

D6751. Однако требуемые значения по этим двум параметрам могут быть достигнуты компаундированием данного биодизеля с биодизелем из кулинарного жира. Другой подход заключается в производстве биодизеля из смеси рыбьего и кулинарного жиров, что позволит расширить ассортимент сырья для получения биодизеля и в конечном счете сделать его производством более выгодным и рентабельным.

Авторы выражают благодарность Piedmont Biofuels Industrial за финансирование данного исследования.

Production of biodiesel from fish oil by two-stage transesterification, catalyzed by a base, in the methanol:oil molar ratio of 6:1, at the temperature of 55°C, in the presence of 1 wt. % potassium hydroxide was evaluated. The properties of the fuel obtained were analyzed. With respect to such indexes as the acid number, flash point and end point, water content, sediment content, unbound and total glycerin, sulfur, etc., it corresponds to ASTM D 6751. However, its low-temperature properties and antioxidant stability do not satisfy the standards due to the significant content of polyunsaturated fatty acids in fish oil. It was shown that a fuel that satisfies the standards can be obtained by compounding the investigated product with biodiesel made from cooking oil.

Key words: *biodiesel, fish oil, transesterification, polyunsaturated fatty acids.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan X., Burton R. — The Open Fuels & Energy Science Journal. — 2009. — № 2. — P. 100–109.
2. Nouredini H., Zhu D. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 1997. — V. 74. — P. 1457–1463.
3. Kusdiana D., Saka S. — Fuel. — 2001. — V. 80. — P. 693–698.
4. Darnoko D., Cheryan M. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2000. — V. 77. — P. 1263–1267.
5. Antolin G., Tinaut F. V., Briceno Y. et al. — Bioresource Technol. — 2002. — V. 83. — P. 111–114.
6. Soumanou M. M., Bornscheuer U. T. — Enzyme Microb. Tech. — 2003. — V. 33. — P. 97–103.
7. Fan X., Burton R., Austic G. — The Open Fuels & Energy Science Journal. — 2009. — № 2. — P. 113–118.
8. Zou L., Atkinson S. — Environ. Technol. — 2003. — V. 24. — P. 1253–1260.
9. Fan X., Wang X., Chen F. et al. — The Open Fuels & Energy Science Journal. — 2008. — № 1. — P. 40–45.
10. Fan X., Wang X., Chen F. — Int. J. Green Energy. — 2010. — № 7. — P. 117–127.
11. Fan X., Chen F., Wang X. — Journal of Oleo Science. — 2010. — V. 59. — P. 235–241.
12. Kose O., Tuter M., Aksoy H. A. — Bioresource Technol. — 2002. — V. 83. — P. 125–129.
13. FAO-Food and Agriculture Organization. The State of World Fisheries and Aquaculture. — Rome, 2006.
14. FAO-Food and Agriculture Organization. Food Outlook, Global Market Analysis. — Rome, 2008.
15. David Ryan P. E. — Farm Energy Technical Note. — 2004. — P. 1–14.
16. Canakci M., Gerpen J. V. — Trans. ASAE. — 2001. — V. 44. — P. 1429–1436.
17. Berrios M., Skelton R. L. — Chem. Eng. — 2008. — V. 144. — P. 459–465.

Вниманию специалистов!

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Р.Р. Везилов, А.А. Тихонов, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова, Т.Х. Султанов
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

Реконструкция установки замедленного коксования

Проведена реконструкция установки замедленного коксования с разделением потоков однокамерной двухпоточной печи коксования на два отдельных блока коксования. Реализована закрытая система прогрева коксовых камер, исключающая выбросы вредных веществ в атмосферу. Проведенный комплекс мероприятий позволил уменьшить выход кокса и тяжелого газойля, повысить выход легкого газойля, увеличить межремонтный пробег установки до 12 мес. и более.

Ключевые слова: установка замедленного коксования, снижение выбросов, увеличение выхода целевых продуктов, увеличение межремонтного пробега.

На одном из румынских НПЗ возникла необходимость реконструкции установки замедленного коксования (УЗК) мазута в связи с переводом ее на переработку сернистых гудронов из нефти типа Юралс. Цель реконструкции — повышение эффективности работы установки, снижение выхода кокса и выбросов вредных веществ в атмосферу и воду.

Согласно первоначальному проекту, эта установка была предназначена для получения качественного электродного кокса из малосернистого мазута румынских нефтей. Конфигурация блока коксования включала одну печь коксования с двухпоточным радиантным змеевиком вторичного сырья и четыре камеры коксования (см. рисунок, а). Потоки вторичного сырья на выходе из печи объединялись и поступали в четырехходовой кран. Для повышения качества кокса и увеличения его выхода было предусмотрено поддержание высокого давления (0,4–0,6 МПа) в камерах путем прикрытия задвижек на выходе из коксовых камер.

Дросселирование паров коксования на задвижке приводило к снижению температуры паров и недостаточному подводу тепла в ректификационную колонну, а это, в свою очередь, — к сниже-

нию четкости ректификации и значительному недоотбору легкого газойля от потенциала (содержание фракции до 360 °С в тяжелом газойле коксования достигало 50–60 %). Кроме того, резкие скачки давления в коксовой камере, связанные с трудностью плавного регулирования давления с помощью задвижек, приводили к частым перебросам коксующейся массы в шлемовую линию колонны. В результате из-за ряда факторов непрерывный пробег УЗК не превышал 3–4 мес.

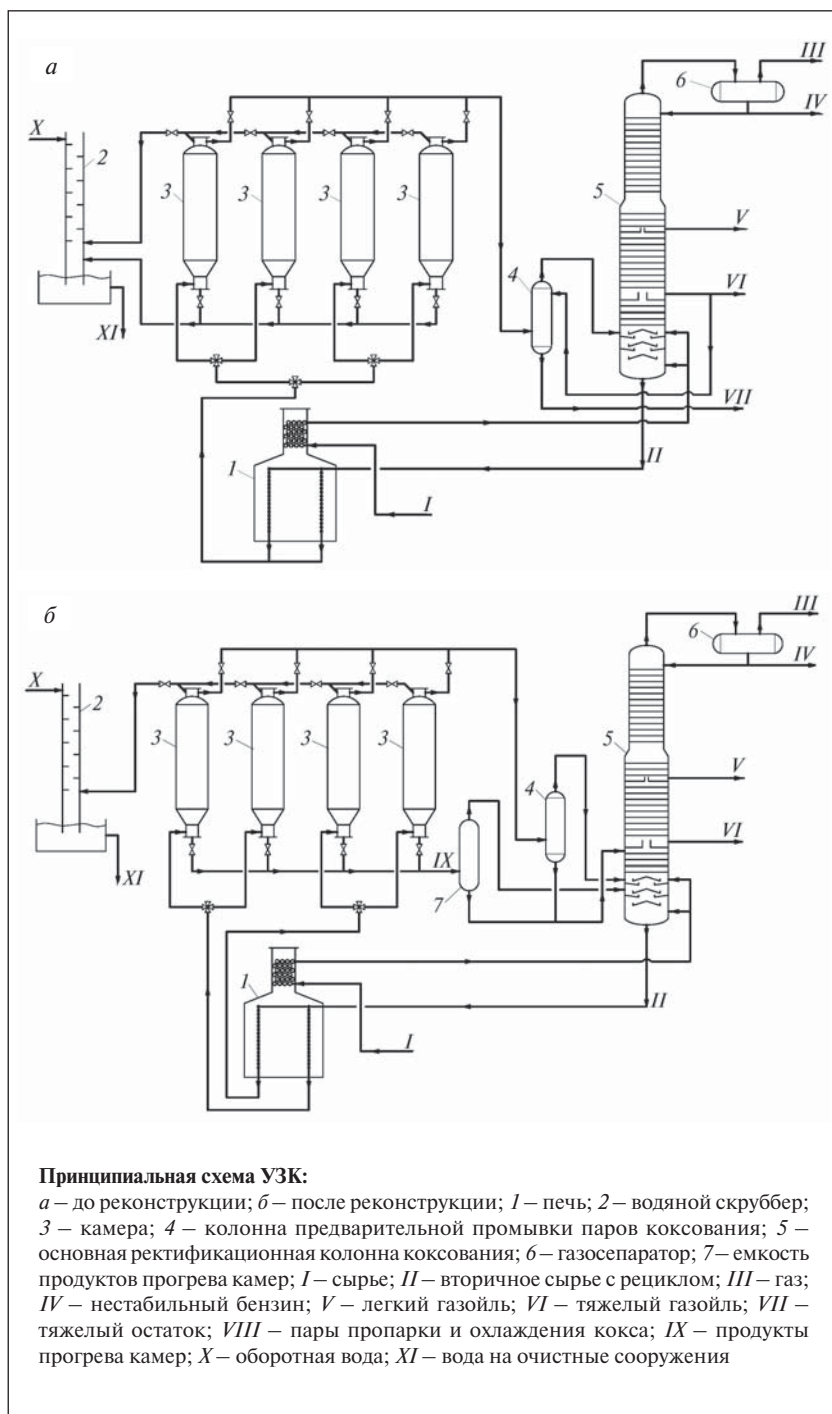
Пары пропарки и охлаждения кокса, а также продукты прогрева камер поступали в водяной скруббер, соединенный с атмосферой. Это приводило к значительным выбросам газообразных вредных веществ (в том числе сероводорода) в атмосферу и значительным потерям жидких нефтепродуктов с водой, подаваемой в скруббер.

Для снижения выхода кокса избыточное давление коксования было снижено до 0,25 МПа с регулированием давления в системе клапаном-регулятором давления в емкости орошения основной ректификационной колонны. В результате снижения давления в камерах коксования и повышения температуры на выходе из печей выход кокса на проектном сырье был снижен до заданных по проекту 25 %.

Камеры коксования были разделены на два блока — по две камеры в каждом. Два потока радиантной части печи коксования также были разделены с выходом каждого потока на свой блок камер коксования (см. рисунок, б). Была разработана специальная конфигурация обвязки потоков, выходящих из печи, обеспечивающая возможность их подачи в любой из блоков камер, что необходимо на стадии пуска установки.

Для предотвращения выбросов вредных веществ в атмосферу на стадии прогрева камер парообразными продуктами коксования была разработана закрытая система прогрева камер, включающая линию прогрева, соединяющую все камеры, емкость прогрева, насос подачи жидких продуктов прогрева в основную колонну. Данная система обеспечила возможность прогрева камер с поступлением всех газообразных и жидких продуктов прогрева в основную колонну, тем самым был полностью исключен выброс вредных веществ в окружающую среду на стадии прогрева коксовых камер.

Для предотвращения выбросов на стадии пропарки кокса предусмотрены «томление» коксовой массы после окончания цикла коксования и пропарка



кокса до остаточного содержания в нем летучих 6 – 8 % перегретым водяным паром, который затем поступает в основную колонну. Водяные пары стадии охлаждения кокса водой, практически не содержащие паров нефтепродуктов и газообразных компонентов, выводятся в водяной скруббер для их конденсации.

Для плавного нагрева коксовой камеры до рабочей температуры коксования без температурного «удара» предусмотрен специальный график перевода четырехходового крана, обеспечивающий равномерный нагрев коксовой камеры до рабочей температуры после прогрева парами коксования.

Колонна стабилизации бензина коксования в связи с отсутствием необходимости в этой операции была переоборудована для предварительного нагрева и обезвоживания ловушечного продукта перед его подачей на захолаживание паров коксования. Предварительное обезвоживание ловушечного продукта необходимо для исключения возможности попадания больших количеств воды в горячий поток паров коксования и возможного срыва тарелок в колонне по этой причине.

Для интенсификации стадии выгрузки кокса были установлены новые комбинированные резакки конструкции ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» и применена специальная методика бурения и резки, что обеспечило без замены бурового насоса с давлением нагнетания 15 МПа сокращение времени выгрузки кокса с 5–6 до 2–3 ч.

Материальные балансы УЗК до и после реконструкции приведены в **таблице**.

В результате внедренного комплекса технических и технологических мероприятий непрерывный пробег УЗК увеличен

Продукт	Выход, %	
	до реконструкции	после реконструкции
Газ	10	10
Бензин	15	14
Легкий газойль	18	29
Тяжелый газойль	27	22
Кокс	30	25

до 12 мес. и более, практически полностью исключены вредные выбросы в окружающую среду на стадиях пропарки кокса и прогрева камер, снижен выход кокса и соответственно увеличен (на 5% на сырье) выход дистиллятных продуктов, значительно сокращены потери нефтепродуктов.

A delayed coking unit was revamped with separation of the streams from the one-chamber, double-flow coking furnace into two separate coking blocks. A closed system for heating the coke chambers was implemented, eliminating harmful atmospheric emissions. A set of measures was instituted that allowed reducing the yield of coke and heavy gasoil, increasing the yield of light gasoil, and increasing the operating time of the unit between repairs to 12 months and more.

Key words: *delayed coking unit, reduced emissions, increased yield of target products, increased operating time between repairs.*

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 подрисовочные 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 цвете (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

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

Математическая модель для расчета прироста цетанового числа дизельных топлив в присутствии инициатора воспламенения

Разработана математическая модель для расчета прироста цетанового числа дизельных топлив в присутствии инициатора воспламенения 2-этилгексилнитрата (ЭГН) в зависимости от исходного цетанового числа топлива и концентрации ЭГН. Результаты расчетов на основе разработанной модели по точности не уступают получаемым на стендовой установке.

На основе расчетов полуэмпирическим квантово-химическим методом РМБ предложен механизм взаимодействия ЭГН с углеводородами в дизельном топливе.

Ключевые слова: математическая модель, дизельное топливо, прирост цетанового числа, 2-этилгексилнитрат, механизм действия присадки, квантово-химический расчет

Цетановое число — одна из основных эксплуатационных характеристик дизельных топлив (ДТ). Оно отражает способность топливовоздушных смесей (ТВС) к термическому самовоспламенению при сжатии в цилиндре дизельного двигателя до температуры и давления, соответствующих третьему пределу взрыва (тепловой взрыв). Его величина связана сложной функциональной зависимостью с содержанием в ДТ ароматических (АрУВ) и *n*-парафиновых (*n*-ПрУВ) углеводородов [1, 2], являющихся антагонистами по отношению к изменению ЦЧ, а также цетаноповышающих присадок.

Для повышения цетанового числа применяют присадки — инициаторы воспламенения ТВС: гидропероксиды алкилов и алкилнитраты, которые оказывают влияние на состояние АрУВ в топливе [2, 3]. Гидропероксиды могут образовываться при хранении ДТ в подземных хранилищах [4]. При термическом воздействии они легко распадаются на радикалы, которые участвуют в возбуждении молекул АрУВ и *n*-ПрУВ, повышая скорость их взаимодействия с кислородом.

В качестве инициатора воспламенения топливовоздушных смесей (ДТ+воздух) за рубежом широко применяют этилгексилнитрат $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$. В СССР на территории РФ использовали изопропилнитрат. Позднее были выпущены опытные партии циклогексилнитрата. В настоящее время в РФ осваивается производство 2-этилгексилнитрата [1–3].

В работах [1, 2] приведены экспериментальные данные об изменении цетанового числа ДТ в присутствии этилгексилнитрата. Зависимости, описывающие прирост цетанового числа ($\Delta\text{ЦЧ}$) при разных исходных его значениях с увеличением концентрации в ДТ этилгексилнитрата (ЭГН), приведены на рис. 1 [1, 2].

Как видно, эффективность ЭГН растет с повышением исходного цетанового числа дизельного топлива, т.е. со снижением в топливе содержания АрУВ и повышением содержания *n*-ПрУВ. Прирост цетанового числа при добавлении присадки зависит от его исходного значения и концентрации ЭГН в топливе и изменяется по параболическим кривым.

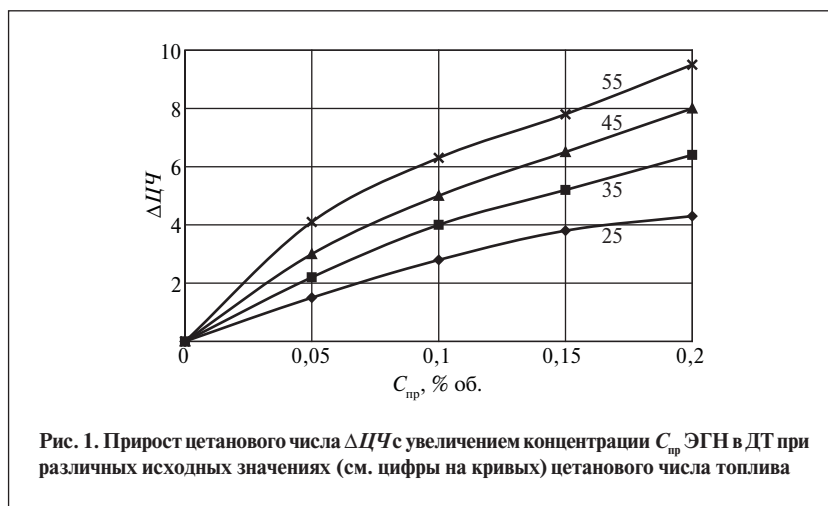


Таблица 1

Исходное цетановое число	$k_1, (\% \text{ об.})^{-2}$	$k_2, (\% \text{ об.})^{-1}$
25	-63,871	34,445
35	-76,129	46,955
45	-106,450	60,742
55	-170,970	80,560

Таблица 2

$C_{\text{пр}}, \% \text{ об.}$	$\Delta ЦЧ$ при исходном значении цетанового числа			
	25	35	45	55
0,05	1,5/1,6	2,2/2,2	3,0/2,8	4,1/3,6
0,10	2,8/2,8	4,0/3,9	5,0/5,0	6,3/6,3
0,15	3,8/3,7	5,2/5,3	6,5/6,7	7,8/8,2
0,20	4,3/4,3	6,4/6,3	8,0/7,9	9,5/9,3

Примечание. В числителе – экспериментальные данные, в знаменателе – расчетные.

Приведенные на рис. 1 кривые можно описать дифференциальным уравнением

$$\frac{d\Delta ЦЧ}{dC_{\text{пр}}} = f(\Delta ЦЧ, C_{\text{пр}}). \quad (1)$$

Функция f в правой части уравнения (1) может быть представлена в виде линейной зависимости:

$$f(\Delta ЦЧ, C_{\text{пр}}) = k_1^* C_{\text{пр}} + k_2, \quad (2)$$

где k_1^* и k_2 – коэффициенты, зависящие от цетанового числа и природы ДТ.

Подставив уравнение (2) в уравнение (1), проведя разделение переменных и интегрирование в интервале от 0 до $\Delta ЦЧ$ и от 0 до $C_{\text{пр}}$, получим

$$\Delta ЦЧ = k_1 C_{\text{пр}}^2 + k_2 C_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где $k_1 = k_1^*/2$.

Уравнением (3) можно описать каждую кривую на рис. 1.

По данным рис. 1 с использованием уравнения (3) на компьютере были рассчитаны численные значения коэффициентов k_1 и k_2 при исходных значениях цетанового числа ДТ, равных 25, 35, 45, 55. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Для проверки адекватности уравнения (3) экспериментальным данным (см. рис. 1) нами выполнены расчеты $\Delta ЦЧ$ при различных исходных значениях цетанового числа. Судя по результатам

расчетов (табл. 2), уравнение (3) адекватно описывает экспериментальные данные. Отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет 0,1–0,5 ед. Причем при исходных значениях ($ЦЧ_0$) цетанового числа, равных 25, 35 и 45, это отклонение не превышает 0,2 ед. Наибольшее отклонение – 0,5 ед. получено при $ЦЧ_0=55$. Следовательно, это уравнение позволяет получить численные значения цетанового числа с точностью, такой же как на стендовой установке.

Из табл. 1 следует, что коэффициенты k_1 и k_2 отражают зависимость прироста цетанового числа от его исходного значения, т.е. в значениях этих коэффициентов заложено влияние качества топлива на прирост цетанового числа в присутствии присадки.

Зависимость k_1 от исходного цетанового числа ДТ приведена на рис. 2. Как видно, в диапазоне ис-

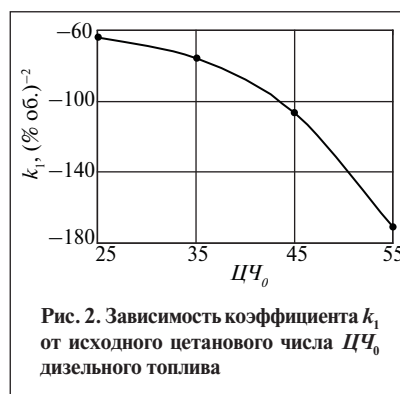


Рис. 2. Зависимость коэффициента k_1 от исходного цетанового числа $ЦЧ_0$ дизельного топлива

ходных значений цетанового числа 25–55 эта зависимость нелинейная. Методом наименьших квадратов установлено, что уравнение этой зависимости имеет вид

$$k_1 = -0,1307 ЦЧ_0^2 + 6,9362 ЦЧ_0 - 156,42 \quad (4)$$

(достоверность расчета $R^2 = 0,9981$).

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента k_2 от $ЦЧ_0$. Эта зависимость близка к линейной, но расчеты показали, что более точно она описывается уравнением второго порядка:

$$k_2 = 0,0183 ЦЧ_0^2 + 0,0597 ЦЧ_0 + 21,7710 \quad (5)$$

($R^2 = 0,9990$).

Подставив уравнения (4) и (5) в уравнение (3), получим математическую модель, которая описывает зависимость прироста цетанового числа при введении в ДТ присадки (ЭГН) от исходного цетанового числа топлива и концентрации ЭГН:

$$\Delta ЦЧ = (-0,1307 ЦЧ_0^2 + 6,9362 ЦЧ_0 - 156,42) C_{\text{пр}}^2 + (0,0183 ЦЧ_0^2 + 0,0597 ЦЧ_0 + 21,7710) C_{\text{пр}}. \quad (6)$$

При известном исходном значении цетанового числа топлива и определенной концентрации $C_{\text{пр}}$ цетаноповышающей присадки цетановое число ДТ с присадкой может быть рассчитано по формуле

$$ЦЧ = ЦЧ_0 + \Delta ЦЧ.$$

Уравнение (6) достаточно сложное, поэтому для быстрого

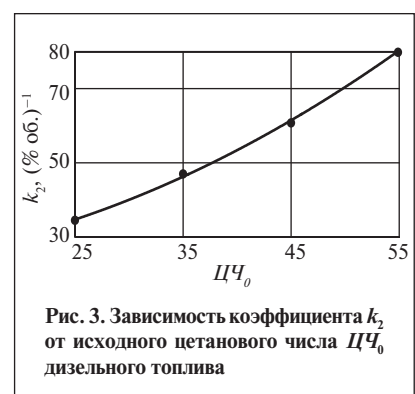


Рис. 3. Зависимость коэффициента k_2 от исходного цетанового числа $ЦЧ_0$ дизельного топлива

вычисления на ЭВМ прироста цетанового числа при введении присадки в топливо и цетанового числа топлива с присадкой создана программа* на языке программирования C++.

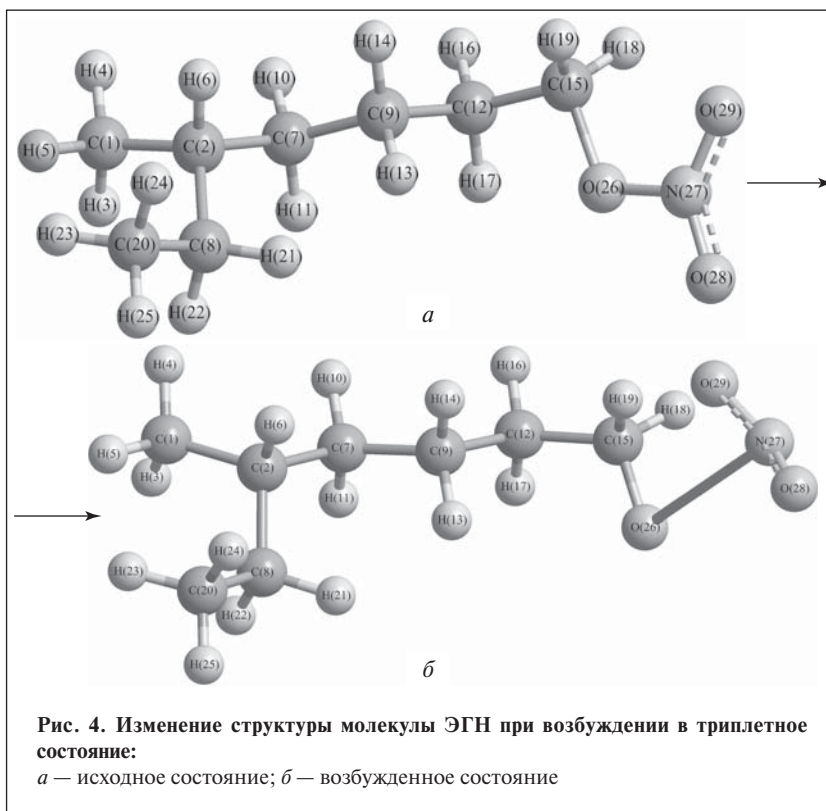
Судя по форме кривых экспериментальной зависимости $\Delta ДЧ$ от $C_{пр}$ (см. рис. 1) и их аналитическому описанию, механизм влияния присадки ЭГН на $\Delta ДЧ$ достаточно сложен. Для его объяснения проведены расчеты полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6 [5], входящим в пакет программ MORAC2007 [6], свойств ЭГН и энергетических характеристик его взаимодействия с молекулами *n*-ПрУВ и АрУВ.

Механизм действия ЭГН на УВ топлива может быть представлен следующими основными стадиями.

Возбуждение молекул ЭГН в триплетное состояние (рис. 4). На этой стадии легко происходит разрыв связи O–NO₂ между атомами O(26) и N(27).

Согласно квантово-химическим расчетам, при разрыве связи O(26)–N(27) образуются реакционноспособные радикалы NO₂[•] и CH₃CH(C₂H₅)–(CH₂)₄O[•]. Образование радикалов подтверждено и расчетами распределения спиновой плотности в продуктах распада молекулы ЭГН (табл. 3). Суммарная плотность спина радикала NO₂[•] равна 1, что свидетельствует о наличии у него свободного электрона, который делокализован между атомом азота и атомами кислорода почти в равной степени. Однако плотность спина на атоме азота немного выше, чем на атомах кислорода. Это впервые теоретически подтверждает высокую активность радикала NO₂[•] в реакциях окисления УВ, что экспериментально было установлено в работе [7].

*Может быть предоставлена в электронном виде.



Радикал CH₃CH(C₂H₅)–(CH₂)₄O[•] также обладает высокой реакционной способностью благодаря наличию неспаренного электрона, локализованного в основном на атоме O(26), о чем свидетельствует плотность спина на этом атоме, равная 0,691 (см. табл. 3). Свободный электрон частично делокализован на атомах группы CH₂, связанной с атомом кислорода (суммарная плотность спина равна 0,293).

Изменение энтальпии при возбуждении молекул ЭГН, рассчитанное по закону Гесса, составляет 135,28 кДж/моль (для ЭГН в исходном состоянии $\Delta_f H_{298}^\circ = -307,79$ кДж/моль, в возбужденном $\Delta_f H_{298}^\circ = -172,51$ кДж/моль).

Полученное значение близко к приведенной в литературе ориентировочной энергии разрыва связи O–N в алкилнитратах — 150 кДж/моль [2].

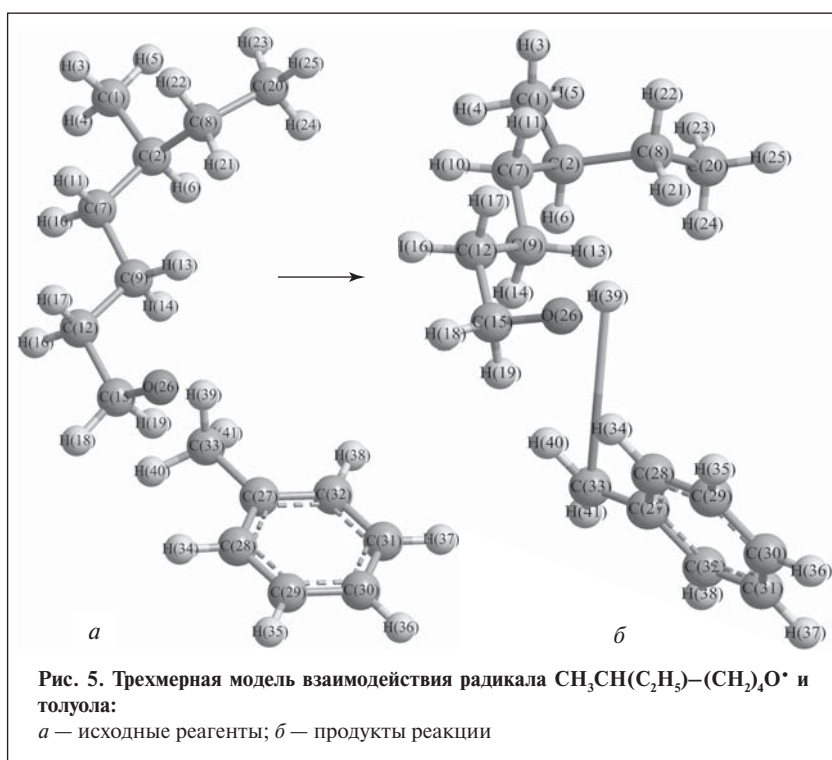
Образовавшиеся в результате возбуждения молекулы ЭГН радикалы могут вступать в реакции с УВ ДТ.

Взаимодействие радикала CH₃CH(C₂H₅)–(CH₂)₄O[•] с АрУВ. Эта стадия возможна после распада молекулы ЭГН. Нами проведены расчеты взаимодействия данного радикала с толуолом и α -метилнафталином. Схема реакции с толуолом в трехмерном изображении показана на рис. 5.

Взаимодействие радикала CH₃CH(C₂H₅)–(CH₂)₄O[•] с толуолом приводит, по данным расчета, к образованию 2-этилгексилового спирта

Таблица 3

Атом	Плотность спина	Атом	Плотность спина
C (15)	0,101	N (27)	0,394
H (18)	0,082	O (28)	0,306
H (19)	0,110	O (29)	0,300
O (26)	0,691		



в результате отщепления атома водорода от метильной группы толуола. При этом молекула толуола превращается в бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$. Структурная формула этого радикала приведена на **рис. 6**, распределение плотности спина в радикале — в **табл. 4**.

По данным табл. 4, свободный электрон в бензильном радикале в основном локализован на атоме С(7) метиленовой группы (плотность спина 0,8343), его частичная делокализация наблюдается на атомах углерода С(2), С(4) и С(6) бензольного

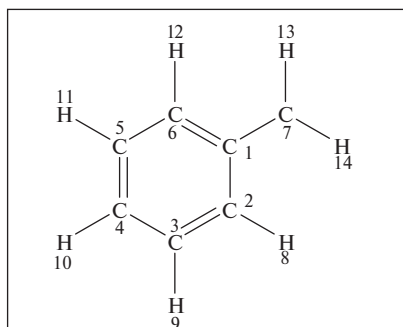


Рис. 6. Структурная формула бензильного радикала

кольца (спиновая плотность на этих атомах равна соответственно 0,4924; 0,4806 и 0,4926). По разным литературным данным [8–10], плотность спина на атоме С(7) составляет 0,6–0,7.

Высокая плотность спина на атоме С(7) метиленовой группы бензильного радикала свидетельствует о высокой реакционной способности радикала. По литературным данным [11–13], этот радикал легко вступает в реакции с кислородом с образованием пероксидного радикала и участвует в продолжении цепных реакций при окислении ДТ.

Тепловой эффект реакции радикала $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_4\text{O}^\bullet$ с толуолом составляет, по нашим расчетам, $-90,87$ кДж/моль.

Таблица 4

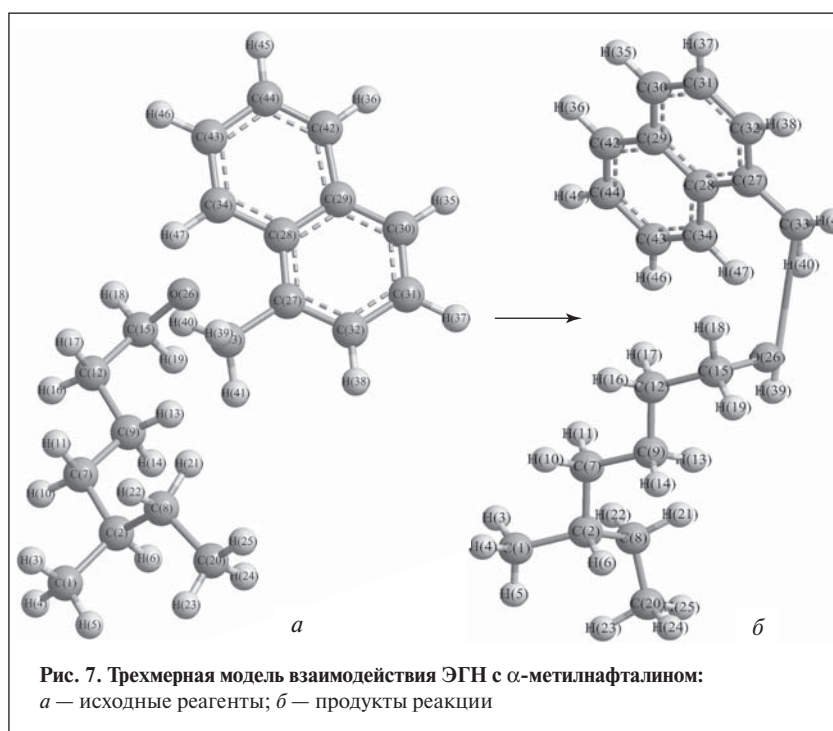
Атом	Плотность спина	Атом	Плотность спина
С(1)	-0,4268	Н(8)	-0,0170
С(2)	0,4924	Н(9)	0,0138
С(3)	-0,3975	Н(10)	-0,0165
С(4)	0,4806	Н(11)	0,0138
С(5)	-0,3975	Н(12)	-0,0170
С(6)	0,4926	Н(13)	-0,0276
С(7)	0,8343	Н(14)	-0,0276

В составе ДТ содержатся и полиароматические УВ. Поэтому нами были проведены расчеты взаимодействия ЭГН с α -метилнафталином. Схема реакции в трехмерном изображении приведена на **рис. 7**.

По данным расчета, взаимодействие радикала $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_4\text{O}^\bullet$ с α -метилнафталином приводит к образованию 2-этилгексилового спирта в результате отщепления атома водорода от метильной группы α -метилнафталина. При этом молекула α -метилнафталина превращается в стабильный радикал $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2^\bullet$, структура которого приведена на **рис. 8**. Тепловой эффект реакции составляет $-105,32$ кДж/моль.

Расчет распределения плотности спина в α -метиленафталиновом радикале показал (**табл. 5**), что свободный электрон в этом радикале делокализован в большей степени, чем в бензильном радикале, т.е. α -метиленафталиновый радикал более стабилен, чем бензильный. Наиболее высокая спиновая плотность неспаренного электрона, равная 0,7560, наблюдается на атоме С(11) метиленовой группы. Неспаренный электрон делокализован в сопряженной π -системе нафталинового ядра, плотность спина на атомах углерода С(1), С(3), С(5), С(7) и С(9) составляет соответственно 0,3914; 0,4061; 0,4247; 0,5729 и 0,5901.

Плотность спина неспаренного электрона на атоме углерода метиленовой группы в α -метиленафталиновом ради-



кале ниже, чем в бензильном, что свидетельствует о его меньшей реакционной способности по сравнению с бензильным радикалом.

Взаимодействие радикала NO_2^\bullet с *n*-парафиновыми УВ. Для сравнения результатов взаимодействия этого радикала с ароматическими и парафиновыми УВ были проведены расчеты его взаимодействия с додеканом $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$:

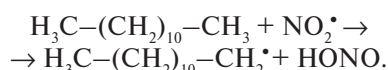


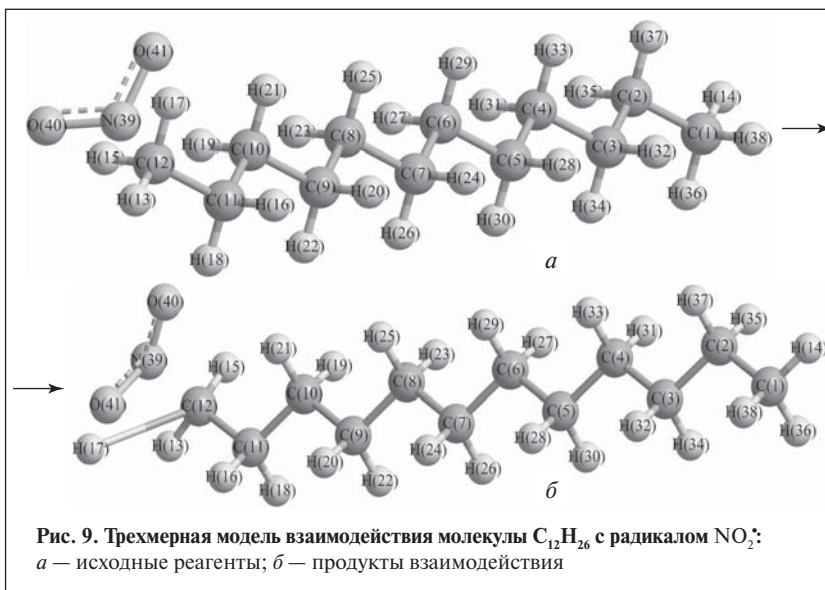
Схема реакции в трехмерном изображении приведена на рис. 9.



При взаимодействии радикала NO_2^\bullet с *n*-ПрУВ происходит возбуждение и разрыв связи

Таблица 5

Атом	Плотность спина	Атом	Плотность спина	Атом	Плотность спина
C(1)	0,3914	C(8)	-0,4509	H(15)	0,0138
C(2)	-0,3708	C(9)	0,5901	H(16)	-0,0196
C(3)	0,4061	C(10)	-0,4578	H(17)	0,0157
C(4)	-0,3927	C(11)	0,7560	H(18)	-0,0202
C(5)	0,4247	H(12)	-0,0135	H(19)	-0,0252
C(6)	-0,3933	H(13)	0,0128	H(20)	-0,0253
C(7)	0,5729	H(14)	-0,0141		

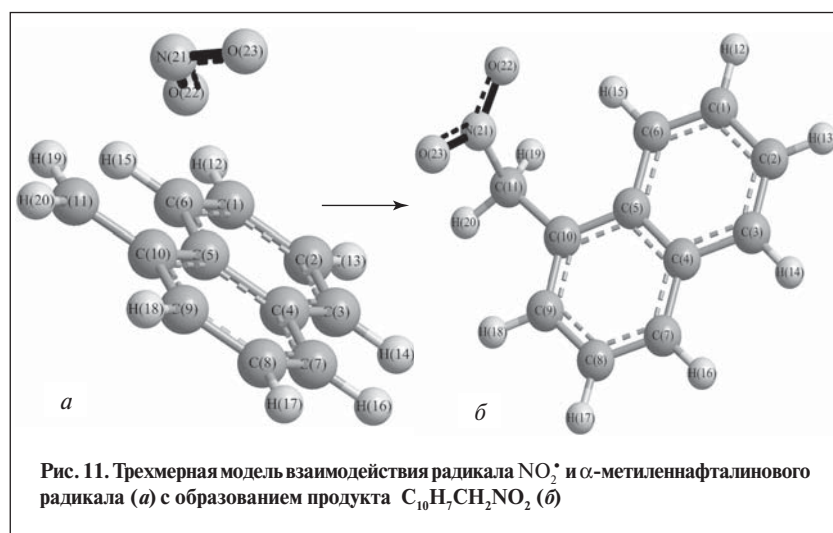
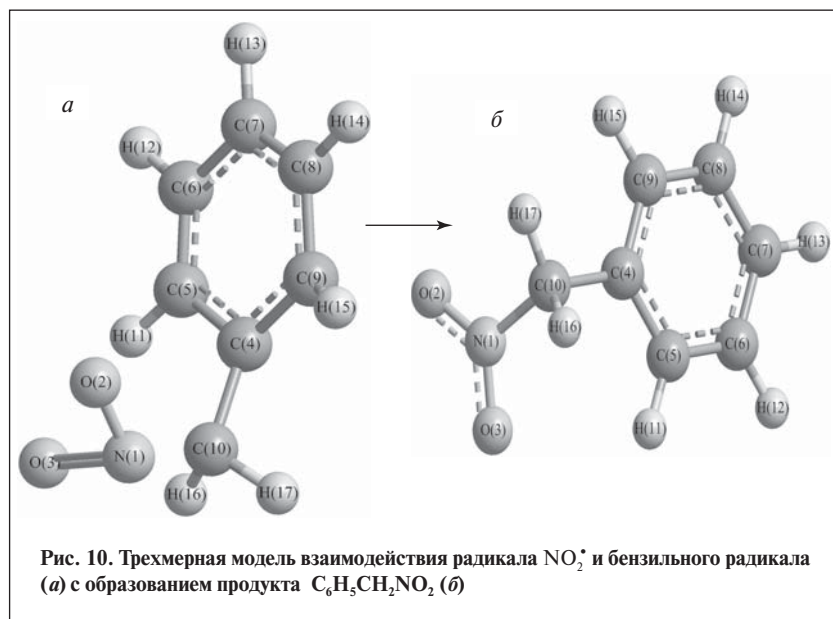


$\text{C}-\text{H}$ с образованием алкильного радикала $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$ и молекулы HONO . Рассчитанный тепловой эффект реакции составляет $-70,62$ кДж/моль.

По данным расчета, плотность спина неспаренного электрона составила 1,057, что свидетельствует о локализации этого электрона на атоме углерода C(12) (см. рис. 9). Высокая спиновая плотность неспаренного электрона на этом атоме объясняет высокую реакционную способность алкильного радикала $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$ [14].

Взаимодействие радикала NO_2^\bullet с радикалами ароматических УВ. Схемы взаимодействия NO_2^\bullet с бензильным и α -метилнафталиновым радикалами в трехмерном изображении приведены соответственно на рис. 10 и 11.

Согласно проведенным расчетам, рекомбинация радикалов



NO_2^\bullet и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$ приводит к образованию $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ с тепловым эффектом $-80,39$ кДж/моль, а рекомбинация радикалов NO_2^\bullet

и $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2^\bullet$ — к образованию $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NO}_2$ с тепловым эффектом $-67,11$ кДж/моль.

На основе проведенных квантово-химических расчетов взаимодействия молекул ЭГН с молекулами *n*-ПрУВ и АрУВ установлено:

- при возбуждении молекулы ЭГН распадаются с образованием радикалов NO_2^\bullet и RO^\bullet (где R — алкил), инициирующих воспламенение ТВС при взаимодействии с молекулами соответствующих УВ;

- степень делокализации неспаренного электрона в арильных радикалах в 1,3–1,4 раза выше, чем в *n*-алкильных радикалах, что свидетельствует о большей стабильности арильных радикалов; следовательно, присутствие АрУВ менее благоприятно для инициирования и спокойного горения ТВС;

- найденные закономерности объясняют известную из практики более высокую эффективность присадок типа алкилнитратов в топливах с более высоким цетановым числом (т.е. содержащих меньше ароматических углеводородов).

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

A mathematical model was developed for calculating the increase in the cetane number of diesel fuels in the presence of the ignition initiator 2-ethylhexyl nitrate (EHN) as a function of the initial cetane number of the fuel and the concentration of EHN. The accuracy of the results of the calculations with the model is as good as the accuracy obtained on a bench unit. A mechanism of the reaction of EHN with the hydrocarbons in diesel fuel is proposed based on calculations with the PM6 semiempirical quantum-chemical method.

Key words: *mathematical model, diesel fuel, increase in cetane number, 2-ethylhexyl nitrate, mechanism of action of additive, quantum-chemical calculation.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик топлив. — М.: Химия, 1996. — 232 с.
2. Данилов А.М. Современное состояние производства и применения присадок при выработке дизельных топлив ЕВРО-3, 4, 5. — М.: Спутник+, 2009. — 27 с.
3. Гришина И.Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. — М.: Нефть и газ, 2007. — 230 с.

4. *Амер Марван Аммар*. Физико-химические свойства дизельных топлив в условиях подземного хранения. — М.: Нефть и газ, 2008. — 237 с.
5. *Stewart J. J. P.* — J. Mol. Mod. — 2007. — V. 13. — P. 1173–1213.
6. *Stewart J. J. P.* MOPAC2007. Stewart Computational Chemistry, Version 8.30. — <http://OpenMOPAC.net>.
7. *Clothier P. Q. E., Aguda B. D., Moise A. et al.* — Chem. Soc. Reviews. — 1993. — V. 22. — P. 101–108.
8. *Dearman H.H.* In Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. — California: California Institute of Technology Pasadena, 1960. — 169 p.
9. *Amano T., Osamura Y., Kat E. et al.* — Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1980. — V.53. — P. 2163–2166.
10. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979. — 520 с.
11. *Fenter F. F., Noziere B., Caralp F. et al.* — International Journal of Chemical Kinetics. — 2004. — V. 26. — N 1. — P. 171–189.
12. *Davis W.M., Heck S. M., Pritchard H. O.* — J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — V. 94. — P. 2725–2728.
13. *Da Silva G., Hamdan M. R., Bozzelli J. W.* — J. Chem. Theory Comput. — 2009. — V. 5. — N 12. — P. 3185–3194.
14. *Абронин И.А., Жидомиров Г.М.* — Теоретическая и экспериментальная химия. — 1972. — Т. 8. — № 5. — С. 589–597.

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.

О. Н. Цветков

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

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

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

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

А. 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.

Чен Хань, Куи Зен, Хуалинь Линь, Пен Ван

Shanghai Institute of Technology,
Resear China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute,
Dalian Polytechnic University, Shanghai Hiri Lubricants R&D Centre (PR China)

Выбор депрессорных присадок для дизельных топлив

Для выбора из множества предлагаемых на рынке депрессорных присадок наиболее эффективных исследована связь между их эффективностью и составом. Отобраны образцы присадок основных производителей и проведена оценка их способности улучшить низкотемпературные свойства дизельных топлив. Состав и структура присадок, показавших наилучшие результаты, и их растворителей после отделения кристаллизацией исследованы методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса и хромато-масс-спектрометрии. Показано, что наиболее эффективными депрессорными присадками являются сополимеры этилена и винилацетата. В их растворителях содержатся ароматические соединения.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорная присадка.

Депрессорные присадки, добавляемые к дизельному топливу для улучшения его низкотемпературных свойств, модифицируют кристаллизацию парафинов [1–5]. В их состав входят в основном полимеры [6–14], такие как сополимеры этилена с винилацетатом, полимеры полиалкилметакрилата, малеинового ангидрида, алкилнафталинов, азотсодержащие и др. Эти соединения обычно растворимы в нефти и очень сложны по составу [15, 16].

Компании—производители депрессорных присадок реализуют их под торговыми марками, не раскрывая состава. Поэтому на рынке широк ассортимент продуктов, близких по составу. Однако эффективных присадок среди них немного [17], что затрудняет их выбор потребителями, поскольку при выборе приходится полагаться на значительное число отсеивающих экспериментов, а это приводит к потерям времени, сырья и, как следствие, к повышению расходов.

Для выбора наилучших продуктов необходимо охарактеризовать состав основных депрессоров. Для исследования были отобраны

присадки ведущих компаний-производителей: Haote («Beijing Haote»), A-1 («Tianyu Petroleum Additives»), KT8804 («Shanghai Boda Chemical»), CS («Jinan Three Metallurgical Chemical»), V-385 («Xian Qichuang Chemical»), 10-320 и 10-330 («Rohmax»), ACLUBE148 и ACLUBE134 («Sanyo Chemical Industries», Япония). Эффективность этих присадок оценивали по улучшению низкотемпературных свойств дизельного топлива №0, поставленного компанией «Lanzhou Petroleum Refining».

Большая часть депрессоров — это вязкие полимеры, поэтому к ним для повышения растворимости в нефтепродуктах добавляют растворитель. Для анализа присадки растворитель необходимо отделить. Отделение проводили методом кристаллизации, который основан на различной растворимости компонентов при различных температурах и осаждении присадки при низких температурах. Необходимое количество присадки в растворителе охлаждали в приборе SYP1022-2. Когда температура становилась ниже предельной температуры фильтруемости (3°C), присадка

начала выпадать в осадок. Надосадочную жидкость собирали как растворитель.

Состав и структуру присадок определяли методами инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье и спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР). На ИК-спектрофотометре IR100/200 фирмы «American Nicolet» анализировали небольшое количество полимера, гранулированного с KBr, на ЯМР-спектрометре VNS-400 фирмы «Varian Company» — небольшое количество полимера, растворенного в дейтерированном хлороформе (CDCl₃).

Состав отделенных от присадок растворителей определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Для анализа использовали прибор Agilent 5975 GC-MS с капиллярной колонкой HP-5 (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм). Анализ проводили при следующих условиях: температуру в колонке повышали от 40 до 280°C со скоростью 10 град/мин, температура интерфейса составляла 280°C, температура дозатора — 300°C, объем пробы — 0,1 мкл.

Вязкость при низких температурах, температуру застывания

Таблица 1

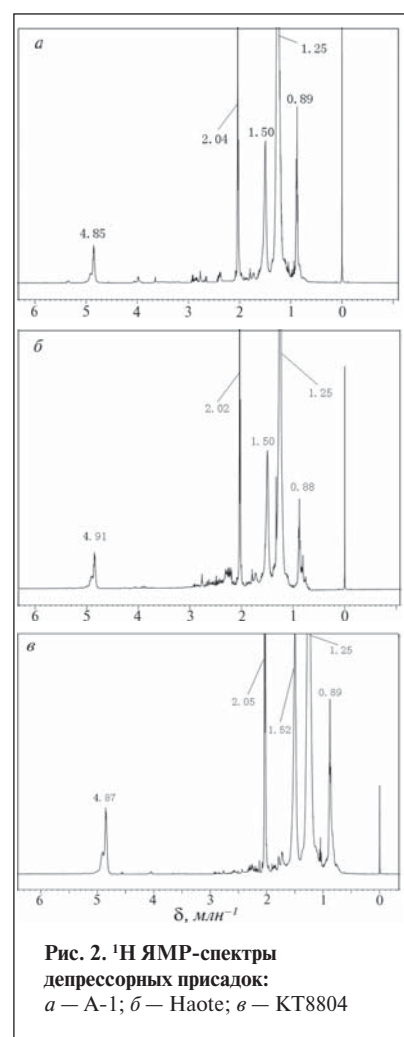
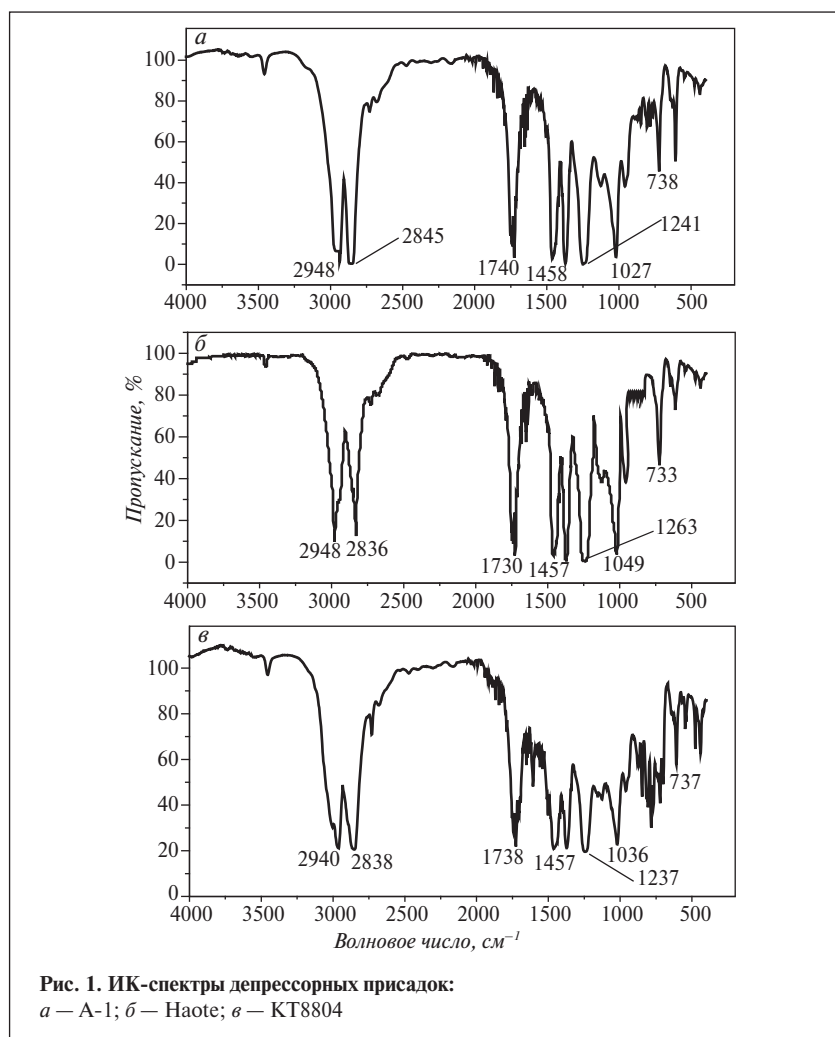
Дизельное топливо, с присадкой	Снижение, град	
	ПТФ	t_3
A-1	10	25
Haote	11	25
KT8804	13	27
T803	3	18
V-385	3	20
10-320	1	13
10-330	2	22
ACLUBE148	2	14
ACLUBE134	3	20
CS	8	21

Как видно, присадки T803, ACLUBE148, ACLUBE134, V-385, 10-320 и 10-330 понижают температуру застывания на 13–22°, однако понижение ПТФ при этом составляет всего 1–3°. В присутствии присадок A-1, Haote, KT8804 и CS снижаются как температура застывания, так и ПТФ дизельного топлива. Таким образом, большая часть присадок вызывает снижение температуры застывания при сравнительно небольшом снижении ПТФ.

По результатам испытаний для дальнейшего исследования были выбраны три наиболее эффективные депрессорные присадки: A-1, Haote и KT8804. Их ИК-спектры приведены на рис. 1, а–в. Как видно, ИК-спектры присадок очень похожи. Полосы поглоще-

ния в областях 2948 и 2830 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям метиленовой и метильной групп, полосы поглощения в областях 1738 и 1457 см^{-1} — валентным колебаниям групп соответственно C=O и C–O. Полоса поглощения в области 1241 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям метиленовой группы, полоса в области 1036 см^{-1} — валентным колебаниям группы O–C=O. Полоса поглощения в области 733 см^{-1} свидетельствует о маятниковых колебаниях групп $(\text{CH}_2)_n$ при $n > 4$. Анализ этих спектров показывает их сходство со спектрами сополимера этилена с винилацетатом. Следовательно, исследуемые депрессоры могут быть отнесены к присадкам этого типа.

и предельную температуру фильтруемости (ПТФ) дизельного топлива с присадками в концентрации 1000 млн^{-1} определяли на многофункциональном приборе SYP1022-2 фирмы «Shanghai Boli» [17, 18]. Результаты определения температуры t_3 застывания и ПТФ приведены в табл. 1.



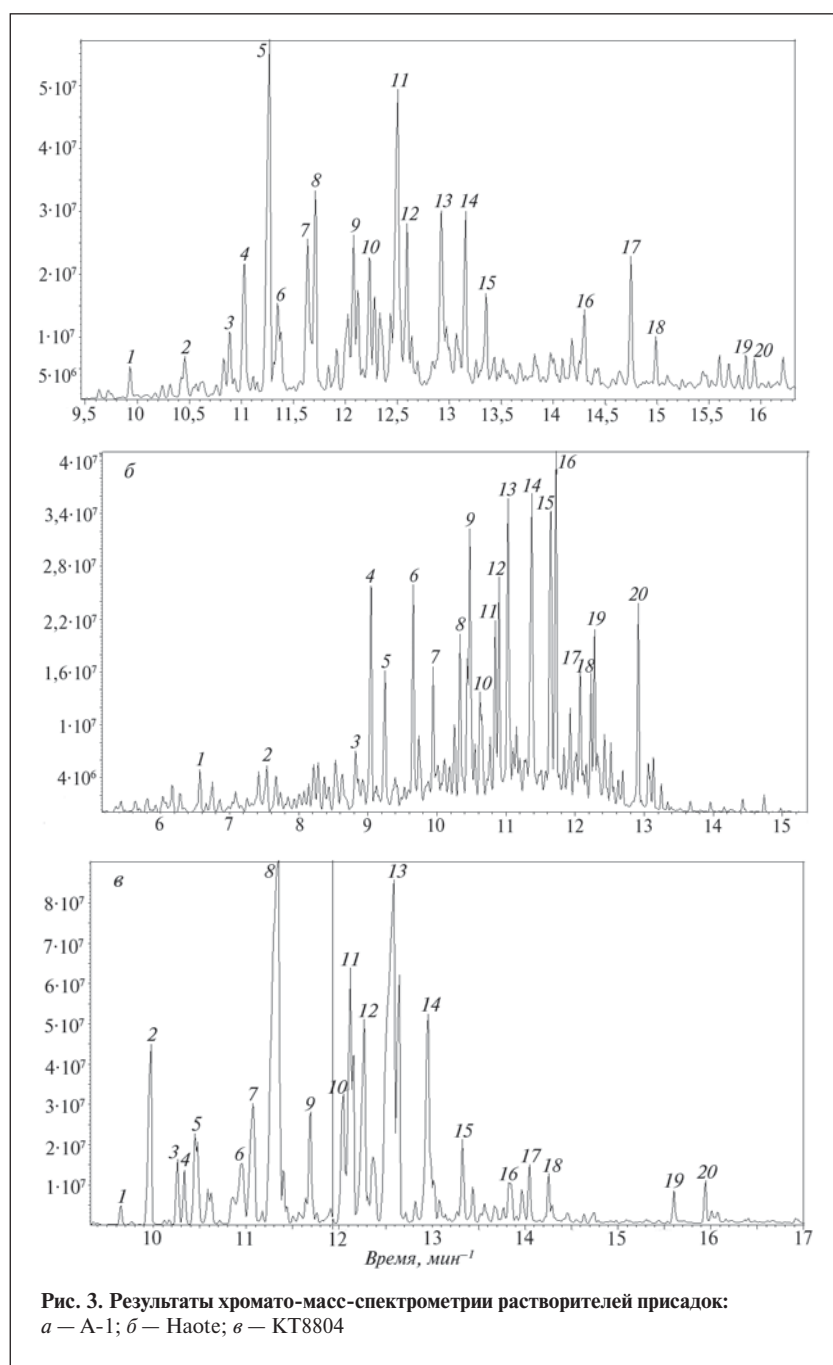


Рис. 3. Результаты хромато-масс-спектрометрии растворителей присадок: а — А-1; б — Naote; в — КТ8804

На рис. 2, а–в приведены ^1H ЯМР-спектры присадок А-1, Naote и КТ8804PPD. Пик в области $0,89 \text{ млн}^{-1}$ свидетельствует о наличии группы CH_3 в длинной углеводородной цепи [14]. Пик в области $1,25 \text{ млн}^{-1}$ относится к протонам в длинной цепи $-(\text{CH}_2)_n-$, а в области $1,50 \text{ млн}^{-1}$ — к метиленовой группе, связанной с $\text{CH}_2\text{O}-$. Пик при $2,04 \text{ млн}^{-1}$ характеризует группу $\text{CH}_2\text{O}-$, а при

$4,87 \text{ млн}^{-1}$ — группу $-\text{CH}_2\text{OCO}-$. Полученные результаты также подтверждают, что исследуемые присадки являются сополимером этилена с винилацетатом. Однако структура и состав сополимера исследованных образцов различаются.

Как уже отмечалось, присадки состоят из полимеров и растворителей. Последние по-разному влияют на эффективность депрес-

соров, поэтому необходимо было проанализировать состав растворителей. Отделенные от присадок А-1, Naote и КТ8804 растворители анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Полученные спектры приведены на рис. 3, а–в, а результаты их анализа — соответственно в табл. 2–4.

Как видно из табл. 2 и 3, основными компонентами растворителей присадок А-1 и КТ8804 являются производные бензола, циклогексана, нафталина, индена, а также парафины с длинными углеводородными цепями.

К основным компонентам растворителя присадки Naote (см. табл. 4) относятся производные бензола, нафталина, индена и длинноцепные парафины. Основные компоненты растворителей присадок А-1 и Naote — ароматические углеводороды (около 58%) и парафиновые углеводороды с длинной цепью (около 17%).

С учетом более ранних исследований [20], показавших аналогичность такого состава составу бензиновой фракции, можно сделать вывод, что растворителем депрессоров А-1 и Naote является бензиновая фракция.

Растворитель присадки КТ8804 состоит главным образом из ароматических углеводородов (порядка 80%), содержание парафиновых углеводородов составляет лишь 3,5%. Таким образом, на основании предыдущих исследований [21] можно заключить, что растворителем данной присадки является ароматическое нефтяное масло. Поскольку во всех трех растворителях значительно содержание ароматических углеводородов, можно сделать вывод, что ароматические растворители способствуют хорошей растворимости и диспергированию присадки и, следовательно, повышению ее эффективности в улучшении низкотемпературных свойств.

Таблица 2





















Номер пика на спектре (см. рис. 3, а)	Время удерживания, мин	Компонент	Структурная формула	Точность, %	Площадь пика, %
1	9,96	1-Метил-2-этилбензол		95	1,24
2	10,46	1,4-Диметил-2-этилбензол		94	1,35
3	10,90	1,2,4,5-Тетраметилбензол		91	2,20
4	11,03	1,3-Диметил-2-этилбензол		87	3,40
5	11,28	4,7-Метаноинден		98	9,87
6	11,36	Ундекан		87	2,42
7	11,65	1,2,3,4-Тетраметилбензол		97	4,41
8	11,71	1,2,3,5-Тетраметилбензол		97	4,78
9	12,13	Инден		94	2,14
10	12,24	1-Метил-4-изопропилбензол		91	3,18
11	1,51	1-Метил-4-пропилбензол		95	9,66
12	12,60	Этилциклогексан		89	4,01
13	12,93	Нафталин		93	7,77
14	13,16	Додекан		97	4,20
15	13,36	6-Метилдодекан		94	2,75
16	14,30	2,6-Деметилоктадекан		90	2,77
17	14,76	1-Метилнафталин		91	2,88
18	14,99	2-Метилнафталин		90	1,01
19	15,60	1,2,3,4-Тетрагидронафталин		95	0,71
20	16,02	1,4-Диметилнафталин		98	0,65

Таблица 3









































Номер пика на спектре (см. рис. 3, б)	Время удерживания, мин	Компонент	Структурная формула	Точность, %	Площадь пика, %
1	6,58	Нонан		95	1,04
2	7,58	3-Метилнонан		90	1,97
3	8,83	1-Метил-2-пропилциклогексан		92	2,89
4	9,06	1,2,4-Триметилбензол		91	4,98
5	9,25	Декан		91	3,79
6	9,66	1,2,3-Триметилбензол		98	4,66
7	9,95	Пропилбензол		90	2,82
8	10,26	1,4-Диэтилбензол		90	2,00
9	10,49	1-Этил-3,5-диметилбензол		94	4,06
10	10,77	3-Метилдекан		93	2,15
11	10,85	1,2-Диметил-4-этилбензол		95	3,49
12	10,90	1-Этил-2,4-диметилбензол		94	4,27
13	11,03	2-Этил-1,4-диметилбензол		97	7,38
14	11,38	Ундекан		90	8,05
15	11,66	1,2,4,5-Тетраметилбензол		97	6,96
16	11,73	1-Метил-4-изопропилбензол		87	6,62
17	12,08	2,3-Дигидро-5-метиленден		89	2,11
18	12,23	1-Метилинден		95	1,87
19	12,29	1,2,3,5-Тетраметилбензол		91	2,74
20	12,92	Нафталин		94	3,60

Таблица 4

Номер пика на спектре (см. рис. 3, в)	Время удерживания, мин	Компонент	Структурная формула	Точность, %	Площадь пика, %
1	9,66	Толуол		89	0,56
2	9,98	1-Метил-2-этилбензол		90	4,32
3	10,26	1,3-Диметилбензол		91	1,19
4	10,34	1-Метил-2-пропилбензол		92	0,97
5	10,45	1,2,3-Триметилбензол		86	2,99
6	10,86	2-Этил-1,3-диметилбензол		95	0,87
7	11,08	4-Этилстирол		90	4,07
8	11,35	4,7-Метаноинден		96	19,56
9	11,69	Додекан		90	2,28
10	12,05	2,3-Дигидро-4-метиленден		95	3,45
11	12,12	2,4-Диметилстирол		93	8,14
12	12,27	2-Этил-1,3-диметилбензол		94	6,13
13	12,59	1,2,3,4-Тетрагидронафталин		89	17,73
14	12,96	Нафталин		97	7,02
15	13,33	Циклогексан		86	1,64
16	13,85	Тетрадекан		93	1,22
17	14,05	Фенол		87	1,04
18	14,26	Пропилциклогексан		83	0,56
19	15,95	3,4-Дигидронафталин		97	0,64
20	15,95	1-Метилнафталин		97	0,64

Работа выполнена при поддержке Shanghai Leading Academic Discipline Project (номер проекта J51503), National Natural Science Foundation of China (номер проекта 20976105), Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (номер проекта 09QT1400600) и Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (номер проекта 09YZ387).

The correlation between effectiveness and composition was investigated to choose the most effective pour depressant from the multitude on the market. Samples of pour depressants from the main manufacturers were collected and their ability to improve the low-temperature properties of diesel fuels was evaluated. The composition and structure of the additives with the best results and their solvents after separation by crystallization were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, and chromatography-mass spectrometry. It was shown that copolymers of ethylene and vinyl acetate are the most effective pour depressant additives. Their solvents contain aromatic compounds.

Key words: diesel fuel, pour depressant.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 2001/0034410A1 (US), 2001.
2. Jukic A., Rogosic M., Janovic Z. — European Polymer J. — 2006. — N. 42. — P. 1105–1112.
3. Yang Xin-hua, Jie Cheng-xi. Study on the Synthesis and Properties of Copolymers as Low-temperature Flow Improver[D]. — Xinjing: Xinjing University, 2006.
4. Coutinho J. A. P., Dauphin C., Daridon J. L. — Fuel. — 2000. — N. 79. — P. 607–616.
5. Huang Ying-xiong. — Shandong Chemical Industry. — 2008. — N. 37. — P. 20–22.
6. Pat. 6017370 (US), 2000.
7. Chen W. H., Zhang X. D., Zhao Z. C. et al. — Fluid Phase Equilibria. — 2009. — N. 280. — P. 9–15.
8. Wu Chuanjie, Zhang Jinli, Wang Yiping et al. — Fuel Processing Technology. — 2006. — N. 87. — P. 585–590.
9. Rafael A. Soldi, Angelo R. S. Oliveira, Ronilson V. Barbosa et al. — European Polymer J. — 2007. — N. 43. — P. 3671–3678.
10. Sheng Han, Yuping Song, Tianhui Ren. — Energy&Fuels. — 2009. — N. 23. — P. 2576–2580.
11. Pat. 6017370 (US), 2000.
12. Machado A. L. C., Lucas E. F. et al. — Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2001. — N. 32. — P. 159–165.
13. Song Y. P., Ren T. H., Fu X. S. et al. — Fuel Processing Technology. — 2005. — N. 86. — P. 641–650.
14. Li J. X., Xu H. H., Yin G. D. — Analytica Chimica Acta. — 1998. — N. 373. — P. 73–81.
15. Xi Xiao-li, Qi Pan-lun, Wang Xi. — Petrochemical Technology & Application. — 2008. — V. 26. — N 3. — P. 250–253.
16. Pedersen K. S., Ronningsen H. P. — Energy& Fuels. — 2003. — N. 17. — P. 321–328.
17. Kan M., Djabourov M., Volle J. L. et al. — Fuel. — 2003. — N. 82. — P. 127–135.
18. Cai Zhi, Huang Wei-qiu, Li Wei-ming. Oil Blending Technology[M]. — Beijing: China Petrochemical Press, 2005. — P. 20–23.
19. Zhang Jin-li, Wu Chuanjie, Li Wei et al. — Fuel. — 2003. — N. 82. — P. 1419–1426.
20. Yan Jian-hua, Gao Ya-li, Chi Yong. — Journal of Fuel Chemistry and Technology. — 2004. — V. 32. — N. 2. — P. 165–170.
21. Zhang Hong-xi, Xie Chen-xi, Chen Zhao-hui. — Journal of Xinjiang University (natural science edition). — 2004. — V. 21. — N. 3. — P. 282–284.

Вниманию специалистов!

С. Н. Онойченко

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

Влияние изменения свойств пластичной смазки при хранении в таре и в изделии на надежность работы узлов трения

Рассмотрены вопросы структурообразования пластичных смазок, являющихся по сути коллоидными системами, в процессе их приготовления, а также факторы, влияющие на старение смазочных материалов при хранении в таре и при эксплуатации в узлах трения.

Приведены результаты анализа качества смазок после продолжительной эксплуатации в узлах трения различных видов техники.

Ключевые слова: пластичная смазка, дисперсная фаза, дисперсионная среда, образование и старение пластичной системы, потеря дисперсионной среды, растекаемость, объемно-механические свойства, продолжительность хранения и эксплуатации, поверхностно-активные вещества, коагуляция.

Допустимая продолжительность эффективного применения пластичной смазки (ПС) в узле трения без смены и пополнения определяет экономичность и надежность использования техники. Не зная ее, невозможно установить периодичность смены или пополнения смазочного материала в узлах трения механизмов.

При хранении изделия смазочные материалы старятся значительно быстрее, чем детали узла трения. Сроки службы отдельных видов техники в значительной степени обусловлены допустимой календарной продолжительностью эксплуатации смазочного материала.

От сочетания вида трения, кинематики движения сопряженных деталей, их температуры, нагрузки и скорости, конструкции и периодичности работы узла зависит продолжительность эксплуатации смазки, в течение которой она остается работоспособной и полностью обеспечивает установившийся вначале режим смазывания, коэффициент трения, а также интенсивность изнашивания.

Длительная эксплуатация смазочных материалов сопровож-

дается ухудшением их функциональных свойств, которое принято называть старением. Старение ПС — сложный многофакторный процесс взаимосвязанных изменений их состава, соотношения компонентов и, как следствие, строения и свойств коллоидной системы [1]. По мере старения в смазке постепенно накапливаются кроме ингредиентов, возникших первоначально в процессе образования пластичной системы, продукты трения, трибохимического превращения, взаимодействия компонентов смазки с металлическими поверхностями узла, окружающей газовой средой, влагой. При образовании, даже в незначительном количестве, продуктов окисления и трибодеструкции исходных компонентов пластичная смазка может утратить первоначальные объемно-механические свойства и не удовлетворять требованиям эксплуатации.

Большое давление в точке контакта неровностей и температура выше 500 °С вызывают, даже за короткое время контактирования, глубокие трибопревращения смазочного материала, в процессе которых образуется дополнитель-

ное количество поверхностно-активных веществ (ПАВ). По мере накопления продуктов окисления и трибопревращений происходят изменения состава и коллоидного «строения» смазки как во время работы, так и в период простоя техники. Чем продолжительнее работает узел трения, тем глубже процесс «старения».

Так, при длительной работе смазочных материалов в отсутствие гидродинамического режима смазывания в зоне трения качения, даже при невысокой нагрузке — 0,5 гПа, а также в зоне трения скольжения при давлении 0,1 гПа в полиорганосилоксановых жидкостях образуется и накапливается малоподвижная масса, содержащая твердые продукты [2, 3]. Эта масса представляет собой смесь кремнийорганических продуктов с повышенным содержанием кремния при пониженном содержании углерода и водорода [2, 4]. Аналогичные изменения наблюдаются и при испытаниях смазок и масел другого состава [5].

В процессе эксплуатации суммарная скорость потери дисперсионной среды (в результате растекания, испарения и окисления)

мыльными смазками в отдельных случаях может достигать 1,5% в год. Окисление, инициируемое контактирующими со смазкой металлами, приводит к появлению дополнительного количества ПАВ (кетонов, альдегидов, кислот и др.), которые уже при концентрации выше 0,2% отрицательно воздействуют на агрегативную устойчивость коллоидной системы смазки. При концентрации органических кислот выше 0,5% происходит изменение структурно-механических свойств смазки [6–8]. После приработки и проверочных испытаний в смазку попадают высокодисперсные частицы металлов, которые влияют на ее окисление [9, 10] и инициируют коагуляцию дисперсной фазы [11–13].

Скорость и величина изменения пластичной системы в процессе старения обусловлены свойствами компонентов смазочного материала и различными факторами внешнего воздействия на него [14]. По мере потери дисперсионной среды изменяются объемно-механические характеристики смазки, понижается ее работоспособность [14, 15]. В подшипнике качения смазка подвергается не только перечисленным выше воздействиям, но и многократному механическому воздействию. Шарик «прокатывается» по мицелле загустителя и по молекуле дисперсионной среды много раз, механически разрушая смазку [4, 16]. С увеличением ресурса работы смазки продолжительность ее эксплуатации (суммарное время работы и хранения) сокращается.

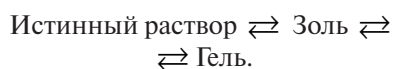
Определяющее влияние на сохранение эксплуатационных свойств смазки при кратковременном (в течение двух-трех лет) применении оказывают процессы коррозии, механическая деструкция, ее загрязнение, обводнение и вымывание. Изменение структуры и объемно-механических

характеристик смазки при кратковременной эксплуатации, а также при применении ее в узлах трения с большим крутящим моментом не оказывает заметного влияния на рабочие параметры механизма и календарную продолжительность применения ПС. При частой смене (пополнении) ресурс работы смазочного материала обычно приравнивается к его сроку службы.

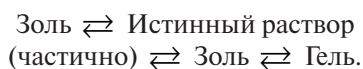
В случае непрерывной многолетней (10 лет и более) эксплуатации машин и механизмов и невозможности смены или пополнения смазки необходимо оценивать не только ресурс работы смазочного материала, но и срок его службы — календарную продолжительность эксплуатации [17].

ПС являются гидрофобными коллоидными системами, так как для их образования требуется дополнительная энергия. Формирующая пластичную систему дисперсная фаза без нагревания или механического дробления самопроизвольно не образует коллоидную систему [18, 19].

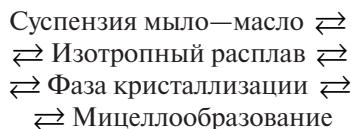
Для коллоидных систем характерны следующие переходы:



Такие же переходы имеют место в процессе образования коллоидной системы ПС:



В процессе получения ПС образование коллоидной системы включает следующие стадии [20, 21]:



Недостаточно регламентированный температурный режим на стадиях кристаллизации и мицеллообразования является одной из причин неоднородности мыльных

волокон по размерам. Другой причиной неоднородности является наличие в изотропном расплаве мыл жирных кислот разной молекулярной массы, а также различных ПАВ — продуктов окисления компонентов смазки, образовавшихся в процессе ее приготовления. В результате полученная дисперсная фаза характеризуется физико-химической и энергетической неоднородностью поверхности [22, 23], для которой характерна так называемая лиофильно-лиофобная мозаичность. Даже при строгом соблюдении технологического режима по температуре, скорости перемешивания и продолжительности каждой стадии процесса структурные элементы коллоидной системы ПС получают разного размера. Механическая гомогенизация уменьшает, но не устраняет полностью эти различия.

Поскольку ПС относятся к коагуляционным коллоидным системам, сохранение и изменение их свойств определяется законами коллоидной химии. Набухание и расплавление исходных компонентов происходят при поглощении тепловой энергии, возникновение и агрегирование элементов структурного каркаса — при участии ПАВ и сопровождается увеличением свободной энергии реакционной массы. Кристаллизация способствует уменьшению свободной энергии системы. Недостаточное регламентирование режима на стадиях охлаждения и кристаллизации приводит в некоторых случаях к «проскакиванию» одной или нескольких мезоморфных форм мыльного загустителя и получению менее устойчивой переохлажденной формы кристаллитов мыла. На стадии гомогенизации возможно возникновение мозаичной структуры адсорбированной пленки на мыльных волокнах неодинаковых размеров. Все это вместе взятое

обуславливает разноразмерность элементов структурного каркаса, их поверхностно-активную и термодинамическую неоднородность.

Коллоидную систему невозможно «фракционировать» или «отфильтровать», чтобы обеспечить одинаковый размер первичных элементов структурного каркаса. Тщательная подготовка исходных компонентов и строгое соблюдение технологического режима могут лишь частично обеспечить получение партий смазки с минимальными различиями элементов структурного каркаса и, следовательно, структурно-механических свойств.

Одновременно с окончанием процесса приготовления ПС начинается процесс изменения вновь образованной коллоидной системы (ее старение). Вернее продолжают процессы, инициированные при получении ПС (на стадиях мицелло- и структурообразования).

Старение ПС продолжается и после затаривания ее на заводе-изготовителе или закладки в узел трения, а затем в течение всего периода нахождения в таре или узле трения. Механодеструкция и трибодеструкция, происходящие в процессе работы узла трения, ускоряют старение. После останова механизма старение коллоидной системы продолжается, причем скорость процессов старения возрастает по сравнению с той, с которой старилась неработавшая смазка.

Вследствие разности полярностей образующихся при окислении веществ и избытка энергии на единицу площади свободной поверхности на границе между фазами дисперсная система ПС является термодинамически неустойчивой. Неоднородность частиц структурного каркаса определяет процесс роста больших частиц за счет малых элементов каркаса [11, 18–19]. Происходят

рост мелких частиц, изотермическое перераспределение вещества от мелких частиц к более крупным волокнам [11, 12, 24] и постепенное снижение свободной энергии. Изменяются усилия взаимодействия между жидкостью и загустителем и первоначальная агрегативная устойчивость ПС. Структурный каркас «огрубляется». По мере увеличения продолжительности работы и хранения на перестройку исходной коллоидной системы все больше влияют продукты изнашивания и коррозии металлов, а также продукты окисления компонентов смазки.

После приготовления ПС коллоидная система старится в последовательности:

Рекристаллизация → Обезмасливание → Коагуляция.

На начальном этапе старения противоизносные и противозадирные свойства ПС, претерпевшей частичную коагуляцию, изменяются незначительно, так как большая часть дисперсной фазы и дисперсионной среды сохраняется в малоизмененном или даже в исходном состоянии. ПС незначительно изменяет свое «мазееобразное» состояние. Однако ее объемно-механические свойства уже не могут удовлетворять требованиям эксплуатации. Смазка в значительной степени утрачивает способность подпитывать зону трения и перемещаться по зоне резерва, поэтому наступает режим «масляного голодания». Загустевшая, уплотнившаяся смазка уже не может обеспечить стартовые характеристики узла и заданный ресурс работы.

После нанесения ПС на металлическую поверхность узла трения наряду с продолжающейся рекристаллизацией дисперсной фазы происходит обеднение смазки дисперсионной средой в результате растекания и испарения жидкости [25–27]. Причем про-

цесс «обезмасливания» опережает другие процессы, в результате чего увеличивается концентрация дисперсной фазы и смазка уплотняется. (Самопроизвольный процесс «обезмасливания» ускоряется под воздействием внешних факторов: разреженной атмосферы, скоростного потока воздуха, обтекающего узел.) Происходит дальнейшее увеличение волокон дисперсной фазы, что приводит к дополнительному снижению свободной энергии и увеличению энтропии коллоидной системы. На практике рекристаллизация и «обезмасливание» протекают одновременно. Увеличение размеров элементов структурного каркаса смазки при одновременном сокращении количества мелких волокон приводит к снижению суммарной адсорбционной способности коллоидной системы и первоначальной способности структурной решетки механически удерживать большое количество дисперсионной среды.

С момента нанесения на металлическую поверхность смазка контактирует с продуктами изнашивания и коррозии металлов, с кислородом воздуха. Металлы ускоряют окисление мыла, особенно стеаратов Li, K, Na, Ca, Mn, Fe. Контакт с воздухом и влияние металлической поверхности обуславливают окисление компонентов ПС и образование дополнительных ПАВ: альдегидов, кислот, спиртов, кетонов, кетокислот. Присутствие в смазках глицерина, спиртов, органических кислот способствует сокращению индукционного периода и еще большему ускорению окисления смазки [28, 29]. С увеличением содержания ПАВ понижается прочность коллоидной системы, еще больше нарушается заложенный исходным составом уровень структурно-механических свойств, обеспечивающих рациональное поступление ПС в зону трения, образование смазочного

слоя необходимой толщины. Долговечность смазки уменьшается. Интенсивность процессов старения зависит от условий хранения.

Процессами старения определяются время «жизни» смазки, календарная продолжительность ее хранения в таре и продолжительность эксплуатации в изделии. Рассматривая вопрос о допустимой продолжительности хранения ПС, необходимо различать продолжительность ее хранения в таре изготовителя и периодически изменяемую продолжительность хранения и эксплуатации в узле трения.

При хранении смазки в таре преобладают процессы изменения размеров волокон структурного каркаса, снижения способности структурной решетки удерживать прежний объем дисперсионной среды. Например, вязкость смазки ЦИАТИМ 201 при потере 15% масла возрастает на 30–40%, при потере 20% масла — на 80–100% [30].

Допускается возможность применения ПС после 10–15 лет хранения в таре [31, 32], однако при этом не принимаются во внимание изменение режима подпитки зоны трения и изменение пусковых свойств такой смазки в случае изменения соотношения жидкости и загустителя. Также не учитываются перестройка элементов структурного каркаса смазки и образование более крупных волокон мыльного загустителя, что влияет на формирование смазочного слоя. Смазку после такого длительного хранения в таре нежелательно использовать в узлах и механизмах машин, находящихся в многолетней (более 10 лет) эксплуатации или на длительном (10–20 лет) хранении, если не предусмотрены ее регулярные замены или пополнения.

Без указания области применения ПС невозможно оценивать степень ее старения, допустимый

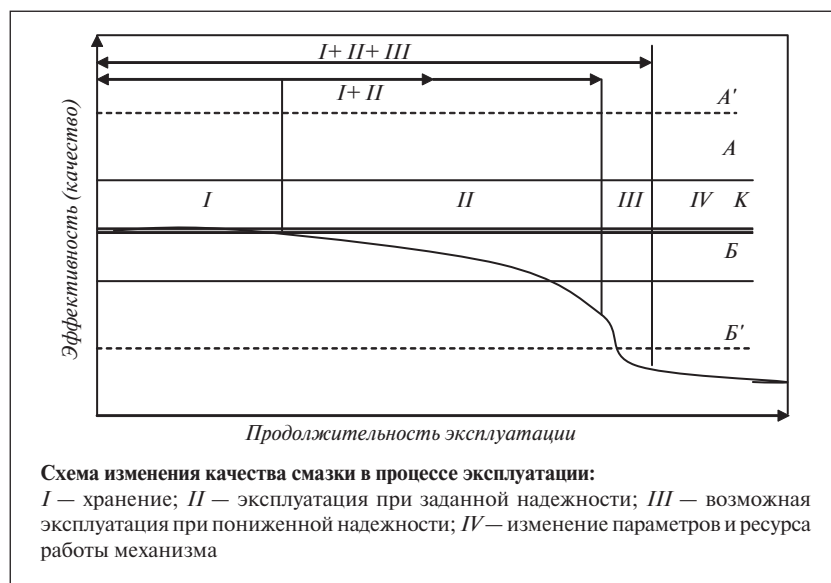
срок хранения и перспективность дальнейшего использования. То неприемлемое изменение состава и объемно-механических свойств, которое происходит в результате процессов старения в приборной смазке, не всегда является критичным для использования такой смазки в подшипнике колеса автомобиля. В свою очередь, состарившаяся смазка, которую использовать в подшипнике колеса автомобиля нецелесообразно, можно успешно использовать для смазывания дверных петель. Мыльная ПС, утратившая 50–60% дисперсионной среды, по составу приближается к смазочным материалам, успешно применяемым при вытяжке проводов.

Эффективность смазки в течение всего периода ее «жизни» схематически представлена на рисунке. Несмотря на то, что значения одних показателей с течением времени увеличиваются, а других уменьшаются, эффективность смазки в целом при старении постепенно снижается. Линия *K* отражает условное усредненное качество смазки в соответствии с ТУ и регламентом ее приготовления. Сплошные линии *A* и *B* отражают допустимые нормативно-техническими документами колебания состава

и качества смазки от партии к партии. Линии *A'* и *B'* являются предельными границами изменения агрегативной устойчивости коллоидной системы, состава и качества смазки, при которых обеспечивается работа механизма с первоначально заданными параметрами в течение заданного календарного срока эксплуатации. Область *I+II+III* описывает допустимую продолжительность эксплуатации смазочного материала в узле трения (механизме) конкретного вида. Область *I+II* ограничивает продолжительность **гарантированной** эксплуатации ПС.

В зависимости от заданных рабочих параметров механизма изменяется расположение ограничительных линий *A'* и *B'* допустимого ухудшения качества смазки. Сохранение **гарантированного ресурса и параметров работы смазки** обеспечивается только в области *I+II*. Для увеличения продолжительности эксплуатации необходимо стремиться к сокращению времени пребывания смазки в области *I*.

Некоторые смазки в зависимости от состава могут при длительном хранении «разжижаться»: ВНИИ НП 223, ВНИИ НП 207, ВНИИ НП 260. У таких



смазок снижается предел прочности и увеличивается отпрессовываемость дисперсионной среды. Другие смазки при эксплуатации, наоборот, уплотняются (ЦИАТИМ-201), содержание в них дисперсионной среды в результате испарения и растекания снижается. У таких смазок увеличиваются предел прочности, эффективная вязкость, показатель коллоидной стабильности. Кривая изменения качества (область III) показывает, что независимо от характера изменения (в положительную или отрицательную сторону) качество смазки в итоге не будет соответствовать исходному, обеспечившему первоначальные положительные результаты испытания.

Из-за различий в сочетании условий применения разнообразных изделий невозможно установить единую календарную продолжительность эксплуатации смазки. Допустимое изменение исходных показателей качества ПС, при которых обеспечивается заданная надежность работы механизмов, для разных видов техники различно.

Смазка в узле трения под воздействием внешних факторов старится быстрее. В результате испарения, растекания жидкой основы и окисления в тонком слое изменяется соотношение жидкости и загустителя, увеличивается количество ПАВ. На интенсивность старения смазки в узле трения влияют скорость омывающего потока воздуха, степень уплотнения узла и режим его работы. В зависимости от условий эксплуатации потери дисперсионной среды колеблются в широких пределах [33]. По нашим данным, в процессе длительной — 20–25 лет эксплуатации смазки могут утратить до 55% дисперсионной среды (табл. 1).

При эксплуатации смазка утрачивает часть дисперсионной среды в результате испарения и

Таблица 1

Смазка	Ресурс, ч	Продолжительность эксплуатации, годы	Потеря дисперсионной среды, %	Кислотное число, мг КОН/г
ЦИАТИМ 203				
обр. 1	200	20–21	26–38	—
обр. 2	360	22	15–20	0,48–0,53
ВНИИ НП 219	700	9–10	10–16	0,4–0,8
ЦИАТИМ 221				
обр. 1	265	12	21,7–30,7	0,62
обр. 2	2000–2400	13–14	23,6–46	—
ВНИИ НП 220				
обр. 1	—	12–13	21,4–57,3	—
обр. 2	24000	12–18	11,6–57,3	—
ЭШ-176	2500	12,3	34,8	—
ВНИИ НП 274				
обр. 1	500	12	32,7–40	—
обр. 2	1650	3	25,5–50	—
Эра				
обр. 1	300–500	6,5–12	6,5–12	0,39–1,29
обр. 2	4000	6,5–7,0	20	0,74–1,12
Сатурн	11000	2	15–35	—
СЭДА				
обр. 1	4000	4	13,4–32	—
обр. 2	9000	4	35–40	—
обр. 3	10500	4	45–55	—
ВНИИ НП 260	120	1	13,4–22,9	—
МС-70	115	—	21–34	—

Примечание. Смазки отобраны из узлов трения, различающихся конструкцией и условиями работы.

растекания. Растекаемость дисперсионной среды зависит от вязкости и краевого угла смачивания. На нее влияют адгезия, сила тяжести и микрогеометрия металлической поверхности [26, 27]. Для исследования растекаемости дисперсионной среды использовали стальную (ШХ-15) и медную пластины площадью 2500 мм² (равноценна площади деталей подшипника №1000091). В центре пластины с помощью трафарета наносили пластичную смазку в количестве 0,1 г и определяли с помощью ультрафиолетовой лампы скорость движения границы масляной пленки. Постоянная скорость растекания жидкой основы смазки устанавливалась на 30–40-е сутки. По полученным результатам было рассчитано время, необходимое для замасливания поверхности площадью 2500 мм² дисперсионной средой трех литиевых смазок: ВНИИ НП

274, ВНИИ НП 271 и Эра. Оно составило соответственно 2,04; 31,8 и 22 г.

По мере потери дисперсионной среды сдвигается фазовое равновесие, форсируется коагуляция коллоидной системы. При потере более 50% дисперсионной среды коллоидная система по своему состоянию приближается к высококонцентрированному мылу. При этом существенно изменяются момент трогания, эффективная вязкость, предел прочности, коллоидная стабильность смазки [34, 35]. По данным [30], в процессе хранения смазки в узле трения возможны потеря 15–20% дисперсионной среды и увеличение эффективной вязкости на 30–100%, причем при потере 20% масла допускается возможность применения смазки в узлах многих машин и механизмов. Однако в общем случае применение смазки при утрате масла

Таблица 2

Содержание загустителя, %	Потеря дисперсионной среды, %	Предел прочности, Па	Эффективная вязкость, Па·с	Коллоидная стабильность, %
<i>Пластичная смазка на основе дисперсионной среды эфира №2</i>				
		<i>эфира №2</i>		
9	0	10	0,3	20
12	3	270	0,48	14
14	5	400	0,6	9
		<i>XC-2-1ВВ</i>		
16	0	110	—	—
22	6	330	—	—
24	8	550	—	—
		<i>МВП</i>		
12,0	0	350	—	—
12,7	5	670	—	—
13,6	10,5	780	—	—
15,4	19,6	960	—	—
		<i>ОС</i>		
11,0	0	150	0,34	12
15,3	25	~2700	~3	~0

Примечание. В качестве загустителя для ПС на основе эфира №2, XC-2-1ВВ и МВП использован стеарат лития, для ПС на основе ОС – смесь стеарата и 12-оксистеарата лития.

более 15% и изменении вязкости более чем на 30–40% не рекомендуется. Эти рекомендации можно распространять только на случаи кратковременного использования ПС в узлах трения с большим крутящим моментом — в течение 5–7 календарных лет, считая от момента ее приготовления.

В табл. 2 приведены результаты оценки изменения свойств литиевых смазок на основе различных дисперсионных сред. Как видно, уже при потере 5–10% дисперсионной среды предел прочности

возрастает в 3–4 раза, а отпрессовываемость масла уменьшается вдвое. Приведенные данные позволяют утверждать, что смазки, утратившие 10% первоначального количества дисперсионной среды, не могут обеспечить исходные пусковые характеристики приборов с прецизионными подшипниками. После такой потери дисперсионной среды изменятся первоначальное значение момента установившегося трения

и, как следствие, потребляемая прибором мощность.

На основании результатов исследования изменения качества ПС в процессе искусственного старения, результатов анализа проб смазок после длительной работы, длительного хранения и многолетней эксплуатации (и работа, и хранение) можно сделать следующее заключение. В отдельных случаях продолжительность надежной эксплуатации ПС современного отечественного ассортимента может колебаться от 15 до 35 лет в зависимости от состава смазки и условий эксплуатации.

В соответствии с изложенным для большей части узлов трения наземной техники следует считать допустимым применение ПС после хранения в таре изготовителя в течение 5 лет. Смазки, хранившиеся в таре изготовителя 10 лет и более, можно кратковременно использовать в узлах трения с большим крутящим моментом. Продолжительность работы такой смазки следует сократить на 15–30%. В прецизионные узлы трения и механизмы, предназначенные для сверхдлительного применения или хранения, необходимо направлять ПС, приготовленные не позднее двух лет.

Structural formation of plastic greases, which are essentially colloidal systems, during their fabrication and the factors that affect aging of lubricants during storage in containers and use in friction units are examined. The results of an analysis of the quality of the greases after prolonged use in friction units in different types of engineering are reported.

Key words: plastic grease, disperse phase, dispersion medium, formation and aging of a plastic system, loss of dispersion medium, spreadability, bulk mechanical properties, duration of storage and use, surfactants, coagulation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крахмалёв С.И., Кузнецов А.А., Карусевич Р.С. и др. — ХТТМ. — 1995. — № 5. — С. 21–23.
2. Климов К.И. — В кн.: Методы оценки противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов. — М.: Наука, 1969. — С. 26–34.
3. Крахмалёв С.И. — Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2009. — №7. — С. 12–21
4. Скрябина Т.Г., Сосулина Л.Н., Климов К.И. — Труды ВНИИ НП. — 1982. — Вып. 43. — С. 98–104.
5. Костюк Л.М., Мельник З.П., Железный Л.В. и др. — В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзной научно-технической конференции «Пластичные смазки», Бердянск, 1991. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. — С. 79–80.
6. Фукс И.Г., Шибряев С.Б., Тихонов В.П. и др. — ХТТМ. — 1981. — №4. — С. 11–13.
7. Фукс И.Г. — Там же. — 1982. — № 12. — С. 17–21.

8. Шибряев С.Б., Фукс И.Г. — В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзной научно-технической конференции «Пластичные смазки», Бердянск, 1991. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. — С. 13–15.
9. Abou el Naga H.H., Saleh A.E.M. — Wear. — 1984. — 96. — №3. — С. 267–283.
10. Кламани Д. Смазки и родственные продукты. — М.: Химия, 1988. — 487 с.
11. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. — М.: Наука, 1979. — 181 с.
12. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. и др. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. — М.: Химия, 1982. — 185 с.
13. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980. — 320 с.
14. Крахмалёв С.И. — Мир нефтепродуктов. — 2005. — № 4. — С. 14–16.
15. Подвигина О.Н., Петрова Л.Н., Викторова Ю.С. и др. — Труды ВНИИ НП. — 1979. — Вып. 31. — С. 82–84.
16. Антонов А.Н., Украинский О.Я. и др. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции «Пластичные смазки», Бердянск, сентябрь 1979 г. — Киев: Наукова Думка, 1979. — С. 165.
17. Крахмалёв С.И., Моисейкина Н.Н. — Мир нефтепродуктов. — 2003. — №1. — С. 30–31.
18. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — М.-Л.: Химия, 1984. — 365 с.
19. Карин В.А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — 330 с.
20. Ищук Ю.Л. Технология пластичных смазок. — Киев: Наукова думка, 1986. — 147 с.
21. Фукс И.Г., Шибряев С.Б. Состав, свойства и производство пластичных смазок. — М.: МИНГ и ГП им. И.М. Губкина, 1992. — 157 с.
22. Киселев А.В. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. — М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 1957. — 368 с.
23. Тренел В. Хемосорбция / Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
24. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
25. Климов К.И., Сеницын В.В., Алексеева Е.В. — Новости нефтяной техники. Сер. Нефтепереработка. — 1955. — Вып. 6. — С. 50–56.
26. Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. — М.: Химия, 1974. — 416 с.
27. Мартынов В.М., Кузнецов А.А. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1972. — №11. — с. 727–729; ХТТМ. — 1972. — №10. — С. 37–41.
28. Фукс И.Г. — ХТТМ. — 1982. — № 12. — С. 17–21.
29. Сеницын В.В., Ищук Ю.Л., Ищук Л.П. — Там же. — 1972. — №9. — С. 23–26.
30. Мартынов В.М. — Труды ВНИИ НП. — 1969. — Вып. 11. — С. 7–24.
31. Сеницын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. — М.: Химия, 1969. — 376 с.
32. Угрюмов В.С., Бедрик Б.Г., Сеницын В.В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1983. — №2. — С. 16–17.
33. Гордичева И.Х., Тимофеева А.Н., Леонтьева С.А. и др. — Журнал аналитической химии. — 1979. — Т. 34. — Вып. 9. — С. 1825–1829.
34. Мартынов В.М., Каулина М.М., Морозова М.В. — Труды ВНИИ НП. — 1969. — Вып. 11. — С. 97–106.
35. Подвигина О.Н., Петрова Л.Н., Викторова Ю.С. и др. — Там же. — 1979. — Вып. 31. — С. 82–84.

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.

В.П. Коваленко, З.Ф. Исмагилова, Ф.Р. Исмагилов
ОАО «Астраханский газоперерабатывающий завод»,
НП «Интегрированные технологии»

Аминовая очистка сероводородсодержащих газов с применением углеродных наноматериалов

Показана перспективность усовершенствования метода адсорбционной очистки в случае использования в качестве адсорбента углеродных наноматериалов в комбинации с активированными углями или макропористыми адсорбционными материалами.

Приведены результаты экспериментальных исследований адсорбционных свойств наноуглеродного материала — филаментарного углерода на модельных растворах этаноламина, содержащих ПАВ.

Установлено, что в статических и динамических условиях испытания новый материал обладает более высокими показателями адсорбции среди активированных углей, в том числе по сравнению с углями марок АГ-3 и АГ-2, широко используемыми на промышленных установках сероочистки.

Ключевые слова: установки аминовой очистки, вспенивание, пеногашение, примеси, фильтрация, адсорбция, углеродные сорбенты, филаментарный углерод, изотермы адсорбции, системы загрузки сорбента.

Одной из отрицательных сторон процесса аминовой очистки сероводородсодержащих газов является вспенивание [1–3]. В связи с этим изучению его причин и разработке методов пеногашения отводится важное место при исследованиях возможностей совершенствования данного процесса. Число работ в этом направлении увеличивается с каждым годом.

Специалисты в области разработки систем аминовой очистки газов едины во мнении, что основная причина вспенивания — поступающие и попадающие в адсорбент вместе с газом примеси: жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, различные ПАВ, смолистые вещества и др. Установлено также, что пенообразование аминового раствора возникает или усиливается в присутствии минерального масла, продуктов коррозии и при термоокислительной деструкции амина [4]. Загрязнения поглощающего раствора, в первую очередь продуктами разложения

амина, однозначно приводят к усиленной коррозии оборудования установки абсорбционной очистки газа [5–7]. Кроме того, накопление примесей в аминовом растворе вызывает снижение его поглотительной способности [8].

Однако до сих пор до конца не ясно, какую долю вносит каждый из загрязнителей в процессы появления пены, коррозии и снижения показателей процесса абсорбции, а также какие примеси из рабочего раствора следует удалять в первую очередь для предотвращения образования пены в колоннах абсорбции и при десорбции растворов. Поскольку универсального метода очистки аминовых растворов нет, а существующие методы их очистки «специализируются» на удалении примесей, как правило, одного типа, алгоритм принятия четкого решения при выборе того или иного метода очистки остается до сих пор не ясным.

Методы очистки аминовых растворов, в том числе находящиеся на стадии разработки, могут быть сведены в четыре группы: фильтрация и адсорбция на акти-

вированном угле; использование для выведения термостойких солей ионообменных смол; дистилляция под вакуумом; экстракция [9–12]. Из этих методов на нефте- и газоперерабатывающих заводах находят применение первые два, при этом лидирующее положение занимает метод фильтрации и адсорбции. Ионообменная технология используется в значительно меньших масштабах, хотя в последние несколько лет активно продвигается компанией «MPR Services» на российский нефтегазовый рынок [13]. Что касается остальных перечисленных методов, то метод экстракции успешно прошел опытно-промышленные испытания на Оренбургском ГПЗ с использованием в качестве экстрагента индустриального масла И-40 А [14]. Сведения о применении для регенерации аминового раствора установки вакуумной перегонки на нефте- и газоперерабатывающих заводах в литературе отсутствуют, хотя этот метод в прошлые годы широко применялся и продолжает применяться на заводах по производ-

ству аммиака в составе отделения очистки синтез-газа от диоксида углерода [11].

Наибольшая распространенность метода адсорбции связана с его технологичностью и приемлемой эффективностью при удалении пенообразующих загрязнений из рабочего раствора установок сероочистки. Преимуществами адсорбционных процессов являются также их универсальность, отсутствие необходимости в дополнительном вводе в очищаемый раствор химических реагентов, сравнительная простота используемого оборудования и низкие удельные энергозатраты на преодоление слоя сорбента. Поэтому исследования этого процесса в направлении минимизации вероятности вспенивания аминного раствора, сохранения его абсорбционных характеристик в ходе длительной промышленной эксплуатации, а также поиска эффективных и недорогих сорбентов продолжаются.

В качестве адсорбентов для извлечения органических пенообразующих загрязнителей из аминных растворов наибольшее распространение получили активированные угли, поскольку ван-дер-ваальсова энергия взаимодействия молекул органических веществ с атомами активированного угля намного больше энергии взаимодействия их с молекулами воды. Основной задачей угольной очистки раствора является удаление из него продуктов глубокого термохимического превращения амина, а также тяжелых углеводородов, ингибиторов коррозии и поверхностно-активных веществ (ПАВ), поступающих с промысла вместе с очищаемым газом. Дальнейшее повышение эффективности активированных углей видится в увеличении их адсорбционной емкости и изменении структуры пор с целью увеличения диффузионной проницаемости загрязнений в поры.

На установках аминовой очистки широко применяются отечественные гранулированные угли общего назначения марок АГ-3 по ГОСТ 20464–75 и АГ-2 (А,Б) по ГОСТ 23998–80, а также активированный уголь марки Сорбер по ТУ 2162-256-05795731–2006. Модификация этих углей с целью дальнейшего повышения их эффективности в процессах очистки аминных растворов должна быть направлена на увеличение доли макро- и мезопор (переходных пор), удельной поверхности и предельного объема сорбционного пространства.

В углеродных адсорбентах путем целенаправленной модификации удается создать многополостную внутреннюю структуру, которая включает поры различного размера. На таких адсорбентах пенообразующие вещества после внешней адсорбции проходят через макро- и мезопоры и сорбируются в микропорах. При этом определяющей является стадия внутренней адсорбции через поры большого и переходного размеров [15–18].

С учетом этой концепции зарубежными компаниями для очистки аминных растворов разработан ряд модифицированных активированных углей. К ним относятся битуминозный уголь SGL канадской фирмы «Travis Calgary» и уголь марки 207-А французской фирмы «Sutcliffe Speakmen Carbons Ltd.». Показательно, что удельная поверхность мезопор угля АГ-3 составляет 33 м²/г, а углей SGL и 207-А — соответственно 950–1050 и 1000–1200 м²/г, т.е. на порядок больше. Как и ожидалось, наибольшей предельной адсорбционной емкостью обладает уголь 207-А, ему уступают угли SGL и АГ-3, у которых этот показатель меньше соответственно на 29 и 52 % [9].

Тем не менее следует признать, что возможности модифицирования активированных

углей ограничены. Качественно новый уровень в повышении эффективности фильтрующих материалов может быть достигнут только при создании новых углеродных адсорбционных материалов — наноматериалов. Высокая эффективность последних обусловлена прежде всего благодаря их чрезвычайно развитой удельной поверхности (до 2000 м²/г), анизотропии и специфической структуре частиц, гидрофобности и соответственно олеофильности по отношению к неполярным молекулам, а также высокой активностью наноструктурных комплексов.

Исследования некоторых углеродных наноматериалов в качестве адсорбентов уже показали их перспективность. К ним относятся, например, волокнистые углеродные материалы [9], материалы на основе интеркалированного графита, а также на основе терморасширенного графита и так называемая углеродная смесь высокой реакционной способности. Ряд новых углерод-углеродных материалов доведен до промышленной реализации, среди них Сибунит (ТУ 3841540–95) и Техносорб (ТУ 3841538–94) [19].

Нами совместно с Новосибирским государственным технологическим университетом разрабатываются варианты чистой безотходной технологии низкотемпературного (450–650°С) каталитического разложения природного газа на водород и новый пористый углеродный материал с необычными свойствами [20]. В масштабе пилотной установки показано, что в присутствии никелевых катализаторов может быть получен филаментарный углерод в виде мезопористых гранул. Фактически это новый необычный класс гранулированных пористых углеродных материалов, которые обладают уникальными свойствами и имеют перспективы

применения в качестве сорбента и катализатора.

Уникальность свойств и отличие от других видов углеродных наноматериалов обусловлены особенностями образования и роста углеродных гранул этого материала. В процессе пиролиза образование углерода происходит равномерно по всему объему гранул на наночастицах никеля в виде филаментов диаметром 10–100 нм. По мере роста филаментов происходят разрушение частицы катализатора и одновременно сшивки разделяющихся частей растущими филаментами.

Таким образом, частица катализатора постепенно превращается в углеродную частицу, представляющую собой плотно переплетенный клубок углеродных филаментов. Экспериментально установлено, что скорость получения филаментарного углерода составляет 10 кг/ч на 1 кг катализатора при расходе метана 131 м³/ч. В зависимости от режимных параметров и типа катализатора с его дезактивации может быть получено от 10 до 400 кг углерода.

Изучена сравнительная адсорбционная характеристика микропористого активированного гранулированного угля АГ-3, активированных углей АГ-5 и АГ-2А и филаментарного углеродного адсорбента КФУ-1, полученного каталитическим разложением газообразных углеводородов на опытной установке [20]. В качестве модельной пенообразующей примеси использовано широко применяемое в нефтегазовой промышленности поверхностно-активное вещество ОП-10, обладающее активной пенообразующей способностью.

Испытания сорбентов проводили в динамических и статических условиях на 30%-ном диэтаноламиновом (ДЭА) растворе, что характерно для промышленных установок газоочистки. В статических условиях адсорбцию ОП-10

из раствора амина проводили на углеродных сорбентах методом прямого контактирования фаз. Для этого готовили ряд модельных растворов с различным исходным содержанием ОП-10 (от 0,2 до 2 г/л) и помещали их в колбы вместе с навесками сорбента на вибровстряхиватель для контактирования фаз до насыщения адсорбента, при котором достигается равновесие в системе адсорбент — адсорбат.

Количество Γ адсорбированного из раствора ПАВ определяли по результатам анализа его концентрации до опыта (C_0) и после установления равновесия (C_p) [18]:

$$\Gamma = \frac{V_0}{g}(C_0 - C_p),$$

где V_0 — объем раствора; g — навеска адсорбента.

Нами использована математическая модель адсорбционного извлечения органических веществ из водных растворов микропористыми адсорбентами, основанная на теории объемного заполнения пор и уравнения адсорбции из растворов Гиббса [21]

$$\lg \Gamma_p = \lg \Gamma_{\max} - 2,303 \frac{R^2 T^2}{E^2} \lg \left(\frac{C_0}{C_p} \right),$$

где Γ_p — равновесная адсорбция (мг/г), соответствующая равновесной концентрации C_p (мг/л); Γ_{\max} — предельная величина адсорбции, мг/г; R — универсальная газовая постоянная, кДж/(К·моль); T — абсолютная температура, К; E — характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль.

В логарифмических координатах изотерма адсорбции представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $-2,303 R^2 T^2 / E^2$, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg \Gamma_{\max}$.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции ОП-10 на активированных углях АГ-3, АГ-5, АГ-2А и на филаментарном углероде, полученные в статических условиях с использованием модельных 30 %-ных растворов ДЭА с одинаковым массовым содержанием исходного ПАВ. По изотермам адсорбции, построенным в логарифмических координатах, были определены два основных термодинамических показателя, характеризующих исследуемые адсорбенты: предельная величина адсорбции и характеристическая энергия адсорбции (рис.2).

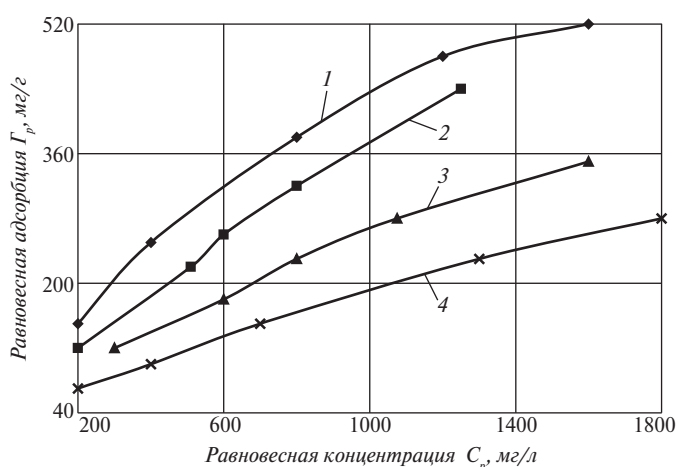


Рис. 1. Изотермы адсорбции ОП-10 из водного 30 %-ного раствора ДЭА на углеродных сорбентах:

1 — филаментарном углероде КФУ-1; 2, 3, 4 — активированных углях соответственно АГ-3, АГ-2А и АГ-5

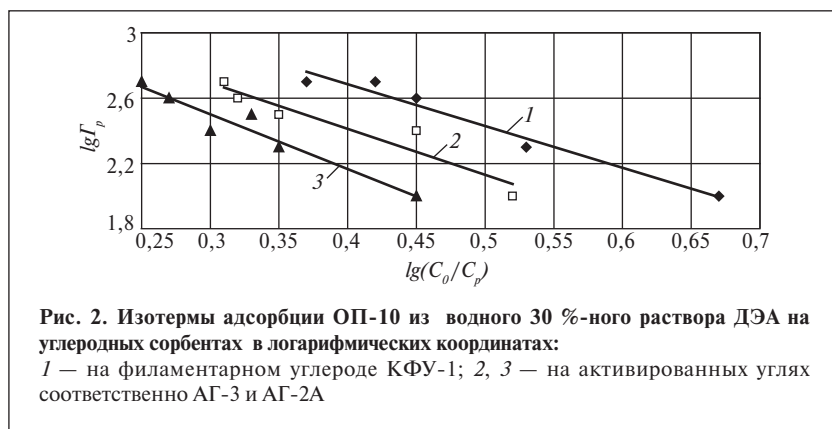


Рис. 2. Изотермы адсорбции ОП-10 из водного 30 %-ного раствора ДЭА на углеродных сорбентах в логарифмических координатах:
1 — на филаментарном углероде КФУ-1; 2, 3 — на активированных углях соответственно АГ-3 и АГ-2А

Таблица 1

Адсорбент	Предельная величина адсорбции, г/г	Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль
АГ-2А	3,12	2,48
АГ-3	3,45	2,56
КФУ-1	4,88	2,76
Кокс	1,22	1,05
АГ-5	2,88	2,22

Примечание. Приведены показатели адсорбции ОП-10 в статических условиях.

Данные параметры являются критериями сравнения адсорбционной способности микропористых углеродных сорбентов по извлечению различных веществ из растворов в статических условиях (табл. 1).

Результаты исследований показывают, что полученные изотермы адсорбции соответствуют 1 типу по классификации Брунауэра. Данный тип изотермы характерен для микропористых адсорбентов [17].

Исследования динамики адсорбции ОП-10 из модельного водного раствора ДЭА с содержанием 10 г/л этого ПАВ проводили при температурах 20, 40 и 60 °С с использованием лабораторной термостатированной колонны. Навеска активного угля для испытания составляла 6 г, филаментарного углерода — 3 г, т.е. в два раза меньше. Раствор пропускали через слой адсорбента до тех пор, пока концентрация ОП-10 не начинала возрастать и приближаться к уровню начальной концентрации раствора, подаваемого на очистку, т.е. до

«отработки» сорбента. Скорость пропускания раствора через слой сорбента поддерживали равной 1,2 мл/мин.

В результате этих исследований была определена удельная динамическая сорбционная емкость сорбентов. Как следует из табл. 2, наиболее глубокое и продолжительное извлечение ОП-10 из модельного раствора в динамических условиях обеспечивает адсорбент КФУ-1. Менее глубокую по сравнению с ним очистку осуществляет адсорбент АГ-3. Адсорбент КФУ-1 как в статических, так и в динамических условиях обладает по сравнению с микропористыми адсорбентами

Таблица 2

Адсорбент	Время (ч) отработки сорбента при температуре, °С			Удельная динамическая адсорбционная емкость (г/г) по ОП-10 при температуре, °С		
	20	40	60	20	40	60
АГ-2А	18	16	14	0,98	0,91	0,7
АГ-3	22	20	18	1,12	1,04	0,92
КФУ-1	32	26	24	1,65	1,48	1,41
Кокс	12	10	8	0,47	0,44	0,35
АГ-5	20	18	16	1,05	0,95	0,82

лучшими сорбционными свойствами и может заменить используемые для очистки аминовых растворов активированные угли. Кроме того, он обладает значительным объемом переходных пор и на основании этого может быть рекомендован в качестве материала для защиты микропористых активированных углей, например АГ-3, от высокомолекулярных пенообразующих загрязнителей, ПАВ и углеводородов.

Это предложение можно реализовать на существующем промышленном блоке фильтрации аминовых растворов, не прибегая к его реконструкции. Для этого потребуется изменить лишь порядок загрузки узла тонкой очистки адсорбера углеродным сорбентом. Первым по ходу потока жидкости в адсорбер следует загрузить слой филаментарного углеродного материала, обладающего мезопористой структурой, а затем — слой традиционного гранулированного микропористого активированного угля. Двухслойная загрузка позволяет при сохранении требуемого уровня очистки раствора в 1,5–2 раза увеличить время межрегенерационного пробега адсорбера без увеличения общего количества адсорбента по сравнению с регламентной загрузкой. При этом достигаются снижение текущих затрат на эксплуатацию установки очистки газа и улучшение экологической ситуации на предприятии.

Другое предложение по использованию нового материала

направлено на улучшение работы узла грубой очистки аминного раствора, предназначенного для удаления механических примесей. Замена фильтра из традиционного целлюлозного волокна или асбестоцеллюлозного материала на слой из дисперсного филаментарного углерода создает определенные преимущества,

обусловленные способностью нового углеродного материала образовывать при смачивании фильтрующую массу с лучшими гидромеханическими свойствами, чем у фильтроволокна. В слое такого материала, работающего как намывной фильтр, задерживаются не только механические примеси размером более 1 мкм, на что

способно фильтроволокно, но и частицы меньшего размера. Тем самым увеличивается количество отфильтрованных механических загрязнителей.

Исходя из изложенного, углеродные наноматериалы имеют перспективу промышленного использования в блоке фильтрации аминных растворов.

The prospects for improving the method of adsorption purification in using carbon nanomaterials combined with activated carbons or macroporous adsorption materials as the adsorbent was demonstrated. The results of experimental studies of the adsorption properties of a nanocarbon material — filamentary carbon — in model solutions of ethanolamine containing SF are reported.

It was found that in static and dynamic testing conditions, the new material has higher adsorption indexes among activated carbons, including in comparison to the AG-3 and AG-2 carbons widely used in industrial sulfur scrubbers.

Key words: amine purification units, foaming, foam quenching, filtration, adsorption, carbon sorbents, filamentary carbon, adsorption isotherms, sorbent loading systems.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. — М.: Недра, 1980. — С. 129.
2. Мишин В.М., Афанасьев Ф.И. Оператор по переработке сернистого природного газа. — М.: Недра, 1987. — С. 40.
3. Настека В.И. Новые технологии очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов. — М.: Недра, 1996. — С. 44–68.
4. Технология переработки природного газа и конденсата/ Справочник. Ч.1. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — С. 302.
5. Аюян Г.А., Пономаренко Г.Д. — Нефтегаз. — 2003. — № 3. — С. 91–94.
6. Дупарт М.С., Бекон Т.Р., Эдвардс Д.Дж. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — 1993. — №12. — С. 38.
7. Аджиев А.Ю., Астахов В.А., Горушко-Горняк Ю.Н. и др. — Газовая промышленность. — 1990. — № 10. — С.15
8. Колотов В.Ю., Кузора И.Е., Беда Т.В. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — №6. — С. 38–41.
9. Аджиев А.Ю., Борушко-Горняк Ю.Н., Монахов Н.В. и др. — Газовая промышленность. — 2003. — №12. — С. 80–82.
10. Применение ионообменных смол для подавления коррозии на установках очистки газов аминами. — Нефтегазовые технологии. — 2002. — № 4. — С. 93.
11. Лейтес И.Л., Слицкий А.П., Веранян Р.С. Моноэтаноламиновая очистка газов в производстве синтетического аммиака. — М.: Химия, 1970. — 87 с.
12. Спасенко А.М., Лыков О.П., Лазарев В.И. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 11. — С. 37–39.
13. Бутина Н.М., Широкова Г.С. — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2006. — №8. — С. 17–19.
14. Настека В.И., Биенко А.А., Гилязетдинов Л.П. и др. — Газовая промышленность. — 1992. — №12. — С. 37.
15. Китон М.М., Роурке М.Дж. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — 1983. — №8. — С. 110–112.
16. Суетин Ю.И., Досумова Э.Я., Прокопенко В.С. и др. — Экспресс-информация. Подготовка, переработка и использование газа. — 1988. — №1. — С. 5–8.
17. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров/ Пер. с англ. — М.: Издательский центр «Химия», 1948. — 781 с.
18. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
19. Плаксин Г.В. — Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — Т.9. — №5. — С. 609–620.
20. Кувшинов Д.Г., Разуваев П.А., Исмаилов Ф.Р. — Научный вестник НГТУ. — 1999. — № 2(7). — С. 151–157.
21. Дубинин М.М. — Журнал физической химии. — 1965. — Т. 39. — С.1305–1317.

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

Г.В. Власова, Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова,
С.Р. Рамазанов, Л.В. Пахместеров

Астраханский государственный технический университет

Интенсификация очистки углеводородного сырья от механических примесей воздействием магнитного поля

Исследовано воздействие постоянного магнитного поля на углеводородное сырье разной природы. Установлено влияние магнитной индукции на размер дисперсных частиц. Показана эффективность воздействия магнитного поля на процесс очистки углеводородного сырья от механических примесей.

Ключевые слова: постоянное магнитное поле, дисперсные системы, очистка углеводородного сырья от механических примесей.

Присутствие механических примесей в углеводородном сырье приводит к снижению качества получаемых нефтепродуктов, уменьшению срока службы дорогостоящих катализаторов, забивке и коррозии оборудования и, как следствие, необходимости его внеплановых остановок [1]. Нефтяные дисперсные системы становятся более сложными и непредсказуемыми.

Удаление механических примесей из сырья проводят двумя методами: отстоя и фильтрования. Метод отстоя наиболее простой, но требует большого парка резервуаров и длительного времени. Кроме того, при отстое частицы высокой дисперсности (меньше 1 мкм), составляющие основную массу механических примесей, в частности сульфид железа, остаются во взвешенном состоянии. Метод фильтрования более быстрый, но в этом случае возникает проблема с подбором фильтрующего материала, подходящего для мелкодисперсных частиц. Поэтому данные методы не решают полностью проблему очистки сырья от механических примесей [2].

Интенсификация удаления механических примесей из углеводородного сырья достигается преимущественно в результате оптимизации технологических параметров, использования добавок и модернизации оборудования, что зачастую связано с большими затратами и, как следствие, со снижением экономической эффективности. Актуален поиск менее дорогостоящих методов, не требующих больших капитальных вложений и энергетических затрат и более эффективно удаляющих нежелательные компоненты из нефти и газоконденсата.

Значительного повышения эффективности производства на действующих установках можно добиться нетрадиционными методами: воздействием на сырье полями различного типа, в частности магнитным полем. Этот способ эффективен, малозатратен, экологически чист и несложен в эксплуатации.

Цель данной работы — исследование влияния магнитного поля на процесс отделения механических примесей фильтрованием. В качестве объектов исследований были выбраны нефть

Московского месторождения грозненского района, смесь западносибирских нефтей и газоконденсат Астраханского месторождения. Физико-химические характеристики этих нефтей и газоконденсата, определенные стандартными методами, приведены в **табл. 1**.

Исходя из литературных [3] и экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что московская нефть — легкая, малосернистая, парафинистая, малосмолистая, западносибирская нефть — тяжелая, ароматическая, парафинистая, с невысоким содержанием асфальтенов. Для газоконденсата характерны большое содержание общей серы и парафинов и малое содержание асфальтенов.

Магнитную обработку углеводородного сырья осуществляли на проточной лабораторной установке (**рис. 1**) с использованием магнитного туннеля при величине магнитной индукции 0,08–0,31 Тл и линейной скорости пересечения активной зоны 0,01 м/с. Установка состояла из сырьевой емкости, обогреваемой для поддержания температуры текучести движущейся нефти, дозирующего

Таблица 1

Показатели	Астраханский газоконденсат	Нефть	
		западносибирская	московская
Плотность при 20°С, кг/м ³	799,2	860,1	788,7
Содержание воды, % об.	Отс.	Следы	Следы
Содержание, % мас.			
серы общей	1,25	—	0,27
механических примесей	0,0023	0,0177	0,0031
парафина	3,01	2,3	3,5
асфальтенов	0,375	1,1	0,75
Температура начала кипения, °С	46	—	71
Фракционный состав, % мас.			
до 200°С	55	16,3	47
до 350°С	88	45,3	84
Молекулярная масса (МИ-96-ЦЗЛ-ОТК-2007)	126	274	153

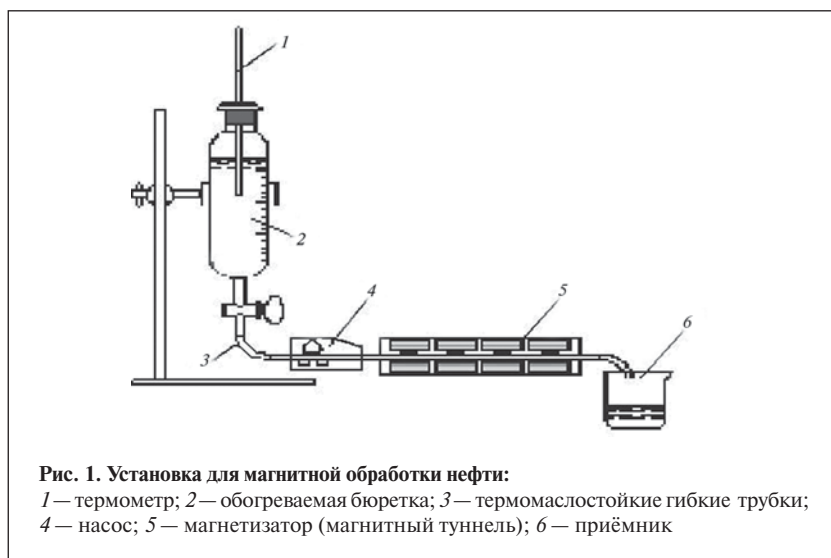


Рис. 1. Установка для магнитной обработки нефти:
1 — термометр; 2 — обогреваемая бюретка; 3 — термомаслостойкие гибкие трубки; 4 — насос; 5 — магнетизатор (магнитный туннель); 6 — приёмник

насоса и магнетизатора (магнитного туннеля) [4].

В качестве ультразвукового излучателя использовали устройство «КОЛИБРИ» с частотой излучения 45 кГц, расположенное внутри емкости, через которую проходил поток исследуемой нефти.

Фильтрация нефтей и газоконденсата проводили на фильтрах «Белая Лента», «Millipore» и Палл различной пористости: соответственно 20, 10 и 0,8 мкм. Результаты фильтрования образцов нефтей и газоконденсата без предварительной волновой обработки приведены соответственно на рис. 2 и 3.

Как видно, эффективнее механические примеси выделяются

на фильтрах «Millipore» и Палл с размером пор соответственно 10 и 0,8 мкм.

Влияние магнитной индукции в динамическом режиме на процесс очистки московской нефти показано на рис. 4. Аналогичные результаты были получены при



Рис. 2. Количество механических примесей, выделяемых из московской (а) и западносибирской (б) нефтей на различных фильтрах:
1 — «Белая Лента»; 2 — «Millipore»; 3 — Палл

очистке западносибирской нефти и астраханского газоконденсата на фильтре «Белая лента» (табл. 2).

Из представленных на рис. 4 и в табл. 2 данных можно сделать вывод, что уже при магнитной индукции 0,08 Тл эффективность очистки сырья на фильтрах с крупными порами увеличивается на 25%, при индукции 0,15 Тл — примерно вдвое, а при максимальной исследуемой индукции 0,31 Тл — в ~ 6 раз.

При воздействии магнитного поля с малой величиной (0,08 Тл) магнитной индукции и последующем фильтровании на фильтре Палл количество задерживаемых механических примесей увеличивается почти вдвое, при индукции 0,15 Тл — в 2,5 раза, при индукции 0,31 Тл — в 2,5–3 раза (табл. 3).

Для объяснения наблюдаемых явлений с позиций нефтяных дисперсных систем (НДС) были проведены исследования дисперсного состояния углеводородного сырья фотокolorиметрическим методом. Измерение размера частиц дисперсной фазы нефтей и газоконденсата (как исходных, так и после обработки) проводили на приборе ФЭК-2 в диапазоне длин волн 590 и 670 нм [5].

Как видно из рис. 5, в результате магнитной обработки размер дисперсных частиц нефти уменьшается с увеличением магнитной индукции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате обработки углеводородного сырья магнитным полем в динамиче-

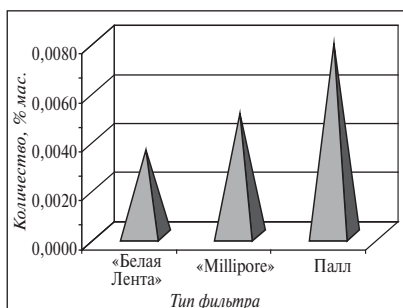


Рис. 3. Количество механических примесей, выделяемых из астраханского газоконденсата на различных фильтрах

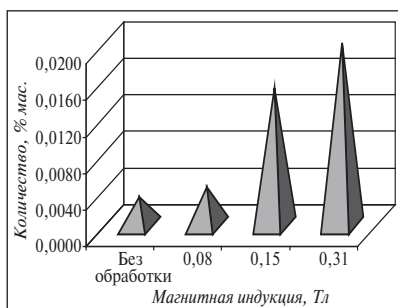


Рис. 4. Влияние магнитной индукции на количество выделяемых из московской нефти (фильтр «Белая Лента», скорость подачи сырья 0,01 м/с) механических примесей

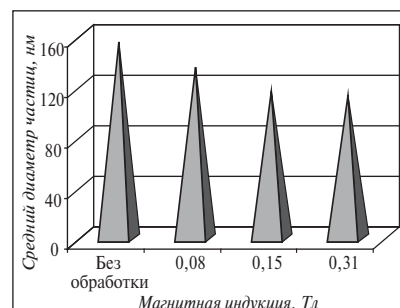


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра дисперсных частиц московской нефти от величины магнитной индукции (линейная скорость подачи сырья 0,01 м/с)

Таблица 2

Магнитная индукция, Тл	Количество (% мас.) извлеченных механических примесей	
	из астраханского газоконденсата	из западносибирской нефти
0,00	0,003	0,018
0,08	0,004	0,022
0,15	0,006	0,036
0,31	0,017	0,124

Таблица 3

Магнитная индукция, Тл	Количество (% мас.) извлеченных механических примесей		
	из астраханского газоконденсата	из западносибирской нефти	из московской нефти
0,00	0,008	0,109	0,007
0,08	0,016	0,218	0,013
0,15	0,020	0,272	0,016
0,31	0,028	0,326	0,020

ском режиме происходит упорядочение сложных структурных единиц (ССЕ) в направлении вектора магнитного поля и частичное разрушение надмолекулярных структур, в том числе и вокруг механических примесей, что приводит к уменьшению размера дисперсных частиц нефтяной системы. Вследствие этого гомогенность нефтяной системы

возрастает, вязкость среды (собственно нефти) уменьшается, что облегчает взаимную встречу и декантацию частиц механических примесей.

Таким образом, воздействие магнитного поля на образцы углеводородного сырья приводит к увеличению количества задерживаемых нежелательных компонентов, что свидетельствует

о более эффективном выделении механических примесей из-за разрушения ССЕ НДС.

Как известно, с увеличением магнитной индукции одновременно с повышением эффективности очистки возрастают энергетические затраты на создание электромагнитного поля или стоимости постоянного магнита (в зависимости от типа применяемого магнетизатора). Для окончательных рекомендаций по выбору параметров магнитной обработки и типа фильтра в дальнейшем будет проведен экономический расчет.

Итак, предварительная обработка магнитным полем, даже при малой величине магнитной индукции, в процессе первичной подготовки сырья с последующим отстаиванием или фильтрованием способствует увеличению степени очистки нефти и газоконденсата от механических примесей и снижению затрат на их дальнейшую переработку.

The effect of a constant magnetic field on hydrocarbon feedstock of different nature s was investigated. The effect of magnetic induction on the size of disperse particles was established. The effectiveness of the magnetic field on treatment of hydrocarbon feedstock to remove particulate contaminants was demonstrated.

Key words: constant magnetic field, disperse systems, treatment of hydrocarbon feedstock to remove particulate contaminants.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология переработки нефти. Ч. I. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. — М.: Химия, КолосС, 2007. — 400 с.
2. Хуторянский Ф.М. — Наука и технология углеводородов. — 2002. — №1. — С. 10–23.
3. Глаголева О.Ф. — ХТТМ. — 2008. — №2. — С.25.
4. Пат. 2167824 (РФ).
5. Глаголева О.Ф., Клокова Т.П., Володин Ю.А. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 1996. — 14 с.

Мунавар Халил, Бадрул Мохамед Ян, Абдул Азиз Абдул Раман
University of Malaya (Malaysia)

Оптимизация с помощью дробного факторного эксперимента состава нетрадиционного раствора для вскрытия пласта при бурении с депрессией на пласт

Для оптимизации эксплуатационных характеристик скважин разработан сверхлегкий буровой раствор очень низкой плотности. Состав раствора подобран с учетом его реологических свойств (вязкости и плотности) и стабильности с использованием дробного факторного эксперимента. Показано, что экспериментальные данные хорошо коррелируют с данными моделирования.

Ключевые слова: нарушение эксплуатационных свойств пласта, вызванное перфорацией, депрессионная перфорация, раствор для вскрытия пласта, дробный факторный эксперимент, вариационный анализ.

В скважинах с обсаженным стволом перфорационные каналы являются единственным путем, по которому жидкость из пласта течет по направлению к стволу скважины. Для создания такого потока наиболее часто применяют метод бурения кумулятивной струей [1]. Целью данного метода является создание непрерывной связи между стволом скважины и коллектором. Однако из-за высокой скорости (~8000 м/с) движения кумулятивного перфоратора давление на входе в коллектор от удара составляет несколько тысяч мегапаскалей [2]. Такое давление обычно приводит к нарушению эксплуатационных характеристик пласта в результате перфорации. После воздействия перфоратора проницаемость породы снижается примерно на 20% [3].

Разрушение пласта из-за перфорации может быть сведено к минимуму или исключено с помощью кислотной обработки, разрыва пласта, сильного повышения давления, термодетонационного бурения или бурения по ударной или вибрационной технологии [2, 4–6]. Однако эти

методы, к сожалению, требуют значительных капитальных вложений, а также дополнительных затрат труда и времени. Одним из наиболее перспективных методов, позволяющих избежать разрушения пласта из-за перфорации, является депрессионная перфорация [2, 3, 7–9]. В работах [10, 11] широко показана возможность повышения продуктивности скважин при использовании этого метода. Однако до сих пор до конца не выяснено, какая степень перепада давлений необходима, какое количество потока требуется для очистки перфорационной среды и во всех ли случаях данный метод эффективен [12].

Применение традиционных растворов для вскрытия пласта в истощенных скважинах имеет ограничение, обусловленное их плотностью. Достижимая наименьшая плотность такого раствора [11], которая с небольшой вероятностью может привести к перепаду давления в истощенных скважинах или скважинах с низким напором, составляет 720 кг/м³. Одним из решений указанного ограничения рассматривается применение для

вскрытия пласта сверхлегких растворов. Нетрадиционные растворы низкой плотности состоят из синтетического масла Shell Sarapar (Shell Middle Distillate Synthesis, Куала Лумпур), полых стеклянных сфер 3М (С.-Паул, США), добавляемых с целью снижения плотности раствора, и стабилизатора [11, 13, 14]. Наименьшее значение плотности такого раствора равно 580 кг/м³. При такой плотности давление в стволе скважины может легко поддерживаться меньшим, чем в коллекторе, что является условием депрессии на пласт.

Настоящая статья посвящена разработке усовершенствованного метода достижения перепада давлений с использованием нетрадиционного сверхлегкого раствора для вскрытия пласта с целью снижения разрушения пласта из-за перфорации. Проведена оптимизация состава раствора с использованием статистического подхода, известного как дробный факторный эксперимент. В качестве основных параметров раствора рассматриваются плотность, вязкость и стабильность. Такие параметры, как количество вво-

Таблица 1

Независимая переменная	Кодовое обозначение	Уровень варьирования		
		низкий (-1)	средний (0)	высокий (+1)
Количество диспергатора, % мас.	X_1	1	2,5	4
Количество добавки, % мас.	X_2	1	5,5	10
Частота перемешивания, мин ⁻¹	X_3	5000	14 500	24 000
Время перемешивания, ч	X_4	1	2	3

димых добавок и диспергаторов, время и частота перемешивания, рассматриваются как независимые переменные.

В предыдущих исследованиях [11] в качестве дисперсионной среды вместо воды было использовано синтетическое масло Shell Sarapar 147, что обусловлено его меньшей плотностью, которая составляет 780 кг/м³. Это масло преимущественно состоит из *n*-парафиновых углеводородов C₁₃–C₁₇, получаемых синтезом из природного газа с последующим гидрооблагораживанием. В раствор для снижения плотности добавляли полые стеклянные сферы 3М Scotchlite, для повышения стабильности – глину (из штата Вайоминг, США) в качестве диспергатора и соответствующий эмульгатор.

Нами для приготовления раствора синтетическое масло и стеклянные сферы были взяты в соотношении 65:35 (по массе). Количество диспергатора и добавок изменяли в пределах соответственно 1–4 и 1–10%. Все компоненты перемешивали в смесителе ULTRA-TURRAX IKA T25. Время и частоту перемешивания изменяли в пределах соответственно 1–3 ч и 5000–24 000 мин⁻¹.

Для планирования эксперимента и анализа результатов использовали программное обеспечение Design Expert Software (версия 7.0, Stat-Ease Inc., Миннесота, США). Для оптимизации рабочих параметров, т. е. количества вводимых диспергатора и добавки, времени и частоты перемешивания, применяли метод дроб-

ного факторного эксперимента. Независимые переменные и их значения приведены в табл. 1. Каждая переменная имеет три значения: высокое (+1), среднее (0) и низкое (-1).

Дробный факторный эксперимент состоит из трех центральных точек и двух реплик для каждого уровня, что в результате дает 19 экспериментов. Полученные данные использовали для оптимизации свойств раствора. Значения плотности, динамической вязкости и стабильности раствора получали как отклики. В табл. 2 приведена схема дробного факторного эксперимента.

Для исследования зависимости между независимыми переменными и откликами использовали

вариационный анализ с целью графического представления данных. Коэффициент смешанной корреляции R^2 использовали для проверки качества составленной модели. В дополнение статистическую значимость проверяли в этой же программе с помощью *F*-теста Фишера. Для оценки параметров модели вероятность *P* была определена со степенью достоверности 95%. Более того, были построены объемные графики для выявления оптимальных условий получения раствора.

Математические модели, созданные в программном обеспечении в процессе дробного факторного эксперимента, были подтверждены при проведении эксперимента с полученными оптимальными значениями.

Дробный факторный эксперимент с независимыми переменными (количество диспергатора и добавки, время и частота перемешивания) и откликами (плотность, вязкость и стабильность), показанный в табл. 2, использовали для создания математических моделей с целью ускорения про-

Таблица 2

Номер эксперимента	X_1	X_2	X_3	X_4	Отклик		
					Y_1 : плотность, кг/м ³	Y_2 : вязкость, Па·с	Y_3 : стабильность, сут.
1	1	-1	1	-1	572,5	0,250	3
2	0	0	0	0	528,2	0,444	10
3	1	1	1	1	640,8	0,174	19
4	-1	-1	-1	-1	512,5	0,790	0
5	1	-1	-1	1	531,9	0,839	1
6	-1	1	1	-1	538,8	0,300	0
7	-1	-1	1	1	627,0	0,069	0
8	0	0	0	0	522,9	0,450	9
9	-1	-1	1	1	662,6	0,065	0
10	-1	1	1	-1	539,2	0,306	0
11	1	1	-1	-1	537,7	0,682	15
12	-1	1	-1	1	527,3	0,325	1
13	0	0	0	0	524,9	0,430	10
14	-1	-1	-1	-1	504,0	0,790	0
15	1	1	-1	-1	539,9	0,685	14
16	1	-1	1	-1	584,7	0,220	2
17	1	1	1	1	605,6	0,171	20
18	1	-1	-1	1	520,5	0,824	0
19	-1	1	-1	1	534,0	0,328	1

Таблица 3

Отклик	Окончательная модель*	Тип модели	P	R^2	Требуемое значение R^2	AP	SD	CV
Y_1	Уравнение (1)	Линейная	0,0001	0,9589	0,9300	16,383	0,10	2,18
Y_2	Уравнение (2)	Линейная	0,0001	0,9993	0,9989	121,929	9,11	2,13
Y_3	Уравнение (3)	Квадратный корень	0,0001	0,9920	0,9864	34,119	1,88	9,06

Обозначения: P – вероятность ошибки; AP – степень точности; SD – среднее квадратическое отклонение; CV – коэффициент отклонения.

* В зашифрованных переменных.

ведения исследования. Данные модели позволяют оценить предсказанные результаты (Y) как функцию независимых переменных и их взаимосвязь. Ниже приведены модели, включающие параметры, полученные в дробном факторном эксперименте для трех откликов:

$$Y_1 = 4,68 + 0,046X_1 - 0,027X_2 + 0,29X_3 + 0,17X_4 + 0,15X_1X_2 - 8,556 \cdot 10^{-3}X_1X_3 - 0,10X_1X_4, \quad (1)$$

$$Y_2 = 426,08 + 54,47X_1 - 54,68X_2 - 231,89X_3 - 76,64X_4 + 2,06X_1X_2 - 45,13X_1X_3 + 98,09X_1X_4, \quad (2)$$

$$(Y_3 + 0,20)^{0,5} = 1,64 + 1,03X_1 + 0,81X_2 + 0,10X_3 + 0,049X_4 + 0,65X_1X_2 + 0,26X_1X_3 - 0,11X_1X_4. \quad (3)$$

Для определения адекватности полученных результатов был

проведен дисперсионный анализ. В табл. 3 показаны созданные в программном обеспечении модели, а также другие статистические параметры. Как видно, модель достаточно хорошо отражает связь независимых переменных и откликов. Достоверность всех моделей выше 95%, поскольку значения $P < 0,05$. Вычисленные значения R^2 высоки и находятся на требуемом уровне (близки к 1). Они отражают полную дисперсию предсказанного отклика, показывают отношение суммы квадратов регрессии к полной сумме квадратов [15] и хорошо согласуются с требуемыми значениями [16].

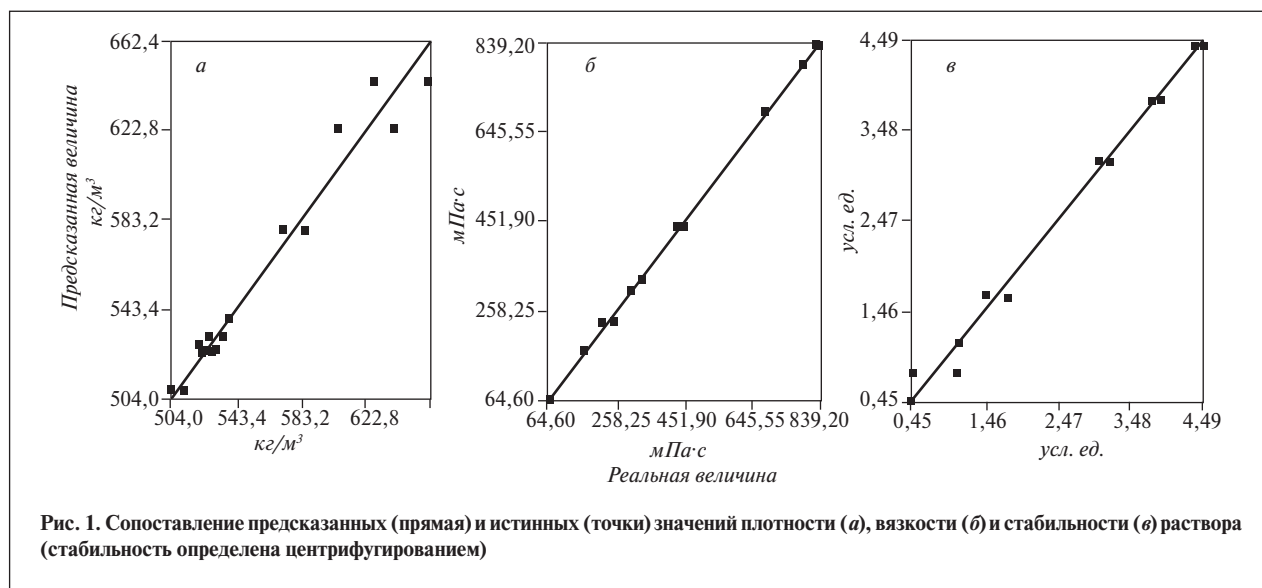
Степень точности характеризуется отношением относительной величины ожидаемого отклика в расчетных точках к сопутствующей ошибке (отношение сигнал-

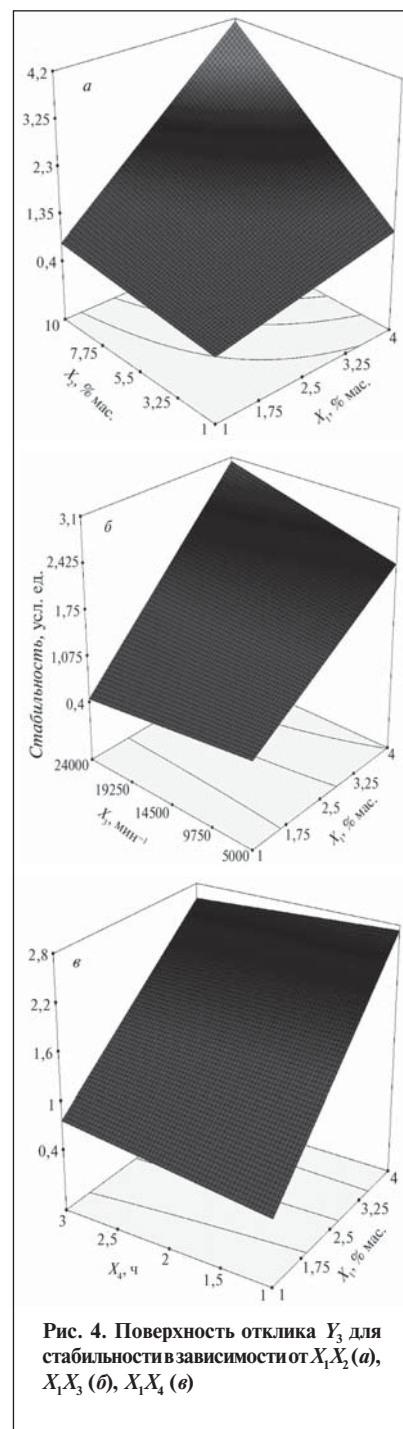
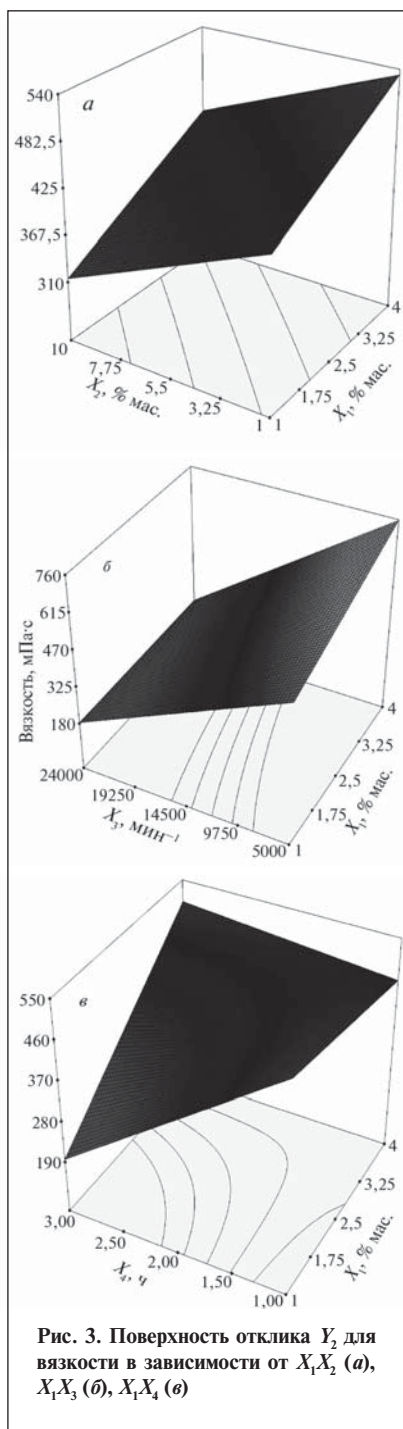
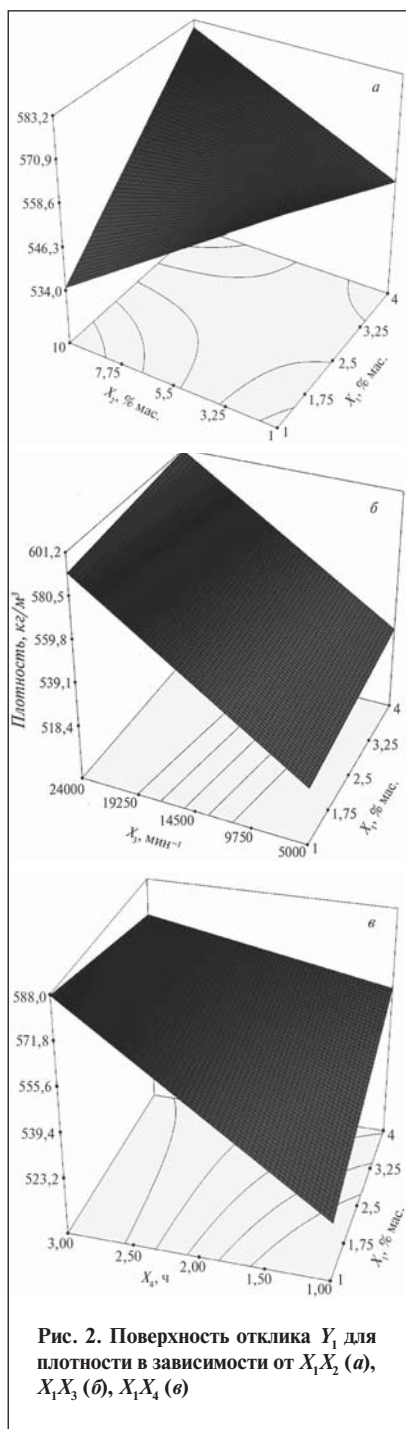
шум). Требуемая величина этого отношения, свидетельствующая об адекватном описании модели, должна быть выше 4 [15, 17, 18]. Как видно из табл. 3, для трех откликов степень точности выше 4. Их этого следует, что все созданные модели можно использовать для определения пространства проектных параметров с помощью дробного факторного эксперимента.

Воспроизводимость модели определяли по коэффициенту отклонения, который представляет собой процентное отношение среднее квадратической ошибки оцениваемой величины к величине наблюдаемого отклика. Обычно модель считают воспроизводимой, если коэффициент отклонения меньше 10% [19]. Судя по приведенным в табл. 3 коэффициентам отклонения, все исследуемые модели можно считать воспроизводимыми.

Для оценки адекватности моделей были построены графики сравнения предсказываемых и истинных значений исследуемых величин. Как видно из рис. 1, данные, предсказанные моделями, хорошо коррелируют с реальными данными.

Связь между независимыми переменными и откликами, по-





лученная при математическом анализе экспериментальных данных [20], представлена на трех объемных графиках с целью облегчения визуального анализа. Трехмерные поверхности отклика для трех переменных — плотности, вязкости и стабильности приведены соответственно на рис. 2, 3 и 4.

Из на рис. 2 видно, что плотность сверхлегкого раствора для вскрытия пласта повышается с увеличением количества вводимых диспергатора и добавки. Это объясняется тем, что глина и эмульгатор имеют более высокие значения плотности, чем стеклянные сферы и синтетическое масло. Такая же связь характерна и для

частоты перемешивания. Более высокая частота перемешивания приводит к повышению плотности раствора, так как при такой частоте некоторые частицы глины выгорают, что ведет к увеличению плотности полученного раствора. Цвет раствора, получаемого при высокой частоте перемешивания, темнее, чем при низкой частоте.

Плотность раствора прямо пропорциональна времени перемешивания, что также обусловлено выгоранием глины.

Из рис. 3 очевидно, что низкие значения вязкости достигаются при небольшом количестве вводимого диспергатора. Вязкость увеличивается с уменьшением количества добавки. Более того, длительное перемешивание компонентов при высоких частотах ведет к снижению вязкости раствора. Это очень важно, так как целью исследования является получение раствора минимально возможной вязкости. При движении раствора в пласте высокая вязкость является основной причиной сопротивления его течению [21, 22].

На рис. 4 показано влияние независимых переменных на стабильность сверхлегкого раствора для вскрытия пласта. Увеличение количества вводимых диспергатора и добавки ведет к повышению стабильности, что обусловлено внедрением стеклянных сфер в октаэдрическую решетку глины [14]. При добавлении глины раствор остается в гомогенном состоянии в течение 1,5 мес. Приготовление раствора при высоких частотах перемешивания в течение длительного времени приводит к повышению стабильности.

С целью оптимизации одновременно всех факторов относительно откликов использовали функцию d предпочтительного использования для многомер-

ных откликов [18]. Эта функция может быть описана следующим образом:

$$d = \left[\prod_{i=1}^N m_i^{r_i} \right]^{1/\sum r_i}, \quad (4)$$

где N — число откликов; m_i — частная функция предпочтительного использования для конкретных откликов; r_i — показатель значимости каждого отклика.

Конечной целью настоящего исследования является получение раствора с минимальными плотностью и вязкостью и максимальной стабильностью, что связано с необходимостью поддержания давления в стволе скважины ниже, чем в пласте перед детонационным бурением. Раствор, кроме того, должен легко перекачиваться и не представлять проблем для нефтепромыслового персонала.

При разработке сверхлегкого раствора необходимо оптимизировать несколько ключевых параметров. Данный принцип реализовывали путем создания приоритета параметров. Параметры раствора в порядке убывания их значимости приведены ниже:

- состав (должен включать синтетическое масло Shell Sarapar 147, стеклянные сферы 3M Scotchlite и стабилизатор);
- плотность (должна быть минимально низкой);
- стабильность (должна быть высокой);
- вязкость (должна быть приемлемой).

Другими словами, раствор должен состоять из синтетического масла, стеклянных сфер и стабилизатора, иметь минимально возможную плотность, быть стабильным и иметь приемлемую вязкость. В табл. 4 приведены численные результаты оптимизации с использованием дробного факторного эксперимента.

На основании полученных результатов оптимальный состав раствора включает 4% мас. диспергатора и 10% мас. добавки. Требуемое время перемешивания составляет 1 ч, оптимальная частота перемешивания — 16944,44 мин⁻¹. При указанных оптимальных условиях профиль желательности составляет 0,685.

Для подтверждения достоверности оптимальных параметров, полученных с помощью дробного факторного эксперимента, был проведен лабораторный опыт при выбранных оптимальных условиях приготовления раствора (см. табл. 4). После приготовления раствора были измерены его плотность, вязкость и стабильность. Сравнение этих показателей с рассчитанными аналитически с помощью дробного факторного эксперимента показано в табл. 5. Как видно, экспериментальные данные (плотность 577,8 кг/м³, вязкость 0,276 Па·с, стабильность 17 дней) хорошо коррелируют с вычисленными (плотность 581,8 кг/м³, вязкость 0,335 Па·с, стабильность 18 дней). Точность соответствия рассчитанных

Таблица 4

Номер эксперимента	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3	Функция d предпочтительного использования
1					581,7756	0,33518	18	0,685*
2	4	10	16745,23	1	581,058	0,34101	18	0,685
3	4	10	17070,30	1	582,2172	0,33157	18	0,685
4	4	10	16486,90	1	580,1208	0,34855	18	0,685
5	4	10	16258,74	1	579,3084	0,35519	18	0,685
6	3,96	10	17200,36	1	581,7168	0,32927	18	0,685
7	3,96	10	17956,86	1	584,6652	0,30694	18	0,685

* Выборочная.

Таблица 5

X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
<i>Предсказанные значения*</i>						
4	10	1	16944,44	581,8	0,335	18
<i>Экспериментальные значения**</i>						
4	10	1	17000	577,8	0,276	17
Сходимость, %				99,32	82,39	96,44

* Вычислены с помощью дробного факторного эксперимента.
 ** Получены при оптимальных условиях проверочного опыта (см. табл. 4).

величин экспериментальным для вязкости и 96,44% для ста- (99,32% для плотности, 82,39% бильности) свидетельствует о

применимости процесса оптимизации с помощью дробного факторного эксперимента для предсказания реологических свойств раствора.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке материалов Министерству науки, технологии и развития Малайзии по проекту № 13-02-03-3067, Shell MDS Sdn. Bhd., 3M Asia Pacific Pte. Ltd. и Scomi.

For optimizing the performance characteristics of wells, an ultralight drilling mud of very low density was developed. The composition of the mud was selected with consideration of its rheological properties (viscosity and density) and stability using a fractional factorial experiment. It was shown that the experimental data correlate well with the modeling data.

Key words: *perturbation of the performance properties of the bed caused by perforation, depression perforation, bed opening mud, fractional factorial experiment, variation analysis..*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papamichos, E., Vardoulakis I., Ouadfel H.* — Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr. — 1993. — V. 30. — N 7.
2. *Ibrahim H., Harrasi A., Salsman A. et al.* — SPE European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlands, 27–29 May 2009. — SPE 121964.
3. *Walton I.C.* — SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 1–4 Oct. 2000. — SPE 63108.
4. *Cuthill D.A.* — SPE European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, 21–22 May 2001. — SPE 68920.
5. *Behrmann L.A., McDonald B.* — SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 14–15 Feb. 1995. — SPE 31083.
6. *Handren P.J., Jupp T.B., Dees J.M.* — 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas, 3–6 Oct. 1993. — SPE 26515.
7. *Behrmann L.A.* — SPE Drilling & Completion. — 1996. — N 173.
8. *Bolchover P., Walton I.C.* — SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 15–17 Feb. 2006. — SPE 98220.
9. *Halleck P.M., Karacan C.O., Hardesty J. et al.* — SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 18–20 Feb. 2004. — SPE 86541.
10. *King G.E., Anderson A.R., Bingham M.D.* — Journal of Petroleum Technology. — 1986. — № 662.
11. *Badrul M.J., Rae G.R., Noor M.I. et al.* — SPE Drilling & Completion. — 2009. — N 326.
12. *Halleck P.M.* — SPE Drilling & Completion. — 1997. — N 19.
13. *Khalil M., Badrul M.J.* — 2nd Engineering Conference: Sustainable Engineering Infrastructures Development & Management, Kuching, Malaysia, 18–19 Dec. 2008.
14. *Khalil M., Badrul M.J., Aziz A.R.* — Chemeca 2009, Perth, Australia, 27–30 Sept. 2009.
15. *Ghafari S., Aziz H.A., Isa M.H. et al.* — Journal of Hazardous Materials. — 2009. — N 163.
16. *Noordin M.Y., Venkatesh V.C., Sharif S. et al.* — Journal of Materials Processing Technology. — 2004. — N 145.
17. *Dean A., Voss D.* Design and Analysis of Experiments. — New York: Springer-Verlag New York, Inc., 1999.
18. *Montgomery D.C.* Design and Analysis of Experiments. Fifth Edition. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
19. *Beg Q.K., Sahai V., Gupta R.* — Process Biochemistry. — 2003. — N 39.
20. *Ahmad A.L., Low S.C., Abd Shukor S.R. et al.* — Separation and Purification Technology. — 2009. — N 66.
21. *Eaton B.A., Smithey M.* — 42nd Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Los Angeles, California, 4–5 Nov. 1971. — SPE 3707.
22. *Longeron D., Argillier J-F., Audibert A.* — European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, 15–16 May 1995. — SPE 30089.

Ю.В. Попов, С.М. Леденев, А.В. Нагин, К.Д. Радченко
Волгоградский государственный технический университет

Высокосернистая присадка к трансмиссионным маслам

Приведены результаты синтеза высокосернистой противозадирной и противоизносной присадки для трансмиссионных масел. Предложена принципиальная технологическая схема получения присадки и исследована возможность ее использования при приготовлении масел, соответствующих по качеству группе ТМ-3,4.

Ключевые слова: высокосернистая присадка, трансмиссионное масло.

В последние годы наряду с увеличением объемов производства и расширением ассортимента смазочных материалов наметилась тенденция к обеспечению их качества. Основное внимание уделяется росту производства высококачественных масел с эффективными присадками, позволяющими улучшить их эксплуатационные свойства

Для трансмиссионного масла одними из основных характеристик являются трибологические, улучшения которых можно достичь, используя высокоэффективные противозадирные и противоизносные присадки.

Экономические условия рынка масел в России обуславливают заинтересованность отечественных производителей масел в применении собственных конкурентоспособных композиций присадок взамен дорогостоящих импортных. Исходя из этого синтез новых отечественных противозадирных и противоизносных присадок к трансмиссионным маслам имеет актуальное значение.

Цель данной работы — получение высокоэффективной присадки к трансмиссионным маслам, обладающей противозадирными и противоизносными свойствами, и изучение возможности ее использования для получения трансмиссионных масел, соответствующих по качеству группе ТМ-3,4.

Синтез высокосернистой присадки осуществляли путем высокотемпературной обработки узкой фракции α -олефинов $C_{16}-C_{18}$ элементарной серой в присутствии катализатора. Все используемые для получения присадки сырьевые компоненты являются продуктами крупнотоннажных отечественных производств. Способ получения присадки защищен патентом 2334787 (РФ).

Синтезированная присадка представляет собой вязкую жидкость коричневого цвета, хорошо растворимую в минеральных маслах. Ее основные физико-химические характеристики: плотность при $20^{\circ}C$ — 931 кг/м^3 , вязкость

при $100^{\circ}C$ — $8,24 \text{ мм}^2/\text{с}$, температура вспышки (в открытом тигле) — $196^{\circ}C$, содержание серы — $30,4\%$ мас., механические примеси и вода не содержатся.

Принципиальная схема получения присадки приведена на рисунке. В стандартный реактор 1, снабженный рубашкой обогрева, подаются в заданном соотношении α -олефины и сера. Реакционная смесь при перемешивании нагревается до $150-155^{\circ}C$. Затем в реактор подается катализатор (присадка Фитрол). После обработки реакционной смеси в течение 3 ч осуществляется снижение температуры в течение 1 ч с отдувкой инертным

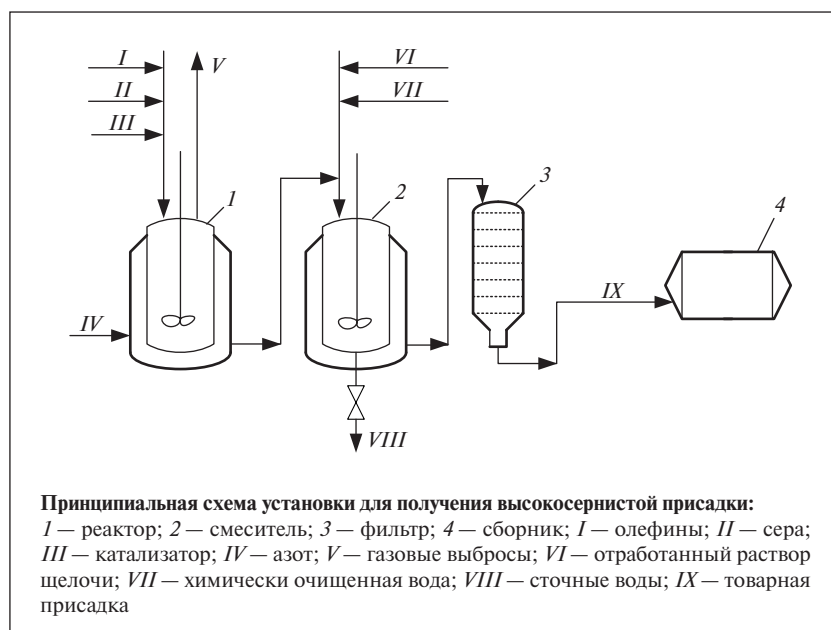


Таблица 1

Компоненты	Содержание (% мас.) в масле		
	ТСп-15К	ТЭп-15В	ТМ-4
Присадка			
высокосернистая	5	6	3,5
ПМА «Д»	1	—	1,9
депресал «М»	—	1,8	—
Infineum 9496	0,003	0,003	0,003
ДФ-11	1	—	0,3
Основа	До 100	До 100	До 100
Состав основы, % мас.			
II масляный дистиллят	25	—	—
остаточный компонент >500°C	75	—	60
III масляный дистиллят	—	40	40
остаточный экстракт селективной очистки	—	60	—

газом. При достижении температуры 70–80°C реакционная смесь закачивается в смеситель 2, куда подается отработанный водный раствор щелочи для нейтрализации коррозионно-агрессивных веществ в течение 1 ч с последующей отмывкой химически очищенной водой и осушкой под вакуумом при температуре 90–95°C до получения положительного результата по показателю «коррозионная агрессивность». Полученная присадка направляется в фильтр 3 для удаления механических

примесей. Отфильтрованная присадка поступает в сборник 4.

Установка взрыво- и пожароопасна. Сырье и товарная продукция умеренно и малоопасны. Технологический процесс протекает в герметичном оборудовании и может быть полностью автоматизирован с помощью типовых средств КИПиА. Такой процесс относится к технологическим процессам с нормальными условиями труда.

Полученная присадка не теряет своих свойств в условиях хра-

нения и эксплуатации. Высокое содержание в ней связанной серы и особенности химического строения позволяют использовать ее для улучшения трибологических свойств трансмиссионных масел.

Для исследования возможности использования синтезированной присадки для получения трансмиссионных масел были проведены испытания масел марок ТСп-15К, ТЭп-15В и ТМ-4 с данной присадкой.

Основа этих масел подобрана исходя из их вязкостно-температурных свойств и условия достаточной совместимости с резиновыми уплотнениями. При компаундировании масел были исследованы различные дозировки синтезированной присадки в композициях с другими функциональными присадками, при этом ее введение в масла не вызывало ухудшения их физико-химических свойств.

В результате исследований были определены оптимальные рецептуры композиций присадок (табл. 1) для трансмиссионных масел данных марок.

Таблица 2

Показатели	Трансмиссионное масло					
	ТЭп-15В		ТСп-15К		ТМ-4	
	норма	фактические данные	норма	фактические данные	норма	фактические данные
Плотность при 20°C, кг/м ³	930	932	910	912	≤900	888,9
Вязкость при 100°C, мм ² /с	15,0±1	15,87	15,0±1	14,75	≥13,5	14,66
Индекс вязкости	—	—	90	91	≥100	101,2
Температура, °C						
вспышки (в открытом тигле)	185	231	191	230	≥200	220
застывания	–20	–22	–25	–25	≤–30	–32
Трибологические характеристики (ЧШМ)						
индекс задира, Н	490	496	539	547	392	490
нагрузка сваривания, Н	3283	3480	3479	3480	2196	2931
диаметр пятна износа (392 Н, 20±5°C, 1 ч), мм	—	—	0,5	0,39	0,8	0,44
Содержание, % мас.						
воды	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	Отс.
механических примесей	0,03	Отс.	0,01	Отс.	Отс.	Отс.
Испытание на коррозию (3 ч) пластин						
из стали и меди при 100°C	Выдерживает	Выдерживает	—	—	—	—
из меди при 120°C	—	—	2с	16	1в	16

Для получения масел не требуется разработка специальной технологии. Их можно получать на обычной установке компаундированием или на любой другой установке с реакторами, имеющими обогревающее, перемешивающее и фильтрующее устройства.

Испытания трансмиссионных масел группы ТМ-3,4 с содержанием 3,5–6% мас. синтезированной высокосернистой присадки показали, что их качество полностью удовлетворяет требованиям нормативно-технической документации на масла данной группы по основ-

ным лимитирующим показателям (табл. 2).

Таким образом, синтезированная высокосернистая присадка может быть рекомендована в качестве высокоэффективной противоизносной и противозадирной присадки при получении трансмиссионных масел различных марок.

The results of synthesizing a high-sulfur, antiscuff and antiwear additive for transmission oils are reported. A skeleton process scheme for production of the additive is proposed and the possibility of using it in manufacture of oils corresponding to group ТМ-3.4 in quality is investigated.

Key words: *high-sulfur additive, transmission oil.*

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 контролю их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

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

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

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

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.

М. Абдалла, М. А. Радван, Шахера М. Шохауэб, С. Абдельхамед
Benha University (Egypt)

Применение некоторых природных масел в качестве ингибиторов коррозии нефтепроводов в растворах гидроксида натрия

Изучено методами гальваностатической и потенциодинамической анодной поляризации ингибирующее действие масел петрушки, латука и редиса на коррозию углеродистой стали L-52, используемой в Египте при изготовлении нефтепроводов, в 0,5М растворе NaOH. Это действие возрастает с увеличением концентрации указанных масел, что объясняется адсорбцией основных компонентов масел на поверхности стали. Процесс адсорбции описан изотермой Лэнгмюра.

Обнаружено, что введение в 0,5М раствор NaOH хлорид-ионов ускоряет питтинговую коррозию стали в результате смещения потенциала питтингообразования в сторону более отрицательных значений. Добавленные в содержащие хлорид-ионы растворы исследуемые масла предохраняют сталь от питтинговой коррозии.

Ключевые слова: масло петрушки, масло латука, масло редиса, ингибиторы коррозии, углеродистая сталь, питтинговая коррозия.

Важность изучения коррозии углеродистых сталей в щелочных средах обусловлена широким использованием таких сред в промышленности, особенно в нефтехимической отрасли [1]. Одним из самых практичных методов защиты от коррозии является использование неорганических и органических ингибиторов. Однако некоторые ингибиторы, особенно неорганические соли — хроматы [2] и ряд органических соединений [3], биологически токсичны и представляют опасность для окружающей среды [4].

Обнаружено, что органические соединения, содержащие гетероатомы, благодаря большой основности и электронной плотности ингибируют коррозию [5]. Некоторые из этих соединений имеют хорошие антикоррозионные свойства. Однако большая часть из них высокотоксична для человека и окружающей среды. Данные соединения могут вызывать временное или постоянное повреждение почек, печени, нарушение биохимических процессов

и функционирования ферментной системы [6]. Токсичность ингибиторов проявляется как в процессе получения, так и при использовании. В связи с этим необходимы исследования возможности применения безопасных, недорогих, доступных и возобновляемых природных соединений [7].

Известно, что некоторые экстракты и эфирные масла защищают различные металлы в щелочных и кислых средах [8–14]. В работе [15] в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали, никеля и цинка в различных средах изучен экстракт хны. Натуральный мед [16] и гуаровая смола [17] были использованы для ингибирования растворения углеродистой стали в кислых растворах. Природное гвоздичное масло исследовано в качестве ингибитора коррозии никеля, инконеля 600 и 690 в растворе соляной кислоты [18].

Настоящая работа посвящена исследованию ингибирующего действия масел петрушки, латука и редиса [19–21] на коррозию углеродистой стали L-52 в 0,5М растворе гидроксида натрия и

после введения в этот раствор хлорид-ионов. Данная сталь в Египте используется при изготовлении нефтепроводов. Она имеет следующий химический состав (% мас.): углерод — 0,26; марганец — 0,6; фосфор — 0,04; кремний — 0,03; железо — 99,07.

Исследования проводили методами гальваностатической и потенциодинамической анодной поляризации с использованием цилиндрического электрода, окруженного аралдитом. Площадь оголенной поверхности электрода составляла 1 см². Электрод был отполирован различными типами наждачной бумаги, обезжирен ацетоном и промыт дистиллированной водой. Для приготовления тестовых растворов использовали абсолютно сухой гидроксид натрия. В процессе экспериментов температуру поддерживали на уровне 25±1°C с помощью воздушного термостата.

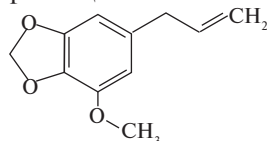
Потенциостат был оснащен программным обеспечением PS6 для вычисления некоторых параметров коррозии, например плотности тока I_{corr} и потенциала E_{corr} ,

а также анодной b_a и катодной b_c констант Тафеля. Параметры коррозии вычисляли, используя анодную и катодную линии Тафеля. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые в 0,5М растворе NaOH получали при скорости сканирования 50 мВ/с, а в растворе, содержащем хлорид-ионы, — со скоростью сканирования 1 мВ/с. Для этого использовали три отдельные ячейки с пропитанным стандартным каломельным электродом (СКЭ) сравнения, а также платиновый амальгамный вспомогательный электрод.

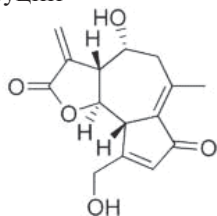
Растворы ингибиторов готовили растворением природных масел в 1М растворе NaOH [22].

Основными компонентами масел петрушки, латука и редиса являются соответственно:

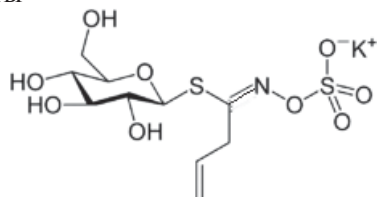
миристицин



лактучин



синигрин или глюкозинолаты



Гальваностатическая поляризация. На рис. 1 приведены анодные и катодные поляризационные кривые электрода из углеродистой стали в 0,5М растворе NaOH при различных концентрациях масла латука и без него. Как видно, при добавлении масла плотность тока снижается в области отрицательных значений потенциала, что

отражает ингибирующее действие масла. Такие же кривые были получены для двух других масел (на рисунке не показаны).

Эффективность IE ингибирования и степень θ заполнения поверхности вычисляли по уравнениям:

$$IE = 100(I_{free} - I_{add})/I_{free}$$

$$\theta = (I_{free} - I_{add})/I_{free}$$

где I_{free} , I_{add} — плотность тока коррозии соответственно в обычном и ингибированном растворе.

В табл. 1 приведены параметры коррозии при использовании в качестве ингибиторов исследуемых масел. Как видно, при повышении концентрации масел анодная b_a и катодная b_c константы Тафеля изменяются незначительно согласно ингибирующему действию этих соединений благодаря адсорбции на поверхности металла по механизму блокирующей адсорбции [23]. Кроме того, эти масла выступают в роли ингибитора смешанного типа. С увеличением концентрации масел

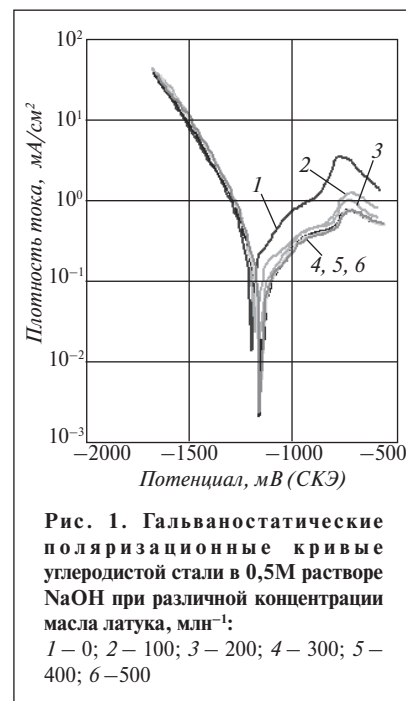


Рис. 1. Гальваностатические поляризационные кривые углеродистой стали в 0,5М растворе NaOH при различной концентрации масла латука, млн⁻¹: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400; 6 – 500

значение E_{corr} смещается в сторону более отрицательных значений, I_{corr} снижается, а эффективность ингибирования IE повышается.

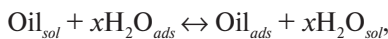
Изотерма адсорбции. Ингибирующее действие органических соединений проявля-

Таблица 1

Концентрация ингибитора, млн ⁻¹	b_a , 10 ⁻¹ МВ	b_c , 10 ⁻¹ МВ	E_{corr} , МВ (СКЭ)	I_{corr} , МА/СМ ²	IE , %
<i>Без ингибитора</i>					
0	480	218	-1120	0,277	–
<i>В присутствии ингибитора</i>					
<i>масла петрушки</i>					
100	530	230	-1180	0,165	40,43
200	535	232	-1190	0,150	45,84
300	540	234	-1195	0,140	49,45
400	545	236	-1197	0,120	56,67
500	548	238	-1200	0,090	67,50
<i>масла редиса</i>					
100	487	202	-1200	0,200	27,79
200	491	203	-1208	0,170	38,62
300	493	207	-1210	0,145	47,65
400	495	210	-1211	0,130	53,06
500	498	212	-1213	0,100	63,89
<i>масла латука</i>					
100	528	220	-1188	0,188	31,40
200	530	222	-1192	0,170	38,62
300	535	225	-1195	0,140	49,45
400	538	229	-1198	0,110	60,28
500	540	232	-1200	0,080	71,11

ется в результате их адсорбции на металлической поверхности. На процесс адсорбции влияют химическая структура соединения, природа и заряд поверхности металла, распределение заряда в молекуле соединения и тип коррозионной среды [24]. Эффективность ингибирования определяется молекулярной адсорбцией основных компонентов исследуемых масел на поверхности стали.

Степень θ заполнения поверхности в зависимости от концентрации масел использовали для подбора изотермы, наилучшим образом описывающей процесс адсорбции. Адсорбция масла на поверхности металла может быть описана как процесс замещения молекулами масла Oil_{sol} в водной фазе молекул воды H_2O_{ads} на поверхности стали:



где Oil_{ads} — молекулы масла, адсорбированные на металлической поверхности; x — количество молекул воды, замещаемых одной молекулой масла.

Было обнаружено, что степень заполнения поверхности повышается с концентрацией исследуемых масел, что подтверждает связь ингибирующего действия масел с их адсорбцией на поверхности стали. Адсорбционный слой служит барьером между поверхностью металла и агрессивной средой, способствуя снижению коррозии.

Были предприняты попытки описать величину θ с использованием различных уравнений изотерм, включая уравнения Фрумкина, Френдлиха, Лэнгмюра, Темкина и Флори—Хаггинса. Наилучшие результаты были получены с помощью уравнения изотермы Лэнгмюра:

$$C/\theta = 1/K + C,$$

где C — концентрация добавки; K — константа равновесия процесса адсорбции.

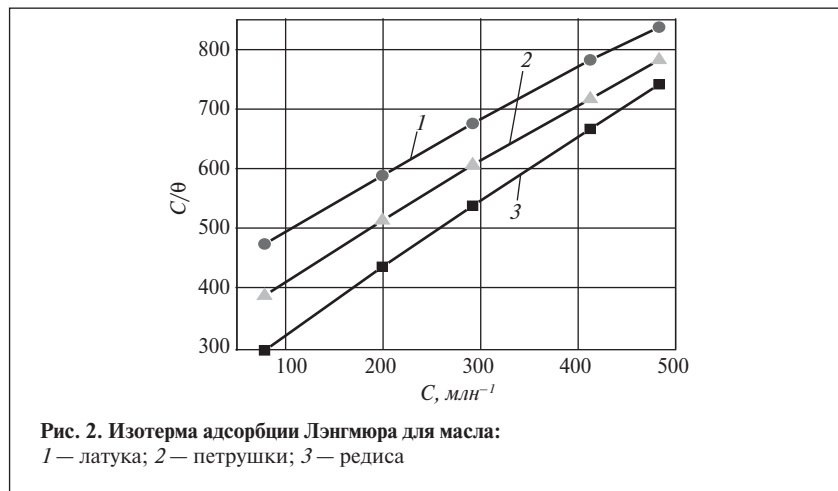
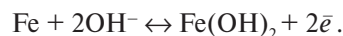


Рис. 2. Изотерма адсорбции Лэнгмюра для масла: 1 — латука; 2 — петрушки; 3 — редиса

На рис. 2 приведена зависимость C/θ от C . Как видно, адсорбция масел на поверхности углеродистой стали отвечает изотерме адсорбции Лэнгмюра, и следовательно, взаимодействия между адсорбированными на поверхности металла молекулами нет.

Потенциодинамическая анодная поляризация. Эффект от введения масел петрушки, латука и редиса на потенциодинамическую анодную поляризацию электрода из углеродистой стали в 0,5M растворе NaOH исследовали при скорости сканирования 50 мВ/с. На рис. 3 приведены кривые потенциодинамической анодной поляризации в этом растворе при различной концентрации масла петрушки и без масла. Подобные кривые были получены и для двух других масел. Как видно, на кривых присутствует только один анодный пик, соответствующий окислению железа до $Fe(OH)_2$ по уравнению



Уменьшение пика тока I_p коррозии с увеличением концентрации масел свидетельствует об ингибирующем действии масел [25].

Эффективность ингибирования вычисляли по уравнению

$$IE = 100(1 - I_{p,add}/I_{p,free}),$$

где $I_{p,add}$ и $I_{p,free}$ — анодные пики плотности тока соответственно при добавлении и без добавления масла.

Значения пиков плотностей тока и эффективности ингибирования приведены в табл. 2. Как видно, с увеличением концентрации масел значения E_p и I_p снижаются, а эффективность ингибирования повышается. По эффективности ингибирования исследуемые масла располагаются в ряду:

масло латука > масло петрушки > масло редиса.

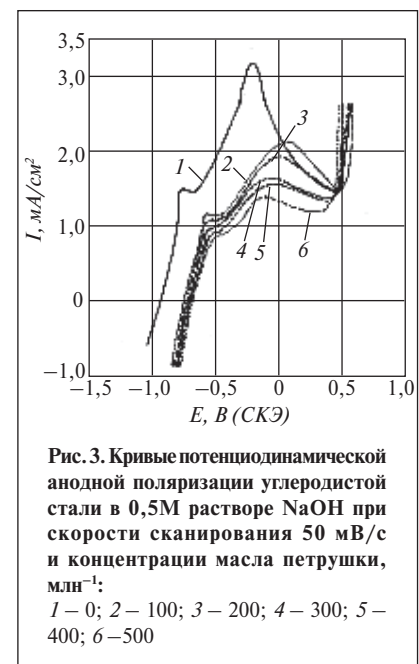


Рис. 3. Кривые потенциодинамической анодной поляризации углеродистой стали в 0,5M растворе NaOH при скорости сканирования 50 мВ/с и концентрации масла петрушки, млн⁻¹: 1 — 0; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400; 6 — 500

Таблица 2

Концентрация ингибитора, млн ⁻¹	I_p , мА/см ²	E_p , В (СКЭ)	IE , %
<i>Без ингибитора</i>			
0	3,1	-0,300	—
<i>В присутствии ингибитора масла петрушки</i>			
100	1,9	-0,040	38,70
200	1,7	-0,030	45,16
300	1,5	-0,100	51,61
400	1,4	-0,100	54,83
500	1,00	-0,100	64,52
<i>масла редиса</i>			
100	2,2	-0,500	29,03
200	1,8	-0,200	41,93
300	1,5	-0,200	51,61
400	1,4	-0,310	54,83
500	1,2	-0,370	61,29
<i>масла латука</i>			
100	2,2	-0,196	29,03
200	1,9	-0,230	38,70
300	1,6	-0,240	48,38
400	1,3	-0,260	58,06
500	1,01	-0,270	67,42

Питтинговая коррозия. На рис. 4 приведены кривые потенциодинамической анодной поляризации электрода из углеродистой стали в 0,5М растворе NaOH при различной концентрации в нем NaCl, полученные при скорости сканирования 1 мВ/с. Низкая скорость сканирования способствует образованию питтингов

при менее положительном потенциале [26]. Как видно, в пределах исследуемых концентраций NaCl анодные пики не проявляются. Однако при увеличении концентрации хлорид-ионов возникает резкий скачок плотности тока при определенном потенциале, что означает окончание пассивации и инициирование питтинговой

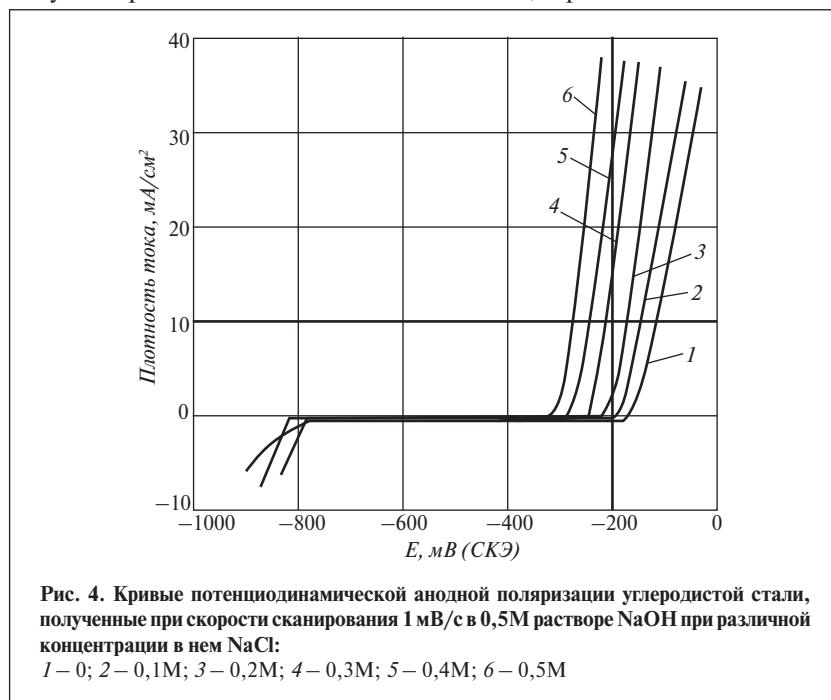


Рис. 4. Кривые потенциодинамической анодной поляризации углеродистой стали, полученные при скорости сканирования 1 мВ/с в 0,5М растворе NaOH при различной концентрации в нем NaCl:
1 – 0; 2 – 0,1М; 3 – 0,2М; 4 – 0,3М; 5 – 0,4М; 6 – 0,5М

коррозии [27]. Потенциал, при котором возникает скачок плотности тока, называют питтинговым потенциалом E_{pit} . Чем выше концентрация хлорид-ионов, тем больше скачок питтингового потенциала. Окончание пассивации может быть связано с адсорбцией хлорид-ионов на границе пассивирующая пленка—раствор [25, 26]. Таким образом, когда электростатическое поле достигает определенного значения, адсорбированные ионы начинают проникать внутрь пассивирующей пленки, инициируя питтинговую коррозию.

Зависимость E_{pit} от концентрации хлорид-ионов приведена на рис. 5. Полученная линейная зависимость может быть описана уравнением

$$E_{pit} = a_1 - b_1 \lg C_{Cl^-},$$

где a_1, b_1 — константы, зависящие от природы используемого металла и типа агрессивных ионов.

Из рис. 5 видно, что с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал питтингообразования становится более отрицательным, что свидетельствует о развитии питтинговой коррозии.

Ингибирование питтинговой коррозии. Эффект от добавления исследуемых масел, оказываемый на потенциодинамическую анодную поляризацию углеродистой стали в растворе 0,5М NaOH + 0,5М NaCl, изучали при скорости сканирования 1 мВ/с. В присутствии масел потенциал пит-

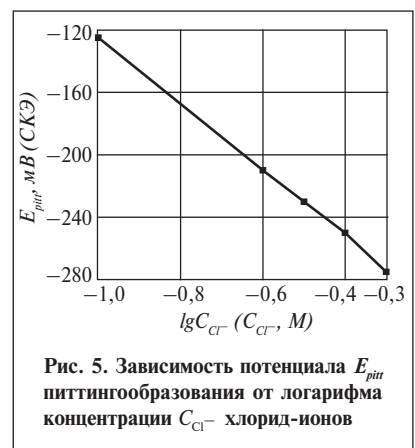
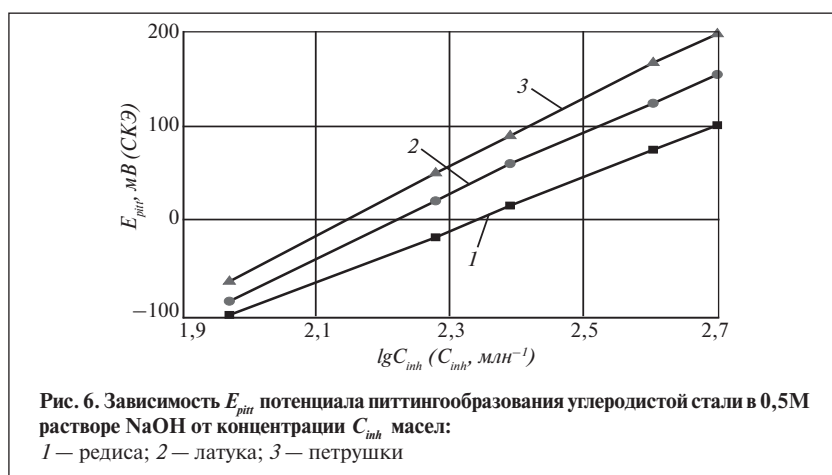


Рис. 5. Зависимость потенциала E_{pit} питтингообразования от логарифма концентрации C_{Cl^-} хлорид-ионов



тингообразования смещался в сторону более положительных значений, что свидетельствует об ингибирующем действии этих масел в отношении питтинговой коррозии.

На рис. 6 приведена зависимость E_{pit} от концентрации C_{inh} ингибитора. С увеличением концентрации масел E_{pit} увели-

чивается согласно следующему уравнению:

$$E_{pit} = a_2 + b_2 \lg C_{inh},$$

где a_2 , b_2 — константы, зависящие от типа добавки и природы электрода.

По эффекту ингибирования исследуемые масла располагаются в ряду:

масло латука > масло петрушки
> масло редиса.

Такой порядок согласуется с результатами, полученными с помощью двух предыдущих методов.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- природные масла петрушки, латука и редиса ингибируют коррозию углеродистой стали L-52 в 0,5М растворе NaOH;
- эффективность ингибирования повышается с концентрацией масла;
- ингибирующее действие исследуемых масел связано с адсорбцией их основных компонентов на поверхности стали;
- адсорбция масел описывается изотермой Лэнгмюра;
- исследуемые масла ингибируют питтинговую коррозию углеродистой стали в растворах, содержащих хлорид-ионы.

Galvanostatic and potentiodynamic anode polarization methods were used to study the inhibiting effect of parsley, lettuce, and radish oils on corrosion of carbon steel L-52, used in Egypt in manufacturing pipelines, in 0.5 M NaOH solution. This effect increases with an increase in the concentration of these oils, which is due to adsorption of the basic components of the oils on the surface of the steel. The adsorption process is described by a Langmuir isotherm. It was found that incorporation of chloride ions in the 0.5 M solution of NaOH accelerates pitting corrosion of the steel as a result of moving the pitting potential toward more negative values. The investigated oils added to the solutions containing chloride ions protect steel from pitting corrosion.

Key words: parsley oil, lettuce oil, radish oil, corrosion inhibitors, carbon steel, pitting corrosion.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sosa E., Cabrera-Sierra R., Oropeza M. T. et al. — J. Appl. Electrochem. — 2002. — V. 32. — P. 905–913.
2. Fontana M. G. Corrosion Engineering. 3rd ed. — Singapore: Mc Graw. Hill, 1986.
3. Riggs O. L. Corrosion Inhibitors. 2nd ed. — Houston: NACE, 1973. — 151 p.
4. Sinko J. — Prog. Org. Coat. — 2001. — V. 42. — N 3–4. — P. 267–282.
5. Putilova I. N., Balizin S. A., Barannik V. P. Metallic Corrosion Inhibitors. — London: Pergamon Press, 1960.
6. Raja P. B., Sethuraman M. G. — Mater. Lett. — 2008. — V. 62. — P. 113–116.
7. Abiola O. K., Otaigbe J. O. E., Kio O. J. — Corros. Sci. — 2009. — V. 51. — P. 1879–1881.
8. Li Y., Zhao P., Liang Q., et al. — Appl. Surf. Sci. — 2005. — V. 252. — P. 1245–1253.
9. Abdel Gaber M. A., Abd El. Nabey B. A., Saadawy M. — Corros. Sci. — 2009. — V. 51. — P. 1038–1042.
10. Raja P. B., Sethuraman M. G. — Materials Corrosion. — 2009. — V. 68. — P. 22–28.
11. Okafor P. C., Ikpi M. E., Uwah I. E., et al. — Corros. Sci. — 2008. — V. 50. — P. 2310–2317.
12. Bouyanzer A., Hammouti B., Majidi L. — Mater. Letter. — 2006. — V. 60. — P. 2840–2843.
13. Ashassi-Sorkhabi H., Eshoghi M. — J. Solid State Electrochem. — 2009. — V. 13. — P. 1297–1301.
14. Rafiqee M. Z. A., Khan S., Saxena N., et al. — J. Appl. Electrochem. — 2009. — V. 39. — P. 1409–1417.
15. Etre A. Y. EL., Abdallah M., Tantawy Z. EL. — Corros. Sci. — 2005. — V. 4. — P. 385–395.
16. Etre A. Y. EL., Abdallah M. — Ibid. — 2000. — V. 42. — P. 731–738.
17. Abdallah M. — Portug. Electrochim. Acta. — 2004. — V. 22. — P. 161–175.
18. Abdallah M., El-Karane S. O., Abdel Fattah A. A. — Chem. Eng. Comm. — 2009. — V. 196. — P. 1406–1416.
19. Truitt E. B., Duritz G., Ebersberger E. M. — Proc. Soc. Exp. Biol. Med. — 1963. — V. 112. — P. 647–650.
20. Wesotowska A., Nikiforuk A., MichalSkak et al. — Thnopharmacol. — 2006. — V. 107. — P. 254–258.
21. Bones A. M., Rossiter J. T. — Physiologia Plantarum. — 1996. — V. 97. — P. 194–208.
22. Majidi L., Idrissi M. EL., Hnach M. — ChemInform. — 2005. — V. 36. — P. 757–760.
23. Abdallah M. — Corros. Sci. — 2004. — V. 46. — P. 1981–1986.
24. Maayta A. K., Al-Rawashdeh N. A. F. — Ibid. — P. 1129–1140.
25. Abdallah M., Megahed H. E., Sobhi M. — Mater. Chem. and Phys. — 2009. — V. 118. — P. 111–117.
26. El-Naggar M. M. — Appl. Surf. Sci. — 2006. — V. 252. — P. 6179–6194.
27. Kolotyrykin Ja. M. — Corrosion. — 1963. — V. 19. — P. 261.

З.Р. Агаева, К.И. Садыхов, Ф.М. Велиева, И. Г. Меликова
Институт химических проблем НАН Азербайджана

Оптимизация синтеза ингибитора сероводородной коррозии сульфонатного типа

Исследована ингибирующая способность алкилфенолсульфоната кальция, полученного варьированием различных соотношений исходных компонентов при помощи метода оптимизации. С использованием метода математической статистики найдены оптимальные значения соотношения основных реагентов и условия синтеза эффективных ингибиторов сероводородной коррозии металлов.

Ключевые слова: метод оптимизации, защитная эффективность, синтез соединений, функциональные группы, ингибитор сероводородной коррозии.

Проблема коррозии нефтепромышленного оборудования особенно обострилась в связи с интенсивным освоением нефтяных месторождений, содержащих сероводород. Для защиты оборудования от сероводородной коррозии широкое распространение получили ингибиторы коррозии органического характера. При подборе соединений, предназначенных для защиты нефтепромышленного оборудования от сероводородной коррозии, необходимо учитывать в составе их молекулы число и тип функциональных групп. Установлено, что некоторые соединения, в том числе сульфонаты, содержащие функциональную группу SO_3^- , неспособны в достаточной мере защищать поверхность металла от сероводородной коррозии [1].

С этой позиции представляло интерес получение ингибитора коррозии комплексного действия, содержащего наряду с сульфонатной группой группу OH^- . Для получения такого соединения был применен метод оптимизации химических процессов путем предварительного математического расчета эффективного соотношения исходных реагентов, участвующих в его синтезе.

Надо отметить, что при синтезе ряда органических соедине-

ний нередко используют метод математического моделирования процессов [2]. Накопленный опыт применения данного метода показывает, что он может значительно облегчить проведение экспериментов по подбору соотношения основных реагентов, участвующих в синтезе [3, 4].

В данной работе метод оптимизации применен для получения алкилфенолсульфоната кальция, содержащего бифункциональные группы, с высокими защитными свойствами и для исследования его ингибирующей способности в условиях сероводородной коррозии.

Задача исследований состояла в определении зависимости ингибирующей способности соединения от параметров эксперимента в виде регрессионного уравнения и нахождения экстремума функционала, при котором входные параметры, т.е. соотношение исходных реагентов, достигают оптимального значения.

В качестве управляемых переменных X_i были использованы следующие факторы: количество алкилфенола — X_1 , количество масла М-6 — X_2 , температура реакции нейтрализации — X_3 , количество растворителя — X_4 . Параметром оптимизации служила степень защиты металла от

сероводородной коррозии при использовании синтезированного соединения — Y .

Адекватность математической модели проверяли при помощи критерия Фишера.

Факторные эксперименты проводили при изменении входных параметров в следующих пределах: $70 \leq X_1 \leq 140$; $70 \leq X_2 \leq 140$; $60 \leq X_3 \leq 90$; $310 \leq X_4 \leq 400$.

Были определены количественные зависимости между показателями процесса и условиями его проведения и получены полиномиальные зависимости, которые в общем виде представлены следующим образом:

$$Y_j = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i X_j, \\ j = 1, \dots, m,$$

где Y_j — отклик; X_j — фактор; n — число факторов; a_0, a_i — коэффициенты уравнения регрессии; m — количество режимов оптимизации.

Для определения коэффициентов уравнения была использована программа S-plus 2000 professional, разработанная компанией «Mathworks» для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т.е. для статистического анализа данных,

Таблица 1

Y_i	Коэффициент уравнения регрессии					Критерий Стьюдента
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	
Y	7,4910	-0,5067	-0,4682	1,4943	0,1336	0,9955
Стандартная погрешность	2,2489	0,0473	0,0458	0,0608	0,0119	

Таблица 2

X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	
				экспериментальное значение	расчетное значение
90	80	80	400	98,3	95,2482
80	130	70	380	62,9	62,6467
120	95	70	400	60,4	61,85405
140	70	68	400	59,6	60,3009
70	140	70	380	61,8	62,9916
100	100	90	400	98,2	98,712
110	100	87	400	88,2	88,5664
105	100	60	400	51,5	52,0455
100	100	70	310	53,7	56,898
100	100	70	500	79,6	81,503

расчета коэффициентов регрессии и коэффициентов парной корреляции для указанных выборок.

Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом множественной корреляции, критерием Стьюдента, а также погрешностью аппроксимации опыта. Расчетные данные коэффициентов уравнения регрессии приведены в **табл. 1**, результаты расчета по уравнению регрессии, а также для сравнения экспериментальные данные — в **табл. 2**.

Для решения задачи оптимизации была применена программа [4], содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования. В качестве критериев оптимизации были взяты максимум выхода $Y_{i\max} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ дизамещенного алкилфенола и минимум функционала, характеризующего степень защиты, при следующих ограничениях на показатели опыта: $60 \leq X_1 \leq 140$; $60 \leq X_2 \leq 200$; $60 \leq X_3 \leq 90$; $300 \leq X_4 \leq 500$.

Решение задачи локальной оптимизации показало, что максимальная степень защиты

$Y_{i\max} = 98,8\%$ достигается при $X_1 = 98$, $X_2 = 110$, $X_3 = 90$, $X_4 = 433$.

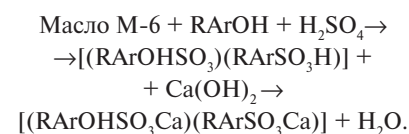
Таким образом, с помощью метода оптимизации было установлено, что при получении ингибитора сероводородной коррозии с высокими защитными свойствами количество алкилфенола должно соответствовать 98 г, количество масла М-6 — 110 г, количество растворителя (нонана) — 433 мл, а температура реакции нейтрализации — 90°C . При этом степень защиты стали соответствует 98,8%. Для подтверждения определенных методом оптимизации параметров соотношений исходных реагентов

Таблица 3

Номер образца ингибитора	Условия получения				Степень защиты, %
	количество, г		температура реакции нейтрализации, $^\circ\text{C}$	количество растворителя, мл	
	алкилфенола	масла М-6			
1	100	100	70	400	98,3
2	—	200	70	—	65,2
3	80	120	70	400	62,9
4	120	80	70	400	60,4
5	140	60	70	400	54,6
6	60	140	70	400	61,8
7	100	100	80	400	98,8
8	100	100	90	400	88,2
9	100	100	60	400	51,5
10	100	100	70	300	53,7
11	100	100	70	500	79,6

был поставлен активный эксперимент, сущность которого состояла в одновременном варьировании всех факторов.

Синтез соединения, молекула которого включает помимо сульфонатной группы гидроксильную, осуществляли по схеме



К 100 г промышленного алкилфенола добавляли 100 г масла М-6 в растворе нонана (400 мл). Смесь подвергали сульфированию. Полученную сульфокислоту нейтрализовали гидратом оксида кальция при температуре 80°C до слабощелочной реакции. После окончания реакции получался однородный вязкий продукт.

Коррозионные испытания проводили по общеизвестной методике [4]. Коррозию определяли по потере массы образца из стали Ст3. Концентрация исследуемого соединения в период коррозионных испытаний составляла 250 мг/л, продолжительность опытов — 3 ч.

Результаты исследования защитной эффективности полученных образцов ингибитора сероводородной коррозии приведены в **табл. 3**. Как видно, образцы 1,

7 и 8 проявляют в среде 3%-ного водного раствора хлорида натрия и октана, взятых в соотношении 15:1, в присутствии сероводорода (концентрация 500 мг/л) высокие защитные свойства.

Экспериментально установлено, что увеличение количества алкилфенола (140 г) и уменьшение количества масла М-6 (60 г) приводит к ухудшению ингибирующих свойств соединения (обр. 5): степень Z защиты стали составляет 54,6%. То же наблюда-

ется при обратном изменении соотношения компонентов (обр. 6): $Z=61,8\%$.

Уменьшение температуры нейтрализации также отрицательно сказывается на ингибирующих свойствах сульфоната кальция (обр. 9): при температуре 60°C степень защиты стали составила всего лишь 51,5%. Снижение степени защиты до 79,6% наблюдается и при добавлении в агрессивную среду образца 11, при получении которого количество растворите-

ля — нонана было увеличено до 500 мл.

Сопоставлением результатов, представленных в табл. 2 и 3, установлена их идентичность.

Таким образом, показана целесообразность применения метода математического моделирования при получении ингибитора коррозии для защиты нефтепромышленного оборудования как одного из возможных средств повышения эффективности защиты окружающей среды.

The inhibiting power of calcium alkylphenol sulfonate obtained by varying the ratios of the initial components was investigated with the optimization method. Using a method from mathematical statistics, the optimum values of the ratio of the basic reagents and conditions of synthesis of effective hydrogen-sulfide metal corrosion inhibitors were found.

Key words: *optimization method, protective effectiveness, synthesis of compounds, functional groups, hydrogen-sulfide corrosion inhibitor.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаева З.Р. — В кн.: Сборник докладов III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», Воронеж, 2006. — С. 9.
2. Самедов А.М., Аббасов М.М., Аббасов В.М. и др. — Азербайджанский химический журнал. — 1998. — №4. — С. 98.
3. Рябова И.Н., Мустафин Г.А. — Прикладная химия. — 2003. — Т. 76. — Вып. 2. — С. 269.
4. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. — Киев: Наукова думка, 1973. — 267 с.
5. Полянчук В.Г. — Защита металлов. — 1996. — Т. 36. — №6. — С. 598.
6. Вигдарович В.И., Шель Н.В., Сафранова Н.В. — Там же. — 1996. — Т. 32. — №3. — С. 319.
7. Пат. 200000/68 (Азербайджан).

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.

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.